Patricia Andrade Neves

**HISTÓRICO DA DEPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM UM ESTUÁRIO AMAZÔNICO
NOS ÚLTIMOS CEM ANOS.**

**Tese apresentada ao Instituto
Oceanográfico da Universidade de
São Paulo, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Ciências, área de
Oceanografia Química**

Orientadora:

Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego

São Paulo

2015

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

HISTÓRICO DA DEPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM UM ESTUÁRIO AMAZÔNICO NOS ÚLTIMOS CEM ANOS

Patricia Andrade Neves

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências,
área de Oceanografia Química e Geológica

Julgada em: ____/ ____/ ____.

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	9
1.2. N-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR).....	19
1.3. ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO.....	21
2. HIPÓTESE DE TRABALHO.....	24
3. OBJETIVOS	24
4. ÁREA DE ESTUDO.....	25
4.1 – Histórico da região.....	31
4.1.1 – Distrito de Icoaraci	35
5. MATERIAL E MÉTODOS.....	39
5.1. Coletas	39
5.2. Granulometria.....	40
5.3. Análises de carbono orgânico total e razão isotópica do carbono orgânico.....	41
5.4. Análise de idade do sedimento.....	42
5.5. Análise dos compostos orgânicos	44
5.5.1. Tratamento dos reagentes e limpeza do material	44
5.5.2. Análise dos marcadores orgânicos moleculares.....	44
5.6. Controle analítico	47
5.6.1. Recuperação do padrão surrogate	47
5.6.2. Limite de detecção.....	48
5.6.3. Avaliação do Método Analítico.....	48
6. RESULTADOS	54
6.1. Características composicionais da matéria orgânica sedimentar ...	54
6.2. N-alcanos	59

6.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	60
6.3.1. Deposição de HPAs ao longo do tempo	60
6.3.2. Fontes de HPAs.....	63
6.3.3. Perileno.....	79
6.3.4. Reteno	84
 7 – DISCUSSÃO	85
 8 – CONCLUSÕES	96
 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
 9 - ANEXOS	116

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha orientadora Prof. Dra. Márcia Caruso Bicego pela orientação, confiança e paciência. Por acreditar nesse trabalho, pelos puxões de orelha necessários e ser uma grande incentivadora nos momentos de dúvida. Muito obrigada!

À Satie! Muito obrigada pela paciência e enorme ajuda, sempre disposta a parar o que estava fazendo para responder às inúmeras perguntas e ajudar em qualquer dificuldade pelo caminho.

Ao Lourival, por toda a ajuda e companhia no laboratório e nas monitorias.

Ao grupo LabQOM, o laboratório mais legal do IO! Amanda, Fernanda, Juliana, Ana Cecília, Felipe, Josi, Patrick, Silvio, Lígia, Sandrinha, Léo, Dani, Renato, Caio Augusto, Caio Vinícius, Prof^a. Rosa, Prof. Rolf. Muito obrigada por toda amizade, ajuda, discussões, colaboração e muitos festinhas!!!

Ao Alexandre, por me ajudar nas análises elementares e a operar o EA-IRMS.

À Samara, pela ajuda na localização e identificação das amostras de sedimento.

Ao Prof. Rubens, pela ajudar com a datação das amostras e pela contribuição com meu trabalho.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e torceram por mim. Que além de serem meus exemplos de perseverança e conquista, são também meus professores em todos os sentidos.

A minha irmã, Daniela, pelos momentos de alegria e desabafo quando as coisas não estão dando certo em nossos projetos.

Ao Filipe, pelo carinho, apoio e incentivo. Obrigado pelo companheirismo, compreensão e pela tranquilidade que me ajudam durante o desenvolvimento desse projeto.

A todos no Instituto Oceanográfico que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento e conclusão desse trabalho. Às secretárias da pós-graduação, Ana Paula, Silvana e Letícia; do DOF, Angélica e Eliete; e ao Éder, por resolver todos os problemas técnicos e burocráticos pra mim.

RESUMO

Para determinar o histórico deposicional e as fontes dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na região amazônica nos últimos 120 anos, três testemunhos foram coletados na Baía do Guajará – PA. Esses testemunhos também foram datados com ^{210}Pb , e análises da razão isotópica do carbono estável ($\delta^{13}\text{C}$) e de n-alcenos foram efetuadas. Ao longo dos três testemunhos, os resultados do $\delta^{13}\text{C}$ e n-alcenos indicaram a predominância de matéria orgânica terrígena, derivadas de plantas do tipo C3. Entretanto, uma variação nesses valores foi observada em 1965. As concentrações de HPAs também apresentaram uma alteração por volta de 1965. Até 1965, os HPAs alquilados foram predominantes em relação à seu composto parental (metilfenantreno> fenantreno). Esses HPAs estão geralmente associados a fontes petrogênicas, entretanto, nenhuma evidência de petróleo foi observada. A maior proporção de HPAs alquilados pode estar relacionada a processos naturais, diagenéticos ou de biossíntese. Após 1965, as concentrações de HPAs aumentaram. As razões diagnósticas indicaram a predominância de HPAs pirolíticos, provavelmente relacionadas às queimadas efetuadas para criação de pastos. A diminuição do $\delta^{13}\text{C}$ no período também deve estar relacionada à extração de madeira, que introduz uma grande quantidade de resíduos de vegetação nos sedimentos.

Palavras chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; HPAs; isótopos estáveis; Amazônia.

ABSTRACT

In order to evaluate the historical deposition and sources of PAHs over the last 120 years (1890 to 2011) in the amazon region, three sediment cores were collected from Guajara Bay (state of Pará). The cores were also dated with ^{210}Pb and n-alkanes and carbon isotopic ratios ($\delta^{13}\text{C}$) were measured. Throughout the cores, the $\delta^{13}\text{C}$ and n-alkanes indicated the predominance of organic matter from terrigenous sources (C3 plants). Even though $\delta^{13}\text{C}$ values and n-alkanes ratios remained representative of terrigenous sources, there was an abrupt variation around the middle 1960s. PAH concentrations also showed a variation around the late 1960s. Before 1960s, alkyl-PAHs concentrations were higher than those of their parental compound (methylphenanthrene > phenanthrene). These PAHs are usually associated with petrogenic inputs; however, no evidence of oil was observed. The higher proportion of alkyl-PAHs could be related to natural diagenetic and biogenic processes. After the 60s, PAH concentrations increased and diagnostic ratios showed a predominance of pyrolytic PAH, probably related to the forest fires used to create pastures. The deforestation can also be associated to the $\delta^{13}\text{C}$ depletion found in the sediments, due to logging activities, which introduce more organic matter derived from vascular plants into the sediment.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs, stable isotopes, Amazon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Área de estudo, estuário do Guajará (Belém-PA) (Gregório and Mendes, 2009b).	27
Figura 2: Evolução populacional da Grande Belém, em milhares de habitantes, desde 1649 até o presente, com base nos dados de 1649 a 1940 compilados por Penteado (1968) e de 1950 a 2012 do IBGE (2012).	32
Figura 3: Taxa de desmatamento na Amazônia Legal e no Estado do Pará, obtidos do INPE – PRODES (2014).	34
Figura 4: Pontos de coleta dos testemunhos sedimentares.	40
Figura 5: Programação da rampa de aquecimento do <i>GC-FID</i> na determinação dos n-alcanos.	46
Figura 6: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho Anadim. Finos se refere á porcentagem de sedimentos finos (silte+argila); COT indica o teor de carbono orgânico total e o $\delta^{13}\text{C}$ indica a razão isotópica do carbono orgânico. A Fase II, que apresenta indícios de influência antropogênica, está marcada em cinza.	55
Figura 7: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho Outeiro. Finos se refere á porcentagem de sedimentos finos (silte+argila); COT indica o teor de carbono orgânico total e o $\delta^{13}\text{C}$ indica a razão isotópica do carbono orgânico. A Fase II, que apresenta indícios de influência antropogênica, está marcada em cinza.	56
Figura 8: Variação dos parâmetros relacionados às características da matéria orgânica sedimentar avaliados ao longo do testemunho Tucunduba. Finos se refere á porcentagem de sedimentos finos (silte+argila); COT indica o teor de carbono orgânico total e o $\delta^{13}\text{C}$ indica a razão isotópica do carbono orgânico. A Fase II, que apresenta indícios de influência antropogênica, está marcada em cinza.	57
Figura 9: Somatório das concentrações de todos os HPAs analisados (HPA Total) para os três testemunhos em ng g^{-1} (peso seco).	61
Figura 10: Variação dos parâmetros analisados no testemunho Anadim. A área do gráfico em cinza representa a Fase II, enquanto a área não colorida é referente a Fase I. L.M.W. indica a porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis	

benzênicos. H.M.W. se refere a porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos e Alquilados indica a porcentagem de HPAs alquilados. 66

Figura 11: Variação dos parâmetros analisados no testemunho Outeiro. A área do gráfico em cinza representa a Fase II, enquanto a área não colorida é referente a Fase I. L.M.W. indica a porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. H.M.W. se refere a porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos e Alquilados indica a porcentagem de HPAs alquilados. 67

Figura 12: Variação dos parâmetros analisados no testemunho Tucunduba. A área do gráfico em cinza representa a Fase II, enquanto a área não colorida é referente a Fase I. L.M.W. indica a porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. H.M.W. se refere a porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos e Alquilados indica a porcentagem de HPAs alquilados. 68

Figura 13: Razões diagnósticas aplicadas no testemunho Anadim. An/An+Fe: razão entre o antraceno e o somatório do antraceno com o fenantreno de (M.M. 178); Ft/Ft+Pi: razão entre o fluoranteno e o somatório do fluoranteno com o pireno (M.M. 202). BaA/BaA+Cr: razão entre o benzo[a]antraceno e o somatório do benzo[a]antraceno com o criseno (M.M. 228); In/In+Bghi: razão entre o indeno[1,2,3-cd]pireno e o somatório do indeno[1,2,3-cd]pireno com o benzo[ghi]perileno (M.M. 276)..... 70

Figura 14: Razões diagnósticas aplicadas no testemunho Outeiro. An/An+Fe: razão entre o antraceno e o somatório do antraceno com o fenantreno de (M.M. 178); Ft/Ft+Pi: razão entre o fluoranteno e o somatório do fluoranteno com o pireno (M.M. 202). BaA/BaA+Cr: razão entre o benzo[a]antraceno e o somatório do benzo[a]antraceno com o criseno (M.M. 228); In/In+Bghi: razão entre o indeno[1,2,3-cd]pireno e o somatório do indeno[1,2,3-cd]pireno com o benzo[ghi]perileno (M.M. 276)..... 71

Figura 15: Razões diagnósticas aplicadas no testemunho Tucunduba. A razão An/An+Fe: razão entre o antraceno e o somatório do antraceno com o fenantreno de (M.M. 178) não pode ser calculada; Ft/Ft+Pi: razão entre o fluoranteno e o somatório do fluoranteno com o pireno (M.M. 202). BaA/BaA+Cr: razão entre o benzo[a]antraceno e o somatório do benzo[a]antraceno com o criseno (M.M. 228); In/In+Bghi: razão entre o indeno[1,2,3-cd]pireno e o somatório do indeno[1,2,3-cd]pireno com o benzo[ghi]perileno (M.M. 276)..... 72

Figura 16: Distribuição individual dos HPAs em diferentes profundidades do testemunho Anadim. 74

Figura 17: Razões diagnósticas entre fenantreno e seus respectivos alquilados aplicadas no testemunho Tucunduba. Σ HPA total: concentração de HPAs totais; $Fe/(Fe+mFe)$: razão entre fenantreno e o somatório do metilfenantreno com o fenantreno de; MPI 1: índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno ($MPI\ 1=(1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{- Metilfenantreno})/(Fenantreno + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{- metilfenantreno}))$). 75

Figura 18: Razões diagnósticas entre fenantreno e seus respectivos alquilados aplicadas no testemunho Outeiro. Σ HPA total: concentração de HPAs totais; $Fe/(Fe+mFe)$: razão entre fenantreno e o somatório do metilfenantreno com o fenantreno de; MPI 1: índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno ($MPI\ 1=(1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{- Metilfenantreno})/(Fenantreno + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{- metilfenantreno}))$). 76

Figura 19: Razões diagnósticas entre fenantreno e seus respectivos alquilados aplicadas no testemunho Tucunduba. Σ HPA total: concentração de HPAs totais; $Fe/(Fe+mFe)$: razão entre fenantreno e o somatório do metilfenantreno com o fenantreno de; MPI 1: índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno ($MPI\ 1=(1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{- Metilfenantreno})/(Fenantreno + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{- metilfenantreno}))$). 77

Figura 20: Variação da concentração de perileno e do pireno ($ng\ g^{-1}$), da razão entre o perileno e o COT (teor de carbono orgânico total) e das razões entre o perileno e o pireno e entre o perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais ($Per./S.$ HPAParentais - %) ao longo do testemunho Anadim. A Fase II do testemunho, no qual as influências antropogênicas são mais proeminentes, está colorida de cinza..... 81

Figura 21: Variação da concentração de perileno e do pireno ($ng\ g^{-1}$), da razão entre o perileno e o COT (teor de carbono orgânico total) e das razões entre o perileno e o pireno e entre o perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais ($Per./S.$ HPAParentais - %) ao longo do testemunho Outeiro. A Fase II do testemunho, no qual as influências antropogênicas são mais proeminentes, está colorida de cinza..... 82

Figura 22: Variação da concentração de perileno e do pireno ($ng\ g^{-1}$), da razão entre o perileno e o COT (teor de carbono orgânico total) e das razões entre o perileno e o pireno e entre o perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais ($Per./S.$ HPAParentais - %) ao longo do testemunho Tucunduba. A Fase II do testemunho, no qual as influências antropogênicas são mais proeminentes, está colorida de cinza..... 83

Figura 23: Variação da concentração reteno ($ng\ g^{-1}$) e da razões entre Reteno e o somatório do reteno com o Criseno ($Ret./Ret.+Cri.$) ao longo dos três

testemunhos analisados. A Fase II dos testemunhos, no qual as influências antropogênicas são mais proeminentes, está colorida de cinza. 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Massa molecular e propriedades físico-químicas de alguns HPAs (Bjorseth, 1983).....	10
Tabela 2: Localização dos pontos de coleta	39
Tabela 3: Tabela de padrões de recuperação ou <i>surrogates</i>	45
Tabela 4: Resultados da avaliação do método analítico para os <i>n</i> -alcanos individuais.	51
Tabela 5: Resultados da avaliação do método analítico para os HPAs individuais.	52
Tabela 6: Concentração de HPAs em sedimentos de diversas regiões do mundo.....	62
Tabela 7: Intervalos de valores e as respectivas fontes mais prováveis para cada uma das razões analisadas. Valores obtidos de Yunker et al (2002), Yan et al. (2005), Wakeham, 1996 e Venkatesan (1988).	65

1. INTRODUÇÃO

A Amazônia é a maior floresta tropical do mundo. A região amazônica também possui a maior bacia hidrográfica e o maior rio em volume de água do mundo, o Rio Amazonas. Esse rio deságua no Oceano Atlântico, junto à Ilha do Marajó (Brasil), formando o estuário do Rio Amazonas. A Amazônia se encontra espalhada ao longo de 9 países no norte da América do Sul, entretanto a maior parte dessa floresta (60%) se encontra em território brasileiro (IGBE, 2012).

Além da grande biodiversidade, a Floresta Amazônica também representa uma riquíssima fonte de matéria-prima, sendo de grande importância na extração de gêneros alimentícios, florestais, medicinais, energéticos e minerais.

Nos últimos 100 anos a região passou por diversas fases de desenvolvimento, sendo possível identificar quatro grandes processos de ocupação (Prates e Bacha, 2011). O primeiro, no início do século XIX, é marcado pela inserção da Amazônia no mercado internacional devido à produção e exportação da borracha. O segundo processo, iniciado no final da década de 1950, é caracterizado pelo início da integração da Amazônia ao resto do Brasil, a partir da construção das rodovias Belém - Brasília e Cuiabá - Porto Velho. O terceiro está relacionado às ações estatais de planejamento territorial e ampliação da infraestrutura entre 1966 e 1985 (Grandes Projetos). E o quarto é o atual processo, que é definido pelo dilema entre o desenvolvimento econômico da região e a preocupação com a preservação da floresta.

O desenvolvimento agrícola e industrial gerado pelos processos de ocupação tornou a região cada vez mais vulnerável à influência humana (Penteado, 1968). Os processos de desenvolvimento da região causaram mudanças no uso da terra, o que provocou alterações na composição da vegetação (Campos, 2012) e a degradação da floresta.

O desmatamento da floresta nativa é causado principalmente pela extração comercial de madeira e também pelas atividades agropecuárias que se instalaram na região a partir de 1970 (Fearnside, 2005; Prates e Bacha, 2011; Kirby et al., 2006). As atividades agropecuárias retiram e queimam a vegetação nativa como preparação de áreas de cultivo e criação de gado, sendo as grandes responsáveis pelas queimadas observadas na região. As indústrias madeireiras, por sua vez, são responsáveis pela danificação ou morte de 10% a 40% da biomassa viva da área explorada durante o processo de extração da madeira (Campos, 2012; Nepstad et al., 1999; Verrisimo et al., 1992; Asner et al., 2006). Além disso, a derrubada de árvores reduz a cobertura de folhas das copas das árvores, permitindo que a luz do sol penetre até o solo da floresta, o que diminui a umidade e aumenta a vulnerabilidade dessas florestas a futuros incêndios (Cochrane, 2003)..

A combustão incompleta de biomassa durante as queimadas é uma das possíveis fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a Amazônia. Os HPAs são compostos persistentes, onipresentes no ambiente. Eles apresentam grande estabilidade química e resistência aos processos de degradação, sendo capazes de manter o registro de sua origem ao longo do tempo (Neff, 1979). No século XX, a concentração desses compostos no planeta aumentou devido às atividades antropogênicas, principalmente por meio da queima de combustíveis fósseis, pelo derramamento de petróleo e seus derivados e pela drenagem urbana (Liu et al., 2005; Martins et al., 2011; Wang et al., 2010; Yunker e Macdonald, 2003; Zhang et al., 2008).

Embora a maior parte dos estudos relacione a entrada dos HPAs no ambiente às atividades humanas, existem evidências de que esses compostos também podem ser provenientes de fontes naturais. Processos diagenéticos recentes, como a formação de perileno e reteno em sedimentos anóxicos, já foram discutidos na literatura (Grice et al., 2009; Silliman et al., 1998; Tan et al., 1996). Além disso, alguns HPAs, como o naftaleno, também podem ser biossintetizados por fungos, insetos e plantas (Azuma et al., 1996; Jurgens et al., 2000; Wilcke et al., 2000). (Azuma et al., 1996; Jurgens et al., 2000; Wilcke et al., 2000)

Muitos estudos já foram realizados no que diz respeito aos níveis e fontes de HPAs em ambientes temperados e urbanizados. Entretanto existem poucos estudos realizados sobre as fontes de HPAs em ambientes tropicais. Wilcke et al. (2002) observaram que as concentrações de HPAs em solos de ambientes tropicais são inferiores aos encontrados em sedimentos de regiões temperadas (Wilcke et al., 2002). Esses autores também indicam que o padrão de distribuição individual de HPAs nos solos tropicais, nos quais existe o predomínio de naftaleno, fenantreno e perileno, é consideravelmente diferente do que é observado em regiões urbanizadas de clima temperado. As maiores concentrações de HPAs mais voláteis e de mais fácil decomposição em solos tropicais, como o naftaleno e o fenantreno, sugerem que esses compostos podem possuir origens naturais nessas regiões (Wilcke et al., 2000).

Até o presente, dados a cerca da distribuição e fontes de HPAs nos sedimentos na região do estuário do Rio Amazonas e Plataforma Continental Amazônica ainda são escassos (Andersen et al., 2008; Budzinski et al., 1997; Lima, 2010; Vasconcelos et al., 1998; Wilcke et al., 2003; Wilcke et al., 2000). Para uma melhor compreensão dos processos envolvidos na distribuição de HPAs em um estuário amazônico nos últimos cem anos, esse estudo avaliará as fontes (naturais e antropogênicas) desses compostos em sedimentos superficiais e testemunhos.

1.1. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) constituem um grupo de compostos orgânicos que contem pelo menos dois anéis benzênicos condensados, podendo apresentar ramificações de cadeias alifáticas sendo, então, denominados HPAs alquilados. Eles são amplamente distribuídos no ambiente, apresentando fontes difusas e locais e sendo encontrados em todos os compartimentos: atmosfera, água, sedimentos e biota. Os processos de distribuição e transformação, como evaporação, dissolução, sedimentação, foto-oxidação e biodegradação, determinam o destino dos HPAs no ambiente (Stout et al., 2002; Stout e Wang, 2007; Neff, 2002).

As propriedades físico-químicas dos HPAs estão relacionadas à sua estrutura e massa molecular (número de anéis) (UNEP, 1991).. A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e as propriedades físico-químicas dos HPA mais frequentemente mencionados na literatura. Em geral, as características físico-químicas dos HPAs incluem altos pontos de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água.

A resistência dos HPAs às reações de oxidação, redução e volatilização aumentam quanto maior for sua massa molecular (CEPA, 1996). Enquanto isso, a solubilidade dos HPAs diminui com o aumento o número de anéis (CEPA, 1996), com o naftaleno (HPA de 2 anéis benzênicos), por exemplo, apresentando maior solubilidade em água que o benzo[g,h,i]perileno, um HPA de 6 anéis (Tabela 1). Os HPAs alquilados possuem, normalmente, solubilidade inferior a seus homólogos não-alkilados.

A característica hidrofóbica dos HPAs ($\log K_{ow}=3-8$) faz com que eles apresentem alta afinidade por frações orgânicas, por isso os HPAs tendem a se adsorver ao material orgânico particulado e se acumular nos sedimentos (Chu e Chan, 2000; McElroy et al., 1989).

Vários HPAs são tóxicos, sendo que alguns apresentam propriedades mutagênicas e carcinogênicas (Neff, 1979). Consequentemente, a avaliação desses HPAs tem sido incorporada em programas de monitoramento de agências ambientais (Stroomborg et al., 1996; USEPA, 1993; USEPA, 1995).

Os HPAs podem ser formados através de diferentes processos, sendo classificados de acordo com sua origem, como: (1) HPAs pirolíticos: são formados em processos de queima em alta temperatura; (2) HPAs petrogênicos: fazem parte da composição do petróleo; (3) HPAs diagenéticos: são formados por processos diagenéticos recentes; (4) HPAs biogênicos: são sintetizados por organismos.

Tabela 1: Massa molecular e propriedades físico-químicas de alguns HPAs (Bjorseth, 1983).

HPAs	Abrev.	n° anéis	M.M.	P.F. (°C)	P.E. (°C)	S (mg l ⁻¹)	Log K _{ow}	P (Torr. A 20°C)
Naftaleno	N	2	128	80	218	30	3.37	4.92 x 10 ⁻²
Metilnaftaleno	mN	2	142	-22	245	28,0	3,87	-
Bifenil	B	2	154	70.5	256	6.94	3.98	-
Dimetilnaftaleno	dmN	2	156	8	268	11,4	4,37	-
Acenaftileno	Ac	3	152	92	265	3.93	4.07	1,09 x 10 ⁻²
Acenafteno	Af	3	154	96	279	3.47	4.33	2.00 x 10 ⁻²
Trimetilnaftaleno	tmN	2	170	-	-	2,1	5,00	-
Fluoreno	Fl	3	166	116	293	1.98	4.18	1.3 x 10 ⁻²
Dibenzotiofeno	DB	2	184	-	-	1,47	5,08	-
Fenantreno	Fe	3	178	101	340	1.9	4.46	6.8 x 10 ⁻⁴
antraceno	A n	3	178	216	340	7 x 10 ⁻²	4.45	1.96 x 10 ⁻⁴
Metilfenantreno	mFe	3	192	123	359	0,25	4,97	-
Fluoranteno	Ft	4	202	111	-	2.6 x 10 ⁻¹	5.33	6.0 x 10 ⁻⁶
Pireno	Pi	4	202	149	360	1.4 x 10 ⁻¹	5.32	6.85 x 10 ⁻⁷
Benzo(a)antraceno	BaAn	4	228	158	400	1.4 x 10 ⁻²	5.61	5.0 x 10 ⁻⁹
Criseno	C	4	228	255	441	2.0 x 10 ⁻³	5.61	6.3 x 10 ⁻⁷
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	5	252	167	481	1.2 x 10 ⁻³	6.57	5.0 x 10 ⁻⁷
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	5	252	217	480	5.5 x 10 ⁻⁴	6.84	5.0 x 10 ⁻⁷
Benzo[e]pireno	BePi	5	252	178	493	5.0 x 10 ⁻³	6,44	
Benzo[a]pireno	BaPi	5	252	179	496	3.8 x 10 ⁻³	6.04	5.0 x 10 ⁻⁷
Perileno	Pe	5	252	278	503	4 x 10 ⁻⁴	6,25	
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	6	276	163	536	6.2 x 10 ⁻²	7.66	1.0 x 10 ⁻¹⁰
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	5	278	262	524	5.0 x 10 ⁻³	5.97	1.0 x 10 ⁻¹⁰
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	6	276	222	545	2.6 x 10 ⁻⁴	7.23	1.9 x 10 ⁻¹⁰

M.M – massa molecular; P.F. – Ponto de Fusão; P.E. – Ponto de Ebulição; S – solubilidade em água; Kow – coeficiente de partição octanol-água; P – Pressão de vapor

Os HPAs de origem pirolítica são produtos da combustão incompleta de biomassa vegetal e de combustíveis fósseis (petróleo e seus derivados, carvão e gás natural). Esses compostos estão relacionados principalmente às atividades industriais, à produção de energia, ao aquecimento de residências e à circulação de automóveis, entre outros (Benner et al., 1995; Khalili et al., 1995; Laflamme e Hites, 1978; Lee et al., 1995; Ravindra et al., 2008; Yunker e Macdonald, 2003). Os incêndios florestais naturais e antropogênicos também contribuem com HPAs pirolíticos para o ambiente (Olivella et al., 2006; Vergnoux et al., 2011; Yuan et al., 2008).

A formação de HPAs pirolíticos pode ocorrer através de dois mecanismos principais: pirossíntese e pirólise. No mecanismo de pirólise, a formação de HPAs pode ocorrer pelo craqueamento dos n-alcanos de alto peso molecular, presentes nos combustíveis fósseis e na biomassa vegetal (Ravindra et al., 2008).

Já na pirossíntese, os hidrocarbonetos de baixo peso molecular sofrem reações que quebram as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono, formando radicais (Calkins e Tyler, 1984; Ledesma et al., 2000). Através desses radicais, possíveis vias para a formação do primeiro anel aromático incluem, por exemplo, a reação entre dois radicais propargil (C_3H_3) (Miller e Melius, 1992) ou reações entre os radicais butil (C_4H_x) com o acetileno (C_2H_2) (Westmoreland et al., 1989), seguida da condensação dos anéis formando estruturas aromáticas.

Uma vez que os anéis benzênicos se formam Bockhorn et al. (1983) e Wang e Frenklach (1997) sugerem que a formação de anéis adicionais ocorre através da perda sucessiva de hidrogênios, seguida de adições de acetileno à estrutura aromática (formando HPAs alquilados); e posterior ciclização. Entretanto, mesmo após estudos extensivos, o mecanismo de formação dos PAHs ainda não é completamente compreendido e diversas vias de formação podem ocorrer simultaneamente (Richter e Howard, 2000).

A temperatura da queima é o parâmetro de maior influência na formação de HPAs. Processos de queima de baixa temperatura ($<550^\circ\text{C}$) formam preferencialmente HPAs de baixo peso molecular (2 - 3 anéis), enquanto que em altas temperaturas ($>900^\circ\text{C}$) a formação de HPAs de 4 – 6 anéis é maior (Dai et al., 2014; Liu et al., 2012; McGrath et al., 2001). Isso ocorre, pois em temperaturas acima de 950°C os HPAs com menos anéis sofrem rupturas ou reagem entre si formando HPAs de maior peso molecular (Liu et al., 2012).

Na atmosfera os HPAs de menor peso molecular geralmente são encontrados na fase gasosa, enquanto os HPAs de alto peso molecular, com 4 a 6 anéis, são encontrados na fase particulada, associados às partículas em

suspensão (Callen et al., 2008; Lee et al., 1995). Isso ocorre devido a maior pressão de vapor apresentada pelos HPAs de baixo peso molecular, que são volatilizados na atmosfera.

Uma vez na atmosfera, os HPAs podem sofrer reações fotoquímicas, favorecidas por altas temperaturas e alta intensidade solar. Essas reações são consideradas responsáveis pela remoção de HPAs da atmosfera e estudos sugerem que HPAs presentes na fase gasosa, como os de 2-3 anéis, estão mais susceptíveis a elas (Harrison et al., 1996; Perraudin et al., 2007). A adsorção dos HPAs de 4-6 anéis em material particulado fornece certa proteção contra reações fotoquímicas (Ravindra et al., 2008).

Uma vez adsorvidos em material particulado, remoção de HPAs da atmosfera pode ser realizada através de deposição seca ou úmida das partículas, que transporta os HPAs para solos e sedimentos (Callen et al., 2008; Li et al., 2009; Ravindra et al., 2008). Já os HPAs presentes na fase gasosa se dissolvem nas nuvens e nas gotículas de chuva, sendo transportados para os sedimentos pela precipitação (Offenberg e Baker, 2002).

Embora HPAs de baixo peso molecular também sejam formados em processos de combustão (Olivella et al., 2006; Vergnoux et al., 2011; Vila-Escale et al., 2007; Yuan et al., 2008), a origem pirolítica é geralmente caracterizada pela predominância de HPAs de 4-6 anéis e baixa concentração de compostos alquilados (Yunker et al., 2002b). O fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indeno[1, 2, 3-c,d]pireno e benzo[ghi]perileno são geralmente considerados HPAs derivados de combustão (Bouloubassi e Saliot, 1993; Khalili et al., 1995; Lee et al., 1995).

Os HPAs de origem petrogênica são aqueles que fazem parte da composição do petróleo e seus derivados. Eles são formados durante os processos de decomposição e maturação da matéria orgânica, nos quais os compostos como carboidratos e lipídios, são convertidos em petróleo (Tissot et al., 1974; Rashid, 1985). Essas reações ocorrem durante longos períodos de tempo (milhões de anos), conforme os sedimentos são submetidos à diagênese e posterior catagênese (Libes, 2011).

A diagênese é definida como o conjunto de reações que ocorrem nos primeiros mil anos após o soterramento do sedimento, a temperaturas menores que 50°C e profundidades de algumas centenas de metros (Libes, 2011; Rashid, 1985). A maior parte das reações diagenéticas que envolvem matéria orgânica são mediadas por organismos. Durante esse processo, a matéria orgânica sofre inúmeras reações, que eliminam o oxigênio, o nitrogênio e o enxofre dos compostos e aumentam a quantidade de hidrogênio (Tissot et al., 1974).

Com o passar do tempo, essa matéria orgânica alterada durante a diagênese é soterrada a maiores profundidades pelo acúmulo de sedimentos na superfície. Ele sofre reações químicas abióticas que ocorrem em temperaturas mais elevadas (60°C a 200°C) e maior pressão (Libes, 2011). Essas reações fazem parte do processo de catagênese. Durante a catagênese, os compostos orgânicos sofrem reações de degradação termal que incluem: reações de craqueamento e reações de condensação (Tissot et al., 1974). A remoção de átomos de hidrogênio faz com que a matéria orgânica sofra reações de condensação, nas quais anéis são formados. A contínua remoção dos átomos de hidrogênio causa a aromatização dos anéis, dando origem aos HPAs do petróleo (Rashid, 1985).

Em geral, a origem petrogênica é caracterizada pela predominância de HPAs de baixo peso molecular (de 2 a 3 anéis aromáticos) e pela abundância de homólogos alquilados (Neff, 1979; Yunker et al., 2002b). Em aportes recentes a proporção de HPAs alquilados é geralmente superior a de seus homólogos não-substituídos. Entretanto, os HPAs alquilados tendem a ser degradados preferencialmente nos sedimentos gerando seus equivalentes não-alquilados (Neff, 1979). No ambiente, HPAs de origem petrogênica estão relacionados aos vazamentos acidentais ou crônicos de petróleo e seus derivados. Os vazamentos podem ocorrer durante a exploração, transporte e armazenamento desses compostos e também decorrentes aos vazamentos durante o abastecimento e durante a circulação de embarcações.

A origem diagenética recente dos HPAs está associada ao processo que envolve a transformação recente da matéria orgânica soterrada a pequenas

profundidades, submetida à baixas temperaturas ($<20^{\circ}\text{C}$) (Rashid, 1985; Venkatesan, 1988). Todas as transformações diagenéticas recentes são caracterizadas pelo decaimento bioquímico e decomposição iniciada por uma variedade de microrganismos presentes nos sedimentos, como bactérias, fungos, etc. (Rashid, 1985). O HPA comumente relacionado à origem diagenética é o perileno (Itoh e Hanari, 2010; Silliman et al., 2001; Varnosfaderany et al., 2014; Wakeham et al., 1979; Zhang et al., 2006).

O perileno, um HPA de cinco anéis benzênicos, já foi associado à origem pirolítica (Blumer et al., 1977; Simoneit et al., 1993), porém sua ampla distribuição no ambiente e seu perfil sedimentar distinto do observado nos principais HPAs pirolíticos, indicam que sua origem esteja relacionada a formação natural em sedimentos (Silliman et al., 2001). O perfil sedimentar habitual do perileno geralmente apresenta baixas concentrações em sedimentos superficiais e maiores concentrações nos sedimentos mais profundos (Varnosfaderany et al., 2014; Venkatesan, 1988).

A origem do perileno nos sedimentos já foi relacionada a precursores tanto de origem marinha quanto terrestre. Embora alguns estudos indiquem que compostos produzidos por crinoides e diatomáceas possam ser possíveis precursores do perileno (Silliman et al., 2000; Venkatesan, 1988; Wakeham et al., 1979), estudos mais recentes sugerem que compostos de origem terrestre carregados por rios até o sedimento são os principais precursores do perileno (Bakhtiari et al., 2009; Bakhtiari et al., 2010; Grice et al., 2009; Itoh et al., 2012; Jiang et al., 2000; Varnosfaderany et al., 2014).

Uma das prováveis origens do perileno está associada a compostos produzidos por fungos saprófitos decompositores de madeira (Grice et al., 2009; Jiang et al., 2000). As perileno-quinonas, um pigmento preto produzido por fungos, e também por algumas plantas e insetos, são possíveis precursores do perileno devido a similaridades entre suas estruturas (Itoh et al., 2012). Em ambientes anóxicos, as perileno-quinonas podem ser transformadas em perileno através da remoção do oxigênio e processos de aromatização (Jiang et al., 2000).

Outros HPAs relacionados à origem diagenética são: o reteno e o fenantreno e seus derivados alquilados. O reteno é um HPA formado pela desidrogenação do ácido abiético, um diterpenóide encontrado em resinas e ceras de plantas vasculares (Wakeham et al., 1980). O reteno provavelmente é formado durante a sedimentação e depois preservado por sedimentos redutores (Meyers et al., 1995; Tan e Heit, 1981).. Na região amazônica o ácido abiético já foi encontrado na resina de árvores da família *Copaífera* (Gelmini et al., 2013), gminospermas produtoras do óleo de copaíba.

As vias naturais de formação do fenantreno no ambiente estão possivelmente relacionadas à diagênese dos esteróides, através da desidrogenação de compostos como o colesterol, e à desalquilação do reteno (Gaskell e Eglinton, 1973; Lee et al., 1977; Lee et al., 1979; Tan e Heit, 1981; Tan et al., 1996; Wakeham et al., 1980). Já a formação dos compostos alquilados do fenantreno pode ocorrer através da metilação do fenantreno, da desalquilação parcial do reteno e pela movimentação do radical metil entre isômeros (Budzinski et al., 1997; Radke et al., 1982; Tan et al., 1996). Os fenantrenos alquilados também já foram descritos como produtos da diagênese dos diterpenóides, sendo o pimantreno (1,7-dimetilfenantreno) um dos intermediários da reação que converte o ácido primário em reteno (Simoneit, 1977; Tan e Heit, 1981).

Alguns HPAs também podem ter origem biogênica, sendo sintetizados por certas bactérias, plantas, fungos e animais (Bakhtiari et al., 2010; Itoh e Hanari, 2010; Silliman et al., 1998; Varnosfaderany et al., 2014; Wilcke et al., 2000; Wilcke et al., 2003). Relatos de HPAs biogênicos incluem a produção de naftaleno por plantas da família *Annonaceae* da Floresta Amazônica (Jurgens et al., 2000), associadas a fungos “endofíticos” da Amazônia peruana chamados *Muscodor vitigenus*, como reportado por Daisy et al. (2002) e produzidos por flores do gênero *Magnolia* no Japão, China e América do Norte (Azuma et al., 1996). Ainda, concentrações significantes de naftaleno, e também de fenantreno, foram detectadas em ninhos de cupins *Coptotermes formosanus* na Amazônia (Wilcke et al., 2003).

O perileno também pode ser formado por processos biogênicos. A produção de perileno por fungos parasitas de plantas já foi observada em sedimentos do Lago Biwa (Japão) e do mar Cáspio (Itoh e Hanari, 2010; Varnosfaderany et al., 2014). Altas concentrações de perileno também já foram observadas em ninhos de cupins na Amazônia e na Malásia, indicando sua produção dentro dos cupinzeiros (Wilcke et al., 2000). Essa formação está associada a presença de fungos simbiotes e as condições anóxicas presentes dentro do ninho (Bakhtiari et al., 2010; Wilcke et al., 2000). Bakhtiari et al. (2010) sugerem a lignina como possível precursor do perileno nesses casos, devido suas altas concentrações dentro do ninho de cupins.

Nos sedimentos os HPAs são encontrados na forma de misturas complexas originárias de múltiplas fontes, geralmente sobrepostas (Yunker e Macdonald, 2003). Para distinguir entre as diferentes fontes, diversos parâmetros podem ser avaliados, entre eles as razões diagnósticas entre compostos de mesma massa molecular (isômeros). Elas são utilizadas principalmente no que diz respeito à distinção entre fontes petrogênicas e pirolíticas, sendo amplamente aplicadas em análises de ambientais (Martins et al., 2011; Pereira et al., 1999; Readman et al., 2002; Santschi et al., 2001; Soclo et al., 2000; Volkman et al., 1997; Wakeham, 1996; Wu et al., 2001; Yunker e Macdonald, 2003).

De acordo com Yunker et al. (2002b) a utilização dessas razões baseia-se na teoria de que isômeros apresentam propriedades físico-químicas semelhantes e por isso sofrem alterações na mesma proporção, preservando a assinatura das fontes. Assim, as concentrações de HPAs específicos de mesma massa molecular, como o antraceno e fenantreno (massa molecular igual a 178) por exemplo, são utilizadas no cálculo das razões.

O mecanismo que controla as reações pelas quais os HPAs foram predominantemente formados (fonte) será dado pela abundância relativa de cada isômero. Para que seja possível associar cada isômero com uma fonte distinta, uma ampla diferença na estabilidade individual dos isômeros, dada através dos calores de formação, deve existir (Yunker et al., 2002b).

Os isômeros chamados “cinéticos” são formados rapidamente e apresentam pouca estabilidade relativa, sendo gerados preferencialmente durante processos de combustão ou pirolíticos (Yunker et al., 2002b). Os isômeros “termodinâmicos” apresentam alta estabilidade relativa e são produzidos durante longos processos diagenéticos (Yunker et al., 2002b). Deste modo, a matéria orgânica fóssil (petróleo), é definida como fonte petrogênica e enriquecida em isômeros “termodinâmicos”.

Quanto maior a diferença dos calores de formação de dois isômeros, maior será a variação de estabilidade entre eles e maior será a capacidade de discriminação das fontes através das razões que utilizam esses compostos. Entretanto, existem diferenças de solubilidade e volatilidade entre dois HPAs de mesmo peso molecular que podem ser responsáveis pela transformação ou degradação de um dos isômeros, alterando o resultado das razões (Biache et al., 2014).

Diversos fatores podem influenciar na reposta das razões, entre eles o fato de que alguns HPAs são mais reativos que outros em reações químicas na atmosfera, fazendo com que a proporção entre os compostos originados na fonte emissora se altere (Behymer e Hites, 1988; Massone et al., 2013). Na razão entre o antraceno/antraceno+fenantreno (M.M. 178), por exemplo, o antraceno é particularmente susceptível a oxidação devido sua estrutura (presença de sítios de oxidação preferenciais nos carbonos 9 e 10) (Biache et al., 2014).

Além disso, estudos mostraram que o antraceno (M.M. 178) sofre degradação fotoquímica na atmosfera em taxas mais rápidas que seu isômero. Já os pares de isômeros indeno[1,2,3-*cd*]pireno /benzo[*ghi*]perileno (M.M. 276) e fluoranteno/pireno (M.M. 202), por exemplo, degradam fotoquimicamente em taxas semelhantes (Fraser et al., 1998), sugerindo que a assinatura original da fonte é preservada durante o transporte atmosférico.

Outro fator que deve ser levado em consideração é o fato de que aplicabilidade das razões foi testada em ambientes com condições climáticas distintas (ambiente temperado, com menores temperaturas e incidência solar)

das que se observa na Amazônia. As altas temperaturas, intensa incidência solar anual e diferenças na composição microbiológica dos sedimentos da região amazônica podem alterar a proporção original entre os compostos. Esses fatores devem ser levados em consideração quando se utiliza essas razões diagnósticas para verificar as fontes de HPAs em diferentes ambientes e por isso as razões e seus valores diretrizes devem ser usados com cautela.

Consequentemente, identificar as diferentes fontes de HPAs nos sedimentos é uma tarefa complexa. Por isso, outros marcadores foram utilizados para auxiliar na interpretação dos resultados de HPAs: os *n*-alcanos e também os isótopos estáveis de carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$).

1.2. *N*-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR)

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia normal, que apresentam grande estabilidade química nos sedimentos. Esses compostos fazem parte tanto da composição da matéria orgânica de origem vegetal e fitoplanctônica quanto do petróleo, podendo ser introduzidos no ambiente por fontes antropogênicas e naturais.

Os *n*-alcanos de origem fóssil são aqueles que fazem parte da composição do petróleo. Embora variações nas condições ambientais formem petróleo com diferentes tipos de composição, os *n*-alcanos provenientes de fontes petrogênicas apresentam basicamente *n*-alcanos sem predominância de cadeias com número par ou ímpar de carbonos (UNEP, 1991).

No entanto, os *n*-alcanos também possuem origem biogênica, sendo produzidos por um grande número de organismos, como plantas superiores, algas e bactérias. As algas sintetizam principalmente os *n*-alcanos de cadeia curta, entre 15 e 21 átomos de carbono, com o predomínio de carbonos ímpares (Volkman et al., 1992). As macroalgas produzem principalmente os

homólogos $n\text{-C}_{21}$, $n\text{-C}_{23}$ e $n\text{-C}_{25}$, enquanto o fitoplâncton sintetiza sobretudo n -alcanos com 15, 17 e 19 átomos de carbono (Bianchi e Canuel, 2011).

Já plantas vasculares superiores produzem preferencialmente n -alcanos de cadeia longa ($n\text{-C}_{23}$ a $n\text{-C}_{35}$) e maior proporção de homólogos com número ímpar de carbono (Bouloubassi e Saliot, 1991). Os n -alcanos preferencialmente produzidos por essas plantas são o $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$ (Eglinton e Hamilton, 1967). Esses n -alcanos fazem parte da composição das ceras cuticulares das folhas, e fornecem proteção contra a desidratação das folhas e ataques de parasitas.

Ainda que as plantas terrestres sintetizem especialmente n -alcanos ímpares de cadeia longa, existem diferenças na distribuição dos homólogos entre os tipos de vegetação. Essa característica pode ser utilizada para identificar fontes de n -alcanos terrígenos distintas. Plantas vasculares (do tipo C3) produzem preferencialmente $n\text{-C}_{27}$ e $n\text{-C}_{29}$, enquanto nas gramíneas (tipo C4) a distribuição é dominada pelo $n\text{-C}_{31}$ (Scheffuß et al. 2003).

Outro aspecto dos n -alcanos que pode auxiliar na distinção entre diferentes fontes de HPAs é a presença de mistura complexa não resolvida (MCNR ou UCM - *Unresolved Complex Mixture*) nos perfis cromatográficos de hidrocarbonetos alifáticos. A MCNR abrange uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos ramificados e cíclicos, que possuem uma estrutura complexa e que não podem ser resolvidos pela cromatografia gasosa (Gough e Rowland, 1990; Killops e Al-Juboori, 1990). Sua presença pode ser observada pela elevação da linha de base, sob a forma de uma rampa ou morro e está relacionada à presença de resíduos de óleo bruto degradado por microrganismos (Bouloubassi, 1990; Farrington e Tripp, 1977).

A MCNR pode ser uni modal ou bimodal. A MCNR unimodal, entre $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{35}$, está relacionada à presença de resíduos de óleo bruto degradado por microrganismos (Bouloubassi, 1990; Farrington e Tripp, 1977). (Bouloubassi, 1990; Farrington and Tripp, 1977) Quando a UCM apresenta distribuição bimodal, com um segundo morro entre $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{22}$, sugere-se que degradação bacteriana da matéria orgânica natural, como detritos algais, pode estar ocorrendo (Venkatesan e Kaplan, 1982).

1.3. Isótopos estáveis de carbono e nitrogênio

Isótopos estáveis são diferentes formas do mesmo elemento que não sofrem decaimento radioativo e que possuem, em seu núcleo, número igual de prótons mas diferente de nêutrons. Em geral, processos naturais (fotossíntese, respiração, evaporação, precipitação, etc.) favorecem a utilização do isótopo mais leve (menor número de nêutrons) devido sua reação cinética mais rápida (Fry, 2006). Essa discriminação entre os isótopos é chamada de fracionamento isotópico. A variação isotópica de um elemento é dada pela razão entre o isótopo mais pesado em relação ao mais leve ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), sendo calculada através da comparação entre a razão observada na amostra e a razão de um padrão internacional.

A aplicação da análise de isótopos estáveis pode auxiliar na identificação de diferentes fontes de matéria orgânica. A razão isotópica do carbono orgânico total ($\delta^{13}\text{C}$) é amplamente usada como indicador da importância relativa entre o aporte de matéria orgânica de origem marinha e terrígena, e também é capaz de distinguir entre a contribuição de diferentes tipos de vegetação (Bianchi e Canuel, 2011).

A composição isotópica do carbono orgânico de compostos sintetizados naturalmente é controlada pelo fracionamento da própria fonte de carbono e pelos mecanismos de assimilação nos organismos produtores (Bianchi e Canuel, 2011). Plantas fotossintetizantes utilizam o CO_2 atmosférico como fonte de carbono para a síntese de matéria orgânica. Entretanto, essas plantas apresentam diferenças fisiológicas no mecanismo de fixação do carbono e por isso podem ser divididas em dois grupos: plantas do tipo C3 e C4 (Pancost e Pagani, 2006).

A via C3, também chamada de Ciclo de Calvin, fixa o CO_2 através da conversão enzimática pela ribulose 1,5-bisfosfato. Essa enzima controla o fracionamento dos isótopos de carbono durante a fotossíntese, discriminando o $^{13}\text{CO}_2$ durante o processo de fixação. Já as plantas do tipo C4 apresentam um mecanismo que evita a perda de água e também reduzem o fluxo de CO_2 para

o interior (Bianchi e Canuel, 2011). Com isso ocorre uma menor discriminação do ^{13}C , pois todo o CO_2 é transportado para dentro da planta, reduzindo o fracionamento isotópico. Esse mecanismo de fixação do carbono é chamado de Ciclo de Hatch-Slack.

A fixação do carbono pelas algas ocorre através do Ciclo de Calvin, entretanto suas fontes de carbono são o CO_2 dissolvido e o HCO_3^- da água. Em relação ao CO_2 atmosférico, CO_2 dissolvido é empobrecido em ^{13}C enquanto o HCO_3^- é enriquecido em ^{13}C (Pancost e Pagani, 2006). Assim, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das algas são superiores aos encontrados em plantas terrestres (Bianchi e Canuel, 2011).

Os diferentes modos de fixação do carbono fazem com que exista uma variação nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica proveniente de fontes terrestres distintas. Em geral, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados na matéria orgânica com origem em plantas do tipo C3 variam entre -23‰ e -34‰ , enquanto em plantas C4 o $\delta^{13}\text{C}$ ocorre entre -9‰ e -17‰ (Schubert e Calvert, 2011). Já a matéria orgânica de origem marinha possui um valor intermediário, entre -20‰ à -22‰ (Meyers, 1994).

Devido a características únicas de cada área, diferentes regiões do planeta também apresentam variações locais nos valores de $\delta^{13}\text{C}$. A região amazônica apresenta um mosaico de diversos ecossistemas, que variam de regiões periodicamente alagados pelas cheias dos rios, como as áreas de várzea e igapós, à ambientes sempre acima do nível das águas, como áreas de terra firme e savanas.

A vegetação mais amplamente distribuída na Amazônia é a floresta de terra firme. Esse ecossistema ocorre em locais de alta taxa de precipitação ($>2000 \text{ mm ano}^{-1}$), encontra-se em áreas acima do nível de cheia dos rios e é caracterizado pela presença de vegetação densa, com árvores altas (25-25m), de copa fechada (Prance, 2013). Nesse ambiente predominam espécies de árvores, arbustos e gramíneas do tipo C3. Em regiões de terra firme, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ compilados das folhas de várias espécies de plantas variam entre $-38,5\text{‰}$ e -24‰ (Martinelli et al., 2007; Ometto et al., 2002). Já o $\delta^{13}\text{C}$ da matéria

orgânica de solos sob áreas de terra firme varia entre -30‰ e -26 (Martinelli et al., 2007).

Espalhadas ao longo da floresta encontram-se regiões de savana. Esse ecossistema é encontrado em regiões de clima mais seco e é dominada por campos abertos, cobertos por gramados e poucas árvores de baixa estatura. Nessas regiões existe uma maior contribuição de vegetação do tipo C4. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das folhas das gramas em regiões de savana variam entre -15‰ e -9‰ . Os valores mais altos para savana em relação a terra firme estão provavelmente relacionados ao estresse hídrico sofrido pela savana em relação a terra firme (Martinelli et al., 2007). Em solos de região de savana o $\delta^{13}\text{C}$ varia entre -26‰ e -14‰ (Martinelli et al., 2007).

2. HIPÓTESE DE TRABALHO

Existe uma variação nas fontes dos HPAs presentes nos sedimentos da região amazônica ao longo do tempo, causada pela influência de diferentes processos, tanto naturais (biogênese e diagênese recente) quanto antropogênicos (queimadas e crescimento urbano). Essa variação pode ser observada através da análise detalhada da composição dos HPAs nos sedimentos, com o auxílio da análise dos n-alcanos e dos isótopos estáveis de carbono orgânico para interpretação dos resultados de HPAs.

3. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

- Traçar o histórico da introdução de HPAs na região amazônica a partir dos resultados obtidos na análise de sedimentos de testemunhos coletados na região.
- Identificar as principais fontes destes HPAs (pirogênica, petrogênica, diagenética ou biogênica) no ambiente ao longo do tempo utilizando sua distribuição individual e razões diagnósticas encontradas na literatura, juntamente com a análise dos n-alcanos e os isótopos estáveis de carbono como ferramenta na interpretação dos aportes de HPAs.

4. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo faz parte da Zona Costeira Amazônica (ZCA), que se localiza entre 5°N - 4°S de latitude e 45° - 53°W longitude. Essa região engloba três estados brasileiros: Maranhão, Pará e Amapá; e se estende por 2250 km, desde o Cabo Orange (AM) até à Ponta do Tubarão (MA).

A ZCA é caracterizada pelo baixo relevo e ampla planície de maré, apresentando dezenas de estuários e diversas ilhas costeiras (Souza Filho et al., 2005). Essa região é dominada pelo regime de macromarés, com amplitude variando de 4 a 8 metros.

A região apresenta clima quente e úmido, com temperatura média de 26°C (INMET, 2011). A ZCA não apresenta as quatro estações do ano bem definidas como nas regiões temperadas. O clima é caracterizado por alternância de índices pluviométricos que permite determinar dois períodos no ano em função da intensidade de chuva: estação chuvosa (período de dezembro a maio), com valor de médio de 1657 mm; e estação “seca” (período de junho a novembro), apresentando pluviosidade média de 487 mm (Moraes et al., 2005).

A região costeira do estado do Pará possui 500 km de extensão e prolonga-se da Baía de Gurupi até a Baía do Marajó (Pereira, 2001). A Baía do Guajará (Figura 1), que faz parte do estuário amazônico, é formada pelas confluências dos rios Guamá e Acará, apresentando numerosas ilhas e canais.

Pinheiro (1987) observou dois conjuntos principais de ventos predominantes na área da Baía do Guajará. Estes conjuntos mantêm direções variando entre N-NE e ENE-ESE, respectivamente e velocidades médias mensais sempre em torno de 2 a 4 nós. Segundo Böck (2010) a ação de ventos de leste sobre área pouco influencia a dinâmica das correntes, seja pela pequena intensidade do vento considerada ou pela própria disposição do eixo longitudinal da baía.

A salinidade das águas da Baía do Guajará, em frente a cidade de Belém varia entre 0 e 0,5 (Cordeiro, 1997). No período chuvoso as altas

descargas fluviais impedem por completo a penetração das águas salobras, enquanto que no período seco a maré salina é capaz de penetrar mesmo nas porções mais internas do estuário, especialmente durante as marés de sizígia (Pinheiro, 1987). De modo geral a maré dinâmica tem maior influencia na circulação da região, seguindo por vários quilômetros continente adentro e caracterizando uma larga zona de transição fluviomarinha (Gregório, 2009a).

A Baía do Guajará é um ambiente caracterizado por alta energia, com fortes correntes de maré, que interagem com a elevada energia fluvial dos rios Guamá e Acará. Essa área sofre influência direta de marés semi-diurnas, principalmente no período seco (Cordeiro, 1997), quando a cunha salina penetra mais extensivamente no estuário. No que se referem às oscilações dos níveis de maré na baía, amplitudes médias alcançam de 3,35 m durante as marés de sizígia e 3,17 m durante as de quadratura, com amplitude mínima de 1,04 m (Cordeiro, 1997).

A superfície da água na Baía do Guajará, mesmo em condições de ventos fracos, caracteriza-se por um sistema relativamente agitado, sobretudo pela ação de correntes de marés, com presença frequentes de ondulações irregulares, definindo claramente um regime de fluxo turbulento (Pinheiro, 1987). A maré nessa área é assimétrica, levando aproximadamente 5 horas para encher e 8 horas para vaziar. As velocidades de corrente superficial apresentaram maiores valores na vazante, entre $2,14 \text{ m s}^{-1}$ no período de sizígia e $1,36 \text{ m s}^{-1}$ durante o período de quadratura. Já na enchente, a velocidade máxima de corrente encontrada encontra-se próxima de $1,80 \text{ m s}^{-1}$ em período de sizígia enquanto em período de quadratura a maior velocidade é de $1,06 \text{ m s}^{-1}$ (Böck et al., 2010).

As velocidades máximas em superfície durante a vazante e a assimetria da maré sugerem que apesar da fraca estratificação salina, a forçante fluvial, em superfície, é mais significativa que a forçante marinha devido à grande vazão do rio (Krelling et al., 2008).

Figura 1: Área de estudo, estuário do Guajará (Belém-PA).

A hidrodinâmica da área afeta a sedimentologia da baía. De modo geral os sedimentos da Baía do Guajará são compostos por lama (fluida e compactada) e areia (fina a média), que formam bancos sedimentares, intensamente modelados pelas correntes de maré (Gregório e Mendes, 2009b). No setor noroeste, areias bem selecionadas de coloração avermelhada são predominantes, já ao longo da orla de Belém o teor de lama (silte+argila) aproxima-se de 100% (Corrêa, 2005; Gregório e Mendes, 2009b).

Nos canais localizados no setor oeste (margem esquerda, 1km de largura máxima e 30km de extensão), predominam as correntes de vazante aliadas às correntes dos rios Guamá e Acará, que fluem para norte. As correntes de enchente, por sua vez, fluem para sul, inicialmente pelo canal do setor leste (com 800m de largura e 10km de comprimento) (Gregório e Mendes, 2009b).

Corrêa (2005) e Gregório (2009), com base em características batimétricas e sedimentológicas, caracterizaram duas áreas (setores oeste e leste) no estuário do rio Pará com diferenças marcantes na dinâmica sedimentar e de circulação. Ambas são áreas fortemente modeladas por corrente de maré e fluviais. O substrato do setor oeste, margem esquerda da baía, encontra-se sob ação de um regime hidrodinâmico de maior energia, mostrando uma morfologia de bancos e barras arenosas. No setor leste da baía, na margem direita, o substrato apresenta morfologia mais suave, sendo observada sedimentação fina (silte e argila). A corrente de vazante (mais intensa) flui predominantemente pela margem esquerda (oeste) da baía, onde bancos de areia são formados enquanto que na enchente a corrente tende a correr pela margem leste, formando planícies lamosas devido a menor hidrodinâmica

A deposição de lamas ao longo de toda a margem leste ocorre devido à diminuição da intensidade das correntes de maré e das correntes fluviais para o sul e para o norte, respectivamente, ao longo de vários ciclos de maré. Essa deposição dá-se por floculação ou decantação durante a virada da maré (30 a 60 min) ou na parada das águas (estofa de maré). Ela ocorre rapidamente na orla de Belém, como por exemplo, nos canais de acesso ao Porto de Belém e ao Terminal Petroquímico de Miramar. De acordo com Gregório e Mendes (2009b) no setor leste a concentração de matéria orgânica varia entre 0,5 e 15% e mostra correlação com os teores de lama.

Os processos de sedimentação e a morfologia do substrato da área central são controlados pela interação entre as correntes de maré, que diminuem de intensidade para o sul (montante), e as correntes fluviais, para o norte (jusante). As ondas, geradas pelos ventos de NE aceleram processos erosivos na margem sudoeste e ressuspendem a lama na áreas rasas (Pinheiro, 1987).

Uma das principais características das águas do estuário Guajará é sua elevada turbidez, apresentando valores em torno de 44,65 NTU (Monteiro, 2006). Ainda segundo esse autor, esses valores conferem às mesmas um

aspecto “barrento”, o conteúdo do material em suspensão é de tal ordem que a camada fótica é de apenas poucos centímetros.

No período de chuvas, a concentração de material em suspensão fica em torno de 115 mg l⁻¹, com valores médios de aproximadamente 100 mg l⁻¹ durante os outros meses do ano (Pinheiro, 1987). De forma geral, durante o período chuvoso o volume de água no estuário é maior, causando a erosão e ressuspensão dos sedimentos. A quantidade de material em suspensão varia durante um ciclo de maré, com concentrações máximas surgindo no final do fluxo de vazante (Neves, 2010; Pinheiro, 1987).

A análise do material orgânico em suspensão revelou a presença de espículas silicosas, restos vegetais e frústulas de diatomáceas. Grande parte das diatomáceas encontradas é marinha, seguidas pelas de água doce e algumas de águas salobras (Neves, 2010). Tal fato deve-se pela penetração de águas salinas no estuário em estudo.

A vegetação encontrada no estuário Guajará é fortemente condicionada por fatores geomorfológicos, distinguindo-se três tipos dominantes: Floresta densa de terra firme, vegetação de várzea e florestas secundárias (Cattanio et al., 2002). As matas de várzea predominam em cerca de 60% da baía, típicas de áreas inundáveis sob controle periódico das marés e de sedimentação recente. Neste tipo de vegetação domina a aninga, *Montrichardia arborescens*, e ocasionalmente o mururé, *Eichhornia azurea*. Em grande parte da margem sul da Baía do Guajará, orla de Belém, a vegetação foi modificada, substituída por vegetação pioneira ou inexistente devido à intensa ocupação populacional (Pinheiro, 1987).

A cidade de Belém, capital do Estado do Pará, localiza-se às margens da Baía do Guajará, e conta hoje com uma população estimada em mais de 1,4 milhões de habitantes (IBGE, 2012). A cidade e seus arredores são caracterizados pela presença de numerosos canais rios e igarapés, que deságuam na Baía do Guajará (Pereira, 2001). Esses canais compõem o sistema de drenagem da zona urbanizada de Belém e representam o principal corpo hídrico receptor da carga dos poluentes produzidos pelas atividades

urbanas da cidade que não possui um sistema de saneamento básico adequado (Nascimento, 1995). Ao longo da orla da Baía do Guajará, a ocupação se deu com usos diferentes, variando de indústrias alimentícias, beneficiamento de madeira, estaleiros, terminais de combustíveis, portos particulares, etc.

A frota de veículos da região metropolitana de Belém inclui cerca de 360 mil veículos (IBGE, 2014). Além disso, na região também se observa intenso tráfego fluvial, de pequenas e grandes embarcações. Os terminais portuários de Miramar e os portos de SOTAVE e Outeiro movimentam além de passageiros, combustíveis, como óleo diesel, querosene para aviação e gasolina comum, e também madeira, soja, gado, etc.

As atividades industriais da região se concentram no distrito industrial de Icoaraci e no distrito de Ananindeua. Esses distritos fazem parte da região metropolitana de Belém e concentram um grande número de fábricas de processamento de madeira, além de olarias, estaleiros, indústrias pesqueiras, distribuidoras de produtos químicos, etc. Em Barcarena, cidade localizada a 123 km de Belém, situa-se o Complexo Alumínico, do qual fazem parte a ALUNORTE – Alumina do Norte do Brasil S.A., ALBRÁS – Alumínio Brasileiro S.A., ALUBAR – Alumínios de Barcarena S.A. O coque de petróleo e o piche são utilizados durante a fabricação do alumínio e passam processos de altas temperaturas (970°C) (Valentim, 2013),, resultando na liberação de HPAs na atmosfera.

4.1 – HISTÓRICO DA REGIÃO

A cidade de Belém foi fundada em 1616 com a construção do Forte do Presépio, localizado sobre a Baía do Guajará, à margem direita da foz do rio Guamá. Nesse período, a principal atividade econômica na região era a extração e comercialização de recursos naturais. No decorrer do tempo, pequenas áreas de pecuária e agricultura (cultivo de arroz, tabaco e cacau), além de um engenho para a fabricação de açúcar, foram instaladas na região (Homma, 2006). Do período colonial até meados do século XIX (1850) a população cresceu muito lentamente, como é possível observar na figura 10 (Penteado, 1968). O desmatamento na região durante o período colonial era isolado, e ocorria principalmente nas margens dos principais rios e ao redor da cidade de Belém, onde existia uma aglomeração populacional (Kirby et al., 2006).

No final do século XIX e início do século XX ocorreu uma aceleração do crescimento populacional (Figura 2), relacionado ao Ciclo da Borracha. Nesse período, Belém era uma das cidades mais prósperas e desenvolvidas do Brasil devido à atividade de extração da borracha. O ciclo da borracha teve seu apogeu entre 1890 e 1920, período batizado de *Belle Époque*. Durante esse período Belém tornou-se um grande centro exportador de borracha, importador e distribuidor de uma variedade de produtos, o que consolidou sua condição de entreposto comercial. A cidade possuía uma boa infraestrutura, como luz elétrica, sistema de bondes elétricos, água encanada e esgoto (Pinheiro et al., 2001). Imigrantes estrangeiros e brasileiros foram atraídos para a região à procura de trabalho, aumentando a população (Penteado, 1968).

Essa foi uma época de expansão da zona urbana de Belém, com a construção de grandes avenidas, edifícios luxuosos e diversos palacetes residenciais. Essa época também foi marcada pelo povoamento ao longo dos principais rios da região, já que eles consistiam as únicas vias de circulação, com o estabelecimento de muitos povoados e vilas. A atividade de extração da borracha em si gerou pouco desmatamento, entretanto a expansão de núcleos urbanos contribuiu para a dispersão das áreas desmatadas pela região amazônica (Kirby et al., 2006).

Figura 2: Evolução populacional da Grande Belém, em milhares de habitantes, desde 1649 até o presente, com base nos dados de 1649 a 1940 compilados por Penteado (1968) e de 1950 a 2012 do IBGE (2012).

Com o declínio da atividade extrativista da borracha e também devido à crise econômica mundial na década de 30, o desenvolvimento da região sofreu uma desaceleração e o crescimento da população da cidade diminuiu. Para atenuar a crise econômica, teve início o extrativismo e beneficiamento da castanha-do-pará associada ao beneficiamento de produtos têxteis, alimentícios, de perfumaria, fabricação de tintas, entre outros. Esse período marcou no início da indústria paraense.

Assim como no resto do Brasil, a região amazônica passou por um período de crescimento a partir da década de 1960, no qual o governo brasileiro decidiu que a Amazônia não deveria continuar isolada do resto do Brasil, sob o risco de ser “tomada” por estrangeiros que cobiçavam suas riquezas (Pinheiro, 2001). Durante esse período ocorreu um crescimento da população na região, ocasionado pelo fluxo de pessoas que buscavam novas oportunidades. Segundo Pinheiro et al. (2001), para desenvolver a Amazônia e

marcar a presença do governo na região, planos para construir uma economia rentável e estável na região foram desenvolvidos. Um exemplo foi o Primeiro Plano Quinquenal, no qual o governo pretendia converter a população extrativista da Amazônia em uma sociedade com base agrícola (Penteado, 1968).

Entre 1964 e 1985 o governo usou incentivos fiscais para encorajar a colonização e o desenvolvimento de atividades econômicas na região amazônica (Kirby et al., 2006). Esses incentivos foram direcionados intensamente para projetos de pecuária extensiva. Mineração em larga escala, extração de madeira e projetos de energia hidrelétrica também foram empreendidos (Kirby et al., 2006). Assim, os incentivos fiscais foram grandes condutores do desmatamento nas décadas de 1970 a 1980 (Fearnside, 2005)

Até o início dos anos 60, o acesso à região amazônica era restrito e, exceto pela abertura de algumas clareiras ao longo das margens dos rios, a floresta amazônica sofreu pouco desmatamento (Fearnside, 2005) (Figura 3). Entretanto, como parte dos projetos, rodovias como a Belém – Brasília (inaugurada em 1959), a Transamazônica (1970) e a Cuiabá – Santarém (1976) foram abertas, dando acesso a novas áreas da floresta a serem exploradas. Com a implantação das rodovias, grandes extensões da floresta amazônica começaram a ser derrubadas e queimadas para a criação de áreas de pecuária e cultivo.

Na década de 1970, o estado do Pará com seu potencial energético e mineral passou a ser foco de atenção. Os Grandes Projetos foram instalados visando intensificar a integração da Amazônia, promover a ocupação territorial e manter as altas taxas de crescimento do produto interno bruto (PIB) brasileiro (Penteado, 1968). Nessa época, a Usina Hidrelétrica de Tucuruí foi construída e posteriormente inaugurada em 1985. Antes da inauguração da Hidrelétrica de Tucuruí a energia elétrica de Belém era fornecida por termoeletricas.

Figura 3: Taxa de desmatamento na Amazônia Legal e no Estado do Pará, obtidos do INPE – PRODES (2014).

A energia elétrica foi instalada em Belém no final do século XIX. Parte das termolétricas utilizava o gás obtido a partir da destilação de carvão para geração de energia. Por isso, gasômetros e gasodutos foram construídos para abastecer a cidade. A usina Belém I, por exemplo, foi inaugurada em 1889 e funcionou até 1956. Outras usinas a gás, como a Isabel e Tapanã II também operavam em Belém (Lemos, 2007). Em 1956 a usina termolétrica de Miramar foi inaugurada, queimando óleo diesel para geração de energia. Assim como ela, diversas termoeletricas que queimavam diesel, como a Tapanã I, Coqueiro e Guajará e a termoeletrica flutuante Poraquê, operaram até que a maior parte do fornecimento de energia passou a ser efetuado pela hidrelétrica de Tucuruí.

Na década de 70, também como parte dos “Grandes Projetos” iniciou-se a construção da Albrás/Alunorte em Barcarena (130 km de Belém). Esse projeto era voltado à produção de alumínio a partir da bauxita extraída no interior do estado. A ALBRÁS começou a ser construída em 1978 e iniciou suas atividades em julho de 1985, enquanto a ALUNORTE foi inaugurada dez anos depois. Projetos de expansão ao longo dos anos ampliaram a produção de 1,6 milhões de toneladas de alumina por ano para 6,3 milhões de toneladas

ao ano em 2008, correspondendo a 7% da produção mundial (ALUNORTE, 2014). Nesse mesmo período, a cidade de Belém passou por uma intensificação do processo de urbanização, que foi responsável pela ocupação de áreas mais distantes do centro da cidade.

A partir da década de 1980 a preservação ambiental passou a ser uma preocupação mundial e a Amazônia virou foco do interesse internacional. O governo brasileiro passou a sofrer pressão para conservar a floresta, e nos anos de 1985, 1989 e 1991 os incentivos para projetos pecuários foram suspensos pelo governo (Kirby et al., 2006). Além disso, entre 1987 e 1991, o país passou por uma recessão econômica. Esses fatores podem estar relacionados à diminuição dos índices de desmatamento da Amazônia durante esse período (Figura 3), uma vez que os fazendeiros não possuíam recursos suficientes para a construção de rodovias que dessem acesso a novas terras cultivadas e nem para a implantação de projetos de assentamento para seus trabalhadores (Fearnside, 2005).

Em 1995 ocorreu um pico de desmatamento que pode estar associado ao sucesso do plano real, que aumentou o crédito agrícola (Figura 3) (Fearnside, 2005). A subsequente diminuição nos índices de desmatamento, em 1996 e 1997, está provavelmente relacionada à queda da inflação operada pelo plano Real (Fearnside, 2005). A associação das maiores taxas de desmatamento com os fatores econômicos tais como disponibilidade de capital e o índice de inflação, é uma indicação de que a maior parte desse desmatamento é realizado por aqueles que investem em fazendas de médias e grandes de criação de gado, e não por pequenos fazendeiros que usam trabalho familiar (Fearnside, 2005). A maior fiscalização fez com que as taxas de desmatamento diminuíssem em anos recentes, devido a projetos de monitoramento como o PRODES (INPE), que realiza o monitoramento do desmatamento via satélite.

4.1.1 – Distrito de Icoaraci

O povoado de Icoaraci, hoje um distrito da cidade de Belém, foi fundado ainda no período colonial (século XVIII), em função de sua posição estratégica

em relação a capital. No início do século XVIII, fazendas surgiram na região e um assentamento de pessoas se estabeleceu.

Na segunda metade do século XIX, quando esse assentamento foi elevado a categoria de vila, a região de Icoaraci tornou-se um local de veraneio para a elite local de Belém, enriquecida durante o Ciclo da Borracha (Penteado, 1968). Iniciou-se, então, a implantação das primeiras atividades de caráter econômico local, como as indústrias de base e atividades comerciais que atenderam a área ao redor nas margens da baía (Dias, 2007). Até esse período a única maneira de se locomover de Belém até Icoaraci era por via fluvial. Em 1906, a vila foi interligada à Belém por meio terrestre através da instalação de uma via ferroviária, o que permitiu uma maior fluidez de mercadoria e pessoas.

Embora o crescimento populacional de Belém tenha desacelerado no início do século XX com o declínio da era da borracha, a vila de Icoaraci começou a passar por um processo de expansão demográfica, ocasionada pela entrada de contingentes populacionais vindos de áreas adjacentes (Dias, 2007). Outras atividades passaram a ser desenvolvidas, como por exemplo, o matadouro instalado em Icoaraci para abastecer Belém de carne bovina e suína. Em pouco tempo, olarias para fabricação de telhas, tijolos e louças de cerâmica, e serrarias se proliferaram na área, incentivados pelo desenvolvimento da própria região. Usinas de beneficiamento de sementes oleaginosas, utilizando como força motriz o vapor a partir da queima de madeira em caldeiras, também se instalam na região (Penteado, 1968). Entretanto, essas atividades foram instaladas nas margens da Baía. A maior parte da área interna ainda podia ser considerada essencialmente um ambiente rural, onde atividades de agricultura de subsistência foram desenvolvidas, como a produção de farinha e o cultivo de verduras e leguminosas (Dias, 2007).

A partir da década de 1950, Icoaraci foi elevado a distrito de Belém. Até esse período, a vila se desenvolveu voltada para o rio, mas a partir da metade do século XX observou-se um movimento de ocupação em direção ao interior

da área. A cidade se expandiu dominando a floresta e incorporando aos espaços urbanos as pequenas comunidades rurais de agricultura de subsistência (Dias, 2007). A abertura e pavimentação de rodovias que ligavam Icoaraci a Belém e a criação de serviços de infraestrutura facilitaram essa expansão urbana.

Até 1960 a região de Icoaraci podia ser considerada uma cidade dormitório, pois o fornecimento intermitente de energia desencorajava a instalação de indústrias na área. A partir de 1960, com a implantação de políticas públicas que incentivaram o desenvolvimento da região amazônica, a infraestrutura local melhorou. Isso ajudou na instalação de atividades industriais voltadas ao beneficiamento de matéria prima regional (Aviz, 2006; Dias, 2007).

As novas empresas estavam relacionadas às indústrias alimentícias; pesqueiras; de beneficiamento de palmito, castanha-do-Pará e madeira (aparelhadas, laminados, compensados, lambril); de amianto; fibras; óleos vegetais; vidros; laticínios, entre outros. A partir desse período, ocorreu a migração de pessoas da região rural e de ribeirinhos em direção a Icoaraci, que foram em busca de acesso a serviços urbanos e empregos nas indústrias (Penteado, 1968).

Na década de 1980, ocorreu a instalação oficial do Distrito Industrial de Icoaraci, no qual as indústrias de beneficiamento de matérias primas regionais continuaram predominantes. Estabelecimentos relacionados à indústria naval, metalúrgica, de amianto, plástico, químicos, entre outros também se instalaram no distrito industrial em menor proporção. Nesse período Icoaraci passou a crescer em direção à Belém com a criação de novos bairros continente adentro, ocupando antigas áreas rurais (Dias, 2007). Esse crescimento ocorreu de forma desordenada. Hoje em dia, Icoaraci é um distrito densamente ocupado e com sérios problemas de infraestrutura, principalmente nos bairros ocupados pela população de menor poder aquisitivo. Embora Icoaraci apresente um dinamismo econômico devido à presença das indústrias, essa atividade não se reflete no desenvolvimento urbano.

Em uma retrospectiva da ocupação do distrito de Icoaraci, é possível verificar uma alteração na cobertura vegetal do que hoje é o núcleo urbano. Anteriormente a vegetação da região era composta por floresta amazônica nativa, com a presença de três ecossistemas: floresta de terra firme, de várzea e de igapó. Devido ao processo de ocupação a vegetação foi sendo reduzida. Primeiramente a floresta de terra firme foi sendo danificada, pois o terreno encontra-se acima no nível de alagamento na cheia dos rios, sendo considerada uma área mais propícia para a ocupação (Penteado, 1968). Além disso, esse ecossistema é o habitat de espécies mais nobres de madeira, que foram transformadas em matéria prima para construção e também comercializadas o mercado nacional e internacional. Com a instalação das indústrias, a madeira retirada também foi queimada como força motriz nas caldeiras das máquinas a vapor.

As várzeas e igapós de rios e igarapés foram ocupadas posteriormente, a partir de 1980, de forma desordenada, por uma população de menor poder aquisitivo (Dias, 2007). Essa ocupação provocou o desmatamento da mata ciliar para instalação de barracos (palafitas) ao longo das margens dos rios e igarapés. A falta de infraestrutura nesses locais provoca sérios problemas de saneamento e compromete a drenagem natural dos rios, provocando alagamentos.

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. Coletas

Em março de 2011 três testemunhos sedimentares foram coletados em igarapés diferentes no estuário da Baía do Guajará (Figura 4 e Tabela 2). Dois dos testemunhos sedimentares foram coletados em igarapés da área de Icoaraci. O outro testemunho foi coletado em igarapé localizado no interior da Universidade Federal do Pará, na região sul da baía. A coleta foi feita manualmente, recuperando 104 cm no testemunho Anadim e 99 cm no testemunho Outeiro e 48 cm no testemunho Tucunduba. Os testemunhos coletados foram seccionados a cada 2 cm, acondicionados em embalagens de alumínio calcinadas previamente e congelados até o momento de análise. Somente no testemunho Anadim todas as seções do testemunho foram analisadas. Nos testemunhos Outeiro e Tucunduba as análises foram efetuadas a cada 6cm.

Tabela 2: Localização dos pontos de coleta

Ponto de coleta	N° amostra	Local	Latitude	Longitude
T1		Testemunho Tucunduba	-01 28' 37.44943"	-48 27' 11.87614"
T2		Testemunho Outeiro	-01 17'17.73"	-48 26'31.36"
T3		Testemunho Anadim	101 18'12.99"	-48 25'55.76"

Figura 4: Pontos de coleta dos testemunhos sedimentares.

5.2. Granulometria

Uma alíquota entre 1,5 e 2,0 g de sedimento seco foi pesado e acondicionado em um béquer. O sedimento foi atacado com peróxido de hidrogênio a 10% até toda a matéria orgânica ter sido eliminada. O sedimento foi lavado com água destilada para retirar o peróxido e colocado na estufa, a 60°C, até secar. Depois de seco o béquer foi pesado, e o sedimento foi atacado com ácido clorídrico a 1 mol l⁻¹ e homogeneizado, permanecendo em ácido por 24h. Três gotas de HCl concentrado (P.A.) são adicionados para a eliminação total do carbonato de cálcio (CaCO₃). Novamente o sedimento foi lavado com água destilada até a eliminação total do HCl, seco em estufa (a 60°C) e pesado. A variação no peso do sedimento antes e após a reação com o peróxido de hidrogênio indica o teor de matéria orgânica presente na

amostra. A variação de peso antes e após o ataque com ácido clorídrico reflete o teor de CaCO_3 do sedimento.

Uma alíquota do sedimento preparado foi submetida à análise granulométrica em um sedimentômetro Malvern 2000, no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da USP.

5.3. Análises de carbono orgânico total e razão isotópica do carbono orgânico.

Para a determinação do teor de carbono orgânico total e da razão isotópica de carbono orgânico removeu-se primeiramente o CaCO_3 dos sedimentos, seguindo a mesma metodologia descrita no item acima. Entre 8 e 12 mg de sedimento descarbonatado foram acondicionados em cartuchos de estanho (5 x 9 mm) e submetidos a análise elementar e isotópica no analisador elementar Costec Instruments Elemental Combustion System acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS (EA-IRMS).

Os teores de carbono orgânico foram expressos em porcentagem (%). As razões isotópicas do carbono orgânico e nitrogênio foram expressas na notação δ (‰):

$$\delta = \left(\frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right) \times 1000$$

Onde:

R amostra: razão isotópica medida na amostra.

R padrão: razão isotópica medida no padrão de referência.

A proporção em massa (%) de carbono foi obtida através da relação entre as proporções do padrão e das áreas correspondentes aos picos do padrão e da amostra:

$$\% \text{ Amostra} = \left(\frac{\% \text{ padrão} \times \text{massa padrão}}{\text{área do padrão}} \right) \times \text{área amostra}$$

O padrão adotado na quantificação em massa foi o Solo LECO 502-309 – LECO Corporation. Os teores de carbono nesse padrão é de 13,77%. A calibração para as análises isotópicas do carbono orgânico foram feitas através dos padrões certificados USGS-40 (ácido glutamínico: $\delta^{13}\text{C} = -26,389\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = -4,5\text{‰}$ vs ar) e IAEA-600 (caféina: $\delta^{13}\text{C} = -27,771\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = +1,0\text{‰}$ vs ar). A avaliação da repetibilidade das análises foi realizada através da análise em replicata ($n = 10$) de uma amostra de sedimento adotado como padrão secundário. A repetibilidade para as análise de carbono orgânico total foram: $\delta^{13}\text{C} = 0,11\text{‰}$; $\text{C}_{\text{org}} = 0,06\%$.

5.4. Análise de idade do sedimento

A datação dos testemunhos foi efetuada no Laboratório de Espectrometria Gama do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, sob supervisão do Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira. A metodologia de análise de radioatividade baseia-se na metodologia desenvolvida por Figueira (2000). As amostras dos testemunhos foram liofilizadas, maceradas e cerca de 15 a 20 g de sedimento foram acondicionados em recipientes de polietileno próprios para contagem gama. Cada amostra foi contada por 50.000 s no espectrômetro gama. As linhas de emissão gama usadas são 46,52 keV para Pb-210, 186,21 keV para Ra-226 e 661,66 keV para Cs-137. A Equação a seguir é usada para determinar as atividades:

$$a = \frac{(GA \times F) - BG}{t \times m \times \epsilon_n}$$

Onde:

a = atividade por unidade de massa de sedimento seco (em Bq kg⁻¹),

GA = área do pico de emissão gama (em contagens),

F = fator de auto-absorção (considerado na equação apenas no cálculo de núclídeos cujas energias de emissão sejam inferiores a 100 keV; neste caso, apenas para Pb-210),

BG = área referente à radiação de fundo do detector (em contagens),

t = tempo de contagem (em s),

m = massa da amostra (em kg) e

ϵ_n = eficiência de contagem do detector para o fotopico do núclídeo calculado.

A atividade dos elementos ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra e ¹³⁷Cs foram verificadas utilizando a espectrometria gama de alta resolução, através de um espectrômetro gama constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) de modelo GMX25190P da EG&G ORTEC, com resolução média de 1,9 keV para o pico de 1332,35 keV de Co-60, eletrônica acoplada e software MAESTRO versão 5.1.

A eficiência de contagem do detector e dos parâmetros de precisão e exatidão da metodologia empregada foi determinada através de materiais de referência da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Um recipiente de polietileno vazio idêntico ao utilizado para contagem é usado na determinação da radiação de fundo (*background*) do detector.

A datação dos testemunhos e as taxas de sedimentação e acúmulo de massa foram determinadas através da aplicação do modelo matemático CRS (*Constante Rate of Supply*) que utiliza o radionuclídeo ²¹⁰Pb para estimar a idade das camadas de sedimento. Resultados da datação de cada camada nos testemunhos estão no anexo 1.

5.5. Análise dos compostos orgânicos

5.5.1. Tratamento dos reagentes e limpeza do material

Para análise de compostos orgânicos foram utilizados apenas solventes grau resíduo. Os reagentes sólidos utilizados (sulfato de sódio, sílica gel e alumina) foram calcinados em uma mufla a 450°C por 4 horas, com a finalidade de eliminar possíveis interferentes orgânicos. Os reagentes são acondicionados em frascos de vidros e armazenados em dessecadores.

Antes de serem utilizadas no preenchimento das colunas de adsorção, a sílica e alumina foram ativadas em uma estufa a 140°C, resfriadas em dessecador sob vácuo e parcialmente desativadas com 5% em massa de água Milli-Q extraída em *n*-hexano.

A vidraria utilizada foi lavada previamente com detergente Extran alcalino (Merk), enxaguada com água corrente e em água destilada. Depois de seca foi calcinada em uma mufla por 4 horas a 400°C. Os materiais volumétricos, que não podem ser calcinados, foram secos à temperatura ambiente e limpos com *n*-hexano e diclorometano (DCM) antes do uso.

5.5.2. Análise dos marcadores orgânicos moleculares

Incluindo amostras de sedimentos superficiais e testemunhos, um total de 67 amostras foi analisado. Quinze gramas de sedimento seco foram fortificados com padrões de recuperação ou *surrogates* (Tabela 3). Esse sedimento foi extraído com uma mistura de 80ml de *n*-hexano e diclorometano (1:1 v/v), durante 8 horas, com sistema de Soxhlet. Os extratos foram concentrados em evaporador rotatório e fluxo de nitrogênio a 1 ml, sendo purificados e fracionados em duas alíquotas (F1 e F2) por cromatografia de adsorção em coluna de alumina/sílica.

Tabela 3: Tabela de padrões de recuperação ou *surrogates*.

Composto	Tipo	Nome	Concentração (ng μL^{-1})
AHs	Surrogate	Hexadeceno	50
		Eicoseno	50
HPAs	Surrogate	Naftaleno-d8	5
		Acenafteno-d10	
		Fenantreno-d10	
		Criseno-d12	
		Perileno d-12	

No fracionamento, 1 ml do extrato foi injetado na coluna, recheada com 3,2 g de sílica (5% desativada) e 1,8 g de alumina (5% desativada). Os analitos foram eluídos com 10 ml de *n*-hexano para retirar a fração F1 (*n*-alcanos) e 15 ml da mistura *n*-hexano:dicloro-metano (30%) para retirar a F2 (HPAs).

Os seguintes padrões internos foram adicionados: tetradeceno (50 ng μL^{-1}) para os *n*-alcanos (F1) e o benzo[b]fluoranteno-d12 (50 ng μL^{-1}) para os HPAs (F2) antes da análise por cromatografia em fase gasosa.

A identificação e quantificação dos *n*-alcanos (F1) foi feita por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID). O volume de 1 μL de extrato foi injetado em cromatógrafo a gás Agilent 6890 com injetor automático 7683 acoplado a um detector de ionização de chama (GC-FID). A coluna cromatográfica utilizada possui 50 m x 0,25 mm x 0,25 μm , sendo a fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano; o gás de arraste é o H_2 (pureza > 99,999%), com pressão constante de 7,24 psi no injetor; a temperatura no injetor foi programada para ser constante a 280 °C e as injeções foram feitas em modo sem divisão de fluxo (*splitless*), com detector mantido a 325 °C, com fluxo de ar sintético de 350 mL min^{-1} , de H_2 de 30 mL min^{-1} e complemento de N_2 de 30 mL min^{-1} . A rampa de aquecimento foi programada de acordo com a Figura 5.

A identificação dos compostos baseou-se em uma solução de padrões externos de referência obtidos na AccuStandard (EUA). Essa solução contém a série de *n*-alcanos de nC_8 – nC_{40} , pristano e fitano. Uma curva analítica foi obtida através da injeção de concentrações conhecidas do padrão externo de

n-alcanos (1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 ng μL^{-1}). A aceitação da curva analítica baseou-se no índice de correlação de Pearson igual ou superior a 99,5 % ($r^2=0,995$).

A quantificação das amostras foi feita com base na área de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo composto presente na curva analítica, em relação a razão entre a massa e a área do padrão *surrogate*. A concentração final de cada *n*-alcano foi calculada com base no volume final de extrato (1 ml) e na massa de sedimento extraída (cerca de 15g).

Figura 5: Programação da rampa de aquecimento do *GC-FID* na determinação dos *n*-alcanos

O volume de 1 μL de F2 foi injetado em um cromatógrafo a gás Agilent GC System 6890 Series, acoplado a um espectrômetro de massas GC/MS Agilent Selective Detetor 5973 Network para análise de HPAs. A coluna capilar utilizada foi a Agilent HP.5MS, que possui fase estacionária de 5% fenil-metil-siloxano de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme.

A programação de temperatura iniciou-se em 40°C, com aumento a taxa de 20°C min^{-1} até 60°C, a temperatura aumentando na razão 5° C min^{-1} até 290°C, sendo mantida por 5 minutos, a temperatura sobe novamente na razão 10° C min^{-1} até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. A temperatura do injetor foi mantida a 280°C no modo sem a divisão do fluxo (*splitless*). A interface foi

mantida a 280°C e a fonte do detector a 300°C com energia de 70eV. O hélio foi utilizado como gás carreador em um fluxo de 1,2 mLmin⁻¹. As amostras foram injetadas no modo de aquisição Monitoramento Seletivo de Íons (SIM-*Singlelon Monitoring*), sendo registrados somente os picos relacionados aos dois principais fragmentos característicos de cada um dos compostos analisados.

A quantificação foi feita por padronização interna, utilizando os padrões deuterados: naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12. A identificação dos compostos foi baseada nos íons de quantificação e confirmação e nos tempos de retenção comparados com padrões certificados da AccuStandart (EUA) e Sigma Aldrich (Alemanha). A curva analítica dos HPAs foi construída através de regressão linear por padronização interna com massa conhecida (incluindo a origem), sendo utilizados os níveis de concentração de 0 a 1,5 ng mL⁻¹ (0,1; 0,25; 0,5; 0,8; 1,0; 1,2 e 1,5 ng mL⁻¹). Para os HPAs identificados sem o padrão correspondente, a quantificação dos picos cromatográficos foi baseada no fator de resposta dos HPAs mais próximos em relação ao tempo de retenção.

5.6. Controle analítico

Para que os resultados obtidos sejam confiáveis as análises químicas efetuadas em amostras ambientais precisam de diversos cuidados analíticos e etapas de controle metodológico. As técnicas analíticas utilizadas também precisam ser eficientes para a análise dos compostos em questão. Para isso um controle referente à qualidade dos resultados e confiabilidade do método deve ser empregado.

5.6.1. Recuperação do padrão surrogate

A determinação da recuperação do padrão *surrogate* estima as variações ocorridas durante o processamento laboratorial das amostras. Calcula-se a recuperação com base na razão entre a concentração do *surrogate*, o qual é adicionado no início do processo analítico, e a concentração padrão interno, adicionado ao final do processo. A partir desse cálculo

correções na quantificação de todos os compostos analisados são efetuadas Denoux et al. (1998) sugerem como recuperação aceitável do padrão interno o intervalo de 40–120% para hidrocarbonetos. Todas as amostras analisadas nesse estudo apresentaram recuperação de HPAs e *n*-alcanos dentro intervalo aceitável (70 – 94%).

5.6.2. Limite de detecção

O limite de detecção do método (LDM) consiste na menor concentração na qual uma substância pode ser identificada e mensurada com no mínimo 99% de confiança de que sua concentração é maior do que zero (Wade e Cantillo, 1994).

O LDM foi determinado através da análise de 7 réplicas de brancos (Na_2SO_4) fortificados com padrão externo de referência de *n*-alcanos e HPAs (100 μl a 0,5 $\text{ng}\mu\text{l}^{-1}$). As replicatas foram submetidas ao mesmo processo analítico das amostras e o LDM foi calculado com base no desvio padrão das replicatas e do valor de t-student através da seguinte equação:

$$LDM = t_{(n-1)} \times \sigma$$

Onde:

n = número de réplicas

σ = desvio padrão

t = valor padrão de t-student com nível de confiança de 99% e $n-1$ graus de liberdade. Para 7 replicatas e 6 graus de liberdade, $t = 3,143$.

Na Tabela 4 e Tabela 5 encontram-se os valores de limite de detecção para os *n*-alcanos e para os HPAs, respectivamente.

5.6.3. Avaliação do Método Analítico

Para avaliar o desempenho do método analítico os seguintes parâmetros sugeridos por CITAC/EURACHEM (2002) foram empregados: análise de branco do método; análise de branco fortificado; análise de matriz fortificada; análise da matriz em duplicada e análise de material de referência certificado.

Para um branco do método ser considerado aceitável ele não pode apresentar mais que três picos referentes aos compostos de interesse e seu nível não pode ser mais que 3 vezes o limite de detecção do método. Essa análise permite identificar possíveis interferências ao longo do processamento das amostras, tais como contaminações dos solventes, reagentes, adsorventes ou vidrarias.

O branco fortificado e a matriz fortificada verificam a recuperação dos analitos de interesse durante todo o processo analítico. O branco fortificado indica os valores de recuperação dos compostos de interesse após o processamento da amostra. A matriz fortificada possui o mesmo objetivo, mas avalia a recuperação dos analitos na presença de uma matriz sedimentar (Wade e Cantillo, 1994). Para avaliação dos *n*-alcanos 100 µL de um padrão *n*-alcanos a 50 ng µL⁻¹ foi adicionado em uma amostra de 15 g de sulfato de sódio e na amostra de sedimento superficial BG11. Ao mesmo tempo se adicionou 100 µl de um padrão de HPAs a 5 ng µL⁻¹ para avaliação dos HPAs. Para que uma recuperação seja considerada aceitável 80% dos analitos devem estar presentes, com recuperação entre 50 e 120% (CITAC/EURACHEM, 2002).

A amostra duplicata é usada para verificar a homogeneidade e precisão do método na presença de uma matriz representativa, demonstrando a repetibilidade do método. Para que um resultado seja considerado satisfatório o percentual relativo da diferença (PRD) deve ser igual ou menor que 25%. O PRD é calculado por.

$$PRD(\%) = \left[\frac{C_{ma} - C_{md}}{\frac{C_{ma} + C_{md}}{2}} \right] * 100(X)$$

onde,

C_{ma} = concentração medida do analito na amostra

C_{md} = concentração medida no analito na amostra duplicata

O material de referência certificado é usado para demonstrar a exatidão dos resultados encontrados utilizando o mesmo método analítico empregado nas amostras. O material de referência certificado consiste de uma amostra bem caracterizada com relação aos compostos de interesse. No certificado de análise que acompanha a amostra, constam os valores certificados e suas

incertezas. No presente estudo o material IAEA-383 foi utilizado para a análise dos HPAs. Para que o resultado seja considerado satisfatório 80% dos compostos de interesse devem ser encontrados, apresentando recuperação entre 50% e 120% (CITAC/EURACHEM, 2002).

No presente estudo, o branco fortificado apresentou 92% de *n*-alcanos e de HPAs dentro da faixa estabelecida, enquanto na amostra fortificada todos os *n*-alcanos e 88% de HPAs encontraram-se no intervalo de interesse. A análise da amostra em duplicata mostrou que todos os *n*-alcanos e HPAs de interesse apresentaram PRD menor ou igual a 25%. A recuperação do material de referência certificado usada na metodologia dos HPAs indicou que 96% dos HPAs ficaram dentro do intervalo permitido. No branco do método de *n*-alcanos dois compostos apresentaram valores acima do limite de detecção: *n*-C₁₂ e *n*-C₂₀. No método dos HPAs nenhum composto avaliado apresentou concentração superior ao limite de detecção estabelecido. A Tabela 4 e Tabela 5 apresentam os resultados da avaliação do método analítico.

Tabela 4: Resultados da avaliação do método analítico para os *n*-alcanos individuais.

	LDM ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Branco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Branco fortificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. Branco Fortificado (%)	Amostra 1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra 2 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra fortificada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. Amostra fortificada (%)
C12	<0,015	0,049	0,190	43	0,014	0,011	0,255	73
C13	<0,010	-	0,134	41	0,019	0,017	0,292	83
C14	<0,024	-	0,276	84	0,044	0,039	0,310	82
C15	<0,029	-	0,300	91	0,027	0,022	0,335	94
C16	<0,029	-	0,330	100	0,037	0,031	0,345	94
C17	<0,101	-	0,336	102	0,061	0,055	0,385	99
Pristano	<0,303	-	0,356	108	0,028	0,025	0,340	95
C18	<0,023	-	0,343	104	0,032	0,026	0,344	95
Fitano	<0,021	-	0,373	113	0,036	0,030	0,338	92
C19	<0,023	-	0,339	103	0,025	0,022	0,346	98
C20	<0,031	0,126	0,369	73	0,023	0,027	0,356	100
C21	<0,016	-	0,354	107	0,025	0,022	0,355	100
C22	<0,013	-	0,356	108	0,021	0,020	0,350	100
C23	<0,017	-	0,356	108	0,051	0,055	0,384	100
C24	<0,028	-	0,340	103	0,043	0,033	0,373	102
C25	<0,087	-	0,372	113	0,117	0,102	0,505	120
C26	<0,021	-	0,375	114	0,036	0,036	0,422	117
C27	<0,097	-	0,384	116	0,186	0,171	0,518	103
C28	<0,123	-	0,390	118	0,062	0,051	0,425	112
C29	<0,238	-	0,312	95	0,518	0,420	0,768	91
C30	<0,131	-	0,329	100	0,104	0,087	0,490	120
C31	<0,130	-	0,329	100	0,667	0,524	0,905	94
C32	<0,067	-	0,397	120	0,069	0,057	0,417	107
C33	<0,065	-	0,379	115	0,317	0,250	0,662	115
C34	<0,027	-	0,375	114	0,014	0,012	0,373	109
C35	<0,039	-	0,308	93	0,044	0,039	0,372	100

Tabela 5: Resultados da avaliação do método analítico para os HPAs individuais.

	LDM (ng g ⁻¹)	Branco (ng g ⁻¹)	Branco fortificado (ng g ⁻¹)	Recup. Branco Fortificado (%)	Amostra 1 (ng g ⁻¹)	Amostra 2 (ng g ⁻¹)	Amostra fortificada (ng g ⁻¹)	Recup. Amostra fortificada (%)	IAEA - 383 (ng g ⁻¹)	Valor de Referência (ng g ⁻¹)	Intervalo de Confiança (ng g ⁻¹)
naftaleno	<1,60	<1,60	38,94	118	2,10	2,10	40,11	115	71	96	52 - 110
2 - metilnaftaleno	<1,30	<1,30	38,94	118	<1,30	<1,30	39,60	117	40,27	36	26 - 43
1 - metilnaftaleno	<1,30	<1,30	40,92	124	<1,30	<1,30	40,26	120	20,62	14	18 - 28
bifenil	<1,30	<1,30	52,80	160	<1,30	<1,30	39,18	118	24,48	29	19 - 30
2-etilnaftaleno	<2,60	<2,60	35,64	108	<2,60	<2,60	39,65	119	4,2	-	-
2,6 - dimetilnaftaleno	<2,60	<2,60	39,60	120	<2,60	<2,60	38,08	114	7,22	13	7,1 - 2,3
acenaftileno	<3,70	<3,70	42,24	128	<3,70	<3,70	40,79	123	54,95	47	31 - 59
acenafteno	<1,30	<1,30	40,26	122	<1,30	<1,30	41,03	124	14,68	16	13 - 21
trimetilnaftaleno	<1,30	<1,30	-	-	2,03	2,52	-	-	-	-	-
fluoreno	<1,30	<1,30	39,60	120	<1,30	<1,30	33,62	101	19,26	27	24 - 34
metilfluoreno	<1,30	<1,30	-	-	2,13	1,89	-	-	-	-	-
dibenzotiofeno	<1,30	<1,30	23,10	70	<1,30	<1,30	26,04	78	-	-	-
fenantreno	<2,60	<2,60	34,98	106	<2,60	<2,60	44,04	129	140,43	160	140 - 190
antraceno	<1,10	<1,10	39,60	120	<1,10	<1,10	38,31	115	19,17	30	25 - 34
dimetilfluoreno	<1,30	<1,30	-	-	<1,30	<1,30	-	-	-	-	-
metildibenzotiofeno	<1,30	<1,30	-	-	<1,30	<1,30	-	-	-	-	-
metilfenantreno	<2,20	<2,20	39,60	120	3,81	3,09	37,64	104	28,22	31	24 - 38
dimetildibenzotiofeno	<1,30	<1,30	-	-	<1,30	<1,30	-	-	-	-	-
dimetilfenantreno	<2,20	<2,20	-	-	<2,20	<2,20	-	-	-	-	-
fluoranteno	<1,30	<1,30	34,98	106	2,43	2,34	48,12	139	304,05	290	260 - 350
pireno	<1,30	<1,30	33,66	102	2,54	2,41	35,03	99	273,41	280	210 - 350
metilfluoranteno	<1,30	<1,30	-	-	1,88	1,97	-	-	-	-	-
reteno	<1,30	<1,30	35,64	108	1,91	1,98	34,97	100	-	-	-
metilpireno	<1,30	<1,30	-	-	<1,30	<1,30	-	-	-	-	-
Benzo[c]fenantreno	<1,20	<1,20	31,02	94	<1,20	<1,20	37,63	112	-	-	-
Benzo[a]antraceno	<1,20	<1,20	35,64	108	1,21	1,27	40,23	118	102,23	105	83 - 130
criseno	<1,20	<1,20	33,66	102	1,79	2,15	45,44	132	214,54	170	120 - 220
metilcriseno	<1,20	<1,20	-	-	2,05	2,23	37,38	107	-	-	-

(Continuação Tabela 5): Resultados da avaliação do método analítico para os HPAs individuais.

	LDM (ng g ⁻¹)	Branco (ng g ⁻¹)	Branco fortificado (ng g ⁻¹)	Recup. Branco Fortificado (%)	Amostra 1 (ng g ⁻¹)	Amostra 2 (ng g ⁻¹)	Amostra fortificada (ng g ⁻¹)	Recup. Amostra fortificada (%)	IAEA - 383 (ng g ⁻¹)	Valor de Referência (ng g ⁻¹)	Intervalo de Confiança (ng g ⁻¹)
dimetilcriseno	<1,20	<1,20	-	-	1,29	1,27	-	-	-	-	-
benzo[b]fluoranteno	<1,30	<1,30	26,40	80	1,46	1,35	37,15	108	114,75	150	96 - 190
benzo[j]fluoranteno	<1,30	<1,30	34,32	104	<1,30	<1,30	23,20	69	-	-	-
benzo[k]fluoranteno	<1,30	<1,30	35,64	108	<1,30	<1,30	40,55	121	66	73	48 - 76
benzo[e]pireno	<1,30	<1,30	39,60	120	<1,30	<1,30	38,18	113	172,32	160	120 - 210
benzo[a]pireno	<1,10	<1,10	31,02	94	<1,10	<1,10	28,14	83	111,88	120	77 - 140
perileno	<1,20	<1,20	33,66	102	81,54	77,99	115,03	107	48,5	58	41 - 130
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<1,00	<1,00	27,72	84	<1,00	<1,00	58,61	176	136,22	150	130 - 160
dibenzo[a,h]antraceno	<1,00	<1,00	30,36	92	<1,00	<1,00	31,48	95	37,55	20	18 - 41
benzo[b]criseno	<1,10	<1,10	34,98	106	<1,10	<1,10	25,88	78	-	-	-
benzo[g,h,i]perileno	<1,20	<1,20	31,02	94	<1,20	<1,20	39,12	116	230,07	110	69 - 230
coroneno	<1,20	<1,20	24,42	74	<1,20	<1,20	39,90	120	-	-	-

6. RESULTADOS

A datação indica que os testemunhos coletados são recentes, com idades inferiores a 121 anos. O testemunho Anadim possui no total 108 cm de profundidade, e sua idade foi estimada entre 1890 na base do testemunho e 2011 no topo. O testemunho Outeiro mede 102 cm de comprimento, e foi datado entre 1914 e 2011. Já o testemunho Tucunduba apresenta 86 cm de comprimento, porém foi datado somente acima da profundidade de 42 cm. Nesse testemunho a camada de 42 cm apresenta idade estimada em 1928 e o topo corresponde a 2011. De acordo com os resultados foi possível observar, nos três testemunhos, uma tendência nos dados que os separam em dois períodos: Fase I e Fase II. Todos os resultados apresentados encontram-se nas figuras abaixo e nas tabelas em anexo (Anexo 2 - Anadim, Anexo 3 - Outeiro e Anexo 4 - Tucunduba). Nas figuras a Fase II dos testemunhos está realçada na cor cinza.

6.1. Características composicionais da matéria orgânica sedimentar

As características composicionais da matéria orgânica sedimentar consistem nos seguintes parâmetros: porcentagem de sedimentos finos (silte e argila), teor de carbono orgânico total (% COT), e razão isotópica do carbono orgânico ($\delta^{13}\text{C}$). A Figura 6, Figura 7 e Figura 8 apresentam os resultados dos testemunhos Anadim, Outeiro e Tucunduba, respectivamente.

Figura 6: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho Anadim. Finos se refere á porcentagem de sedimentos finos (silte+argila); COT indica o teor de carbono orgânico total e o $\delta^{13}\text{C}$ indica a razão isotópica do carbono orgânico. A Fase II está marcada em cinza.

Figura 7: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho Outeiro. Finos se refere á porcentagem de sedimentos finos (silte+argila); COT indica o teor de carbono orgânico total e o $\delta^{13}\text{C}$ indica a razão isotópica do carbono orgânico. A Fase II está marcada em cinza.

Figura 8: Variação dos parâmetros avaliados ao longo do testemunho Tucunduba. Finos se refere á porcentagem de sedimentos finos (silte+argila); COT indica o teor de carbono orgânico total e o $\delta^{13}\text{C}$ indica a razão isotópica do carbono orgânico. A Fase II está marcada em cinza.

Nos três testemunhos observou-se a predominância de lama ao longo de todo perfil sedimentar. Embora ocorram pequenas variações ao longo do tempo, a distribuição granulométrica foi relativamente homogênea. No testemunho Anadim os teores de lama variaram entre 54 a 84% em relação ao total da granulometria. No testemunho Outeiro ocorreu uma variação de 55% a 71% do total, enquanto no testemunho Tucunduba a porcentagem de lama variou de 56 a 71%. Esses intervalos caracterizam o sedimento como silte arenoso pela classificação Shepard, e a predominância de lama no local está de acordo com o que Corrêa (2005) e Gregório e Mendes (2009a) observaram previamente para a região.

Nos três testemunhos analisados, o teor de COT ao longo do perfil sedimentar aumentou em direção ao topo, apresentando maiores valores durante a Fase II. No testemunho Anadim, o teor de COT variou entre 2,10 e 5,36 %, e entre 1,50 e 4,6 % em Outeiro. No testemunho Tucunduba o teor de COT foi inferior aos observados em Anadim e Outeiro, variando de 0,73 e 1,62%.

Em ambientes estuarinos amazônicos os altos teores de COT encontrados nos sedimentos estão relacionados à erosão dos solos da floresta, ricos em matéria orgânica, e ao transporte fluvial dos sedimentos até os estuários (Martinelli et al., 2003) Os valores observados no presente estudo são semelhantes aos encontrados por Guimarães et al. (2013) em sedimentos de estuários localizados próximos a foz do rio Amazonas (0,6 e 5,0 %), mas são inferiores ao encontrados por Kim et al. (2012) em sedimentos do rio Amazonas e seus tributários (5 – 19%).

Uma ferramenta mais precisa na identificação das fontes de materiais orgânicos presentes no sedimento é a razão isotópica do carbono orgânico. Essa razão pode ser utilizada para auxiliar na distinção entre diferentes fontes de matéria orgânica terrígena. Em geral, a matéria orgânica de origem terrestre apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -34 a -23 ‰ quando plantas do tipo C3 são as principais responsáveis pela contribuição (Ometto et al., 2002). Esse tipo de vegetação é predominante em áreas de floresta de terra firme na Amazônia (Martinelli et al., 2007; Ometto et al., 2002). Entretanto, se plantas

tipo C4 forem predominantes, como em áreas de savana, esses valores são maiores, variando entre -9‰ e -17‰ (Schubert e Calvert, 2001).

O perfil sedimentar do $\delta^{13}\text{C}$ nos três testemunhos apresentou uma alteração relevante ao longo do tempo. No testemunho Anadim os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são relativamente constantes durante a Fase I. A partir da Fase II, os valores $\delta^{13}\text{C}$ diminuem e se tornam relativamente constantes até o topo do testemunho. Esse fato indica uma possível alteração nas fontes de matéria orgânica terrígena entre as duas fases. A mesma tendência pode ser observada no testemunho Outeiro e no testemunho Tucunduba.

No testemunho Anadim os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram entre $-28,38$ e $-26,37 \text{‰}$, no testemunho Outeiro variaram de $-28,82$ a $-27,03 \text{‰}$ e no testemunho Tucunduba se encontraram no intervalo entre $-27,85$ a $-26,64 \text{‰}$. Embora ocorra uma diminuição nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ ao longo dos testemunhos, esses valores são sempre indicativos da predominância de matéria orgânica com origem em vegetação do tipo C3 ao longo de todo perfil sedimentar.

6.2. N-alcanos

Os resultados de n-alcanos também podem ser utilizados como uma ferramenta de auxílio na verificação das origens dos HPAs presentes nos sedimentos, uma vez que os n-alcanos fazem parte da composição do petróleo (UNEP, 1991). Entretanto, os n-alcanos também podem ser naturalmente sintetizados por plantas superiores e fitoplâncton (Bianchi e Canuel, 2011).

Os n-alcanos foram identificados nos perfis sedimentares dos três testemunhos. Embora, se observe uma variação pontual nas concentrações, em geral, o perfil sedimentar foi relativamente constante ao longo dos testemunhos. Assim como a concentração total de n-alcanos, as razões calculadas (índice preferencial de carbono, índice alceno, tamanho médio de cadeia) também apresentaram resultados relativamente constantes ao longo de

todo perfil sedimentar. Essa tendência possivelmente indica que os aportes de *n*-alcanos devem ter sido estáveis ao longo do período estudado.

Todas as amostras analisadas apresentaram uma distribuição unimodal de *n*-alcanos, com predominância de compostos de cadeia longa com número ímpar de carbonos ($nC_{27}+nC_{29}+nC_{31}$). Essa distribuição, assim como os resultados das razões analisadas não indicam a presença de *n*-alcanos de origem petrogênica e sugerem a maior contribuição de matéria orgânica de origem terrígena para o sedimento (Meyers et al., 1995).

A presença de MCNR (Mistura Complexa Não Resolvida) em perfis cromatográficos de sedimentos, em geral, indica a presença de petróleo degradado (Saliot et al., 1990). Nos três testemunhos avaliados, a MCNR não foi observada em nenhuma das amostras analisadas, sugerindo também a ausência de petróleo degradado nessas amostras.

Os resultados de *n*-alcanos, como ferramenta auxiliar para interpretação dos dados de HPAs, contribuíram sugerindo a ausência de petróleo nas amostras. Por não apresentarem outras informações que contribuem para a interpretação dos HPAs e por seu perfil não apresentar grandes variações ao longo do tempo, os resultados detalhados desses compostos não serão utilizados nesse trabalho.

6.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

6.3.1. Deposição de HPAs ao longo do tempo

Os resultados obtidos para os três testemunhos estão apresentados na Figura 9. O somatório das concentrações totais de HPAs (Σ HPA) foi calculado sem utilizar a concentração do perileno, que apresentou altas concentrações e será discutido separadamente.

O Σ HPA permaneceu relativamente constante durante a Fase I dos testemunhos. Nesse intervalo, o Σ HPA apresentou uma média igual a 72 ng g^{-1}

(peso seco) no testemunho Anadim, 66 ng g^{-1} (peso seco) no testemunho Outeiro e 122 ng g^{-1} (peso seco) no testemunho Tucunduba. As concentrações observadas nesse período são pequenas quando comparadas a outras áreas do mundo (Tabela 6), sendo, possivelmente, referentes à linha de base da região e estando relacionadas à processos naturais locais. Tais concentrações podem estar associadas à incêndios florestais naturais e também à síntese biogênica ou à processos de diagenéticos que transformam a matéria orgânica soterrada.

Figura 9: Somatório das concentrações de todos os HPAs analisados (HPA Total) para os três testemunhos em ng g^{-1} (peso seco). A Fase II está realçada em cinza

Já durante a Fase II, o $\sum \text{HPA}$ aumentou em direção ao topo nos três testemunhos analisados. A média do $\sum \text{HPA}$ durante esse período foi maior no testemunho Anadim, sendo igual a 804,61 ng g^{-1} (peso seco). A média no testemunho Outeiro foi igual a 401,51 ng g^{-1} (peso seco) e o testemunho Tucunduba apresentou os menores valores, com média igual a 195,48 ng g^{-1} (peso seco).

Para avaliar a qualidade dos sedimentos valores diretrizes podem ser adotados, indicativos da toxicidade de HPAs nos sedimentos. Esses valores são baseados em estudos de campo e laboratório que compilaram uma grande base de dados (Long et al., 1995; Macdonald et al., 1996; NOAA, 1999). O nível de efeito limiar TEL (threshold effect level) e o nível de efeito provável PEL (probable effect level) são amplamente usados para definir a qualidade do sedimento marinho. O TEL consiste no nível de concentração abaixo do qual raramente se observam efeitos adversos (HPAs totais $< 1684,06 \text{ ng g}^{-1}$) (Macdonald et al., 1996). Entre os níveis de TEL e PEL esses efeitos são ocasionalmente observados. Já o PEL indica a concentração acima da qual frequentemente é esperado efeito adversos (HPAs totais $> 16770,4 \text{ ng g}^{-1}$) (Macdonald et al., 1996).

A legislação do Brasil (Resolução CONAMA 344/2004) também definiu concentrações diretrizes para avaliação da qualidade do sedimento. São definidos dois níveis de concentração: nível 1 e nível 2. O nível 1 consiste no limiar abaixo do qual prevê-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota (HPAs totais menor que 1000 ng g^{-1}) e o nível 2 é o limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota (HPAs totais acima de 3000 ng g^{-1}) (Brasil, 2004).

Tabela 6: Concentração de HPAs em sedimentos de diversas regiões do mundo.

Local	nº de HPAs	Σ HPA (ng g^{-1})	Referências
Baía do Almirantado (Antártica)	16	9 - 143	Martins et al. (2001)
Mar Negro (Mediterrâneo)	17	7 - 640	Readman et al. (2002)
Estuário do Yellow River (China)	21	100 – 197	He et al., (2014)
Barrens Sea (Noruega)	28	20 – 363	Boitsov et al. (2009)
Baía de Santa Mônica (EUA)	16	<L.D. - 6910	Bay et al. (2003)
Lagoa dos Patos (Brasil)	23	37 - 11779	Medeiros et al. (2005)
Baía de Guaratuba (Brasil)	14	1,5 – 3270	Pietsch et al. (2010)
Santos e São Vicente (Brasil)	44	60 - 7900	Martins et al. (2011)
Estuário do Rio Pearl (China)	16	134 - 10811	Bixian et al. (2001)
Porto de Boston (EUA)	16	7300 - 35800	Wang et al. (2001)
Baía de Guanabara (Brasil)	25	50 – 68857	Wagener et al. (2012)

Os valores observados ao longo dos três testemunhos, em geral, são inferiores aos valores diretrizes do CONAMA, de PEL e TEL, com a exceção das camadas de maior concentração do testemunho Anadim. Esse trecho do testemunho (10 – 20 cm) apresenta concentração acima do TEL e do nível 1 do CONAMA. Essas concentrações são semelhantes às encontradas na Baía de Guaratuba (Brasil) (Pietzsch et al., 2010).e na estuário do Rio Amarelo (China) (He et al., 2014) , considerados locais de contaminação moderada (Tabela 6).

6.3.2. Fontes de HPAs

Para avaliar a origem dos HPAs no ambiente da Baía do Guajará foram usados o somatório entre os compostos e razões diagnósticas calculadas a partir de HPAs individuais registrados nos três testemunhos.

A porcentagem de HPAs Leves (de baixa massa molecular) corresponde à proporção de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos em relação ao somatório de HPAs totais (Σ HPA). Esses compostos são encontrados no petróleo e seus derivados em maiores proporções do que HPAs de alto peso molecular (Neff, 1979), embora também estejam presentes entre HPAs de origem pirolítica (Blumer et al., 1977).

A porcentagem de HPAs Pesados (alta massa molecular) consiste na proporção de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos em relação ao somatório de HPAs totais (Σ HPA). Esses compostos são predominantes em processos de queima de combustíveis fósseis, biomassa e carvão (Neff, 1979).

A porcentagem de HPAs alquilados (% Alquilados) é calculada com base na proporção de HPAs alquilados em relação ao somatório de HPAs totais (Σ HPA). Os HPAs alquilados são encontrados no petróleo e seus derivados em altas concentrações, sendo sua presença indicativa da introdução de HPAs de origem petrogênica no ambiente (Yunker et al., 2002b).

Para auxiliar na avaliação da origem e das fontes de HPAs no ambiente, razões diagnósticas entre compostos específicos foram desenvolvidas e são amplamente aplicadas em análises ambientais (Martins et al., 2001; Pereira et

al., 1999; Readman et al., 2002; Santschi et al., 2001; Soclo et al., 2000; Volkman et al., 1997; Wakeham, 1996; Wu et al., 2001; Yunker e Macdonald, 2003). Elas são utilizadas principalmente no que diz respeito à distinção entre fontes petrogênicas e pirolíticas. Yunker et al. (2002b) efetuou uma revisão detalhada com base em um amplo banco de amostras da bacia do sistema do Rio Fraser (Canadá) a fim de estimar valores de limiar que indiquem as diferentes fontes de HPAs nos sedimentos. Com base nesse estudo e nos compostos presentes nas amostras da Baía do Guajará, algumas razões foram selecionadas para serem utilizadas nesse trabalho. Essas razões encontram-se na Tabela 7.

Os HPAs Pesados foram encontrados em proporções semelhantes aos HPAs Leves ao longo de todo perfil sedimentar, nos três testemunhos avaliados (Figura 10, Figura 11, Figura 12).

No testemunho Anadim as concentrações do somatório dos HPAs alquilados foram superiores às concentrações de HPAs ao longo da Fase I. Essa tendência se inverte durante a Fase II, com o aumento da proporção de HPAs parentais na parte superior do testemunho. No testemunho Outeiro, os HPAs alquilados apresentaram concentrações superiores às dos parentais ao longo da maior parte do testemunho. Já no testemunho Tucunduba a proporção de HPAs alquilados e parentais é semelhante da base do testemunho até a camada de 50 cm, e os alquilados apresentam maiores concentrações a partir desse ponto até o topo do testemunho. Assim, os HPAs alquilados estão presentes em grande proporção nos sedimentos da região.

Tabela 7: Intervalos de valores e as respectivas fontes mais prováveis para cada uma das razões analisadas. Valores obtidos de Yunker et al (2002), Yan et al. (2005), Wakeham (1996) e Venkatesan (1988).

Parâmetros de avaliação	Crítérios
An/An+Fe	<p><u>0,00 – 0,10</u> → introduções petrogênicas</p> <p><u>0,10 – 0,20</u> → múltiplas fontes (petróleo e combustão)</p> <p><u>> 0,20</u> → combustão (diferentes tipos)</p>
Ft/Ft+Pi	<p><u>0,00 – 0,40</u> → introduções petrogênicas</p> <p><u>0,40 – 0,50</u> → combustão de petróleo e derivados</p> <p><u>> 0,50</u> → combustão de biomassa vegetal e carvão</p>
BaA/BaA+Cr	<p><u>0,00 – 0,20</u> → introduções petrogênicas</p> <p><u>0,20 – 0,35</u> → múltiplas fontes (petróleo e combustão)</p> <p><u>> 0,35</u> → combustão (diferentes tipos)</p>
(In/In+Bghi)	<p><u>0,00 – 0,20</u> → introduções petrogênicas</p> <p><u>0,20 – 0,50</u> → combustão de petróleo e derivados</p> <p><u>> 0,50</u> → combustão de biomassa vegetal ou carvão</p>
Fe/mFe	<p><u>< 0,5</u> → introduções de petróleo</p> <p><u>0,4 – 0,5</u> → combustão de petróleo e derivados</p> <p><u>> 0,50</u> → combustão de biomassa vegetal ou carvão</p>
Re/(Re+Cri)	<p><u>↑</u> → origem diagenética</p> <p><u>↓</u> → combustão de biomassa vegetal</p>
Pe/(∑HPAparentais)	<p><u>< 10%</u> → processos de combustão</p> <p><u>> 10 %</u> → combustão de petróleo e derivados</p>

*Legenda para os HPAs: An: antraceno, Fe: fenantreno, Fl: fluoranteno, Pi: pireno, BaA: benzo[a]Antraceno, Cri: Criseno, In: indeno[1,2,3-cd]pireno, Bghi: benzo[ghi]perileno, mFe: metilfenantreno, Re: reteno, Pe: perileno

Figura 10: Variação dos parâmetros analisados no testemunho Anadim. A área do gráfico em cinza representa a Fasell, enquanto a área não colorida é referente a Fase I. L.M.W. indica a porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. H.M.W. se refere a porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos e Alquilados indica a porcentagem de HPAs alquilados.

Figura 11: Variação dos parâmetros analisados no testemunho Outeiro. A área do gráfico em cinza representa a Fase II (Fasell), enquanto a área não colorida é referente a Fase I (L.M.W.). L.M.W. indica a porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. H.M.W. se refere a porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos e Alquilados indica a porcentagem de HPAs alquilados.

Figura 12: Variação dos parâmetros analisados no testemunho Tucunduba. A área do gráfico em cinza representa a Fase II, enquanto a área não colorida é referente a Fase I. L.M.W. indica a porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. H.M.W. se refere a porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos e Alquilados indica a porcentagem de HPAs alquilados.

Algumas razões não foram calculadas ao longo de todos os testemunhos, pois um ou dois de seus isômeros apresentou concentração abaixo do limite de detecção. Em geral, as razões diagnósticas entre isômeros específicos apontaram, nos três testemunhos, o predomínio de contribuições pirolíticas ao longo das duas fases (Figura 13, Figura 14, Figura 15).

Durante a Fase I nos três testemunho, a razão $Ft/Ft+Pi$ apontou a combustão de biomassa vegetal como a principal fonte de HPAs. Enquanto isso, a razão $ln/ln+Bghi$ indicou a queima de combustíveis fósseis para o testemunho Anadim e combustão de biomassa vegetal para o testemunho Tucunduba nesse mesmo intervalo. A razão $BaA/BaA+Cri$, por sua vez, sugeriu a presença da mistura entre HPAs de origem petrogênica e pirolítica para esse mesmo testemunho durante a Fase I.

Já durante a Fase II, todas as razões indicaram a combustão, especificamente de combustíveis fósseis, como principal fonte de HPAs no testemunho Anadim. No testemunho Outeiro, a queima de combustíveis fósseis também foi a principal fonte de HPAs segundo os resultados da maioria das razões, com a exceção da razão $BaA/BaA+Cri$, que indicou a mistura entre fontes petrogênicas e pirolíticas. O mesmo foi observado para o testemunho Tucunduba de acordo com essa razão. Nesse testemunho, a razão $ln/ln+Bghi$ por sua vez, sugeriu a combustão de biomassa vegetal como principal fonte de HPAs nesse período.

Observa-se, então, que a combustão é aparentemente a principal fonte de HPAs na região, entretanto as razões apresentam resultados conflitantes em alguns períodos dos testemunhos. Os resultados indicam tanto a mistura de fontes (HPAs do petróleo e de combustão), quanto a dominância de processos de combustão no mesmo intervalo.

Figura 13: Razões diagnósticas aplicadas no testemunho Anadim. An/(An+Fe): razão entre o antraceno e o somatório do antraceno com o fenantreno de (M.M. 178); Ft/Ft+Pi: razão entre o fluoranteno e o somatório do fluoranteno com o pireno (M.M. 202). BaA/BaA+Cr: razão entre o benzo[a]antraceno e o somatório do benzo[a]antraceno com o criseno (M.M. 228); In/In+Bghi: razão entre o indeno[1,2,3-*cd*]pireno e o somatório do indeno[1,2,3-*cd*]pireno com o benzo[*ghi*]perileno (M.M. 276). Lacunas nos gráficos devem-se a falta de um dos compostos necessários para o cálculo.

Figura 14: Razões diagnósticas aplicadas no testemunho Outeiro. An/An+Fe: razão entre o antraceno e o somatório do antraceno com o fenantreno de (M.M. 178); Ft/Ft+Pi: razão entre o fluoranteno e o somatório do fluoranteno com o pireno (M.M. 202). BaA/BaA+Cr: razão entre o benzo[a]antraceno e o somatório do benzo[a]antraceno com o criseno (M.M. 228); In/In+Bghi: razão entre o indeno[1,2,3-cd]pireno e o somatório do indeno[1,2,3-cd]pireno com o benzo[ghi]perileno (M.M. 276). Lacunas nos gráficos devem-se a falta de um dos compostos necessários para o cálculo.

Figura 15: Razões diagnósticas aplicadas no testemunho Tucunduba. A razão An/(An+Fe): razão entre o antraceno e o somatório do antraceno com o fenantreno de (M.M. 178) não pode ser calculada; Ft/(Ft+Pi): razão entre o fluoranteno e o somatório do fluoranteno com o pireno (M.M. 202). BaA/BaA+Cr: razão entre o benzo[a]antraceno e o somatório do benzo[a]antraceno com o criseno (M.M. 228); In/(In+Bghi): razão entre o indeno[1,2,3-*cd*]pireno e o somatório do indeno[1,2,3-*cd*]pireno com o benzo[*ghi*]perileno (M.M. 276).

A Figura 16 apresenta o perfil vertical das concentrações individuais dos HPAs ao longo do testemunho Anadim. Nele é possível visualizar alterações na proporção dos compostos, também separando os testemunhos em 2 fases distintas. Os metilfenantrenos, por exemplo, apresentam concentrações superiores à seu homólogo não substituído (fenantreno) durante toda Fase I (Figura 16). Durante esse período, a concentração dos metilfenantrenos foi em média 2,8 vezes maior que a concentração do fenantreno. A mesma tendência pode ser observada para os grupos dimetilfenantrenos, metilnaftalenos, dimetilnaftalenos, metilfluorantenos, metilpirenos e dimetilcrisenos, em relação a seus homólogos parentais.

Na Fase II a proporção entre esses compostos se alterou, com os HPAs não-substituídos apresentando concentrações superiores a seus compostos alquilados (Figura 16). Nesse período, por exemplo, a concentração do fenantreno em relação à dos metilfenantrenos foi em média de 1,5 vezes superior. Na figura 16 também é possível observar o aumento na concentração de HPAs não-substituídos de alto peso molecular durante a Fase II, como o fluoranento, pireno, criseno, etc., sugerindo a predominância de HPAs de origem pirolítica em períodos mais recentes.

Além das razões entre isômeros não-substituídos, a razões entre os compostos alquilados e seus parentais também podem fornecer informações relevantes. No testemunho Anadim, ao longo da Fase I, resultados da razão entre o fenantreno e o somatório do metilfenantreno com fenantreno ($Fe/mFe+Fe$) foram inferiores a 0,2, indicando que o metilfenantreno está presente em maior proporção que seu composto não-substituído (Figura 17). Proporções semelhantes entre esses compostos também foram observados nos testemunhos Outeiro (Figura 18) e Tucunduba (Figura 19). Budzinski et al. (1997) também observou, em amostras de sedimento do leque amazônico, resultados similares. Os valores da razão aumentaram durante a Fase II, se tornando superiores a 0,5 e indicando que a proporção de fenantreno em relação aos metilfenantrenos aumenta. De acordo com os valores sugeridos por Yunker et al. (2002b), a fonte de HPAs do primeiro período seria petrôgenica, enquanto durante o segundo período se torna pirolítica.

Figura 16: Distribuição individual dos HPAs em diferentes profundidades do testemunho Anadim. As abreviaturas referentes a cada composto encontram-se nos anexos 2, 3 e 4.

Figura 17: Razões diagnósticas entre fenantreno e seus respectivos alquilados aplicadas no testemunho Tucunduba. Σ HPA total: concentração de HPAs totais; $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{mFe})$: razão entre fenantreno e o somatório do metilfenantreno com o fenantreno de; MPI 1: índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno ($\text{MPI } 1 = (1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{-Metilfenantreno})/(\text{Fenantreno} + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{- metilfenantreno}))$).

Figura 18: Razões diagnósticas entre fenantreno e seus respectivos alquilados aplicadas no testemunho Outeiro. Σ HPA total: concentração de HPAs totais; $Fe/(Fe+mFe)$: razão entre fenantreno e o somatório do metilfenantreno com o fenantreno de; MPI 1: índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno ($MPI\ 1 = (1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{-Metilfenantreno}) / (\text{Fenantreno} + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{-metilfenantreno}))$).

Figura 19: Razões diagnósticas entre fenantreno e seus respectivos alquilados aplicadas no testemunho Tucunduba. Σ HPA total: concentração de HPAs totais; $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{mFe})$: razão entre fenantreno e o somatório do metilfenantreno com o fenantreno de; MPI 1: índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno ($\text{MPI 1} = (1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{-Metilfenantreno})/(\text{Fenantreno} + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{- metilfenantreno}))$).

Razões utilizando os metilfenantrenos também têm sido usadas como indicadores da maturidade termal de carvão, petróleo e rochas fonte em vários estudos (Budzinski et al., 1995; Radke et al., 1986; Radke et al., 1987). O Índice Metilfenantreno (MPI) se baseia no conhecimento de que o aumento da maturidade termal é caracterizada pelo aumento da abundância dos isômeros mais estáveis (Budzinski et al., 1993). Geralmente os isômeros alquilados na posição β (2-metilfenantreno e o 3-metilfenantreno) são mais estáveis que os substituídos na posição α (1-metilfenantreno, 9- metilfenantreno e o 4-metilfenantreno) (Radke et al., 1982). Consequentemente, quando o grau de maturidade termal aumenta observa-se uma alteração nos valores da relação β/α . O MPI foi calculado a partir das áreas dos picos do fenantreno e de seus isômeros alquilados no cromatograma de cada amostra. Ele é dado pela equação abaixo, proposta por Radke et al. (1982):

$$MPI = \frac{1,5(2\text{-metilfenantreno} + 3\text{-metilfenantreno})}{\text{Fenantreno} + 1\text{-metilfenantreno} + 9\text{-metilfenantreno}}$$

Esse índice foi desenvolvido e é utilizado para análises em amostras antigas, datadas do Mioceno por exemplo, e coletados à alguns quilômetros de profundidade. O MPI geralmente não é utilizado em sedimentos recentes, como nas amostras coletadas no presente trabalho. Entretanto seu resultado no testemunho Anadim, apresentou algumas informações interessantes. Durante a Fase I, no testemunho Anadim, os valores do MPI foram superiores aos observados ao longo da Fase II (Figura 17). Esses resultados indicam a predominância dos isômeros mais estáveis dos metilfenantrenos próximos à base do testemunho. Embora não seja possível falar em “maturidade” no caso de sedimentos tão recentes, como nos dos testemunhos Anadim, os resultados do MPI são semelhantes aos encontrados na literatura para amostras mais antigas (Budzinski et al., 1993; Radke et al., 1993; Radke et al., 1982b).

6.3.3. Perileno

Altas concentrações de perileno foram observadas em todos os testemunhos analisados, sendo o HPA individual mais abundante nos sedimentos da região. Geralmente, o perileno é encontrado em baixas concentrações nos sedimentos superficiais e maiores concentrações nos sedimentos mais profundos (Varnosfaderany et al., 2014; Venkatesan, 1988).

De acordo com Venkatesan et al.(1988), o perileno geralmente está ausente ou é encontrado em menores concentrações em sedimentos óxicos superficiais. Maiores concentrações só são encontradas a partir de camadas mais profundas, em condições anóxicas, nas quais a formação diagenética do perileno é possível. A origem diagenética dos HPAs está associada ao processo que envolve a transformação recente da matéria orgânica soterrada a pequenas profundidades, submetida à baixas temperaturas (<20°C) (Rashid, 1985; Venkatensan, 1988).

Entretanto, processos pirolíticos também produzem perileno e essa origem pode ser dominante em áreas que recebem frequentes aportes antropogênicos (Simoneit et al., 1993). Os valores da concentração do perileno foram comparados as do pireno, um HPA de 4 anéis benzênicos geralmente associado a processos de combustão. Nos três testemunhos observa-se que a concentração de perileno próximo a base dos testemunhos é superior à observada junto ao topo. Já o pireno apresenta maiores concentrações nas camadas mais superiores dos testemunhos (Figura 20, Figura 21 e Figura 22). A razão entre o pireno e o perileno é utilizada para verificar a origem do perileno. Valores entre 9 e 15 são indicativos de origem pirolítica (Venkatesan, 1988). Nos três testemunhos analisados, os resultados dessa razão foram inferiores à esses valores. A tendência oposta entre os perfis do perileno e do pireno sugere diferentes origens para os dois compostos, sugerindo uma origem para o perileno diferente da pirolítica. Esse comportamento já foi observado por Silliman et al. (2001) em sedimentos da baía de Green Bay (EUA), por Bakhtiari et al. (2009) na Malásia e por Varnosfaderany et al.(2014) no mar Cáspio.

Além da comparação com o pireno outra razão diagnóstica foi utilizada para diferenciar o perileno de origem antropogênica e do natural (Per./S. HPAs parentais). Sua ocorrência a níveis maiores que 10% do somatório dos HPAs não-substituídos é atribuída a fontes naturais (Venkatesan, 1988; Wakeham, 1996). Em áreas sob influência de aportes de origem pirolítica os valores de perileno serão inferiores a 10% do total de HPAs não-substituídos. Nos três testemunhos a porcentagem de perileno foi maior que 10% do total de HPAs não-substituídos ao longo de todo perfil sedimentar (70% - 92%), indicando origem diagenética desse composto (Figura 20, Figura 21 e Figura 22).

Figura 20: Variação da concentração de perileno e do pireno (ng g^{-1}), da razão entre o perileno e o COT (teor de carbono orgânico total) e das razões entre o perileno e o pireno e entre o perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais (Per./S. HPAparentais - %) ao longo do testemunho Anadim. A Fase II do testemunho está colorida de cinza.

Figura 21: Variação da concentração de perileno e do pireno (ng g^{-1}), da razão entre o perileno e o COT (teor de carbono orgânico total) e das razões entre o perileno e o pireno e entre o perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais (Per./S. HPAs parentais - %) ao longo do testemunho Outeiro. A Fase II do testemunho está colorida de cinza.

Figura 22: Variação da concentração de perileno e do pireno (ng g^{-1}), da razão entre o perileno e o COT (teor de carbono orgânico total) e das razões entre o perileno e o pireno e entre o perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais (Per./S. HPAParentais - %) ao longo do testemunho Tucunduba. A Fase II do testemunho está colorida de cinza.

6.3.4. Reteno

Outro HPA que pode ter origem diagenética é o reteno (7-isopropil-1-metilfenantreno). Nos três testemunhos analisados a concentração do reteno aumentou em direção ao topo dos testemunhos (Figura 23). A razão entre o reteno e o criseno indica uma alteração na proporção entre esses HPAs ao longo do tempo. Valores baixos dessa relação sugerem a formação diagenética nos sedimentos, enquanto valores superiores indicam origem pitrolítica. A origem pitrolítica pode proceder da queima de madeira, com valores da razão entre 0,83 e 0,96 ou também da queima de combustíveis fósseis ($>0,96$) (Yan et al., 2005).

Durante a Fase I observou-se a predominância do reteno em relação ao criseno (Figura 23). Ao longo da Fase II, esses compostos foram encontrados em proporções semelhantes. Assim, é possível que a origem do reteno próximo a base do testemunho esteja principalmente relacionada à processos diagenéticos. Já durante no segundo período essa origem provavelmente é pirolítica, relacionada à formação durante as queimadas florestais e também pela queima de combustíveis fósseis.

Figura 23: Variação da concentração reteno (ng g^{-1}) e das razões entre Reteno e o somatório do reteno com o Criseno (Ret./Ret.+Cri.) ao longo dos três testemunhos analisados. A Fase II dos testemunhos está colorida de cinza.

7 – DISCUSSÃO

Os resultados do testemunho Anadim foram os que melhor ilustraram os eventos que ocorreram ao longo do testemunho período. Por isso, esse testemunho foi analisado em maior detalhe. Os testemunhos Outeiro e Tucunduba, entretanto, apresentam resultados que, em geral, possuem a mesma tendência observada no testemunho Anadim.

Embora as amostras tenham sido coletadas relativamente próximas, os valores das concentrações de HPAs foram mais baixos no testemunho Tucunduba, provavelmente, resultado da hidrodinâmica da área de coleta. O testemunho Tucunduba foi coletado no setor mais ao sul da Baía do Guajará, um local de hidrodinâmica mais intensa devido a descarga do rio Guamá. Nessa área, as ondas aumentam o processo erosivo e ressuspendem os sedimentos das margens, o que possivelmente dificulta a deposição de sedimentos e matéria orgânica associada.

Nos três testemunhos analisados, as principais alterações observadas ocorreram nos mesmos intervalos, sendo possível identificar duas fases distintas ao longo de seus perfis sedimentares. A Fase I está compreendida entre a base dos testemunhos e sua camada datada em 1965. No testemunho Anadim a camada correspondente a 1965 é de 40 cm, no testemunho Outeiro é de 48 cm e no Tucunduba é de 26 cm. Os níveis e concentrações presentes durante a Fase I são, provavelmente, referentes à linha de base da região. A partir das camadas datadas em 1965 observa-se uma alteração dos parâmetros analisados. A Fase II dos testemunhos tem início a partir da camada de 1965 e prossegue até o ano de 2011, quando os testemunhos foram coletados. Esses níveis devem refletir a influência humana no ambiente, que se intensificou durante o período. Assim, os resultados serão discutidos de acordo com esses dois períodos. Nas figuras a Fase II foi destacada pela cor cinza.

Após as análises dos diversos parâmetros algumas tendências foram observadas. Mesmo que os resultados de n-alcanos indiquem sempre a

predominância de matéria orgânica de origem natural terrígena, observou-se uma clara diferença teor de COT e nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre as duas fases. Embora os valores de $\delta^{13}\text{C}$ permaneçam indicativos da predominância de vegetação dominada por plantas vasculares do tipo C3 é possível ver mudanças dessas contribuições durante a Fase II. O aumento do teor de COT e a diminuição dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ durante a Fase II podem estar relacionadas a mudanças na cobertura vegetal da região, devido ao aumento da influência humana na área.

Ao mesmo tempo em que observa-se uma alteração nos valores $\delta^{13}\text{C}$ (Fase II), ocorre um aumento nas concentrações de HPAs dos testemunhos. Em geral, o aumento nas concentrações de HPAs no ambiente é associado às atividades antropogênicas, principalmente devido à utilização em larga escala de combustíveis fósseis para produção de energia. A região amazônica, entretanto, permaneceu livre de grandes intervenções antropogênicas durante um longo tempo. O aumento na concentração do ΣHPA a partir da década de 60 nos três testemunhos provavelmente está relacionado ao processo de integração da Amazônia ao resto do país e, localmente, ao crescimento da cidade de Belém.

Assim como no resto do Brasil, a região amazônica passou por período de crescimento a partir da década de 1950, no qual o governo encorajou a colonização e o desenvolvimento de atividades econômicas na região (Kirby et al., 2006). Nesse período, projetos de pecuária extensiva foram amplamente instalados na região e grandes extensões da floresta amazônica foram derrubadas e queimadas para a implantação de áreas de pecuária e cultivo. Sendo, assim, os grandes responsáveis pelo desmatamento nas décadas de 1970 a 1980 (Fearnside, 2005). Atividades de extração de madeira para revenda também foram intensificadas no período, principalmente com a abertura de novas estradas e rodovias. Essas rodovias deram acesso a áreas outrora fora do alcance dos extrativistas.

Nesse período, o projeto Albras/Alunorte, voltado à produção de alumínio a partir da bauxita extraída no interior do estado, foi instalado e a energia hidrelétrica também foi explorada na região (Kirby, et al., 2006).

Entretanto, antes da inauguração da Hidrelétrica de Tucuruí, em 1985, a energia elétrica de Belém era fornecida por termoelétricas. No final do século XIX essas termoelétricas queimavam gás obtido a partir da destilação de carvão para geração de energia e a partir da década de 50 foram substituídas por usinas à óleo diesel (Lemos, 2007).

A partir da década de 50, a cidade de Belém passou por uma intensificação do processo de urbanização e áreas mais distantes do centro da cidade começaram a ser ocupadas, como o distrito de Icoaraci. Os testemunhos Anadim e Outeiro foram coletados em Icoaraci. Embora esse distrito seja habitado desde o início do século XX, a partir de 1960 o processo de urbanização se tornou mais acentuado. Políticas públicas incentivaram o desenvolvimento da região amazônica ajudando na instalação de atividades industriais voltadas ao beneficiamento de matéria prima regional, como de castanha-do-pará, pescado, madeira (madeiras e serrarias), couro, etc. (Aviz, 2006; Dias, 2007). Atividades como da indústria naval (portos e estaleiros), metalúrgica, de amianto, plástico, químicos, olarias, etc. também foram instaladas, em menor proporção. A partir desse período, a população da região cresceu atraída pelo acesso a serviços urbanos e empregos nas indústrias (Penteado, 1968).

Durante o crescimento urbano do distrito de Icoaraci a cobertura vegetal da área sofreu degradação. Essa vegetação era composta, à princípio, por floresta nativa, dividida em três diferentes ecossistemas: floresta de terra firme, de várzea e de igapó. A floresta de terra firme foi a primeira a ser desmatada, pois seu terreno encontra-se acima do nível de cheia dos rios (Penteado, 1968). Durante o desmatamento, as espécies de madeira nobre foram transformadas em matéria prima e o resto foi utilizado como combustível nas caldeiras das indústrias instaladas na área. As áreas de várzea e igapó foram ocupadas posteriormente, a partir de 1980, provocando o desmatamento da mata ciliar ao longo das margens dos rios e igarapés (Dias, 2007).

Assim, a influência antropogênica na região pode estar relacionada ao aumento da concentração de HPAs e também à diminuição dos valores de

$\delta^{13}\text{C}$ nos sedimentos dos testemunhos a partir da década de 1960.

A partir da década de 1980, o governo brasileiro cortou os incentivos para projetos pecuários devido a pressão internacional para conservar a floresta e a recessão econômica a qual enfrentava. Esses fatores podem estar relacionados à redução dos índices de desmatamento e queimadas da Amazônia durante esse período. Essa redução pode estar refletida na diminuição das concentrações de HPAs totais observadas nos testemunhos Anadim, a partir da camada de 28 cm (1981) (Figura 9) (e Outeiro a partir da camada 36 cm (1977) (Figura 9).

As taxas de desmatamento voltam a aumentar em 1995, devido ao aumento do crédito agrícola, proporcionado pelo sucesso do plano real (Figura 5) (Fearnside, 2005). No testemunho Outeiro, observa-se o ápice das concentrações de HPAs totais nesse ano (Figura 9). Os índices de desmatamento diminuem em 1996 e 1997 e essa diminuição podem estar refletida nos testemunho Outeiro e Anadim, devido à nova diminuição na concentração de HPAs totais observada durante o período (Figura 9). A maior fiscalização, e também conscientização, que ocorreram a partir desse período fizeram com que as taxas de desmatamento diminuíssem em anos recentes.

No testemunho Anadim as concentrações de HPAs também diminuíram nos últimos 10 anos, entretanto elas ainda estão mais altas do que as observadas ao longo da Fase I. No testemunho Outeiro as concentrações de aumentaram lentamente a partir da década de 60, e hoje em dia são similares as encontradas no topo dos testemunho Anadim. As concentrações de HPAs no testemunho Tucunduba também aumentaram de forma gradativa, entretanto seus valores são inferiores aos observados nos testemunhos Anadim e Outeiro. Com a exceção de um intervalo no testemunho Anadim, que apresenta concentrações de HPAs consideradas de nível moderado, em geral, as concentrações observadas ao longo de todos os testemunhos não são preocupantes, sendo inferiores aos valores de referência do CONAMA, PEL e TEL.

Assim como é possível observar uma alteração nas concentrações de

HPAs ao longo das duas fases, também foi possível verificar uma mudança em suas fontes ao longo do tempo.

A Fase II foi dominada pela influência antropogênica, apresentando maiores concentrações de HPAs. Todos os parâmetros analisados, como as razões sugeridas por Yunker et al., indicaram os processos de combustão como principal fonte de HPAs para a região. As queimadas, que se intensificaram a partir da década de 1960 com o crescimento da atividade agropecuária na região, foram provavelmente as grandes responsáveis pelo aumento das concentrações de HPAs na região. Durante esse período a vegetação nativa era queimada para a criação de áreas de agricultura e principalmente pecuária e também para a limpeza do terreno a fim de criar novas áreas de ocupação urbana.

Atividades madeireiras também tiveram influência na alteração do teor de COT e nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ na Fase II. Durante o processo de extração da madeira, até 40% da biomassa de uma área pode virar resíduo (Asner et al., 2006). Esse resíduo, que não possui valor comercial, é deixado no solo na forma de restos de folhas, galhos e partes não aproveitáveis do tronco.

A composição isotópica dos diferentes tecidos de uma planta varia de acordo com o tecido estudado (Badeck et al., 2005). Em geral, existe um enriquecimento nos valores do $\delta^{13}\text{C}$ da madeira do tronco em relação às folhas, que por sua vez são mais enriquecidas que os galhos novos (verdes – *twigs*) (Ghashhaie e Badeck, 2013). Existe uma diferença nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre as folhas de diferentes alturas da árvore. Em geral, as folhas inferiores de uma árvore são mais empobrecidas em $\delta^{13}\text{C}$ que as folhas da copa da árvore (Leavitt e Long, 1986). Assim, o aumento no teor de COT e a diminuição nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ observados nos testemunhos durante a Fase II podem estar relacionadas à maior introdução de matéria orgânica aos sedimentos, na forma de folhas e galhos jovens derivados de resíduos de extração.

Já durante a Fase I a maior parte dos resultados, como as razões diagnósticas e a presença de HPAs leves e pesados em proporções

semelhantes, indicam a mistura de HPAs provenientes de fontes pirolítica e petrogênica. Durante essa fase, observou-se também a predominância de HPAs alquilados em relação aos parentais, o que está geralmente relacionada a fontes petrogênicas (Martins, 2005; Yunker et al., 2002a; Yunker et al., 2002b) (Figura 10, Figura 11 e Figura 12).

Processos de combustão anteriores a 1960 podem ter ocorrido na região, devido a incêndios florestais naturais e mesmo queimadas. Isso explicaria a presença de HPAs pesados nos sedimentos. Entretanto, a região não é uma área produtora e beneficiadora de petróleo, e sua utilização e de seus derivados na região não era de larga escala em períodos anteriores a 1965. Além disso, a ausência de MCNR ao longo de todos os testemunhos, também sugere um ambiente livre da introdução de resíduos de petróleo.

Assim, as definições clássicas da literatura para a interpretação dos parâmetros analisados (proporção entre compostos alquilados e parentais, razões diagnósticas, etc.) não explicam de forma adequada as questões relacionadas a origem dos HPAs na região amazônica durante a Fase I. No que diz respeito aos valores indicados por Yunker et al. (2002b), resultados similares já foram observados por Biache et al. (2014), Wagener et al. (2012) e Massone et al. 2013, nos quais as razões diagnósticas apresentam informações controversas, pelo menos no que diz respeito aos valores descritos na literatura.

As diferenças no grau urbanização e industrialização entre a região de estudo de Yunker et al. (2002b) e a região amazônica pode ser um dos motivos pelos quais as razões não apresentam respostas compatíveis aos processos ocorridos na região amazônica. A bacia do rio Fraser apresenta maior capacidade industrial; numerosas áreas destinadas à agricultura; alto tráfego de veículos e maior quantidade de centros urbanos, com a metrópole de Vancouver presente em seu estuário. Essas características possivelmente produzem um complexo de HPAs diferente do observado no leste amazônico, uma região com nível de ocupação menos intenso.

As diferenças no clima e na vegetação entre as duas regiões também podem explicar os diferentes resultados obtidos nas razões. A bacia do rio Fraser apresenta clima temperado, com diferentes estações do ano, que são responsáveis pela alteração nas fontes de HPAs ao longo do ano. Segundo Yunker et al. (2002b), durante o verão a principal fonte de HPAs atmosféricos para a região são os veículos automotivos, enquanto que no inverno a queima de madeira em lareiras e de combustíveis fósseis nas caldeiras de calefação se tornam mais importantes.

A região amazônica, por sua vez, apresenta maiores temperaturas e maior intensidade solar ao longo de todo ano, que podem contribuir para degradação de um dos isômeros durante o transporte atmosférico e nos sedimentos (Wagener et al., 2010). As florestas temperadas de coníferas presentes no Canadá e a floresta amazônica também são ambientes distintos, nos quais diferentes espécies e processos atuam, o que pode apresentar diferentes mecanismos de produção e degradação de HPAs nos sedimentos.

A presença de HPAs alquilados em maior proporção que os parentais e a ausência de MCNR durante a Fase I dos testemunhos possivelmente está relacionada a processos naturais, locais da região, e não à introdução de petróleo.

Resultados semelhantes foram encontrados por Yunker et al. (2014) no estreito de Hecate (oeste do Canadá), localizado em uma reserva com pouca influência antropogênica. Esses autores observaram a predominância de HPAs alquilados e ausência de MCNR nos sedimentos analisados e sugerem que a fonte mais provável é proveniente de carvão imaturo (linhito ou carvão sub-betuminoso). O linhito frequentemente apresenta predominância de n-alcanos ímpares de cadeia longa, com pouca MCNR e dominância de HPAs alquilados. Na região amazônica, a presença de horizontes de linhito já foi observada na formação Solimões, à oeste de Manaus (AM) (Latrubesse et al., 2010). Embora essa formação encontre-se distante da presente área de estudo, sedimentos do alto Solimões podem ser carregados ao longo de todo o rio Amazonas e ser encontrados próximos a sua foz (Meade et al., 1985). Entretanto, processos de degradação ao longo do transporte do sedimento

podem alterar a composição inicial da matéria orgânica associada ao sedimento. Segundo Hedges et al. (1986), os intensos processos de degradação que ocorrem nos sedimentos são os principais fatores responsáveis pela característica refratária do material que compõe grande parte do carbono orgânico transportado pelo rio Amazonas.

Portanto, a presença dos HPAs alquilados ao longo do testemunho é mais provavelmente relacionada à processos diagenéticos locais, regidos pelo clima e composição da matéria orgânica local. E as concentrações de HPAs observados durante a Fase I estão provavelmente relacionadas à linha de base da região.

O grupo de HPAs alquilados encontrado em maiores concentrações nos testemunhos analisados são os metilfenantrenos. Durante a Fase I esses compostos estão presentes nos sedimentos em concentrações superiores à seu HPA parental, o fenantreno. Durante a Fase II, essa tendência se altera e o fenantreno apresenta concentrações maiores. Esse padrão pode ser observado claramente na distribuição individual dos HPAs e também pela razão $mFe/mFe+Fe$.

Esse padrão é similar ao encontrado por Wakeham et al. (1980) que observou a predominância do fenantreno não substituído em relação à seus homólogos alquilados nos sedimentos mais superficiais, enquanto em sedimentos mais profundos os metilfenantrenos se tornaram tão abundantes quanto o fenantreno. Segundo esses autores a alteração na proporção dos compostos ao longo do perfil pode estar relacionada às alterações na quantidade de material precursor presente nos sedimentos ou a diferenças no ambiente de deposição, que podem mudar as taxas de transformação diagenética.

Uma suposição para o mecanismo de formação dos metilfenantrenos pode ser a desidrogenação natural de esteroides (Farrington et al., 1977; Lee et al., 1977; Wakeham et al., 1980). O processo aromatização, um tipo de desidrogenação, remove hidrogênios dos anéis alicíclicos como os presentes na estrutura dos esteróides e aromatizam a molécula na presença de

catalizadores de hidrogenação, como o enxofre ou as quinonas (Wakeham et al., 1980).

Experimentos laboratoriais indicam que o aquecimento, durante várias semanas, de colesterol e de enxofre elementar geram misturas de fenantrenos e naftalenos alquilados (Budzinski et al., 1997). Segundo Wakeham et al. (1980), a pequena escala de tempo envolvida nesse processo indica que as reações podem ser mediadas por microorganismos.

Segundo Radke et al. (1982b) os processos de evolução diagenética da matéria orgânica podem ser responsáveis pela origem dos metilfenantrenos. Estudos indicam que os HPAs alquilados podem ser indicativos de processos diagenéticos de maturação da matéria orgânica soterrada (Budzinski et al., 1995; Budzinski et al., 1997; Budzinski et al., 1993; Radke et al., 1986; Wakeham et al., 1980). As vias naturais de formação dos compostos alquilados do fenantreno podem consistir no processo de metilação do fenantreno. Outra via pode ocorrer através da desalquilação parcial do reteno e também pela movimentação do radical metil entre isômeros (Budzinski et al., 1997; Radke et al., 1982b; Tan et al. 1996)..

Entretanto, os processos de maturação da matéria orgânica, como a alquilação de alguns HPAs parentais, ocorrem em profundidade de até algumas centenas de metros, durante longos períodos (milhares de anos), a temperatura de menos de 50°C (Rashid, 1985). Os testemunhos analisados apresentam sedimentos recentes, coletados a pequenas profundidades (1m), no espaço de tempo de um século. A aplicação da razão MPI indicou a presença dos isômeros mais estáveis durante a fase I. Mesmo em condições diferentes das mais utilizadas no cálculo da razão MPI, foi possível observar uma maior “maturidade” dos sedimentos próximos à base dos testemunhos. Isso talvez possa ser explicado pela maior temperatura da região, que se transfere para os sedimentos, à composição da matéria orgânica produzida na região ou a composição microbiológica dos organismos presentes nos sedimentos, que participam das reações diagenéticas de transformação da matéria orgânica sedimentar.

A distribuição de fenantrenos alquilados também pode ser influenciada pelo tipo de matéria orgânica inicial presente nos sedimentos que deram origem ao petróleo ou carvão. Em geral, compostos alquilados tem sido comumente relacionados a fontes terrígenas, como o observado por Cassani et al. (1998). A maioria dos metilfenantrenos é derivada de triterpenoides de plantas superiores como o β -amyrin e o α -amyrin, que podem ser usados como marcadores de origem terrestre (Budzinski et al., 1997). Budzinski et al. (1995) por sua vez, relaciona o 1-metilfenantreno com matéria orgânica de origem terrestre e o 9-metilfenantreno com a origem marinha. Esses autores também sugerem que, em geral, petróleos de origem marinha apresentam pouca concentração dos isômeros 2-metilfenantreno e 3-metilfenantreno. Nos três testemunhos analisados o isômero β 2-metilfenantreno foi predominante ao longo de todo o período, sugerindo que processos derivados de matéria orgânica terrígena devem ser predominantes.

A presença de outros HPAs derivados de processos diagenéticos, como Perileno e o reteno podem indicar condições favoráveis para a formação de HPAs naturais nos sedimentos. Uma hipótese para a formação diagenética do perileno indica que ela pode ser controlada por processos microbiológicos *in situ*, que aromatizam a matéria orgânica recalcitrante (Silliman et al., 2000). Estudos recentes sugerem que os principais precursores do perileno são os compostos de origem terrestre carregados por rios até o sedimento (Bakhtiari et al., 2009; Bakhtiari et al., 2010; Grice et al., 2009; Itoh et al., 2012; Jiang et al., 2000; Varnosfaderany et al., 2014). Uma dessas prováveis origens está associada a compostos produzidos por fungos saprófitos decompositores de madeira (Grice et al., 2009; Jiang et al., 2000). Nesse processo, ocorre a formação *insitu* do perileno através de processos diagenéticos recentes.

As altas concentrações de perileno também já foram associadas às atividades de cupins em plantas lenhosas em regiões de clima tropical da Ásia (Bakhtiari et al., 2010) Altas concentrações desse composto foram encontradas nas regiões mais internas dos ninhos e também no sistema digestivo dos cupins (Bakhtiari et al., 2009; Wilcke et al., 2000b). A abundância do perileno nos sedimentos estuarinos da região Amazônica pode estar relacionada à

introdução do perileno presente nos cupinzeiros, durante as fortes chuvas que ocorrem frequentemente na região amazônica. Essas chuvas transportam esse composto, o introduzindo no ambiente aquático.

Outro HPA que pode ter origem diagenética é o reteno. Esse composto é formado durante o processo de deposição de sedimentos, sendo um dos produtos da degradação do ácido abiético (Yan et al., 2006). Geralmente ele se encontra preservado em sedimentos redutores. Entretanto o ácido abiético também pode se transformar em reteno em processos pirolíticos, como por exemplo, em incêndios florestais e na queima de lenha em lareiras (Ramdahl, 1983). A presença de reteno de origem diagenéticos durante a fase I dos testemunhos também é outro indicativo de que processos de diagênese recente podem estar ocorrendo na região durante o período.

Assim, as concentrações de HPAs durante a Fase I são provavelmente referentes à linha de base da região e estão relacionadas à processos naturais que ocorrem nos sedimentos

8 – CONCLUSÕES

Concentrações de HPAs e de outros descritores da matéria orgânica foram analisados em sedimentos de três testemunhos coletados em três igarapés da Baía do Guajará – PA (Anadim, Outeiro e Tucunduba), na região norte do Brasil. O período analisado foi de cerca de 120 anos (datação com ^{210}Pb) e nesse período foi possível observar grandes variações nas suas concentrações e fontes. Os três testemunhos apresentaram variações muito semelhantes ao longo do período, confirmando todos os processos observados.

Os valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ e do teor de carbono orgânico total indicaram a predominância da vegetação dominada por plantas vasculares do tipo C3 ao longo dos últimos 120 anos. Entretanto foi possível observar uma alteração a partir da década de 60. Essa mudança provavelmente está relacionada ao aumento de resíduos vegetais (galhos, folhas, pedaços de troncos) abandonados na floresta durante o processo de extração de madeira. Esse excesso de resíduo, proveniente do desmatamento da região, foi carregado para os sedimentos pelas chuvas e alteraram os valores naturais dos marcadores analisados.

Todo esse processo está ligado à integração da Amazônia ao resto do país e, localmente, o crescimento da cidade de Belém, que contribuíram para a intensificação da influência antropogênica na região a partir da década de 1960. O incentivo governamental à ocupação da região, através de projetos econômicos, causou o desmatamento de grandes áreas de floresta nativa.

A partir da década de 60, também se observou um aumento da concentração de HPAs em todos os testemunhos. Em geral, esses valores foram inferiores às diretrizes do CONAMA, com a exceção das camadas de maior concentração do testemunho Anadim.

Pode-se concluir que o aumento nas concentrações de HPAs também foi provocado pelo desmatamento na região amazônica, principalmente devido à instalação de projetos de pecuária extensiva. Durante a instalação, a

vegetação da região era retirada e queimada para dar lugar a pastos, aumentando as concentrações de HPAs na região. Em menor escala, o aumento na frota de veículos e embarcações motorizadas, a instalação de indústrias, decorrentes do crescimento urbano na região, também pode ter contribuído para o aumento nas concentrações de HPAs a partir da década de 60.

Até a década de 60, as concentrações de HPAs foram relativamente constantes ao longo dos três testemunhos. Os HPAs alquilados foram predominantes em relação a seus compostos parentais nesse período. Os resultados desse estudo indicam um ambiente livre da introdução de petróleo. Portanto, a maior proporção dos HPAs alquilados está provavelmente relacionada a processos diagenéticos locais recentes. O metilfenantreno, encontrado em concentrações superiores a seu homólogo parental fenantreno, pode ser formado naturalmente por processos de transformação diagenética da matéria orgânica terrígena, devido às condições favoráveis dos sedimentos da região e às características da matéria orgânica terrígena local.

Outros HPAs diagenéticos também foram encontrados na região. O perileno, por exemplo, apresentou a maior concentração individual entre os HPAs analisados. Além do perileno, outro HPA diagenético encontrado na região foi o reteno. Isso indica condições favoráveis para a ocorrência de processos diagenéticos recentes na região. Assim, os valores de HPAs observados durante esse período são provavelmente relacionados a processos naturais locais e retratam a linha de base dessa região.

Embora estudos que avaliam as concentrações de HPAs em sedimentos aquáticos sejam comuns, a presença de HPAs alquilados naturais de origem diagenética recente foi pouco abordada. Esses processos podem ser únicos, específicos da região amazônica. Novos estudos, que incluam a análise isotópica do carbono estável em HPAs específicos, por exemplo, ajudariam a confirmar sua origem diferente.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSEN, L.E., MELVILLE, F., JOLLEY, D. 2008. An assessment of an oil spill in Gladstone, Australia – Impacts on intertidal areas at one month post-spill. **Marine Pollution Bulletin**, v. 57, p. 607-615.

ASNER, G.P. BROADBENT, E.N. OLIVEIRA, P.J., KELLER, M. KNAPP, D.E., SILVA, J.N. 2006. Condition and fate of logged forest in the Brazillian Amazon. **Nature**, v. 103, p. 12947 – 12950.

AVIZ, A. 2006.As empresas pesqueiras de Icoaraci p Pará: Algumas considerações. **Amazônia CI & Desenvolvimento**, v.2, p. 135 – 156.

AZUMA, H., TOYOTA, M., ASAKAWA, Y. KAWANO, S. 1996. Naphthalene – A constituent of Magnolia flowers. **Phytochemistry**, v. 42, p. 999 – 1004.

BADECK, F.W., TCHERKEZ, G., NOGUES, S., PIEL, C., GHASHHAIE, J. 2005. Post-photosynthetic fractionation of stable carbon isotopes between plant organs – a widespread phenomenon. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.19, p. 1381 – 1391.

BAKHTIARI, A.R., ZAKARIA, M.P., YAZIZ, M.I., LAJIS, M.N.H., BI, X., RAHIM, M.C.A. 2009. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: Perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 1777 – 1787.

BAKHTIARI, A.R., ZAKARIA, M.P., RAHIM, M.C.A., YAZIZ, M.I., LAJIS, M.N.H., BI, X. 2010. Characterization of Perylene in tropical environment: comparison of new and old fungus comb for identifying perylene precursor in *Macrotermes gilvus* termite nests of peninsular Malaysia. **Environment Asia**, v. 3, p. p. 13 – 19.

BAY, S.M., ZHENG, E.Y., LORENSON, T.D., TRAN, K., ALEXANDER, C. 2003. Temporal and spatial distributions of contaminants in sediments of Santa Monica Bay, California. **Marine Environmental Research**, v. 56, p. 255 – 276.

BEHYMER, T.D., HITES, R.A. 1988. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. **Environmental Science and Technology**, p. 1311 – 1319.

BENNER, B.A., WISE, S.A., CURRIE, L.A., KLOUDA, G.A., KLINEDINST, D.B., ZWEIDINGER, R.B., STEVENS, R.K., LEWIS, C.W. 1995. Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions

using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 2382 – 2389.

BIACHE, C. MANSUY-HUAULT, L. FAURE, P. 2014. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) diagnostic ratios: implications for the source identifications. **Journal of Hazardous Materials**, v.267, p.31 – 39.

BIANCHI, C., CANUEL, E.A. 2011. **Chemical biomarkers in aquatic ecosystems**. New Jersey. Princeton University Press, p. 336.

BIXIAN, M., JIAMO, F., GAN, Z., ZHENG, L., YUSHUN, M., GUOYING, S., XINGMIN, W. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. **Applied Geochemistry**, v. 16, p. 1429 – 1445.

BJORSETH, A., 1983. **Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons**. New York, p. 719.

BLUMER, M., BLUMER, W., REICH, T. 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons on soils of a montain valley: correlation with highway traffic and cancer incidence. **Environmental Science and Technology**, v.11, p. 1082- - 1084.

BÖCK, C.S., ASSAD, L.P.F, LANDAU, L. 2010. Implementação de modelo numérico para estudo da hidrodinâmica da Baía do Guajará (Pará – Brasil). **Congresso Brasileiro de Oceanografia (CBO2010)**. Rio Grande, p. 601 – 603.

BOCKHORN, H., FETTING, F., WENZ, H.W. 1983. Investigation of the formation of high molecular Hydrocarbons and soot in premixed Hydrocarbons-oxygen flames. **Berichte der Bunsengesellschaft – physikalische chemien**, v. 87, p.1067-1073.

BOITSOV, S., JENSEN, H.K.B., KLUNGSOYR, J. 2009. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barrens Sea. **Marine Environmental Research**, v. 68, p. 236 – 245.

BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. 1991. Sources and transport of hydrocarbons in the Rhone delta sediments (northwestern Mediterranean). **Fresenius J. Anal Chem**, v. 339, p. 765-771.

BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. **Marine Chemistry**, v. 42, p. 127-143.

BRASIL. 2004. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **Resolução CONAMA nº344**, de 25 de março de 2004, Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama>.

BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., BERNARD, D., BELLOCQ, J., HINRICHS, K., RULLKÖTTER, J. 1997. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Amazon FAN: occurrence and diagenetic evolution. In: FLOOD, R.D., PIPER, D.J.W., KLAUS, A., PETERSON, L.C. eds. **Proceedings of the ocean drilling program**, Scientific results, p. 555-564.

BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., RADKE, M., CONNAN, J., OUDIN, J.L. 1993. Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical applications to maturity and origin of hydrocarbons. **Organic Geochemistry**, v. 20, p. 917-926.

BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., CONNAN, J., DEVILLERS, J., DOMINE, D., RADKE, M., OUDIN, J.L. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rocks extracts. **Geochimica et Cosmochimica**, v. 59, p. 2043-2056.

CALKINS, W.H., TYLER, R.J. 1984. Coal flash pyrolysis: 2 polymethylene compounds in low temperature flash pyrolysis tars. **Fuel**, v. 63, p. 1119-1124.

CALLEN, M.S., DE LA CRUZ, M.T., LOPEZ, J.M., MURILLO, R., NAVARRO, M.V., MASTRAL, A.M. 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particulate partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). **Chemosphere**, v. 37, p. 1357-1365.

CAMPOS, E.F. 2012. **Emissão de CO₂ da madeira serrada da Amazônia: o caso da exploração convencional**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 152f.

CASSANI, F., GALLANGO, O., TALUKDAR, S., VALLEJOS, C., EHRMANN, U. 1998. Methylphenanthrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from Maracaibo Basin. **Organic Geochemistry**, v.13, p.73-80.

CATTANIO, J.H., ANDERSON, A.B., CARVALHO, M.S. 2002. Floristic composition and topographic variation in a tidal floodplain forest in the Amazon estuary. **Revista Brasileira de Botânica**, v.25, p. 419-430.

CEPA (Canadian Environmental Protection Act). 1996. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Priority Substances List**. 69f.

CHU, W., CHAN, K.H. 2000. The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. **The Science of the Total Environment**, v. 248, p.1-10.

CHOCRANE, M. 2003. Fire science for rainforest. **Nature**, v. 421, p. 913-919.

CITAC/EURACHEM. 2002 **Guide to quality in analytical chemistry**. Prepared jointly by: CITAC (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) and EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe). 57f.

CORDEIRO, CA. 1997. **Estudo da Salinização no estuário do rio Pará no trecho Belém – Mosqueiro**. Dissertação (mestrado). Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. 199f.

CORRÊA, I.S. 2005. Aplicação do diagrama de Pejrup na interpretação da sedimentação e da dinâmica do estuaria da Baía do Marajó. **Pesquisas em Geociências**, v. 32, p. 109 – 118.

DAI, Q., JIANG, X., JIANG, Y., JIN, Y., WANG, F., CHI, Y., YAN, J. 2014. Formation of PAHs during the pyrolysis of dry sewage sludge. **Fuel**, v. 130, p. 92 – 99.

DAISY, B.H., STROBEL, G.A. CASTILLO, U., EZRA, D., SEARS, J., WEAVER, D.K. RUNYON, J.B. 2002. Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodor vitigenus*, a novel endophytic fungus. **Microbiology**, v. 148, p. 3737 – 3741.

DENOUX, G., GARDINALI, P., WADE, T.L. 1998. Quantitative determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by gas chromatograph/mass spectrometry – selected ion monitoring (SIM) mode. **NOAA Technical Memorandum NOS ORCA**, n. 130, p. 129 – 139.

DIAS, M.B. 2007. **Urbanização e ambiente urbano do distrito administrativo de Icoaraci, Belém – PA**. Tese (Doutorado). – Programa de Pós-graduação em Geografia, Universidade de São Paulo.

EGLINTON, G., HAMILTON, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. **Science**, v. 156, p. 1322 – 1335.

FARRINGTON, J.W., FREW, N.M., GSCHWEND, O.M., TRIPP, B.W. 1977. Hydrocarbons in cores of northwestern Atlantic coastal and continental margin sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 5, p.793 – 808.

FARRINGTON, J.W., TRIPP, B.W. 1977. Hydrocarbons in western north Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1627 – 1641.

FEARNSIDE, P.M. 2005. Desmatamento na Amazônia brasileira: história, índices e consequências. **Megadiversidade**, v. 1, p. 113-123.

FIGUEIRA, R.C.L. 2000. **Inventário de radionuclídeos artificiais em água do mar e sedimentos da costa sul do Brasil**. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo. 153f.

FRASER, M.P., CASS, G.R., SIMONEIT, B.R.T. 1998. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitter from motor vehicle traffic in Los Angeles roadway tunnel. **Environmental Science & Technology**, v.14 , p. 2051 – 2060.

FRY, B. 2006. **Stable Isotope Ecology**. Baton Rouge. 308f.

GASKELL, S.J., EGLINTON, G. 1973. Short-term diagenesis of sterols. Editores: TISSOT, B., BIENNER, F. **Advances in Organic Geochemistry**. Editions Technip, p.963-976.

GELMINI, F. BERETTA, G., ANSELMi, C., CENTINI, M., MAGNI, P., RUSCICA, M., CAVALCHINI, A., MAFFEI FACINO, R. 2013. GC/MS profiling of the phytochemical constituents of the oleoresin from *Copaifera langsdorffii* Desf. and a preliminary in vivo evaluation of its antipsoriatic effect. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 440, p. 170 – 178.

GHASHHAEI, J. BADECK, F.W. 2013. Opposite carbon isotope discrimination during dark respiration in leaves and roots – a review. **New Phytologist**, v. 201, p. 751 – 769.

GOUGH, M.A., ROWLAND, J. 1990. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Nature**, v. 344, p. 648 – 650.

GREGÓRIO, A.M.S., MENDES, A.C. 2009a. Batimetria e sedimentologia da Baía do Guajará, Belém, Estado do Pará, Brasil. **Amazônia: Ciência e Desenvolvimento**, v. 5, p. 53 – 72.

GREGÓRIO, A.M.S., MENDES, A.C. 2009b. Characterization of sedimentary deposits at the confluence of two tributaries of the Pará River Estuary (Guajará Bay, Amazon). **Continental Shelf Research**, v. 29, p. 609 – 618.

GRICE, K., LU, H., ATAHAN, P., ASIF, M., HALLMANN, C., GREENWOOD, P., MASLEN, E., TULIPANI, S., WILLIFORD, K., DADSON, J. 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 6531 – 6543.

GUIMARÃES, J.T.F., COHEN, M.C.L. FRANÇA, M.C., SILVA, A.K.T.d, RODRIGUES, S.F.S. 2013. Mineralogical and geochemical influences on sediment color of Amazon wetlands analyzed by visible spectrophotometry. **Acta Amazonica**, v. 43, p. 331 – 342.

HARRISON, R.M., SMITH, D.J.T., LUHANA, L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 825 – 832.

- HE, X., PANG, Y., SONG, X., CHEN, B., FENG, Z., MA, Y. 2014. Distribution, sources and ecological risk assessment of Paris in surface sediments from Guan River Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 80, p. 52 – 58.
- HEDGES, J.I., CLARCK, W.A., QUAY, P.D., RITCHEY, J.E., DEVOL, A.H. SANTOS, U.M. 1986. Composition and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. **Limnology Oceanography**, v. 31, p. 717 – 738.
- HOMMA, A.K.O. 2006. Agricultura familiar na Amazônia: a modernização da agricultura itinerante. Editores: SOUZA, I.S.F. Agricultura familiar na dinâmica da pesquisa agropecuária. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, p. 33 – 60.
- IBGE. 2012. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow>, acessado em 14/07/2012.
- IBGE. 2014. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow>, acessado em 07/03/2014.
- INMET. 2011. Instituto Nacional de Meteorologia. Dados históricos sobre o clima nas principais cidades brasileiras.
- INPE. 2014. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. PRODES - Taxas de desmatamento na Amazônia de 78-2003. <http://obt.inpe.br/prodes/index.php>, acessado em 20/02/2014.
- ITOH, N., HANARI, N. 2010. Possible precursor of perylene in sediments of Lake Biwa elucidated by stable isotope composition. **Geochemical journal**, v. 44, p. 161 – 166.
- ITOH, N., SAKAGAMI, N., TORIMURA, M., WATANABE, M. 2012. Perylene in Lake Biwa sediments originating from *Cenococcum geophilum* in its catchment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 95, p. 241 – 251.
- JIANG, C., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., MURRAY, A.P. 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 1545 – 1559.
- JURGENS, A., WEBBER, A.C., GOTTSBERGER, G. 2000. Floral scents compounds of Amazonian *Annonaceae* species pollinated by small beetles and thrips. **Phytochemistry**. v. 55, p. 551 – 558.
- 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**, v. 29, p. 533 – 542.

KILLOPS, S.D., AL-JUBOORI, M. 1990. Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum. **Organic Geochemistry**, v.15, p. 147 – 160.

KIM J.H., ZELL, C., MOREIRA-TURCQ, P., PÉREZ, M.A.P., ABRIL, G.I., MORTILLARO, J.M., WEIJERS, J.W.H., MEZIANE, T., SINNINGHE DAMSTÉ, J.S. 2012. Tracing soil organic carbon in the lower Amazon River and its tributaries using GDGT distributions and bulk organic matter properties. **Geochimica et Cosmochimica**, v. 90, p. 163 – 180.

KIRBY, K.R., LAURENCE, W.F., ALBERNAZ, A.K., SCHROTH, G., FEARSIDE, P.M., BERGEN, S., VENTICINQUE, E.M., COSTA, C. 2006. The future of deforestation in the Brazilian Amazon. **Futures**, v. 4 , 432 – 453.

KRELLING, A.P.M., ROSÁRIO, R.P., MENEZES, M.O.B. 2008. Caracterização física do Canal do Meio, Baía do Guajará (estuário do Rio Pará) – Belém – Pará. III Congresso Brasileiro de Oceanografia.

LAFLAME, R.E, HITES, R.A. 1978. The global distributions of polycyclic aromatic Hydrocarbons in recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, p. 289 – 303.

LATRUBESSE, E.M., COZZOUL, M., SILVA-CAMINHA, S.A.F., RIGSBY, C.A., ABSY, M.L., JARAMILLO, C. 2010. The late miocene paleogeography of the Amazon Basin and the evolution of the Amazon River system. **Earth-Science Reviews**, v. 99, p. 99 -124.

LEAVITT, A.W., LONG, A. Stable-carbon isotope variability in tree foliage and wood. **Ecology**, v. 67, p. 1002 – 1010, 1986.

LEDESMA, E.B., KALISH, M.A., NELSON, P.F., WORNAT, M.J., MACKIE, J.C. 2000. Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. **Fuel**, v. 79, p.1801 – 1814.

LEE, C., FARRINGTON, J.W., GAGOSIOAN, R. 1977. Sterol geochemistry of sediments from the western north Atlantic Ocean and adjacent coastal areas. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 985 – 992.

LEE, W.J., WANG, Y.F., LIN, T.C., CHEN, Y.Y., LIN, W.C., KU, C.C., CHENG, J.T. 1995. PAH characteristics in the ambient air traffic-source. **Science of the Total Environment**, v. 159, p. 185 – 200.

LE MOS, C.F. 2007. **O processo sociotécnico de eletrificação na Amazônia: articulações e contradições entre Estado, capital e território (1890-1990)**. Tese (doutorado). Programa de Pós-graduação em Planejamento Urbano e Regional. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 342f.

LI, J., CHENG, H. ZHANG, G. QI, S., LI, X. 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition to and exchange at the air-water interface of Luhu, an urban lake in Guangzhou, China. **Environmental Pollution**, v. 157, p. 273 – 279.

LIBES, S. 2011. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 928f. Academic Press, 2ª edição.

LIMA, E.A.R. 2010. **Fontes e distribuição de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos de fundo e testemunhos sedimentares da zona costeira Amazônica: regiões de Belém e Barcarena (PA) e Santana (AM)**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense. 215f.

LIU, G.Q., ZHANG, G., LI, X.D., LI, J., PENG, X.Z., QI, S.H. 2005. Sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons in a sediment core from Pearl River Estuary, south China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 51, p. 912 – 921.

LIU, E.R., WANG, C., ZHANG, S., LIANG, J., CHEN, F., ZHAO, K. 2012. Formation and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) derived from coal seam combustion: a case study of the Ulanqab lignite from Inner Mongolia, northern China. **International Journal of Coal Geology**, v. 90, p. 126 – 134.

LONG, E.R., MACDONALD, D.D., SMITH, S.L., CALDER, F.D. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. **Environmental Management**, v. 19, p. 81 – 97.

MACDONALD, D.D., CARR, R.S., CALDER, F.D., LONG, E.R. 1996. Development and evaluations of sediment quality guidelines for Florida coastal waters. **Ecotoxicology**, v. 5, p. 253 – 278.

MARTINELLI, L.A., VICTORIA, L.C., CAMARGO, P.B., PICCOLO, M.d.C., MERTES, L., RICHEY, J.E., DEVOL, A.H., FORSBERG, B.R. 2003. Inland variability of carbon/nitrogen concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ in Amazon floodplain (várzea) vegetation and sediment. **Hydrological Processes**, v. 17, p. 1419 – 1430.

MARTINELLI, L.A., OMETTO, J.P.H.B., ISHIDA, F.Y., DOMINGUES, T.F., NARDOTO, G.B., OLIVEIRA, R.S. EHLERINGER, J.R. 2007. **The use of carbon and nitrogen stable isotopes to track effects of land-use changes in the Brazilian Amazon region**. In: DAWSON, T.E., ROLF. Terrestrial ecology isotopes as indicators of ecological change. Elsevier, p. 301 – 318.

MARTINS, C.C. 2001. **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía de**

Almirantado, Península Antártica. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo. 113f.

MARTINS, C.C. 2005. **Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho.** Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico – Universidade de São Paulo. 215f.

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, p. 451 – 458.

MASSONE, C.G., WAGENER, A.D., ABREU, H.M.d., VEIGA, A. 2013. Revisiting hydrocarbons source appraisal in sediments exposed to multiple inputs. **Marine Pollution Bulletin**, v. 73, p. 345 – 354.

MCELROY, A.E., FARRINGTON, J.W., TEAL, J.M. 1989. **Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment.** Editores: VARANASI, U. Metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Boca Raton, CRC Press, p. 1 – 39.

MCGRATH, T., SHARMA, R., HAJALIGOL, M. 2001. An experimental investigation into the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials. **Fuel**, v. 80, p.1787 – 1797.

MEADE, R.H., DUNNE, T., RICHEY, J.E., SANTOS, U.d.M., SALATI, E. 1985. Storage and remobilization of suspended sediments in the lower Amazon River of Brasil. **Science**, v. 228, p. 488 – 490.

MEDEIROS, P.M., BÍCEGO, M.C., CASTELÃO, R.M., ROSSO, C.D., FILLMANN, G. ZAMBONI, A.J. 2005. Natural and anthropogenic Hydrocarbons inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, v. 31, p. 77 – 87.

MEYERS, P.A, LEENHEER, M.J., BOURBONNIERE, R.A. 1995. Diagenesis of vascular plant organic matter components during burial in lake sediments. **Aquatic Geochemistry**, v. 1, p. 35 – 52.

MEYERS, P.A. 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114 , p. 289 – 302.

MILLER, J.A, MELIUS, C.F. 1992. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. **Combustion and Flames**, v. 91, p. 21 – 39.

MONTEIRO, S.M. 2006. **Avaliação da água superficial da Baía do Guajará (Belém – PA) utilizando indicadores abióticos**. Monografia (Graduação) – Centro de Geociências – Universidade Federal do Pará.

MORAES, B.C, COSTA, J.M.N, COSTA, A.C.L., COSTA, M.H. 2005. Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará. **Acta Amazônica**, v. 35, p. 207 – 214.

NASCIMENTO, F.S. 1995. **Dinâmica da distribuição dos poluentes metálicos e orgânicos nos sedimentos de fundo dos canais de drenagem de Belém – PA**. 127f. Dissertação (Mestrado). Centro de Geociências – Universidade Federal do Pará.

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

NEFF, J.M. 2002. **Bioaccumulation in Marine Organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 452f.

NEPSTAD, D.C., VERÍSSIMO, A., ALENCAR, A., NOBRE, C., LIMA, E., LEFEVRE, P., SCHLESINGER, P., POTTER, C. MOUTINHO, P., MENDOZA, E., COCHRANE, M., BROOKS, V. 1999. Large-scale impoverishment of Amazonian forests by logging and fire. **Nature**, v. 398, p. 505 – 508.

NEVES, R.D.B. 2010. **Análise da composição do material em suspensão da Baía do Guajará (Belém – PA), através da microscopia eletrônica de varredura e difração de raio-X**. Monografia (Graduação) – Instituto de Geociências – Universidade Federal do Pará. 70f.

NOAA. 1999. **Screening quick reference tables. Hazmat report 99 – 1**. Washington, 12f.

OFFENBERG, J.H., BAKER, J.E. 2002. Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons along an urban to over water transect. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 3763 – 3771.

OLIVELLA, M.A., RIBALTA, T.G., FEBRER, A.R. MOLLET, J.M., DE LAS HERAS, F.X.C. 2006. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires. **Science of the Total Environment**, v. 255, p. 156 – 166.

OMETTO, J.P.H.B., FLANAGAN, L., MARTINELLI, L., MOREIRA, M.Z., HIGUCHI, N., ELHERINGER, J.R. 2002. Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of an Amazon Basin, Brazil. **Global Biogeochemistry**, v. 16, p. 1109 – 1123.

PANCOST, R.D., PAGANI, M. 2006. Controls on the carbon isotopic compositions of lipids in marine environments. **Environment Chemistry**, v. 2, p. 209 – 249.

PENTEADO, A.R. 1968. **Belém - Estudo da geografia urbana**. Coleção Amazônica – Série José Verrísimo. Universidade Federal do Pará. 448f.

PEREIRA, R.S. 2001. **Caracterização geoquímica dos sedimentos do fundo da orla de Belém**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Geociências – Universidade Federal do Pará.

PEREIRA, W.E., HOSTETTLER, F.D., LUOMA, S.N., VAN GREEN, A., FULLER, C.C., ANIMA, R.J. 1999. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco BAY, CALIFORNIA. **Marine Chemistry**, v. 64, p. 99 – 113.

PERRAUDIN, E., BUDZINSKI, H., VILLENAVE, E. 2007. Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 56, p. 57 – 82.

PIETZSCH, R., PATCHINEELAM, S.R., TORRES, J.P.M. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments from a subtropical estuary in Brazil. **Marine Chemistry**, v.188, p. 56 – 66.

PINHEIRO, A., LIMA, J.J.F., SÁ, M.E.R., PARACAMPO, M.V. 2001. **A questão habitacional na região metropolitana de Belém**. Habitação social nas metrópoles brasileiras – uma avaliação das políticas habitacionais em Belém, Belo Horizonte, Porto Alegre, Recife, Rio de Janeiro e São Paulo no final do século XIX. p. 150 – 193.

PINHEIRO, R.V.L. 1987. **Estudo hidrodinâmico e sedimentológico do estuário Guajará – Belém (PA)**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Geociências – Universidade Federal do Pará.

PRANCE, G.T. 2013. **Amazonia ecosystems**. Editores: LEVIN, S.A. Enciclopédia da Biodiversidade, 2ª edição, Waltham, Academic Press, p. 158 – 168.

PRATES, R.C., BACHA, C.J. 2011. Os processos de desenvolvimento e desmatamento da Amazônia. **Economia e Sociedade**, v. 20, p.601 – 629.

- RADKE, M. **Organic chemistry of hydrocarbons**. 1987. In: BROOKS, J., WELTE, D. *Advances in petroleum geochemistry*. London, Academic Press, p. 141 – 207.
- RADKE, M., WELTE, D., WILLSCH, H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. **Organic Geochemistry**, v. 10, p. 51 – 63.
- RADKE, M., WILLSCH, H., WELTE, D. 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity or organic matter. **Geochimica e Cosmochimica Acta**, v. 46, p. 1 - 10.
- RAMDAHL, T. 1983. Retene – a molecular biomarker of wood combustion in ambient air. **Nature**, v. 306, p. 580 – 582.
- RASHID, M.A. 1985. Diagenetic transformations of humic compounds. **Geochemistry of Marine Humic Compounds**. New York, Springer-Verlag, p. 188 – 212.
- RAVINDRA, K., SOKHI, R., VAN GRIEKER, R. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 2895 – 2921.
- READMAN, J.W., FILLMANN, G. TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J.P., CATINNI, C., MEE, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, p. 48 – 62.
- RICHTER, H., HOWARD, J.B. 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, p. 469 – 483.
- SACHSE, D., RADKE, J., GLEIXNER, G. 2006. δ values of individual n-alkanes from terrestrial plants along a climatic gradient: implications for the sedimentary biomarker record. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 469 – 483.
- SALIOT, A., BIGOT, M., BOULOUBASSI, I., LIPIATOU, E., QIU, Y.J., SCRIBE, P. 1990. Transport and fate of hydrocarbons in rivers and their estuaries. Partitioning between dissolved and particulate phases: case studies of the Rhône (France), and the Huanghe and the Changjiang (China). **The Science of the Total Environment**, v. 97 – 98, p. 55 – 68.
- SANTSCHI, P.H., PRESLEY, B.J., WADE, T.L., GARCIA-ROMERO, B., BASKARA, M. 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediments. **Marine Environmental Research**, v. 52, p. 51 – 79.

SCHEFUß, E., RATMEYER, V., STUUT, J.B.W., JANSEN, J.H.F., DAMSTÉ, J.S.S. 2003. Carbon isotopes analyzes of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic. **Geochimica e Cosmochimica Acta**, v. 10, p. 1767.

SCHUBERT, C.J., CARLVERT, S.E. 2001. Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter composition: deep sea research part I. **Oceanographic Research Papers**, v. 48, p. 789 – 810.

SILLIMAN, J.E. MEYERS, P.A., EADIE, B.J. 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials?. **Organic Geochemistry**, v. 29, p. 1737 – 1744.

SILLIMAN, J.E., MEYERS, P.A., EADIE, B.J., VAL KUMP, J. 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Winsconsin. **Chemical Geology**, v. 177, p. 309 – 322.

SILLIMAN, J.E., MEYERS, P.A., OSTROM, O.H., OSTROM, N.E., EADIE, B.J. 2000. Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 1133 – 1142.

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 as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion. **Environmental Science and Technology**, v. 27, p. 2533 – 2541.

SIMONEIT, B.R.T. 1977. Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. **Geochimica e Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 463 – 476.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P., EWALD, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic Hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) áreas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, p. 387 – 396.

SOUZA FILHO, P.W.M., SALES, M.E.C., PROST, M.T.C., COSTA, F.R., SOUZA, L.F.M.O. 2005. **Zona Costeira Amazônica: o cenário regional e os indicadores bibliométricos em C&T**. Editores, SOUZA FILHO, P.W.M., CUNHA, E.R.S.P., SALES, M.E.C., SOUZA, L.F.M.O., COSTA, F.R. Bibliografia da zona costeira amazônica: Belém. Museo Paraense Emilio Goeldi – Universidade Federal do Pará – Petrobras, 401f.

STOUT, S.A., UHLER, A.D., MACCARTHY, K.J. EMSBO-MATTINGLY, S.D. 2002. **Chemical fingerprinting of Hydrocarbons**. Editores: MURPHY, B.L., MORRISON, R.D. Introduction to environmental forensics. San Diego, Academic Press Elsevier.

STOUT, S.A., WANG, Z. 2007. **Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment.** Oil spill environmental forensics - fingerprinting and source identification. San Diego, Academic Press Elsevier.

STROOMBERG, G.J., REUTHER, C., KOZIN, I., VAN BRUMMELEN, T.C., VAN GESTEL, C.A.M., GOOIJER, C., COFINO, W. 1996. Formation of pyrene metabolites by terrestrial isopod *Porcellio scaber*. **Chemosphere**, v. 33, p. 1905 – 1914.

TAN, Y.L. HEIT, M. 1981. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. **Chemosphere et Cosmochimica Acta**, v. 445, p. 499 – 506.

TAN, Y.L., KONG, A., MONETTI, M.A. 1996. Biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in an Alaskan arctic lake sediment. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 9, p. 185 – 192.

TISSOT, B., DURAND, B., ESPITALIE, J., COMBAZ, A. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of Petroleum. **American Association of Petroleum Geologist Bulletin**, v. 58, p. 499 – 506.

UNEP (United Nations Environmental Programme). 1991. **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies.** 97f.

USEPA. 1993. U.S. Environmental Protection Agency: Office of Research and Development. **Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. EPA-600/R-93-089.** Washington.

USEPA. 1995. U.S. Environmental Protection Agency. **Risk Assessment Handbook: human health evaluation manual n°200-1-4.** Washington.

VALENTIM, L.T. 2013. **Procedimento operacional para produção do piche eletrolítico, utilizado no setor siderúrgico.** Dissertação (Mestrado) – Fundação Oswaldo Aranha.

VARNOSFADERANY, M.N., BAKHTIARI, A.R., GU, Z., CHU, G. 2014. Perylene as an indicator of land-based plant biomarkers in the southwest Caspian Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 80, p. 124 – 131.

VASCONSELOS, P.C., ARTAXO, P.E., CICCIOLO, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M. 1998. Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova**, v. 21, p. 384 – 393.

VENKATESAN, M.I. 1988. Occurrence and possible Sources of perylene in marine sediments – a review. **Marine Chemistry**, v. 25, p. 1 – 27.

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

VERGNOUX, A., MALLERET, L., ASIA, L., DOUMENQ, P., THERAULAZ, F. 2011. Impact of forest fires on PAH level and distribution in soils. **Environmental Research**, v. 111, p. 193 – 198.

VERRÍSSIMO, A.B., MATTOS, P., TARIFA, R., UHL, C. 1992. Logging impacts and prospects for sustainable forest management in an old Amazonian Frontier: the case of Paragominas. **Forest Ecology and Management**, v. 55, p. 169 – 199.

VILA-ESCALA, M., VEGAS-VILARRBIA, T., PRAT, N. 2007. Release of polycyclic aromatic compounds into a Mediterranean creek (Catalonia, NE Spain) after a forest fire. **Water Research**, v. 41, p. 2171 – 2179.

VOLKMAN, J.K. HOLDSWORTH, G.D., NEIL, G.P., BAVOR, H.J.Jr. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**, v. 112, p. 203 – 219.

VOLKMAN, J.K., REVILL, A.T., MURRAY, A.P. 1997. **Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments**. Editores: EGANHOUSE, R.P. Molecular markers in environmental geochemistry. Washington, American Chemical Society, p. 110 – 132.

WADE, T. L.; CANTILLO, Y. A. 1994. Use of standards and reference material in the measurement of chlorinated hydrocarbon residues. **Chemistry Workbook. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 77**, Silver Spring, Maryland, 59p.

WAGENER, A.L.R., MENICONI, M.D.G., HAMACHER, C., FARIAS, C., SILVA, G.C., GABARDO, I.T. SCOFIELD, A. 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 283 – 294.

WANEGER, A.L.R., HAMACHER, C., FARIAS, C., GODOY, J.M., SCOFIELD, A. 2010. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, v. 121, p. 67 – 79.

WAKEHAM, S.G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine Chemistry**, v. 53, p. 187 – 205.

WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C., GIGER. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments II: compounds derived from biogenic

precursors during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 415 – 429.

WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C., GIGER, W., BOON, J.J. 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1141 – 1144.

WANG, H., FRENKLACH, M. 1997. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames. **Combustion and Flame**, v. 110, p. 173 – 221.

WANG, X., ZHANG, Y.X., CHEN, R.F. 2001. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 1139 – 1149.

WANG, X., YANG, H., GONG, P., ZHAO, X., WU, G., TURNER, S., YAO, T. 2010. One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. **Environmental Pollution**, v. 158, p. 3065 – 3070.

WESTMORELAND, P.R., DEAN, A.M., HOWARD, J.B., LONGWELL, J.P. 1989. Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, p. 8171 – 8189.

WILCKE, W., AMELUNG, W., KRAUSS, M., MARTIUS, C., BANDEIRA, A. GARCIA, M.V.B. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) patterns in climatically different ecological zones in Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1405 – 1417.

WILCKE, W., KRAUSS, M., AMELUNG, W., 2002. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): evidence for different sources in tropical and temperate environments. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 3530 – 3535.

WILCKE, W., AMELUNG, W., MARTIUS, C., GARCIA, M.V.B. ZECH, W. 2000. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 163, p. 27 – 30.

WU, Y., ZHANG, J., MI, T.Z., LI, B. 2001. Occurrence of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. **Marine Chemistry**, v. 76, p. 1 – 15.

YAN, B., ABRAJANO JR., T.A., BOPP, R.F., CHAKY, D.A., BENEDICT, L.A., CHILLRUD, S.N. 2005. Molecular tracers of saturated and polycyclic aromatic

hydrocarbons inputs into Central Lake Park, New York City. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 7012 – 7019.

YAN, B. ABRAJANO JR, T.A., BOPP, R.F. BENEDICT, L.A., CHAKY, D.A., PERRY, E., SONG, J. KEANE, D.P. 2006. Combined application of $\delta^{13}\text{C}$ and molecular ratios in sediment cores for PAH source apportionment in the New York/New Jersey harbor complex. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 674 – 687.

YUAN, H., TAO, S., LI, B., LANG, C., CAO, J., COVENEY, R.M. 2008. Emission and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from wildfires in China. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 6828 – 6835.

YUNKER, M.B., BACKUS, S.M., GRAF PANNATIER, E., JEFFRIES, D.S., MACDONALD, R.W. 2002a. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 55., p.1 - 31.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D., SYLVESTRE, S. 2002b. PAHs in Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489 – 515.

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, p. 1429 – 1454.

YUNKER, M.B., MCLAUGHLIN, F.A., FOWLER, M.G., FOWLER, B.R. 2014. Source apportionment of the hydrocarbons background in sediment cores from Hecate Strait, a pristine sea on the west coast of British Columbia, Canada. **Organic Geochemistry**, v. 76, p. 235 – 258.

ZHANG, W., ZHANG, S., WAN, C., YUE, D., YE, Y. WANG, X. 2008. Source diagnostic of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban runoff, dust, rain, canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 594 – 601.

ZHANG, Z., ZHAO, M., EGLINTON, G., LU, H., HUANG, C.Y. 2006. Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170kyr. **Quaternary Science Review**, v. 25, p. 575 – 595.

9 - ANEXOS

Anexo 1: Resultados de datação pelo método CRS de todas as camadas analisadas para os testemunhos Anadim, Outeiro e Tucunduba.

Anadim			Outeiro			Tucunduba		
Prof. (cm)	Datação (a)		Prof. (cm)	Datação (a)		Prof. (cm)	Datação (a)	
	Valor	Erro		Valor	Erro		Valor	Erro
0	2011	0	0	2011	0	0	2011	0
2	2009	0	2	2009	0	2	2007	0
4	2007	0	4	2007	0	4	2003	1
6	2005	1	6	2006	1	6	2000	1
8	2003	1	8	2004	1	8	1997	1
10	2001	1	10	2002	1	10	1993	2
12	1998	1	12	2000	1	12	1990	2
14	1996	2	14	1999	1	14	1985	2
16	1994	2	16	1997	2	16	1981	3
18	1992	2	18	1995	2	18	1976	3
20	1990	3	20	1993	2	22	1973	4
22	1987	3	22	1991	2	26	1965	4
24	1985	3	24	1989	2	28	1963	4
26	1983	3	26	1987	3	30	1954	5
28	1981	4	28	1985	3	32	1952	5
30	1979	4	30	1983	3	34	1947	6
32	1976	4	32	1981	3	36	1945	6
34	1974	4	34	1979	3	38	1939	7
36	1971	5	36	1977	4	42	1928	8
38	1968	5	38	1975	4			
42	1963	6	42	1971	4			
46	1958	6	48	1965	5			
50	1953	7	54	1961	6			
54	1948	8	58	1957	6			
58	1944	8	68	1946	7			
68	1932	10	78	1937	8			
78	1907	12	88	1924	9			
88	1906	13	96	1914	10			
98	1888	15						
102	1890	15						

Anexo 2: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho
Anadim (ng g⁻¹, peso seco)

ANADIM	Prof. (cm)								
	Abrev.	0	2	4	6	8	10	12	14
Naftaleno	N	60,31	29,54	42,62	43,05	72,04	82,90	91,65	89,40
Metilnaftaleno	mN	8,44	8,96	13,26	10,92	83,14	13,82	13,12	16,50
Bifenil	B	3,14	2,74	4,90	4,10	34,94	4,92	6,29	6,82
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	2,98	<L.D.	32,44	3,12	<L.D.	3,40
Dimetilnaftaleno	dmN	15,21	15,74	21,12	22,63	260,04	21,98	25,96	26,36
Acenaftileno	Ac	7,11	3,92	9,12	9,21	128,70	12,60	17,67	14,50
Acenafteno	Af	3,02	<L.D.	1,64	2,57	2,34	2,62	5,33	3,20
Trimetilnaftaleno	tmN	19,23	9,50	14,22	27,09	35,44	16,32	32,20	18,60
Fluoreno	FI	3,71	1,64	3,06	5,49	6,96	3,98	6,51	3,66
Metilfluoreno	mFI	6,20	5,96	7,86	9,91	30,48	10,52	12,32	12,02
Dibenzotiofeno	DB	1,64	<L.D.	<L.D.	2,39	1,34	<L.D.	2,34	<L.D.
Fenantreno	Fe	32,86	20,22	22,78	38,18	42,62	38,74	51,79	41,62
Antraceno	An	6,13	4,24	5,76	7,30	8,88	6,74	9,09	7,92
Dimetilfluoreno	dmFI	5,70	3,56	5,10	7,03	7,50	5,12	7,18	5,76
Metildibenzotiofeno	mDB	2,79	<L.D.	<L.D.	2,12	<L.D.	<L.D.	5,28	<L.D.
metilfenantreno	mFe	27,76	19,54	27,10	33,59	40,98	28,56	37,61	30,56
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	6,23	<L.D.	<L.D.	9,53	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	20,25	19,10	26,32	23,60	45,04	29,26	26,57	27,68
Fluoranteno	Ft	42,48	30,00	38,94	43,52	67,64	48,06	60,84	50,40
Pireno	Pi	40,43	29,84	35,06	53,01	74,04	52,52	66,83	54,50
Metilfluoranteno	mFt	15,63	9,42	13,90	15,96	19,46	12,68	19,61	14,74
Reteno	R	13,38	10,72	13,48	11,63	15,98	16,02	14,03	16,34
Metilpireno	mPi	11,25	9,60	13,24	13,89	22,90	14,70	14,50	14,38
Benzo(c)fenantreno	BcFe	2,72	2,06	2,94	2,60	4,66	3,26	6,97	3,30
Benzo(a)antraceno	BaAn	15,33	8,16	10,82	9,90	20,08	12,90	13,41	15,62
Criseno	C	16,39	9,86	9,80	19,85	23,38	18,24	29,41	17,22
Metilcriseno	mC	14,81	9,02	21,30	22,80	29,48	23,70	26,71	19,84
Dimetilcriseno	dmC	9,00	9,72	14,52	13,28	27,06	19,00	16,31	12,64
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	6,59	5,86	2,12	5,75	13,90	4,18	1,57	5,30
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	2,61	3,82	2,28	8,72	10,28	10,38	13,86	3,52
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	4,03	5,58	8,04	12,23	11,68	10,14	13,65	10,46
Benzo[e]pireno	BePi	9,11	8,72	12,92	11,28	19,78	15,26	20,72	15,82
Benzo[a]pireno	BaPi	9,21	9,36	15,16	11,67	25,18	18,32	14,15	20,46
Perileno	Pe	242,58	152,04	198,74	332,54	220,34	247,36	348,16	283,98
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	8,23	7,40	13,08	18,14	23,26	17,98	20,40	20,50
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	1,22	1,26	2,66	2,69	3,60	2,68	3,05	3,02
Benzo[b]criseno	BbC	<L.D.	<L.D.	1,58	2,07	1,54	1,46	1,84	1,86
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	11,73	11,66	19,40	26,13	33,28	25,98	31,25	27,24
Coroneno	Co	2,53	1,26	3,52	10,52	6,42	5,98	10,43	2,84
HPA total		708,99	480,02	661,34	906,89	1506,82	862,00	1098,61	921,98
HPA total (sem o Perileno)		466,41	327,98	462,60	574,35	1286,48	614,64	750,45	638,00
Leves. (%)		25,28	19,00	19,43	19,55	23,15	24,81	25,41	26,19
Pesados (%)		37,01	41,11	38,55	41,45	26,33	40,24	41,09	39,51
Alquilados (%)		37,71	39,89	42,02	39,00	50,52	34,95	33,50	34,30
FI/(FI+Pi)		0,51	0,50	0,53	0,45	0,48	0,48	0,48	0,48
An/(AN+Fe)		0,16	0,17	0,20	0,16	0,17	0,15	0,15	0,16
In/(In+Bghi)		0,41	0,39	0,40	0,41	0,41	0,41	0,39	0,43
BaA/(BaA+Cri)		0,48	0,45	0,52	0,33	0,46	0,41	0,31	0,48
Fe/(Fe+mFe)		0,54	0,51	0,46	0,53	0,51	0,58	0,58	0,58
MPI 1		n.c.	0,39	0,32	0,36	0,37	0,32	0,29	0,33
Pireno/Perileno		0,17	0,20	0,18	0,16	0,34	0,21	0,19	0,19
Perileno/TPAH Parentais (%)		45,42	43,31	42,53	48,69	25,71	38,20	41,09	40,36
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,45	0,52	0,58	0,37	0,41	0,47	0,32	0,49

Leves = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1- metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 2: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Anadim (ng g⁻¹, peso seco).

ANADIM	Abrev.	Prof. (cm)							
		16	18	20	22	24	26	28	30
Naftaleno	N	60,68	235,36	253,02	236,46	257,85	209,66	209,78	233,26
Metilnaftaleno	mN	13,14	22,12	33,78	28,02	23,36	26,92	26,36	25,37
Bifenil	B	4,18	10,31	15,38	13,30	14,06	10,90	12,96	12,90
2-etilnaftaleno	eN	2,60	3,94	8,02	6,58	4,40	5,98	5,78	4,76
Dimetilnaftaleno	dmN	20,28	40,31	58,34	45,50	45,39	43,70	39,88	47,73
Acenaftileno	Ac	10,02	24,80	39,74	33,74	40,12	32,00	32,52	41,81
Acenafteno	Af	2,32	11,15	9,54	9,12	15,94	8,74	7,64	15,98
Trimetilnaftaleno	tmN	16,20	57,07	45,30	42,92	71,64	39,44	37,76	59,90
Fluoreno	FI	2,50	5,66	5,56	5,18	8,56	5,28	4,98	22,66
Metilfluoreno	mFI	10,64	16,92	22,80	36,54	31,01	20,56	16,24	29,01
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	2,00	1,60	4,05	<L.D.	1,62	3,30
Fenantreno	Fe	30,78	79,32	96,20	87,16	133,91	87,50	92,94	240,71
Antraceno	An	5,60	11,83	15,52	13,94	19,01	14,68	14,72	36,55
Dimetilfluoreno	dmFI	5,46	14,61	15,72	15,88	17,22	11,48	14,94	20,51
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	10,38	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	27,22	47,01	52,08	48,20	63,87	48,18	46,94	87,91
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	19,00	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	27,28	37,54	54,26	52,36	50,59	53,06	50,38	51,66
Fluoranteno	Ft	37,48	84,93	112,30	102,50	124,30	68,56	102,02	332,45
Pireno	Pi	42,52	89,78	132,80	120,06	164,20	83,56	94,38	271,12
Metilfluoranteno	mFt	10,90	19,87	19,94	17,18	23,96	16,30	15,74	89,75
Reteno	R	15,30	7,40	17,64	68,80	15,06	14,66	16,54	10,50
Metilpireno	mPi	12,90	17,50	23,16	22,98	26,26	21,82	21,96	35,68
Benzo(c)fenantreno	BcFe	2,32	5,14	5,96	5,46	5,52	4,56	4,94	15,72
Benzo(a)antraceno	BaAn	11,78	17,85	18,50	18,58	22,00	18,36	18,96	82,56
Criseno	C	14,46	27,67	26,86	24,86	44,66	23,02	23,32	110,64
Metilcriseno	mC	20,86	44,73	28,66	43,70	21,39	22,84	50,42	52,82
Dimetilcriseno	dmC	13,84	15,75	15,66	15,54	17,10	12,42	10,82	16,34
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	4,50	2,03	7,12	6,48	3,01	4,46	4,10	49,57
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	4,02	7,42	14,46	15,08	6,75	13,24	14,28	20,52
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	7,82	7,78	15,54	14,46	23,29	12,94	16,28	32,30
Benzo[e]pireno	BePi	13,60	22,37	26,54	25,10	36,94	21,78	23,46	69,60
Benzo[a]pireno	BaPi	15,24	21,22	31,18	33,68	39,42	30,04	26,08	71,90
Perileno	Pe	216,70	344,29	344,06	405,22	472,09	365,86	254,78	345,33
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	13,86	17,77	7,64	7,26	31,80	7,68	7,46	49,02
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	2,16	2,49	2,38	2,34	3,29	2,04	2,36	9,47
Benzo[b]criseno	BbC	1,74	1,88	2,04	2,10	4,00	1,62	1,82	4,93
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	20,80	33,65	45,14	47,18	62,50	43,64	43,78	66,18
Coroneno	Co	3,76	12,69	14,00	15,70	20,85	16,94	8,02	16,03
HPA total		725,46	1422,16	1638,84	1690,76	1998,75	1424,42	1376,96	2686,45
HPA total (sem o Pe)		508,76	1077,87	1294,78	1285,54	1526,66	1058,56	1122,18	2341,12
Leves (%)		22,82	35,11	33,75	31,15	32,33	34,84	33,61	25,94
Pesados (%)		38,54	32,90	35,72	34,29	38,81	33,29	34,87	51,34
Alquilados (%)		38,65	31,99	30,53	34,55	28,86	31,87	31,52	22,72
FI/(FI+Pi)		0,47	0,49	0,46	0,46	0,43	0,45	0,52	0,55
An/(AN+Fe)		0,15	0,13	0,14	0,14	0,12	0,14	0,14	0,13
In/(In+Bghi)		0,40	0,35	0,14	0,13	0,34	0,15	0,15	0,43
BaA/(BaA+Cri)		0,45	0,39	0,41	0,43	0,33	0,44	0,45	0,43
Fe/(Fe+mFe)		0,53	0,63	0,65	0,64	0,68	0,64	0,66	0,73
MPI 1		0,36	0,29	0,24	0,29	0,23	0,25	0,24	1,00
Pireno/Perileno		0,20	0,26	0,39	0,30	0,35	0,23	0,37	0,79
Perileno/TPAH Parentais (%)		40,94	31,93	27,67	32,51	30,30	33,64	24,90	16,03
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,51	0,21	0,40	0,73	0,25	0,39	0,41	0,09

Leves = porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = porcentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 2: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Anadim (ng g⁻¹, peso seco).

ANADIM	Abrev.	Prof. (cm)							
		32	34	36	38	40	42	44	46
Naftaleno	N	200,40	105,26	46,18	16,48	31,58	4,20	8,42	8,06
Metilnaftaleno	mN	28,98	18,98	12,07	4,28	7,14	2,53	4,66	3,28
Bifenil	B	12,92	8,08	5,08	1,90	3,84	<L.D.	1,78	<L.D.
2-etilnaftaleno	eN	5,76	4,32	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	40,12	28,86	27,33	6,56	13,82	5,74	4,98	3,92
Acenaftileno	Ac	31,32	17,44	9,73	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	5,66	4,34	2,24	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	30,34	25,66	21,00	5,08	4,78	3,71	3,02	2,36
Fluoreno	Fl	5,16	4,06	2,82	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metilfluoreno	mFl	20,44	25,92	11,30	3,18	2,96	1,97	2,48	2,52
Dibenzotiofeno	DB	1,68	<L.D.	1,46	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	65,60	43,82	17,28	6,50	3,70	3,05	3,02	2,84
Antraceno	An	12,12	8,00	1,88	1,06	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	9,12	7,12	5,96	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metildibenzotiofeno	mDB	3,54	2,12	1,94	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	40,26	34,64	22,34	10,98	8,68	8,25	8,28	7,78
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	9,06	2,50	6,56	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	53,68	35,48	23,55	11,44	6,92	4,61	5,80	5,42
Fluoranteno	Ft	75,68	52,16	20,58	7,26	2,74	3,69	2,62	2,48
Pireno	Pi	68,22	59,64	20,31	7,22	2,30	2,67	1,96	1,88
Metilfluoranteno	mFt	13,36	12,64	9,61	4,18	3,52	3,77	3,32	3,30
Reteno	R	13,20	13,20	10,07	9,36	11,60	4,22	10,72	8,60
Metilpireno	mPi	18,44	16,46	10,53	3,62	2,32	2,43	1,64	2,54
Benzo(c)fenantreno	BcFe	<L.D.	<L.D.	9,75	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)antraceno	BaAn	13,20	12,22	3,60	1,94	1,26	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Criseno	C	18,22	16,96	16,44	3,24	1,96	2,61	1,96	1,84
Metilcriseno	mC	22,44	12,02	24,20	5,06	2,54	2,02	2,36	2,64
Dimetilcriseno	dmC	10,56	11,88	20,86	3,28	2,72	2,47	2,54	2,64
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	14,84	7,74	5,43	<L.D.	<L.D.	1,95	<L.D.	<L.D.
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	7,64	10,88	5,74	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	9,62	8,34	5,34	1,26	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[e]pireno	BePi	17,56	13,02	7,30	2,16	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[a]pireno	BaPi	25,28	18,88	4,80	2,16	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	372,72	414,36	502,61	309,66	347,08	388,00	384,22	399,46
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	7,30	5,34	4,65	2,58	1,28	<L.D.	1,14	<L.D.
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	2,22	2,22	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[b]criseno	BbC	<L.D.	1,86	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,00	1,10	<L.D.
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	33,92	23,78	8,98	3,62	1,86	1,31	1,46	1,60
Coroneno	Co	17,16	12,26	1,95	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
HPA total		1337,74	1102,46	911,47	434,06	464,60	449,20	457,48	463,16
HPA total (sem o Pe)		965,02	688,10	408,86	124,40	117,52	61,20	73,26	63,70
Leves (%)		34,70	27,76	21,20	20,85	33,29	11,85	18,05	17,11
Pesados (%)		32,21	35,65	28,10	25,27	9,70	19,98	13,98	12,24
Alquilados (%)		33,09	36,59	50,71	53,87	57,01	68,17	67,98	70,64
Fl/(Fl+Pi)		0,53	0,47	0,50	0,50	0,54	0,58	0,57	0,57
An/(An+Fe)		0,16	0,15	0,10	0,14	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		0,18	0,18	0,34	0,42	0,41	n.c.	0,44	n.c.
BaA/(BaA+Cri)		0,42	0,42	0,18	0,37	0,39	n.c.	n.c.	n.c.
Fe/(Fe+mFe)		0,62	0,56	0,44	0,37	0,30	0,27	0,27	0,27
MPI		0,24	0,33	0,44	0,58	0,85	n.c.	0,81	0,85
Pireno/Perileno		0,18	0,14	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00
Perileno/TPAH Parentais (%)		36,56	48,65	71,30	82,62	84,77	93,76	92,52	93,17
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,42	0,44	0,38	0,74	0,86	0,62	0,85	0,82

Leves = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. Pesados = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 2: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Anadim (ng g⁻¹, peso seco).

ANADIM	Abrev.	Profundidade (cm)							
		48	50	52	54	56	58	60	62
Naftaleno	N	4,80	10,08	8,34	2,95	9,64	11,24	3,07	9,58
Metilnaftaleno	mN	4,80	3,80	2,64	<L.D.	3,54	3,70	1,51	3,08
Bifenil	B	<L.D.	1,84	1,46	<L.D.	1,56	2,00	<L.D.	1,78
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	9,08	5,72	3,60	5,55	4,24	5,90	5,54	4,20
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	7,17	3,22	2,68	4,96	2,74	3,14	4,12	3,12
Fluoreno	Fl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metilfluoreno	mFl	4,06	3,26	2,56	3,56	2,78	2,82	3,92	2,82
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	<L.D.	2,90	2,62	<L.D.	<L.D.	2,58	<L.D.	2,76
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	8,43	7,82	7,42	8,62	7,56	7,02	9,64	7,80
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	4,37	5,64	5,42	4,23	4,98	4,20	4,51	5,18
Fluoranteno	Ft	2,72	2,94	2,46	3,67	2,86	3,08	4,43	2,98
Pireno	Pi	3,15	2,04	2,02	2,83	1,94	2,24	3,18	2,08
Metilfluoranteno	mFt	5,12	3,64	3,72	5,07	3,88	3,80	6,37	4,02
Reteno	R	5,64	7,82	7,26	3,65	6,58	5,82	3,07	6,64
Metilpireno	mPi	2,74	2,22	2,02	1,77	2,82	1,94	2,42	2,46
Benzo(c)fenantreno	BcFe	2,43	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)antraceno	BaAn	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Criseno	C	3,01	1,98	2,08	3,37	1,96	1,88	3,88	2,26
Metilcriseno	mC	5,55	2,74	2,96	5,69	2,74	2,52	7,49	3,02
Dimetilcriseno	dmC	3,43	2,30	2,40	3,22	2,24	2,90	2,46	2,68
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,53	<L.D.
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	<L.D.	<L.D.	1,42	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[e]pireno	BePi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,00	<L.D.	<L.D.	0,00	<L.D.
Benzo[a]pireno	BaPi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	652,79	421,02	472,64	693,57	517,30	488,96	822,21	558,42
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	<L.D.	1,04	<L.D.	<L.D.	1,20	<L.D.	0,99	1,16
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[b]criseno	BbC	<L.D.	<L.D.	1,16	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	1,88	1,64	1,60	1,84	1,64	1,50	1,75	1,64
Coroneno	Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
HPA total		731,17	493,66	538,48	754,55	582,20	557,24	893,09	627,68
HPA total (sem o Pe)		78,38	72,64	65,84	60,98	64,90	68,28	70,88	69,26
L.M.W. (%)		6,12	20,40	18,86	4,84	17,26	23,17	4,33	20,39
H.M.W. (%)		16,83	13,27	16,31	19,20	14,79	12,74	23,65	14,61
Alquilados (%)		77,05	66,33	64,82	75,96	67,95	64,09	72,02	65,00
Fl/(Fl+Pi)		0,46	0,59	0,55	0,56	0,60	0,58	0,58	0,59
An/(AN+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		n.c.	0,39	n.c.	n.c.	0,42	n.c.	0,36	0,41
BaA/(BaA+Cri)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe/(Fe+mFe)		n.c.	0,27	0,26	n.c.	n.c.	0,27	n.c.	0,26
MPI		0,96	0,80	0,90	0,96	0,79	0,53	0,97	0,81
Perileno/COT		191,53	151,03	147,59	242,44	198,44	152,91	273,02	228,08
Pireno/Perileno		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Perileno/TPAH Parentais (%)		95,72	92,57	93,93	96,41	94,08	93,51	96,50	94,42
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,65	0,80	0,78	0,52	0,77	0,76	0,44	0,75

L.M.W. = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. H.M.W. = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados. MPI = índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI = (1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 2: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Anadim (ng g⁻¹, peso seco).

ANADIM	Abrev.	Profundidade (cm)							
		64	66	68	70	72	74	76	78
Naftaleno	N	9,72	2,72	9,12	9,00	3,81	22,00	11,00	3,22
Metilnaftaleno	mN	3,28	1,48	2,96	3,00	2,13	5,00	4,00	2,12
Bifenil	B	1,78	<L.D.	1,50	<L.D.	<L.D.	3,00	2,00	<L.D.
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	4,66	4,44	4,46	4,00	5,41	10,00	6,00	5,27
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	2,68	4,26	3,62	3,00	4,39	4,00	3,00	3,72
Fluoreno	Fl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metilfluoreno	mFl	1,84	3,82	2,92	3,00	4,73	4,00	3,00	3,23
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	<L.D.	<L.D.	2,58	3,00	<L.D.	3,00	3,00	<L.D.
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,88	<L.D.	1,00	<L.D.
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	6,60	8,86	7,66	7,00	8,77	9,00	9,00	7,14
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	4,50	5,40	5,34	5,00	4,47	7,00	7,00	3,81
Fluoranteno	Ft	2,66	3,07	2,74	3,00	3,16	3,00	2,00	3,40
Pireno	Pi	1,66	2,39	1,96	2,00	2,54	2,00	2,00	2,14
Metilfluoranteno	mFt	3,54	5,29	4,04	3,00	5,49	5,00	4,00	4,41
Reteno	R	5,96	2,99	5,68	7,00	3,94	7,00	10,00	2,21
Metilpireno	mPi	2,04	2,20	2,66	2,00	1,70	3,00	2,00	2,23
Benzo(c)fenantreno	BcFe	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,79	<L.D.	<L.D.	1,62
Benzo(a)antraceno	BaAn	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Criseno	C	1,68	3,50	2,08	2,00	3,68	2,00	2,00	3,10
Metilcriseno	mC	2,22	5,95	2,94	3,00	3,55	3,00	3,00	2,70
Dimetilcriseno	dmC	2,64	2,42	3,14	2,00	2,34	3,00	3,00	2,71
Benzo(b)fluoranteno	BbFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,02
Benzo(j)fluoranteno	BjFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,35	2,00	<L.D.	<L.D.
Benzo(k)fluoranteno	BkFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(e)pireno	BePi	<L.D.	<L.D.	1,30	<L.D.	<L.D.	2,00	<L.D.	1,32
Benzo(a)pireno	BaPi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	414,36	748,76	506,48	425,00	649,94	561,00	365,00	570,12
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	2,28	<L.D.	1,28	2,00	1,18	1,00	1,00	<L.D.
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	<L.D.	<L.D.	1,42	1,00	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(b)criseno	BbC	1,74	<L.D.	<L.D.	3,00	<L.D.	2,00	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	Bghi	2,20	2,68	1,62	2,00	4,60	<L.D.	<L.D.	1,60
Coroneno	Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
HPA total		478,04	810,23	577,50	494,00	721,85	663,00	443,00	628,09
HPA total (sem o Pe)		63,68	61,47	71,02	69,00	71,91	102,00	78,00	57,97
Leves (%)		18,06	4,42	18,59	17,39	5,30	27,45	20,51	5,55
Pesados (%)		19,19	18,94	17,46	21,74	26,84	13,73	8,97	26,22
Alquilados (%)		62,75	76,64	63,95	60,87	67,86	58,82	70,51	68,22
Fl/(Fl+Pi)		0,62	0,56	0,58	0,60	0,55	0,60	0,50	0,61
An/(An+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		0,51	n.c.	0,44	0,50	0,20	n.c.	n.c.	n.c.
BaA/(BaA+Cri)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe/(Fe+mFe)		n.c.	n.c.	0,25	0,30	n.c.	0,25	0,25	n.c.
MPI		0,88	1,00	0,74	0,70	0,89	0,82	0,77	0,89
Pireno/Perileno		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Perileno/TPAH Parentais(%)		92,58	96,71	93,94	91,99	95,18	91,82	91,94	95,54
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,78	0,46	0,73	0,78	0,52	0,78	0,83	0,42

Leves = porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzênicos. Pesados = porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzênicos. Alquilados = porcentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 2: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Anadim (ng g⁻¹, peso seco).

ANADIM	Abrev.	Profundidade (cm)							
		80	82	84	86	90	96	102	108
Naftaleno	N	27,46	10,54	2,92	4,02	2,87	3,17	6,98	7,93
Metilnaftaleno	mN	7,26	3,90	1,74	2,68	1,70	1,77	5,53	4,57
Bifenil	B	4,56	1,70	<L.D.	1,34	<L.D.	<L.D.	1,21	1,31
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	10,56	4,24	4,31	4,18	4,89	4,79	8,44	9,91
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	3,18	2,96	3,50	3,04	4,68	3,32	6,85	7,81
Fluoreno	Fl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,55	1,13	<L.D.
Metilfluoreno	mFl	2,98	2,66	2,59	2,60	3,07	2,22	4,55	3,52
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	3,78	2,96	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	2,94	3,02
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	0,66	0,76	<L.D.	0,58	0,90	0,00	1,41	<L.D.
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	9,00	6,96	6,84	6,78	9,47	7,51	9,92	9,63
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	6,58	4,56	3,78	4,80	4,25	2,98	5,26	4,96
Fluoranteno	Ft	2,86	2,60	3,10	1,88	3,38	3,17	4,41	3,37
Pireno	Pi	2,70	1,82	2,18	1,44	2,87	1,49	3,58	3,51
Metilfluoranteno	mFt	4,64	3,50	4,62	3,22	5,30	4,38	6,21	6,13
Reteno	R	7,64	5,28	3,12	5,24	2,97	2,76	7,94	4,30
Metilpireno	mPi	2,54	1,90	2,00	1,68	2,58	1,81	2,96	2,27
Benzo(c)fenantreno	BcFe	<L.D.	<L.D.	1,90	<L.D.	1,38	<L.D.	2,18	4,36
Benzo(a)antraceno	BaAn	<L.D.	<L.D.	1,24	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Criseno	C	2,62	2,04	2,72	1,74	3,70	2,76	3,79	4,26
Metilcriseno	mC	3,08	2,60	2,43	2,38	3,67	2,49	7,30	7,50
Dimetilcriseno	dmC	2,74	2,32	3,01	2,44	3,26	1,93	2,90	2,97
Benzo(b)fluoranteno	BbFt	1,52	1,46	1,89	<L.D.	<L.D.	1,92	2,35	2,41
Benzo(j)fluoranteno	BjFt	1,78	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,68	<L.D.	1,89	1,94
Benzo(k)fluoranteno	BkFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(e)pireno	BePi	1,58	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)pireno	BaPi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	619,44	457,06	517,12	417,08	773,83	478,11	740,89	784,53
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	1,08	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,06
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(b)criseno	BbC	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,00	<L.D.	<L.D.
Benzo(g,h,i)perileno	Bghi	2,06	1,56	1,49	1,60	1,90	1,26	1,86	2,15
Coroneno	Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
HPA total		732,30	523,38	572,50	468,72	838,35	528,39	842,48	883,42
HPA total (sem o Pe)		112,86	66,32	55,38	51,64	64,52	50,28	101,59	98,89
Leves (%)		31,72	22,92	5,27	10,38	4,45	7,40	12,07	12,40
Pesados (%)		14,35	14,29	26,22	12,90	23,11	21,08	19,75	23,32
Alquilados (%)		53,93	62,79	68,51	76,72	72,44	71,52	68,19	64,28
FI/(FI+Pi)		0,51	0,59	0,59	0,57	0,54	0,68	0,55	0,49
An/(AN+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		0,34	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,33
BaA/(BaA+Cri)		n.c.	n.c.	0,31	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe/(Fe+mFe)		0,30	0,30	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,23	0,24
MPI		0,71	0,64	0,86	0,84	1,09	n.c.	1,04	0,93
Pireno/Perileno		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Perileno/TPAH (Parentais)		90,96	93,24	95,47	94,92	96,55	95,63	95,03	94,90
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,74	0,72	0,53	0,75	0,45	0,50	0,68	0,50

Leves = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados.

MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9-metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Anexo 3: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Outeiro (ng g⁻¹, peso seco).

OUTEIRO	Abrev.	Profundidade (cm)							
		0	6	12	18	24	30	36	42
Naftaleno	N	12,53	17,17	15,8	17,26	15,54	13,62	12,35	12,28
Metilnaftaleno	mN	8,63	7,94	12,03	11,44	6,18	8,52	8,27	6,2
Bifenil	B	2,18	2,56	2,33	3,3	2,08	2,67	2,27	1,97
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3,6	<L.D.	2,76	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	21,72	19,05	24,52	39,03	15,85	24,7	23,62	16,55
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	26,68	21,12	27,77	34,04	22,42	20,57	25,32	20,3
Fluoreno	Fl	3,87	3,55	3,24	4,44	2,79	2,93	3,07	3,47
Metilfluoreno	mFl	11,85	10,72	<L.D.	13,08	11,28	8,43	11,06	13,22
Dibenzotiofeno	DB	2,54	2,19	<L.D.	2,79	2,25	2,34	2,29	2,1
Fenantreno	Fe	27,82	17,51	14,92	27,09	11,66	11,89	14,23	18,46
Antraceno	An	4,69	2,67	3,11	4,83	2,02	2,26	2,45	3,27
Dimetilfluoreno	dmFl	9,55	6,09	7,43	11,84	7,69	5,63	6,33	6,52
Metildibenzotiofeno	mDB	3,64	4,29	<L.D.	7,51	5,75	4,93	4,19	2,32
metilfenantreno	mFe	58,97	29,37	47,93	61,08	32,8	30,18	30,39	35,75
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	12,01	13,5	<L.D.	14,16	17,54	14,8	13,45	8,1
Dimetilfenantreno	dmFe	46,56	24,73	43,2	48,15	29,39	27,16	25,13	29,11
Fluoranteno	Ft	38,86	24,01	27,78	33,23	14,29	18,83	22,57	28,24
Pireno	Pi	37,61	20,98	24,73	34,38	18,21	19,17	22,85	28,78
Metilfluoranteno	mFt	21,68	13,56	16,61	20,96	11,29	10,66	13,42	14,53
Reteno	R	8,78	3,84	6,7	9,31	6,53	8,74	9,06	4,32
Metilpireno	mPi	18,07	10,07	16,98	18,42	11,08	9,73	9,3	12,18
Benzo(c)fenantreno	BcFe	5,25	5,7	2,49	3,06	<L.D.	<L.D.	1,79	2,06
Benzo(a)antraceno	BaAn	11,21	9,12	13,44	14,75	5,55	5,79	7,07	9,58
Criseno	C	18,06	15,63	21,47	16,75	12,02	12,34	13,83	19,23
Metilcriseno	mC	27,59	16,5	26,52	26,14	13,63	16,58	18,05	20,65
Dimetilcriseno	dmC	19,45	12,27	22,64	17,75	12,44	11,6	11,62	14,42
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	8,95	6,26	8,93	1,83	<L.D.	1,32	1,43	1,9
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	4,71	6,16	6,31	5,97	3,19	5,53	7,03	4,76
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	8,67	7,92	5,86	10,93	4,99	5,35	7,96	10,69
Benzo[e]pireno	BePi	12,88	10,05	14,84	13,36	7,37	7,96	8,27	12,82
Benzo[a]pireno	BaPi	12,76	11,29	13,04	12,8	6,72	7,7	6,62	14,56
Perileno	Pe	303,05	393,43	225,61	364,46	474,02	446,83	419,24	419,85
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	14,51	12,57	15,06	17,01	7,61	8,94	11,53	14,62
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	3,06	2,27	3,52	3,35	1,35	1,52	2	2,63
Benzo[b]criseno	BbC	2,56	1,66	2,77	2,42	1,16	1,21	1,53	1,86
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	18,29	16,17	21,57	22,77	10,66	12,62	14,3	19,24
Coroneno	Co	6,23	7,02	6,38	6,45	4,08	4,41	4,87	6,17
HPA total		855,47	788,94	705,53	959,74	811,43	800,22	798,76	842,71
HPA total (sem o Pe)		552,42	395,51	479,92	595,28	337,41	353,39	379,52	422,86
Leves (%)		9,25	10,99	8,21	9,56	10,10	9,44	9,06	9,33
Pesados (%)		40,38	42,75	43,93	36,42	32,49	35,17	38,28	45,30
Alquilados (%)		51,84	47,84	51,18	54,97	58,49	55,53	52,74	47,26
FI/(FI+Pi)		0,51	0,53	0,53	0,49	0,44	0,50	0,50	0,50
An/(An+Fe)		0,14	0,13	0,17	0,15	0,15	0,16	0,15	0,15
In/(In+Bghi)		0,44	0,44	0,41	0,43	0,42	0,41	0,45	0,43
BaA/(BaA+Cri)		0,38	0,37	0,38	0,47	0,32	0,32	0,34	0,33
Fe/(Fe+mFe)		0,32	0,37	0,24	0,31	0,26	0,28	0,32	0,34
MPI		0,58	0,79	0,72	0,79	0,85	0,64	0,65	0,80
Pireno/Perileno		0,12	0,05	0,11	0,09	0,04	0,04	0,05	0,07
Perileno/TPAH Parentais (%)		34,64	39,47	32,75	36,42	43,39	42,33	41,06	39,39
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,33	0,20	0,24	0,36	0,35	0,41	0,40	0,18

Leves = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 3: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Outeiro (ng g⁻¹, peso seco).

OUTEIRO	Abrev.	Profundidade (cm)					
		48	54	60	66	72	78
Naftaleno	N	6,78	5,63	7,91	3,99	5,45	7,34
Metilnaftaleno	mN	3,52	2,82	3,78	1,89	3,33	4,56
Bifenil	B	1,54	1,12	<L.D.	<L.D.	1,43	1,3
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	9,67	5,63	4,98	4,06	8,57	6,98
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	6,68	5,71	4,67	3,49	4,63	6,35
Fluoreno	Fl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metilfluoreno	mFl	<L.D.	2,7	<L.D.	2,45	3,46	4,62
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	3,53	2,84	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	<L.D.	1,43	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,51
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	11,69	9,3	7,55	5,85	8,22	7,92
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	7,27	5,91	3,99	3,34	4,16	3,78
Fluoranteno	Ft	5,34	2,68	2,66	2,13	2,7	2,46
Pireno	Pi	4,28	2,79	1,86	1,39	2,1	1,83
Metilfluoranteno	mFt	5,48	4,43	4,4	3,32	4,45	4,94
Reteno	R	4,09	3,86	3,79	3,1	4,41	3,11
Metilpireno	mPi	2,94	2,76	2,25	1,3	2,32	1,89
Benzo(c)fenantreno	BcFe	1,29	<L.D.	2,69	<L.D.	<L.D.	4,86
Benzo(a)antraceno	BaAn	1,81	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Criseno	C	4,19	3,61	3,46	3,12	3,43	3,8
Metilcriseno	mC	3,93	6,71	2,86	5,13	5,26	5,24
Dimetilcriseno	dmC	2,38	6,2	2,78	2,11	3,62	2,26
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	3,38	<L.D.	2,21	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,39
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[e]pireno	BePi	1,95	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[a]pireno	BaPi	1,08	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	386,49	739,71	487,48	537,91	697,05	613,21
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	1,48	0,94	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	0,33	0,19	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[b]criseno	BbC	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	2,61	2,19	1,44	1,55	1,68	1,42
Coroneno	Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
HPA total		483,73	819,16	550,76	586,13	766,27	690,77
HPA total (sem o Pe)		97,24	79,45	63,28	48,22	69,22	77,56
Leves (%)		12,19	12,07	12,50	8,27	9,94	11,14
Pesados (%)		30,97	23,41	27,02	21,36	19,55	23,23
Alquilados (%)		55,08	67,46	58,88	68,31	69,37	64,53
Fl/(Fl+Pi)		0,56	0,49	0,59	0,61	0,56	0,57
An/(AN+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		0,36	0,30	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
BaA/(BaA+Cri)		0,30	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe/(Fe+mFe)		0,23	0,23	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
MPI		0,75	0,84	0,42	0,82	0,85	0,67
Pireno/Perileno		0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Perileno/TPAH Parentais (%)		47,11	48,89	48,35	48,90	48,91	48,58
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,49	0,52	0,52	0,50	0,56	0,45

Leves = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 3: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Outeiro (ng g⁻¹, peso seco).

OUTEIRO	Abrev.	Profundidade (cm)			
		84	90	96	102
Naftaleno	N	6,62	5,13	7	5,51
Metilnaftaleno	mN	2,74	2,79	2,83	2,95
Bifenil	B	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	4,66	5,18	4,14	5,62
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	4,02	5,2	3,13	3,57
Fluoreno	Fl	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Metilfluoreno	mFl	1,77	3,26	<L.D.	3,12
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	<L.D.	<L.D.	1,67	2,05
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	<L.D.	1,44	<L.D.	<L.D.
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	8,19	8,13	6,95	6,93
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	2,76	4,02	3,79	3,62
Fluoranteno	Ft	3,01	2,5	2,76	2,77
Pireno	Pi	2,82	1,89	2,49	1,93
Metilfluoranteno	mFt	4,98	4,08	4,13	3,69
Reteno	R	5,44	2,01	6,14	5,47
Metilpireno	mPi	3,12	1,68	2,05	2,02
Benzo(c)fenantreno	BcFe	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)antraceno	BaAn	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Criseno	C	3,5	3,66	2,62	3,18
Metilcriseno	mC	3,34	5,44	2,42	4,73
Dimetilcriseno	dmC	6,43	4,37	1,52	3,35
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	2,71	<L.D.	11,82	<L.D.
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[e]pireno	BePi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[a]pireno	BaPi	<L.D.	0	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	691,57	705,24	585,6	369,51
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[b]criseno	BbC	<L.D.	1,22	<L.D.	<L.D.
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	1,7	2,07	1,18	<L.D.
Coroneno	Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
HPA total		759,38	769,31	652,24	430,02
HPA total (sem o Pe)		67,81	64,07	66,64	60,51
Leves (%)		9,76	8,01	13,01	12,49
Pesados (%)		29,74	24,52	33,60	18,56
Alquilados (%)		61,95	71,16	46,46	65,44
Fl/(Fl+Pi)		0,52	0,57	0,53	0,59
An/(NAn+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
BaA/(BaA+Cri)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Fe/(Fe+mFe)		n.c.	n.c.	0,19	0,23
MPI		0,89	0,75	0,89	n.c.
Pireno/Perileno		0,00	0,00	0,00	0,01
Perileno/TPAH Parentais (%)		48,75	48,98	48,25	48,16
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,61	0,35	0,70	0,63

Leves = percentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = percentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = percentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno)/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Anexo 4: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Tucunduba (ng g⁻¹, peso seco).

TUCUNDUBA	Abrev.	Profundidade (cm)							
		0	6	12	18	24	30	36	42
Naftaleno	N	10,26	20,13	8,47	7,1	7	7,44	7,29	7,51
Metilnaftaleno	mN	12,17	9,47	6,06	5,15	5,44	5,33	4,27	5,21
Bifenil	B	3,18	2,1	1,57	1,41	1,6	1,53	1,47	1,48
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	24,47	12,75	9,1	8,44	10,96	10,04	6,23	6,54
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	14,44	11,87	9,64	10,68	8,75	13,27	6,5	6,86
Fluoreno	Fl	2,48	2,04	2,3	1,99	1,34	2,1	2,42	1,87
Metilfluoreno	mFl	12,22	6,93	9,99	12,49	18,16	13,96	7,19	3,13
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	5,13	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	7,23	7,93	10,24	6,24	3,32	4,99	4,5	5,44
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	4,36	5,43	3,88	4,37	6,02	6,2	3,11	1,73
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	15,35	20,6	21,74	16,88	17,98	25,32	12,74	11,02
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	12,89	17,81	14,27	12,59	13,95	22,92	8,76	8,59
Fluoranteno	Ft	6,8	8,31	10,03	5,76	4,89	6,14	6,09	6,96
Pireno	Pi	8,19	8,82	8,95	6,43	5,83	7,19	5,63	6,23
Metilfluoranteno	mFt	5,32	6,13	5,58	4,57	4,53	5,94	5,46	6,29
Reteno	R	6,94	9,11	4,27	4,41	4,75	4,99	2,58	4,73
Metilpireno	mPi	6,1	6,81	4,98	4,16	3,9	6,89	2,95	3,1
Benzo(c)fenantreno	BcFe	<L.D.	4,44	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo(a)antraceno	BaAn	3,15	3,25	3,15	2,35	3,14	2,82	2,07	2,79
Criseno	C	7,3	7,85	7,75	4,91	5,51	9,05	5,02	6,25
Metilcriseno	mC	7,48	8,4	6,95	22,32	11,98	<L.D.	11,71	5,1
Dimetilcriseno	dmC	7,38	11,19	5,82	6,55	4,25	9,09	4,35	3,78
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	3,25	2,56	2,96	2	2,35	<L.D.	0,27	2,79
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	<L.D.	1,4	2,55	<L.D.	2,66	1,93	<L.D.	<L.D.
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	3,43	3,25	3,55	2,32	3,38	2,83	2,34	2,72
Benzo[e]pireno	BePi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[a]pireno	BaPi	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Perileno	Pe	406,17	250,1	357,88	378,13	424,86	433,37	780,25	805,08
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	6,78	7,5	6,42	7,48	16,26	<L.D.	7,72	10,34
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	1,19	1,56	<L.D.	1,16	6,88	4,96	3,88	1,96
Benzo[b]criseno	BbC	1,19	<L.D.	<L.D.	2,25	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,85
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	6,9	7,92	5,99	7,96	16,12	9,58	7,32	10,64
Coroneno	Co	2,81	3,68	2,53	3,25	4,88	4,2	2,98	2,01
HPA total		609,43	469,34	536,62	558,48	620,69	622,08	915,10	942,00
HPA total (sem o Pe)		203,26	219,24	178,74	180,35	195,83	188,71	134,85	136,92
Leves (%)		12,33	15,28	13,46	12,72	7,29	9,25	12,44	12,83
Pesados (%)		28,10	31,35	32,57	27,92	38,86	28,30	34,21	43,32
Alquilados (%)		59,57	53,37	53,97	59,36	53,84	62,45	53,35	43,85
Fl/(Fl+Pi)		0,45	0,49	0,53	0,47	0,46	0,46	0,52	0,53
An/(An+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		0,50	0,49	0,52	0,48	0,50	n.c.	0,51	0,49
BaA/(BaA+Cri)		0,30	0,29	0,29	0,32	0,36	0,24	0,29	0,31
Fe/(Fe+mFe)		0,32	0,28	0,32	0,27	0,16	0,16	0,26	0,33
MPI		0,83	0,96	2,34	0,98	1,43	1,11	0,70	0,58
Pireno/Perileno		0,02	0,04	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
Perileno/TPAH Parentais (%)		0,45	0,41	0,45	0,45	0,45	0,46	0,48	0,48
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,49	0,54	0,36	0,47	0,46	0,36	0,34	0,43

Leves = porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = porcentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno))/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

Continuação Anexo 4: Concentrações de HPAs individuais e razões diagnósticas calculadas para o testemunho Tucunduba (ng g⁻¹, peso seco).

TUCUNDUBA	Abrev.	Profundidade (cm)					
		48	54	60	66	72	78
Naftaleno	N	6,28	6,44	6,95	7	6,68	6,55
Metilnaftaleno	mN	4,26	4,12	5,18	5,77	6,51	4,47
Bifenil	B	<L.D.	<L.D.	1,71	1,46	2,03	<L.D.
2-etilnaftaleno	eN	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilnaftaleno	dmN	5,43	5,74	8,76	6,87	9,72	6,48
Acenaftileno	Ac	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Acenafteno	Af	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Trimetilnaftaleno	tmN	5,41	5,2	5,86	6,82	9,88	6,1
Fluoreno	Fl	1,33	<L.D.	1,61	1,83	3,85	1,34
Metilfluoreno	mFl	2,74	<L.D.	5,69	<L.D.	<L.D.	2,88
Dibenzotiofeno	DB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Fenantreno	Fe	3,89	3,27	4,45	4,28	7,25	3,87
Antraceno	An	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfluoreno	dmFl	1,6	<L.D.	2,03	1,46	1,61	<L.D.
Metildibenzotiofeno	mDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
metilfenantreno	mFe	8,98	6,75	8,38	8,36	10,17	11,72
Dimetildibenzotiofeno	dmDB	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Dimetilfenantreno	dmFe	7,22	5,33	6,03	6,09	6,57	7,85
Fluoranteno	Ft	4,89	4,23	4,6	4,75	5,1	10,08
Pireno	Pi	4,27	3,63	3,54	3,82	4,56	15,05
Metilfluoranteno	mFt	4,64	4,01	3,92	4,79	5,22	12,26
Reteno	R	2,08	1,79	3,06	1,97	2,07	1,89
Metilpireno	mPi	2,37	1,82	2,17	2,22	2,35	7,16
Benzo(c)fenantreno	BcFe	<L.D.	<L.D.	<L.D.	1,74	2,87	2,31
Benzo(a)antraceno	BaAn	1,52	1,61	1,71	1,97	2,82	11,69
Criseno	C	3,99	4,03	3,65	4,14	5,11	9,02
Metilcriseno	mC	3,2	2,99	2,82	3,34	3,93	12,99
Dimetilcriseno	dmC	2,65	1,39	2,25	1,86	2,13	4,65
Benzo[b]fluoranteno	BbFt	<L.D.	2,41	<L.D.	3,12	4,72	6,77
Benzo[j]fluoranteno	BjFt	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	4,82
Benzo[k]fluoranteno	BkFt	1,52	<L.D.	1,81	<L.D.	<L.D.	10,08
Benzo[e]pireno	BePi	<L.D.	2,26	<L.D.	2,16	3,42	10,78
Benzo[a]pireno	BaPi	<L.D.	1,45	<L.D.	1,45	2,77	10,48
Perileno	Pe	565,98	142,76	570,79	192,99	210,18	409,04
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	In	5,13	1,64	5,66	1,59	2,9	22,18
Dibenzo[a,h]antraceno	Dbah	0,47	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	4,97
Benzo[b]criseno	BbC	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Benzo[g,h,i]perileno	Bghi	5,02	2,24	5,75	2	3,55	19,82
Coroneno	Co	1,61	<L.D.	1,68	<L.D.	<L.D.	3,7
HPA total		656,48	215,11	670,06	283,85	327,97	641,00
HPA total (sem o Pe)		90,50	72,35	99,27	90,86	117,79	231,96
Leves (%)		14,65	16,38	15,62	16,24	17,65	6,72
Pesados (%)		33,74	34,21	31,86	31,42	33,95	60,49
Alquilados (%)		51,61	49,41	52,52	52,34	48,40	32,79
Fl/(Fl+Pi)		0,53	0,54	0,57	0,55	0,53	0,40
An/(NAn+Fe)		n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
In/(In+Bghi)		0,51	0,42	0,50	0,44	0,45	0,53
BaA/(BaA+Cri)		0,28	0,29	0,32	0,32	0,36	0,56
Fe/(Fe+mFe)		0,30	0,33	0,35	0,34	0,42	0,25
MPI		0,66	0,11	0,60	0,57	0,41	0,65
Pireno/Perileno		0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04
Perileno/TPAH Parentais (%)		0,48	0,44	0,48	0,45	0,43	0,42
Reteno/(Reteno+Criseno)		0,34	0,31	0,46	0,32	0,29	0,17

Leves = porcentagem de HPAs de 2 a 3 anéis benzenicos. Pesados = porcentagem de HPAs de 4 a 6 anéis benzenicos. Alquilados = porcentagem de HPAs alquilados. MPI 1= índice entre os homólogos do metil fenantreno e o fenantreno (MPI 1=(1,5(2-metilfenantreno + 3- Metilfenantreno))/(Fenantreno + 1-metilfenantreno + 9- metilfenantreno). Perileno/THPA parentais = perileno e o somatório das concentrações de todos os HPAs parentais.

References Cited

- Azuma, H., Toyota, M., Asakawa, Y., and Kawano, S., 1996, Naphthalene is a constituent of Magnolia flowers: *Phytochemistry*, v. 42, p. 999-1004.
- Bjorseth, A., 1983, *Handbook of Polycyclic Aromatic hydrocarbons*: New York, p. -719.
- Bouloubassi, I., 1990, *Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône* [Thèse de Doctorat : Université Paris 6, France].
- Daisy, B.H., Strobel, G.A., Castillo, U., Ezra, D., Sears, J., Weaver, D.K., and Runyon, J.B., 2002, Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodora vitigena*, a novel endophytic fungus: *Microbiology*, v. 148, p. 3737-3741.
- Farrington, J.W. and Tripp, B.W., 1977, Hydrocarbon in Western North Atlantic surface sediments.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 1627-1641.
- Fearnside, P.M., 2005, Desmatamento na Amazônia brasileira: história, índices e consequências: *Megasiversidade*, v. 1, p. 113-123.
- INPE, 2014, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. *Taxas de Desmatamento na Amazônia* 78-2013.
- Jurgens, A., Webber, A.C., and Gottsberger, G., 2000, Floral scent compounds of Amazonian Annonaceae species pollinated by small beetles and thrips: *Phytochemistry*, v. 55, p. 551-558.
- Wilcke, W., Amelung, W., Martius, C., Garcia, M.V.B., and Zech, W., 2000, Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Amazon rain forest: *Nutr. Soil Science*, v. 163, p. 27-30.