

Leonardo Henriques Mello

Histórico deposicional de Poluentes Orgânicos Persistentes em testemunhos sedimentares do ecossistema estuarino da Ilha do Marajó (Pará – Brasil)

Dissertação apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador(a): Dra. Rosalinda Carmela Montone

São Paulo

2016

SUMÁRIO

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	x
Lista de abreviações	xi
Lista de ilustrações	xii
Lista de tabelas	xiii
1 Introdução	19
1.1 Considerações iniciais	19
1.2 Poluentes Orgânicos Persistentes (POP _s)	21
1.2.1 Bifenilos Policlorados (PCBs)	22
1.2.2 Pesticidas Organoclorados (POCs)	23
1.2.3 Éteres difenil polibromados (PBDEs)	26
1.3 POP _s e a Ilha do Marajó	27
1.4 Origem da matéria orgânica de sistemas estuarinos	29
1.5 Sedimentos estuarinos como reservatórios e registros de contaminação	30
2 Objetivos	35
2.1 Objetivo geral	35
2.2 Objetivos específicos	35
3 Características da área de estudo	36
3.1 Localização e acesso	36
3.2 Socioeconomia	37
3.3 Clima	37
3.4 Regime de ventos	38
3.5 Vegetação	39
3.6 Geologia e geomorfologia	39
3.7 Características oceanográficas	41
4 Material e métodos	42

4.1 Amostragem e armazenamento	42
4.2 Secagem e pulverização	43
4.3 Análises laboratoriais	44
4.3.1 Higienização de vidrarias e utensílios	44
4.3.2 Preparo dos adsorventes	44
4.3.3 Preparação das soluções padrões	44
4.3.4 Validação metodológica para a análise de POCs, PCBs e PBDEs	45
4.3.4.1 Lineariedade	45
4.3.4.2 Branco do método	46
4.3.4.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	46
4.3.4.4 Recuperação do Padrão Surrogate	48
4.3.4.5 Amostra Duplicata.	48
4.3.4.6 Matriz fortificada e matriz fortificada duplicata	48
4.3.4.7 Material de referência	49
4.3.5 Análise de POCs, PCBs e PBDEs	49
4.3.5.1 Extração das amostras	50
4.3.5.2 Clean-up (Purificação dos extratos)	50
4.3.5.3 Análise cromatográfica	51
4.3.5.3.1 PCBs e PBDEs	51
4.3.5.3.2 POCs	51
4.3.5.4 Identificação e Quantificação	52
4.3.6 Análise granulométrica	52
4.3.7 Análise elementar e isotópica de carbono e nitrogênio	53
4.3.8 Taxa de sedimentação por Pb^{210} e Cs^{137}	53
5 Resultados e discussões	56
5.1 Taxas de Sedimentação	56
5.2 Distribuição granulométrica	57
5.2.1 Sedimentos superficiais	57
5.2.2 Testemunhos	62
5.3 Análise elementar e isotópica de C e N	66
5.3.1 Sedimentos superficiais	66
5.3.2 Testemunhos sedimentares	72

5.3.2.1	T1 – Mercado	72
5.3.2.2	T2 – Fazenda	79
5.3.2.3	T3 – Paracauari	84
5.4	Concentrações residuais de POCs, PCBs e PBDEs	89
5.4.1	Sedimentos superficiais	89
5.4.2	Testemunhos sedimentares	93
5.5	Risco ambiental	100
6	Conclusões	104
	Referências bibliográficas	106
	Anexos	114

À minha família!

“...Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocarmos nela, corre por nossa conta...”

(Chico Xavier)

AGRADECIMENTOS

A Deus, à Nossa Senhora de Aparecida e à Nossa Senhora de Nazaré por me proporcionarem mais uma etapa de vida.

Aos meus pais, Antônio José Corletto de Mello e Rejane Henriques Mello, por todas as oportunidades concedidas e pelo apoio incondicional que me foi dado em toda a minha vida. Amo vocês.

À minha irmã, Dandara, por todo o amor e carinho compartilhado. Te amo!

À minha namorada, Natally, por todo o apoio, carinho, e pelos diversos momentos de felicidade que fazem da vivência em São Paulo muito mais valiosas. Te amo!

À tia Rose e ao Érik, que foram fundamentais para a minha adaptação em São Paulo. Muito obrigado por permitirem fazer parte da família de vocês e principalmente por todo o carinho e amor compartilhados.

Ao seu Fábio, dona Cláudia e Gabi, que, assim como a tia Rose, me adotaram como filho durante essa etapa da minha vida. Muito obrigado por tudo!

À minha orientadora, Professora Dra. Rosalinda Carmela Montone, pela oportunidade de orientação neste trabalho, por toda a ajuda prestada durante a realização do mesmo, por não desistir da minha pessoa e principalmente pelo ganho de experiência moral, pessoal e profissional adquirida através de seus ensinamentos, que foram imprescindíveis para a finalização da dissertação. Muito Obrigado!

À Professora Dra. Silvia Keiko Kawakami, pela oportunidade de estágio durante a graduação e orientação no Trabalho de Conclusão de Curso que foram fundamentais para o embasamento teórico, prático e científico no que tange a Oceanografia Química. Muito Obrigado!

Ao Professor Dr. Rubéns Figueira, pelos ensinamentos e auxílio na análise e nas interpretações das taxas de sedimentação,

À Satie Taniguchi, por toda a paciência, gentileza, carinho, generosidade, experiência e profissionalismos repassado diariamente a todos os graduandos, pós-graduandos e docentes que fazem parte do LabQOM. Muito obrigado por ser nossa “Mãezona”.

Ao Lourival, por todos os ensinamentos e experiências profissionais e pessoais compartilhadas dentro do laboratório ao longo desses meses.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela concessão de bolsa de mestrado e respectivo apoio financeiro.

Ao corpo docente do Instituto Oceanográfico, pelo conteúdo, experiência profissional e conhecimento científico repassado através de todas as disciplinas ministradas, ou através das atividades de extensão que permitiram um aprendizado empírico-científico fundamental para a minha formação complementar.

Aos amigos e companheiros de trabalho do Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM) do IO-USP , pelo câmbio de conhecimento, ajuda e momentos de descontração.

A todos aqueles, que de alguma forma contribuíram para a minha formação pessoal, moral, profissional e acadêmica.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

A distribuição espacial e o histórico deposicional de poluentes orgânicos persistentes (POPs) em sedimentos foram avaliados no ecossistema marino-estuarino da Ilha do Marajó, Pará. Os pesticidas predominantes nos sedimentos da camada superficial foram os HCHs ($<0,04$ e $0,90 \text{ ng g}^{-1}$) e DDTs ($<0,02 - 2,72 \text{ ng g}^{-1}$), em peso seco. PCBs e PBDEs não foram detectados. HCHs predominaram no Estuário do Rio Paracauari indicando uso recente provavelmente relacionado à atividade madeireira. DDTs foram detectados na Praia do Pesqueiro e nos testemunhos sedimentares ($<0,02 - 12,31 \text{ ng g}^{-1}$ peso seco) do Mercado, Fazenda e Paracauari. Os valores máximos de DDT ocorreram entre 1982 e 2008 e são associados com campanhas de saúde pública. Há uma redução gradativa até o presente que coincide com a substituição do DDT por piretróides. A razão $\sum\text{DDD}s/\sum\text{DDE}s$, predominantemente < 1 , indicou a ocorrência de processos decomposicionais aeróbicos. No geral, as condições ambientais não favorecem o acúmulo de pesticidas nos sedimentos, sendo que os valores estão abaixo do limite provável para causar efeitos adversos exceto para HCHs no Estuário do Rio Paracauari. O presente trabalho estabeleceu a distribuição de POPs na Ilha do Marajó e poderá contribuir para o processo de gestão costeira e ambiental da região.

Palavras Chave: Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), DDT, Sedimentos, Estuário, Amazônia

ABSTRACT

The spatial distribution and depositional history of persistent organic pollutants (POPs) in sediments were evaluated in marino-estuarine ecosystem of Marajó Island, Pará. The predominant pesticides in sediments of the surface layer were HCHs (<0.04 and $0, 90 \text{ ng g}^{-1}$) and DDTs (<0.02 to 2.72 ng g^{-1}) by dry weight. PCBs and PBDEs weren't detected. HCHs predominated in Paracauari Estuary indicating recent use probably related to logging. DDTs were detected in Praia do Pesqueiro and sediment cores (<0.02 to 12.31 ng g^{-1} dry weight) Mercado, Fazenda and Paracauari. Maximum levels of DDT residues occurred between 1982 and 2008 and are associated with public health campaigns. There is a gradual reduction up to the present which coincides with the substitution of the DDTs by pyrethroids. The ratio $\Sigma\text{DDDs} / \Sigma\text{DDEs}$ predominantly < 1 indicated the occurrence of decompositional processes under aerobic conditions. Overall, the environmental conditions do not favor the accumulation of pesticides in sediments, and the values are below the threshold likely to cause adverse effects except for HCHs in Paracauari Estuary. This work established the distribution of POPs in Marajó Island and could contribute to the process of coastal and environmental management in the region.

Keywords: Persistent Organic Pollutants, DDT, Sediments, Estuary, Amazon.

LISTA DE ABREVIACÕES

ATSDR – “Agency for Toxic Substances and Disease Registry”

GC/ECD – Cromatografia em fase gasosa acoplada a detector por captura de elétrons

GC/MS – Cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas

CIC – “Constant Initial Concentration”

COP – “Conference of the Parties”

COT – Carbono orgânico total

CRS – “Constant Rate of Supply”

DDD – Diclorodifenildicloroetano

DDE – Diclorodifenildicloroetileno

DDT – Diclorodifeniltricloroetano

HCB – Hexaclorobenzeno

HCH - Hexaclorociclohexano

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IOUSP – Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

LDM – Limite de Detecção do Método

PBDEs – Éteres difenilos polibromados

PCBs – Bifenilos policlorados

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

SIM – “Single Ion Monitoring”

SRM – “Standard Reference Materials”

TCMX – Tetraclorometaxileno

UNEP – “United Nations Environment Programme”

USEPA – “US Environmental Protection Agency”

WHO – “World Health Organization”

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Estrutura molecular básica das bifenilas policloradas (PCBs) onde $X + Y \leq 10$ Cl	22
Figura 2. Estrutura molecular básica dos PBDEs.....	26
Figura 3. Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (%/%) para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros (adaptado de Lamb et al., 2006)	30
Figura 4. Ciclo hidroequímico do ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ = não suportado; $^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$ = suportado). Adaptado de.....	32
Figura 5. Mapa representativo da área de estudo.	36
Figura 6. Mapa de precipitação pluviométrica com destaque à área de estudo (Adaptado de Lima et. al., 2005).....	38
Figura 7. Mapa das linhas de corrente de vento da Ilha do Marajó com destaque à área de estudo (Adaptado de Lima et. al., 2005).....	38
Figura 8. Mapa da distribuição vegetal da porção leste da Ilha do Marajó (Adaptado de IBGE, 1992).....	39
Figura 9. Mapa de localização da Bacia do Marajó (Soares Jr., 2007)	40
Figura 10. Mapa morfológico da zona costeira dos municípios de Soure e Salvaterra (margem leste da Ilha do Marajó – PA) (Adaptado de França, 2006).....	40
Figura 11. Mapa representativo da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem.....	42
Figura 12. Coleta das amostras sedimentares: A - Testemunho e B - Amostra superficial	43
Figura 13. Processo de secagem (A) e desagregação (B) das amostras do sistema marino-estuarino da Ilha do Marajó.	43
Figura 14. Fluxograma representativo do método aplicado para análise de POCs, PCBs e PBDEs.....	50
Figura 15. A - Extração via Soxhlet; B - Clean-up via cromatografia de adsorção	50
Figura 16. Rampa de temperatura GC/MS – PCBs.....	51
Figura 17. Rampa de temperatura GC/ECD - POCs	52
Figura 18. A - Modelo CIC: perfil vertical do $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{ax}})$ no testemunho T1-Mercado; B – Modelo CRS: perfil vertical das taxas de sedimentação.....	57
Figura 19. Box-plot representativo da distribuição de grânulos grossos e finos nas amostras superficiais.....	58
Figura 20. Porcentagem de grânulos grossos e finos nas amostras superficiais	58

Figura 21. Diagrama de Folk e Ward com a classificação granulométrica das amostras superficiais.....	59
Figura 22. Perfil geomorfológico típico de um rio classificado como meandrante (adaptado de Nichols, 2009).....	59
Figura 23. Imagem ilustrativa das zonas de acreção sedimentar na margem do Município de Soure (Adaptado de Google TM).....	60
Figura 24. A - Células de deriva litorânea na região da Praia do Pesqueiro; B - Células de deriva litorânea na região do Município de Salvaterra; C - Falésias ativas do Município de Salvaterra; D - Afloramentos de lama originado por erosão costeira na Praia do Pesqueiro (Soure) (Adaptado de El Robrini et. al., 2002).....	61
Figura 25. Tendência granulométrica das amostras superficiais da foz do Rio Paracauari.	62
Figura 26. Box-polts representativos da distribuição granulométrica nos testemunhos sedimentares T1 - Mercado; T2 - Fazenda e; T3 – Paracauari.....	63
Figura 27. Diagramas triangulares de Folk e Ward, contendo as classificações granulométricas atribuídas às subamostras dos testemunhos sedimentares T1 - Mercado; T2 - Fazenda e; T3 - Paracauari (Vale ressaltar que diagramas triangulares compostos por múltiplos pontos tendem a sobrepor características semelhantes, por isso nem todas as subamostras são observadas).....	63
Figura 28. Perfis verticais da distribuição de grânulos grossos e finos nos testemunhos sedimentares T1 - Mercado; T2 - Fazenda e; T3 - Paracauari.....	64
Figura 29. Feições geomorfológicas atribuídas à região de amostragem do testemunho T2 a partir de análises de sensoriamento remoto (Adaptado de Rodrigues e Souza Filho, 2013).....	65
Figura 30. Delimitações espaciais das feições geomorfológicas observadas no entorno da área de coleta do testemunho T2 – Fazenda (Adaptado de Google TM)	66
Figura 31. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO ₃ , % COT, % NT, δ ¹³ C, δ ¹⁵ N e C/N nas amostras superficiais.	67
Figura 32. Distribuição de carbonatos e elementares de carbono e nitrogênio nas amostras superficiais: A - % CaCO ₃ ; B - % COT; C - % NT	68
Figura 33. Curva de regressão linear para a relação % Grânulos Finos vs. %COT....	69
Figura 34. Relação entre % COT vs. % NT para as amostras superficiais.	70
Figura 35. Distribuição dos valores de Razão C/N (%/%) e C/N (molar) nas amostras superficiais.....	70

Figura 36. Variação da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras superficiais.....	71
Figura 37. Variação da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras superficiais.....	71
Figura 38. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as amostras superficiais no gráfico adaptado de Lamb et al., 2006).	72
Figura 39. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{13}\text{N}$ obtida para as amostras superficiais no gráfico adaptado de Castro et al., 2010	72
Figura 40. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO_3 , % COT, % NT, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N nas subamostras do T1 - Mercado.....	73
Figura 41. Perfis verticais da distribuição de CaCO_3 , COT e NT no T1 – Mercado...	74
Figura 42. Representação das fases de acumulação de CaCO_3 , COT e NT no T1 - Mercado	75
Figura 43. Curva de regressão linear para a relação % COT vs. % NT das subamostras do T1 – Mercado.	76
Figura 44. Perfil vertical da distribuição da razão C/N (%/%) no T1- Mercado.	76
Figura 45. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T1- Mercado	77
Figura 46. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T1- Mercado.....	78
Figura 47. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as subamostras do T1 - Mercado no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006).....	78
Figura 48. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{13}\text{N}$, obtida para as subamostras do T1 – Mercado, no gráfico adaptado de Castro et al. (2010).....	79
Figura 49. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO_3 , % COT, % NT, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N nas subamostras do T2 - Fazenda.....	80
Figura 50. Perfis verticais da distribuição de CaCO_3 , COT e NT no T2 – Fazenda.....	80
Figura 51. Curva de regressão linear para a relação % COT vs. % NT das subamostras do T2 - Fazenda.	81
Figura 52. Perfil vertical da distribuição da razão C/N (%/%) no T2 - Fazenda.	82
Figura 53. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T2 - Fazenda.....	82
Figura 54. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T2 – Fazenda.....	83
Figura 55. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as subamostras do T2 - Fazenda no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006).....	83

Figura 56. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{13}\text{N}$, obtida para as subamostras do T2 – Fazenda, no gráfico adaptado de Castro et al. (2010).	84
Figura 57. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO_3 , % COT, % NT, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e C/N nas subamostras do T2 - Fazenda.....	85
Figura 58. Perfis verticais da distribuição de CaCO_3 , COT e NT no T1 – Mercado... 86	86
Figura 59. Curva de regressão linear para a relação % COT vs. % NT das subamostras do T3 - Paracauari.....	86
Figura 60. Perfil vertical da distribuição da razão C/N (%/%) no T3 - Paracauari.	87
Figura 61. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T3 - Paracauari.	87
Figura 62. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T3 – Paracauari.	88
Figura 63. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as subamostras do T3 - Paracauari no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006).	88
Figura 64. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{13}\text{N}$, obtida para as subamostras do T3 – Paracauari, no gráfico adaptado de Castro et al. (2010).	89
Figura 65. Concentração de POCs nas amostras superficiais	89
Figura 66. Distribuição espacial da concentração de DDTs totais.	90
Figura 67. Distribuição espacial da concentração de HCHs totais.....	90
Figura 68. Correlações entre a %Sedimentos finos, %COT e % ΣHCHs Total nos sedimentos superficiais.....	91
Figura 69. Composição média da distribuição dos metabólitos de DDT na amostra SPE2	92
Figura 70. Perfis verticais da distribuição de ΣDDTs ao longo das colunas sedimentares do T1, T2 e T3.	94
Figura 71. Distribuição vertical do metabólitos de DDT nos testemunhos sedimentares T1, T2 e T3.....	95
Figura 72. Correlações entre a % COT x ΣDDTs Total e % Sedimentos finos x ΣDDTs Total no testemunho T1 – Mercado.....	96
Figura 73. Correlações entre a % COT x ΣDDTs Total e % Sedimentos finos x ΣDDTs Total no testemunho T2 – Fazenda.....	97
Figura 74. Correlações entre a % COT x ΣDDTs Total e % Sedimentos finos x ΣDDTs Total no testemunho T3 – Paracauari	98

Figura 75. Correlação temporal da variação vertical da Σ DDTs nos testemunhos T1 – Mercado e T3 - Paracauari.....	99
Figura 76. Perfis verticais das distribuições de Σ DDD, Σ DDE e Σ DDT nos T1, T2 e T3.....	102
Figura 77. Cromatograma obtido pela injeção, em GC-MS, da amostra BRFAZI, respectiva ao Branco do Método para o processo de análise de PCBs e PBDEs nas subamostras 0-2 cm a 38-40 cm do testemunho T2 – Fazenda.	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Isômeros de DDT com suas respectivas estruturas moleculares e coeficientes de partição octanol/água (LogKow)	24
Tabela 2. Nomenclatura e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem (SPE – Superfície/Praia do Pesqueiro; SPA – Superfície/Rio Paracauari; T1 – Testemunho/ Mercado Municipal de Soure); T2 – Testemunho/ Fazenda Araruna; T3 – Testemunho – Rio Paracauari).	42
Tabela 3. Limites de detecção do método obtidos para os compostos de interesse.	47
Tabela 4. Intervalo da variação das atividades ^{210}Pb e ^{137}Cs nas amostras no T1-Mercado.....	56
Tabela 5. Comparação do intervalo da atividade de ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) obtido neste estudo com outras regiões costeiras e marinhas no Brasil e no mundo.....	56
Tabela 6. Nível de classificação dos sedimentos quanto à probabilidade de efeitos adversos à comunidade biológica.	103
Tabela 7. Valores certificados para POCs.	115
Tabela 8. Valores certificados para PBDEs.....	116
Tabela 9. Valores certificados para PCBs.	117
Tabela 10. Classificação granulométrica das subamostras do testemunho T1 – Mercado.	118
Tabela 11. Classificação granulométrica das subamostras do testemunho T2 – Fazenda.	119
Tabela 12. Classificação granulométrica das subamostras do testemunho T3 – Paracauari.	120
Tabela 13. Classificação granulométrica das amostras superficiais.....	121
Tabela 14. Distribuição da matéria orgânica nas subamostras do testemunho T1-Mercado.....	122
Tabela 15. Distribuição da matéria orgânica nas subamostras do testemunho T2-Fazenda.....	123
Tabela 16. Distribuição da matéria orgânica nas subamostras do testemunho T3-Paracauari	124
Tabela 17. Distribuição da matéria orgânica nas amostras superficiais.	126
Tabela 18. Concentração (n g^{-1}) de POCs nos sedimentos superficiais do complexo marino-estuarino da Ilha do Marajó	127

Tabela 19 – Distribuição dos Metabólitos de DDT ao longo do testemunho T1 - Mercado	128
Tabela 20 – Distribuição dos Metabólitos de DDT ao longo do testemunho T2 - Fazenda.....	130
Tabela 21 - Distribuição dos Metabólitos de DDT ao longo do testemunho T3 - Paracauari	132

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

Os ambientes costeiros são historicamente conhecidos como mantenedores da dinâmica populacional. A disponibilidade de água, alimento e abrigo é um dos motivos que favoreceu a ocupação dessas regiões ao longo do tempo. No Brasil, por exemplo, mais de 400 municípios estão distribuídos nas regiões costeiras onde cerca de 25% da população nacional está retida dentro de ecossistemas estuarinos (Moraes, 2007; IBGE, 2013).

Os estuários, definidos por Pritchard, 1952, como ambientes costeiros semiabertos com livre conexão com o mar, onde ocorre mistura de águas oceânicas e continentais, são alguns dos ecossistemas mais produtivos do mundo, com elevado valor ecológico e econômico.

Além de serem considerados importantes berçários de espécies, os estuários registram características ambientais e hidrodinâmicas únicas, que os atribuem papéis ecológicos importantes como exportadores de nutrientes, sedimentos e matéria orgânica para águas costeiras adjacentes, proporcionando uma grande variedade de serviços ao ecossistema, como a estabilização da linha de costa, a regulação dos nutrientes, a fixação do carbono e o fornecimento de recursos alimentares e energéticos (Miranda, 2002).

Como resultado, oferecem uma série de benefícios econômicos a muitos setores, incluindo a pesca, complexos industriais e serviços de lazer como o turismo e as atividades recreativas. Os estuários são também considerados locais ideais para construção de portos, cais e estaleiros, uma vez que proporcionam o abrigo necessário para navios, bem como acesso ao continente através dos cursos fluviais principais (Miranda, 2002).

No entanto, o aumento da população, a crescente necessidade do “bem estar” humano e a revolução técnica-científica-informacional do século XX têm favorecido a intensificação dos processos de modificação dos estuários. Com a produção em larga escala de resíduos industriais, lixo doméstico, esgotos e detritos químicos, a contaminação desses ambientes costeiros, particularmente sensíveis e frágeis do ponto de vista ambiental, tem se tornado cada vez mais frequente e acentuada.

A poluição química, tanto inorgânica, quanto orgânica, geralmente, tem consequências irreversíveis a esses ecossistemas, provocando perda de biodiversidade e

qualidade ambiental. Pesticidas organoclorados (POCs), bifenilos policlorados (PCB) e difenil éteres polibromados (PBDEs), por exemplo, representam um importante grupo de compostos antropogênicos que foram amplamente utilizados para diversas aplicações na indústria, na agricultura e na saúde pública durante as últimas décadas e são considerados poluentes de interesse mundial, haja visto que são ubíquos, apresentam elevada persistência ambiental e alto grau de toxicidade. (ATSDR, 2014).

POCs, PCBs e PBDEs são agentes químicos de diferentes grupos, porém, da mesma forma, potencialmente danosos ao ambiente e aos seres vivos. As características comumente compartilhadas são: tolerância a degradação fotolítica e biológica; caráter de bioacumulação, caráter de biomagnificação trófica e caráter de carcinogenicidade (WHO, 2007). Dentre os efeitos subletais para os seres humanos se destacam mudanças nas atividades enzimáticas, deficiência do sistema imunológico, alteração nos níveis de hormônios, fracasso reprodutivo, falhas na osmorregulação e alterações citocinéticas (UNEP, 2001; ATSDR, 2002; Mc Donald, 2002; ATSDR, 2014).

Em consequência do uso indiscriminado no passado e da persistência no ambiente, resíduos dessas substâncias são identificados até a atualidade na natureza, estando distribuídos em todas as matrizes ambientais (água, ar, solo e biota). Nos ecossistemas estuarinos, por exemplo, essas substâncias são velozmente incorporadas à matéria orgânica, sendo então difundidos nos compartimentos bióticos e abióticos, tais como organismos e sedimentos (Bigus, 2014).

O sedimento, por sua vez, pode agir como reservatório temporário desses poluentes, atuando como fonte para espécies bentônicas e cadeia alimentar associada, oferecendo contínua exposição para a coluna de água, além de gerar registros históricos de contaminação (Desmet et al., 2012; Gevao et al., 2012 ; Yang et al., 2012 ; Combi et al. (2013a) ; Combi et al. (2013b) ; Chunnian Da, 2014).

Devido à escassez de programas de monitoramento contínuo nos diversos compartimentos ambientais, assim como o reduzido número de programas que identifiquem a ocorrência dessas substâncias no mundo, ainda pouco se sabe sobre a presença de POPs em matrizes ambientais de regiões tropicais. No Brasil, por exemplo, muitas das pesquisas realizadas até o início do XXI foram concentradas na região sudeste (Almeida, et al., 2007). E os resultados retratam quase sempre, denúncias, ou áreas pré-conceituadas como contaminadas.

Historicamente, o uso de POPs no Brasil aumentou com a expansão e modernização da agricultura nacional, bem como da necessidade de aplicações em

campanhas de saúde pública. A ocorrência de endemias como a malária, na Amazônia, pode ser considerada uma das principais forçantes para o uso de POPs no Brasil.

De acordo com Deane et al., 1948, os primeiros testes com pesticidas organoclorados, principalmente a base de diclorodifeniltricloroetano (DDT), para o combate à malária no Brasil (1945) foram realizados na Região Norte do país. Por ter sido de baixo custo, ação residual e prolongada, essa utilização foi amplamente difundida na região, em especial nas cidades e vilarejos da Ilha do Marajó (Pará), que até a atualidade registram os maiores números de casos de malária por ano no país (G1 Notícias, 2012).

A Ilha do Marajó, considerada o maior arquipélago flúvio-marinho do mundo está inserida no setor insular estuarino do rio Amazonas, segundo as características da Zonas Costeiras e Estuarinas Paraense (ZCEP) na classificação do Ministério do Meio Ambiente (1996). Na parte leste da Ilha, situa-se o estuário do rio Paracauari. Este ecossistema é uma importante fonte de alimento e sustento econômico para as populações da Ilha do Marajó, promovendo abrigo e manutenção à rica e diversificada fauna associada, constituída principalmente por peixes, moluscos e crustáceos (Almeida, 1995).

Diante deste quadro, levantamentos da presença de poluentes orgânicos persistentes em outras regiões do país, como a Ilha do Marajó, podem auxiliar na formação de uma linha de base acerca da ocorrência e distribuição desses compostos, favorecendo a disseminação de informações consideradas escassas pela comunidade científica.

1.2 Poluentes Orgânicos Persistentes (POP_s)

Os Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são substâncias químicas que foram amplamente utilizadas para fins industriais, agrícolas e de saúde pública durante décadas. No entanto possuem elevada persistência ambiental, são capazes de serem transportadas por longas distâncias pelo ar, água e solo, e de se acumularem em tecidos adiposos dos organismos vivos, sendo toxicologicamente preocupantes para a saúde humana e ao meio ambiente.

Reconhecendo que uma gama expressiva de compostos orgânicos apresentam tais propriedades, a Convenção de Estocolmo (UNEP, 2001) estabeleceu uma lista de 12 Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), tidos como prioritários, sendo oito POPs (Aldrin, Dieldrin, Endrin, Clordano, Heptacloro, DDT, Toxafeno e Mirex), dois

produtos industriais (PCBs e Hexaclorobenzeno – HCB), e dois resíduos não intencionais antrópicos (dioxinas e furanos).

Entre 2009 e 2010 foram adotadas emendas à convenção, na qual α -HCH, β -HCH, hexabromobifenil, clodercona, éter hexabromodifenil, lindano, pentaclorobenzeno, ácido perfluorooctanessulfônico (PFOS) e seu sal (PFOS-S), éter tetrabromodifenil, éter pentabromodifenil e Endossulfan foram adicionados à lista de POPs banidos ou com restrições (Unep, 2009).

PBDEs também foram citados como poluentes orgânicos persistentes. Isto favoreceu para que duas das três misturas comerciais (pentaBDE e octaBDE) fossem proibidas ou voluntariamente retiradas de uso a partir de 2002 (DRAGE et al., 2015). PCBs, POCs e PBDEs se encontram melhor definidos a seguir.

1.2.1 Bifenilos Policlorados (PCBs)

Os bifenilos policlorados não existem naturalmente no ambiente. Na verdade, são produtos sintéticos da substituição de 1 a 10 átomos de hidrogênio por átomos de cloro nos dois anéis aromáticos que constituem a estrutura molecular básica (Figura 1). A distribuição de átomos de cloro, bem como seus respectivos graus de cloração, resulta em 10 PCBs homólogos, com 209 congêneres.

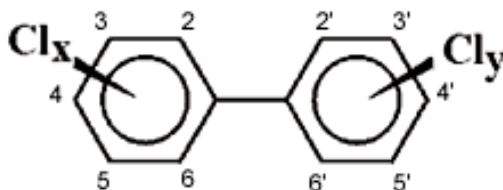


Figura 1. Estrutura molecular básica das bifenilas policloradas (PCBs) onde $X + Y \leq 10$ Cl

Dentre os 209 congêneres possíveis, cerca de 130 foram produzidos comercialmente na forma de misturas técnicas, contendo diferentes porcentagens de cloro. Devido à alta constância dielétrica e resistências a altas temperaturas, Os PCBs foram empregados como fluidos isolantes em transformadores e capacitores, em borrachas e resinas, como retardantes de chama e em aditivos de óleos lubrificantes. Além disso, também foram usados como agentes sinérgicos e estabilizantes em pesticidas organoclorados (BORJA *et al.*, 2005).

A produtividade em larga escala teve início na década de 30, sendo estimado um produto final de aproximadamente 1,3 milhões de toneladas (BREIVIK *et al.*,

2002a). No Brasil foi comercializado com o nome de Ascarel, produzido pela Monsanto (PENTEADO & VAZ, 2001).

PCBs são poluentes orgânicos que apresentam alta resistência a processos de degradação e estabilidade química acentuada. Fato que favorece a elevada capacidade de persistir no ambiente. Além disso, possuem caráter de bioacumulação e biomagnificação trófica (ATSDR, 2014). Esses motivos foram fundamentais para que os PCBs passassem a integrar a lista dos doze grupos de poluentes orgânicos persistentes (POPs) considerados prioritários pela UNEP (“United Nations Environmental Programme”), que tiveram seu uso banido na Convenção de Estocolmo (UNEP, 2001).

Devido ao alto valor do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow} > 4$), os PCBs possuem tendência a se adsorver ao material particulado em suspensão e a se depositarem junto à fração fina do sedimento (silte e argila) (PENTEADO & VAZ, 2001). Este comportamento, juntamente com a estabilidade química do composto, permite a identificação de PCBs na matriz sedimentar, ainda nos dias atuais, gerando arcabouço informacional para possíveis relações históricas de atividades antrópicas e impactos ambientais.

A primeira medida restritiva brasileira aos PCBs advém da criação da Portaria Interministerial nº19, de 02 de janeiro de 1981, que proibiu a fabricação de PCBs, entretanto permitiu a utilização de produtos em estoque e em funcionamento até trocas futuras.

1.2.2 Pesticidas Organoclorados (POCs)

Também listados como POPs pela convenção de Estocolmo, o grupo dos pesticidas organoclorados apresentam um grande número de substâncias com considerável diversidade de estruturas moleculares e características físico-químicas. Os principais representantes desse grupo de compostos são: DDTs (o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDE; p,p'-DDE), HCHs (alfa-HCH; beta-HCH; gama-HCH (Lindano); delta-HCH), drins (Aldrin, Dieldrin, Endrin e Isodrin), clordanos (cis-clordana; trans-clordana; heptacloro; heptacloro epóxido) e HCB (hexaclorobenzeno).

Do mesmo modo que os demais poluentes orgânicos persistentes, POCs podem ser acumulados em matrizes sedimentares e biológicas, gerando risco aos ecossistemas ambientais em função da elevada persistência ambiental e toxicidade (ATSDR, 2002).

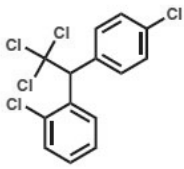
No Brasil, Aldrin e Dieldrin foram utilizados para tratamento de sementes de algodão, milho e arroz. Clordanos, Endrin, HCBs foram destinados a preservação de madeira e no plantio de cana-de-açúcar. Já DDTs e HCHs foram empregados, principalmente, como inseticidas para o controle de doenças endêmicas, como a malária e a doença de chagas (DDTs; HCHs) (Deane, 1948; Fernícola, 2001; D'Amato, 2002; Ferreira, 2011).

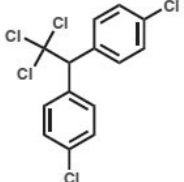
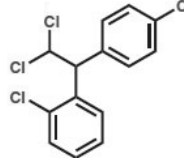
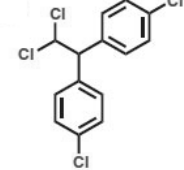
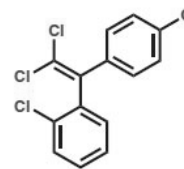
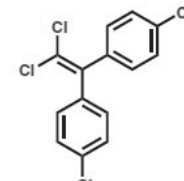
No que tange o trabalho desenvolvido nesse estudo, assim como a região de interesse, dedica-se maior importância ao DDT e seus isômeros. O DDT refere-se ao diclorodifeniltricloroetano, nome derivado da presença de cinco átomos de cloro e dois grupos aromáticos, conforme pode ser visto na fórmula estrutural de seus isômeros na Tabela 1. O produto é uma mistura composta, em geral, por: p,p' - DDT (77,1%); o,p' - DDT (14,9%); p,p' - DDD (0,3%); o,p' - DDD (0,1%) e impurezas (3,5%) (ATSDR, 2002).

Devido às suas características físico-químicas, como seu elevado coeficiente de partição octano/água (Log Kow) (Tabela 01), o DDT e seus isômeros são altamente insolúveis em água o que contribui para a sua adsorção à matéria orgânica e posterior depósito em sedimentos. No entanto, por ser semi-volátil, também pode ser encontrado na atmosfera. Dessa forma, como os demais POPs, é ubíquo, tendo sido observada a presença desses compostos, inclusive, em matrizes de regiões remotas, como a Antártica (Montone et al, 2001; Taniguchi et. al, 2009).

O DDT pode sofrer processo de fotodescloração a principal reação que gera os produtos primários DDE, DDD e o ácido clorídrico (HCl). Já a biodegradação desse composto pode ocorrer sob a presença de microorganismos e em função da disponibilidade de oxigênio. Sob condições aeróbicas, há uma lenta conversão a DDE e sob condições anaeróbica há uma rápida conversão a DDD (D' Amato et al. 2002).

Tabela 1. Isômeros de DDT com suas respectivas estruturas moleculares e coeficientes de partição octanol/água (LogKow)

COMPOSTO	ESTRUTURA MOLECULAR	LOGKow
o, p' - DDT		6,0

p, p' - DDT		6,51
o, p' - DDD		5,87
p, p' - DDD		6,02
o, p' - DDE		6,79
p, p' - DDE		6,91

Por esses processos, a estimativa da persistência ambiental do DDT para sedimentos varia de 2 a 30 anos, sendo que com o tempo, os níveis médios de DDT tendem a declinar e a relação DDE/DDT tende a aumentar. Este fato, também pode ser relacionado com a relativa prolongada meia-vida do DDE (Fernícola & Oliveira, 2001).

Em termos de toxicidade, os pesticidas organoclorados atuam sobre o sistema nervoso central, resultando em alterações de comportamento, distúrbios sensoriais, do equilíbrio, da atividade da musculatura involuntária e depressão dos centros vitais, particularmente da respiração (D'Amato et al. 2002).

As primeiras medidas restritivas aos POCs aplicadas no país ocorreram em 1971, com as Portarias n.º 356/71 e 357/71, que limitaram o uso de inseticidas organoclorados em controle de pragas em pastagens; e a fabricação e comercialização de DDT para combate de ectoparasitos em animais domésticos. Em 1985, o uso e a distribuição de produtos organoclorados destinados à agropecuária também foram proibidos.

Entretanto os inseticidas organoclorados, principalmente a base de DDT continuaram sendo permitidos em campanhas de saúde pública no combate a vetores de doenças endêmicas (malária e leishmaniose), bem como em uso emergencial na agricultura, a critério do Ministério da Agricultura até meados de 2009, quando a fabricação, exportação, importação, estoque, comercialização e uso do DDT foi totalmente proibido no Brasil, através da Lei 11.936/2009 (Ferreira et al. 2011).

1.2.3 Éteres difenil polibromados (PBDEs)

Os éteres difenil polibromados são uma classe de compostos conhecidos como retardantes de chamas. Possuem a característica de inibir a combustão de compostos orgânicos, fazendo com que não haja propagação de chamas (Bsef, 2012; Kwan et al., 2014). Essa classe de aditivos pode ser encontrada contendo de 1 a 10 bromos ligados ao esqueleto difenílico (Figura 2), e semelhantemente aos PCBs, apresentar 209 congêneres.

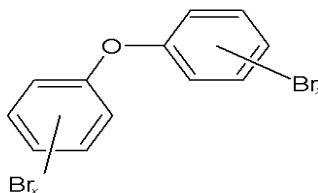


Figura 2. Estrutura molecular básica dos PBDEs

Os PBDEs são utilizados no mundo todo em diversos materiais, como plásticos, móveis, têxteis e eletro-eletrônicos (Botaro e Torres, 2007). Foram produzidos, principalmente na forma de três misturas técnicas: pentaBDE, octaBDE e decaBDE (Hardy, 2002). As duas primeiras foram banidas de mercados europeus e norte-americanos na primeira década do século XXI devido as suas características de persistência ambiental, bioacumulação, biomagnificação e toxicidade. Contudo, o decaBDE ainda está disponível no mercado, podendo representar fluxos recentes de contaminantes (Drage et al., 2015).

Em 2006, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) divulgou um conjunto de normas para controle do processo produtivo de uma série de substâncias tóxicas, dentre elas os retardantes de chama bromados. Este documento denominado “Toxic Substance Control Action” (TSCA) estabelece, no item denominado “Substance New Use Rule” (SNUR), a racionalização da produção, a

avaliação do risco da exposição ocupacional e o destino comercial destas substâncias. No Brasil, não existem restrições legais para o emprego dos PBDEs.

PBDEs, tais como PCBs e POCs apresentam baixa solubilidade em água, o que os tornam susceptíveis a processos de adsorção à matéria orgânica e ao sedimento, facilitando sua observação nessa matriz (Minh, 2007).

1.3 POPs e a Ilha do Marajó

Infelizmente, em decorrência da carência de informações acerca dos efeitos adversos de POPs, que só começaram a ser determinados em meados do século XX, países desenvolvidos e em desenvolvimento fizeram o uso em larga escala de tais substâncias por décadas. Os POCs, por exemplo, em primeira instância foram considerados fundamentais e indispensáveis no controle de pragas em lavouras e principalmente como misturas de inseticidas para o controle de doenças endêmicas (Ferreira et al., 2011).

O nível de relevância histórica para a primeira metade do século XX era tanta, que o químico Paul Hermann Müller foi agraciado com o prêmio Nobel de Medicina em 1948 pela descoberta dos princípios ativos do principal pesticida organoclorado da história, o diclorodifeniltricloroetano – DDT e sua notável eficácia contra o tifo e a malária (“Nobel Lecutres”, 1964).

Por ser considerada característica de regiões tropicais, a malária teve grande distribuição no Brasil, sendo sua área endêmica formada por todos os estados da Amazônia Legal: Acre, Amapá, Amazonas, Pará, Rondônia e Roraima, além das regiões a oeste do Estado do Maranhão, ao noroeste do Estado do Tocantins e ao norte do Estado do Mato Grosso (Loiola, 2001). Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), em 2013 o país registrou 177.789 casos, sendo a região Amazônica, representada principalmente pelo estado do Pará e os municípios da Ilha do Marajó, detentora do maior montante (aproximadamente 106 mil). No ano de 2012 somente o município de Anajás (Ilha do Marajó - PA) apresentou cerca de 20 mil casos da doença (SVS – MS, 2015).

Como verificado, o estado do Pará ainda contém o maior número de casos de malária no Brasil. E a Ilha do Marajó, através de seus municípios e povoados podem representar até 60% desse montante. Essa realidade da região amazônica e a eficácia comprovada por Paul favoreceu o uso de inseticidas a base de DDT no Brasil durante décadas (D’ Amato et al., 2002, Ferreira et al., 2011). Deane et al., 1948 confirma que

os primeiros testes foram concentrados na Região Norte do país, especialmente na região da Ilha do Marajó (Ananás, Breves, Juruti, Óbidos, Portel, Salvaterra, Santa Mônica, Soure, e Vitória foram alguns dos municípios atendidos).

No trabalho, os autores descreveram dados técnicos e quantitativos das metodologias de aplicação em cada região. E confirmaram a hipótese de que por ter sido de baixo custo, ação residual e prolongada, o DDT foi amplamente difundido em poucos anos. Somente entre os anos de 1945 (início do uso de organoclorados no combate à malária no Brasil) e 1947 foi utilizada mais de uma tonelada, com uma média de 402 g por residência tratada no estado do Pará.

O fato agravante dessa condição é que como deliberado anteriormente, compostos organoclorados, como o DDT, são considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs), ou seja, são estáveis no ambiente, resistindo à degradação fotolítica e biológica, tendo caráter bioacumulativo, de biomagnificação trófica e de carcinogenicidade. Motivos pelo qual as diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) restringiram o uso, fabricação e comercialização desses compostos (WHO, 2007)

Alguns dos sintomas, atribuídos pela OMS, como decorrentes da intoxicação por POCs, fazem parte da rotina dos agentes aposentados da antiga Superintendência de Campanhas de Saúde Pública – SUCAM (ORMNews, 2014; G1 Notícias, 2015), hoje denominada FUNASA – Fundação Nacional de Saúde, que foi a organização responsável pela aplicação direta de DDT ao longo dos anos para o controle da malária na região marajoara e em demais localidades nacionais.

Mesmo com restrições impostas por órgãos ambientais e de saúde públicas internacionais desde a década de 60, no Brasil, somente com a Lei nº 11.936/09, o DDT teve a fabricação, importação, exportação, manutenção de estoque, comercialização e o uso, totalmente proibidos.

Com isso, concentrações significativas de DDT e seus resíduos podem ter sido liberados de forma equivocada no ecossistema marino-estuarino da Ilha do Marajó, estando alojadas em diferentes matrizes, como o sedimento, representando risco à qualidade ambiental e conseqüentemente à comunidade biológica associada.

Quanto à utilização de PCBs e PBDEs para a região do arquipélago marajoara, não há registros documentados. No entanto, como discutido anteriormente, esses compostos foram utilizados em grandes centros urbanos durante várias décadas e por serem transportados e depositados preferencialmente via atmosfera, podem também

estar distribuídos nos compartimentos sedimentares da região, servindo de base para possíveis correlações históricas de contaminação.

Vale ressaltar que dados oficiais sobre a ocorrência de resíduos de DDT e seus metabólitos, ou de outros organoclorados e organobromados, no ecossistema marino-estuarino da Ilha do Marajó, não se encontram disponíveis. Assim, o presente trabalho se demonstra pioneiro no assunto para a respectiva área de estudo.

1.4 Origem da matéria orgânica de sistemas estuarinos

Os ecossistemas estuarinos podem ser considerados ambientes deposicionais que apresentam em seus sedimentos registros dos processos que ocorreram “*in situ*” e em sua bacia de drenagem. Estudar a distribuição sedimentar dessas áreas, juntamente com a origem da matéria orgânica, possibilita a compreensão dos fatores atuantes em um passado tardio (milhares de anos), recente (últimos cem anos) ou atual.

Diversos tipos de traçadores são utilizados para identificar as prováveis origens e os processos a que esta matéria esteve sujeita durante sua formação. Medidas elementares da composição molecular de carbono e nitrogênio, sua respectiva razão C/N e as composições isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ ao longo do registro sedimentar possibilita, em conjunto com um enquadramento cronológico, identificar variações na fonte predominante do material orgânico e estimar a influência flúvio-marinha a que um determinado estuário esteve sujeito ao longo do tempo (Castro, 2010).

Segundo Meyers, 1994, a razão elementar carbono/nitrogênio (C/N) é um dos marcadores mais confiáveis para indicação de fontes da matéria orgânica para um ecossistema. A razão isotópica de carbono, por sua vez, permite distinguir entre fontes marinhas e continentais de matéria orgânica, bem como identificar variados tipos de vegetação, dado que estas podem ter diferentes processos bioquímicos de incorporação de carbono (Pimentel, 1998).

De acordo com o mesmo autor, a maior parte das plantas fotossintéticas utiliza o mecanismo de Calvin (C3), mecanismo fotossintético que produz um composto com 3 átomos de carbono (ácido 3 – fosfoglicérico) após a reação de fixação do dióxido de carbono, tornando a planta empobrecida no isótopo ^{13}C . Por outro lado, as plantas C4 favorecem o mecanismo de Slack, que produz ácido málico ou aspartato, compostos com 4 átomos de carbono.

Lamb et al., 2006 descreve que o cálculo da razão entre a composição elementar entre carbono e nitrogênio (C/N) e a sua correlação com os correspondentes valores de $\delta^{13}\text{C}$ melhora a identificação das fontes de matéria orgânica. Isto pode ser observado na Figura 3.

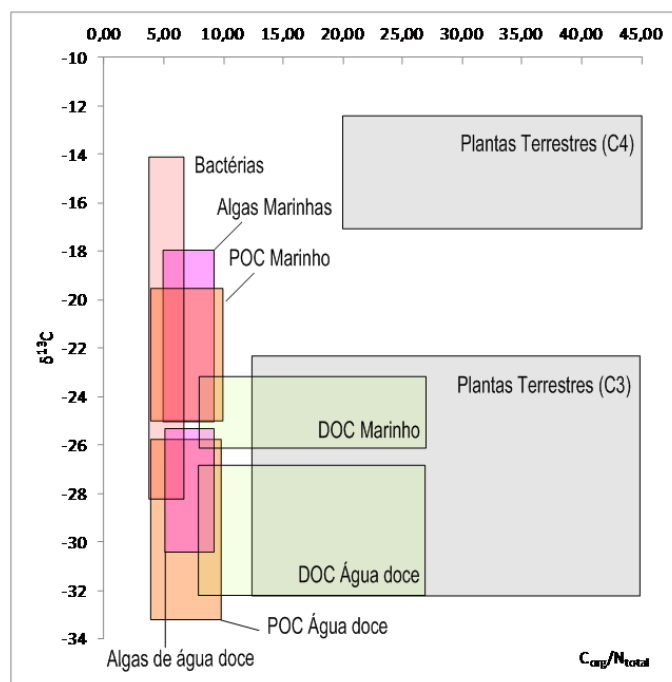


Figura 3. Intervalos típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N (%/%) para diferentes fontes de matéria orgânica em ambientes costeiros (adaptado de Lamb et al., 2006)

Meyers (1994) determinou os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para plantas C3, obtendo valores na ordem dos -27‰, enquanto que para plantas C4 a razão isotópica $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ resultou em valores em torno de -14‰. Em ambos os casos, a fonte de CO_2 é a atmosfera, onde o $\delta^{13}\text{C}$ tem um valor de cerca de -7‰. No que diz respeito a algas de água doce, estas incorporam o CO_2 dissolvido, atingindo valores de -27‰ para o $\delta^{13}\text{C}$. Ainda em termos de flora, as algas marinhas possuem uma assinatura isotópica igualmente distinta das de água doce ($\delta^{13}\text{C} = -20$ ‰), permitindo, também, a sua diferenciação através da determinação deste parâmetro em sedimentos marinhos e estuarinos.

1.5 Sedimentos estuarinos como reservatórios e registros de contaminação

Os estuários, além de serem as principais vias de transferência de água, nutrientes e matéria orgânica da zona costeira, são também considerados importantes ambientes de sedimentação. A maioria do material sedimentar carregado ou depositado no ecossistema estuarino é proveniente da erosão da bacia de drenagem, na qual têm como os principais constituintes silte e argila, partículas finas, cujos diâmetros são inferiores a 63 μm .

Esses tipos de partícula, compostas prioritariamente por argilominerais, apresentam elétrons livres em suas estruturas, gerando aumento da disponibilidade iônica, e conseqüentemente favorecendo a afinidade elétrica para processos de adsorção da matéria orgânica e de compostos hidrofóbicos associados, tais quais POCs, PCBs e PBDEs.

Além disso, devem ser consideradas para a definição do destino e transporte, condições específicas do ambiente, como os processos de perda física (sorção e volatilização), processos de transporte (diluição, advecção e dispersão), processos químicos (hidrólise e reações de ácido-base) e processos de degradação microbológica (aeróbica e anaeróbica) (USEPA 2001).

As secções sedimentares podem agir como reservatório temporário desses poluentes, atuando como fonte para espécies bentônicas e cadeia alimentar associada, oferecendo contínua exposição para a coluna de água, e, principalmente gerar registros históricos de contaminação.

Como os perfis verticais de contaminantes podem ser relacionados à época de deposição de secções sedimentares, o uso da geocronologia recente, que fornece subsídios para interpretação de eventos ocorridos no passado é importante para a interpretação de históricos deposicionais de substâncias danosas ao ambiente aquático.

A avaliação das taxas de sedimentação tem sido uma importante ferramenta para estudos que visam o estabelecimento e o entendimento de processos geológicos e antrópicos nos ambientes estuarinos. Dentre os produtos gerados pelos estudos dessas taxas, ressalta-se as datações de colunas sedimentares, que podem ser consideradas cruciais para a avaliação do histórico deposicional de poluentes e sua correlação com o desenvolvimento urbano e populacional. Com isso, testemunhos sedimentares tem se tornado os registros naturais mais utilizados para avaliar e reconstruir as tendências históricas das intervenções humanas dos últimos séculos. (Bigus et. al., 2014).

O uso de radionuclídeos como traçadores de processos ambientais, através de seus decaimento, permitem o cálculo de taxas de sedimentação e conseqüentemente a datação de secções sedimentares (Thevenon et al., 2013). Eles podem ser classificados em: a) Produzidos por raios cósmicos (^7Be e ^{14}C); b) Produzidos por atividades atômicas (^{137}Cs e ^{90}Sr); c) isótopos primordiais (^{238}U e ^{40}K); produtos naturais de decaimento (^{226}Ra , ^{222}Rn e ^{210}Pb) (Santos et. al, 2008).

Para estudos de camadas de sedimento mais recentes (100-150 anos) onde se encontra toda a informação da influência do grande aumento da atividade humana e

industrial decorrente deste último século, utiliza-se um método de datação baseado na medida das concentrações dos radionuclídeos ^{210}Pb (meia vida 22,3 anos), membro da série radioativa natural do ^{238}U , e ^{137}Cs produzido, principalmente, pela fissão ^{235}U (Figueira et al., 2007).

O ^{210}Pb é um elemento intermediário da cadeia de decaimento radioativo do ^{238}U , com meia vida de 22,3 anos. Na sequência de decaimento, o ^{210}Pb é gerado após a formação do gás radônio (^{222}Rn) e está presente na atmosfera em decorrência do ^{222}Rn que escapa dos solos. Nos ambientes aquáticos, o suprimento de ^{210}Pb ocorre por precipitação atmosférica, assim como pelo decaimento do ^{226}Ra presente nas águas. O ^{210}Pb depositado nas superfícies aquáticas é adsorvido pela matéria sólida em suspensão, sendo adicionado aos sedimentos pelo fluxo de partículas de sedimentação (Figura 4), sendo considerado como o radionuclídeo ideal para datar sedimentos de idade recente.

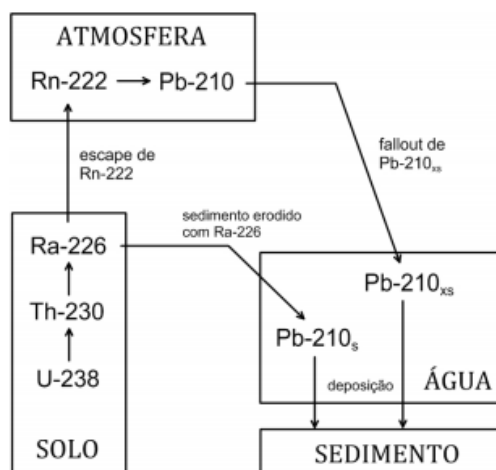


Figura 4. Ciclo hidroequímico do ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ = não suportado; $^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$ = suportado) (Fonte: Pompeu et al., 2015).

Assim, o ^{210}Pb em uma coluna de sedimento é resultante de dois sinais diferentes: o proveniente da atmosfera, que é chamado de não-suportado ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) ou alóctone e está estritamente conectado aos processos sedimentares; e o produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de ^{226}Ra sem o escape de ^{222}Rn , que é o dito suportado ($^{210}\text{Pb}_{\text{s}}$). Dessa forma, o $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ pode ser mensurado pela diferença entre ^{210}Pb total na amostra e ^{210}Pb suportado, que, por estar em equilíbrio radioativo com seus precursores na série do ^{238}U , pode ser mensurado por algum dos núclídeos-pai, como o próprio ^{226}Ra (Noller, 2000; Lubis, 2006).

A técnica de datação com o ^{210}Pb é utilizada amplamente, e com grande sucesso, para a geocronologia recente (100 – 200 anos), e possui grande importância no estabelecimento do histórico ambiental, ganhando maior relevância, ainda, quando aplicado em regiões de conhecida sensibilidade ambiental como os estuários (Sanders et al., 2006).

^{137}Cs é um isótopo artificial, com meia vida de 30,16 anos, originado pela fissão do ^{235}U em explosões de ogivas nucleares e pela produção de energia termonuclear (Figueira et al., 2006). O cálculo das taxas de sedimentação pela análise de ^{137}Cs em testemunhos sedimentares é considerado relativamente simples, haja visto que o máximo desse radionuclídeo é respectivo ao “Fall Out” global de testes nucleares (1963). Dessa forma, a taxa de sedimentação integrada da coluna sedimentar pode ser obtida a partir do máximo observado.

Estudos do histórico de contaminação por POCs, PCBs e PBDEs através da correlação da geocronologia recente (Pb^{210} e Cs^{137}) de testemunhos sedimentares com a dinâmica de entrada de elementos, em sistemas costeiros, têm sido realizados em diferentes regiões do mundo.

Desmet et al., 2012 analisaram a ocorrência e histórico deposicional de PCBs em sedimentos do estuário do Rio Rhône (França). As concentrações de PCBs (ΣPCBs) variaram entre 42 - 146 (ng g^{-1} p.s.). A deposição desses compostos foi associada com o despejo de resíduos industriais na região de Lyon.

Gevao et al., 2012 investigaram a distribuição e concentração de PCBs em sedimentos no Noroeste do Golfo Árabe. Eles concluíram que o acréscimo nas concentrações a partir do final dos anos 80 foi derivado do uso intensivo de transformadores durante a guerra do Golfo Árabe entre o Kuwait e o Iraque. Os valores variaram entre 875 – 14.671 (ng g^{-1} p.s.).

Yang et al., 2012 avaliaram a presença de PCBs em sedimentos do estuário do Rio Yangtze (China) com valores entre 5,08 – 19,64 ng^{-1} p.s.. Os autores observaram a ocorrência dos compostos de interesse em períodos anteriores a 1929 (Início do emprego de PCBs na indústria), que teria relação com a significativa influência de processos biogênicos na coluna sedimentar. Além disso, também atribuíram ao transporte atmosférico a responsabilidade do aumento das concentrações entre as décadas de 50 e 60. Após esse anos, a principal fonte seria o uso regional na agricultura.

Combi et al. (2013a) identificaram as principais fontes e a relação temporal da introdução de bifenilos policlorados no sistema estuarino de Paranaguá (Brasil). No

estudo ficou clara a relação entre a ocupação urbana e as concentrações ($< \text{LDM} - 6,65 \text{ ng g}^{-1} \text{ p.s}$) mais elevadas de PCBs. Os testemunhos amostrados em regiões mais afastadas dos centros urbanos, por exemplo, apresentaram concentrações mais reduzidas.

Combi et al. (2013b) investigaram a distribuição e a entrada temporal de PCBs e POCs na Baía de Guaratuba (Paraná - Brasil). Os autores observaram que a distribuição espacial dos contaminantes na baía era derivada de fontes exógenas oriundas de atividades antrópicas em margens de afluentes. As faixas de concentrações determinadas foram $< \text{LQ} - 0,52 \text{ ng}^{-1} \text{ p.s}$. (PCBs) e $< \text{LQ} - 1,52 \text{ ng}^{-1} \text{ p.s}$ (POCs)

Da et al., 2014 analisou HCHs e DDTs em um testemunho sedimentar do estuário do Rio Velho Amarelo (China). β -HCH e p,p'-DDD foram os congêneres predominantes. E suas concentrações indicaram uma relação histórica temporal com uso desses compostos na agricultura regional e processo de decomposição anaeróbica.

Drage et al., 2015 apresentara os primeiros dados históricos sobre a ocorrência de éteresdifenílpolibromados (PBDEs) em sedimentos estuarinos da Austrália. Foram observados grandes aumentos das concentrações entre 1980 e 2014, especialmente para para a mistura comercial deca-BDE.

Dentro desse contexto, o presente trabalho visou determinar a presença e a possível relação histórico temporal de depósitos de POCs, PCBs e PBDEs no ecossistema marino-estuarino do Rio Paracauari (Ilha do Marajó – Pará, Brasil).

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Investigar a ocorrência, a distribuição espacial e o histórico deposicional de POCs, PCBs e PBDEs do ecossistema marino-estuarino da porção leste da Ilha do Marajó (Pará – Brasil).

2.2 Objetivos específicos

- a) Determinar as concentrações de POCs, PCBs e PBDEs em testemunhos sedimentares do complexo flúvio-marinho do Rio Paracauari e adjacências;
- b) Determinar a distribuição recente das concentrações de POCs, PCBs e PBDEs em sedimentos superficiais do complexo flúvio-marinho do Rio Paracauari e adjacências;
- c) Determinar a composição granulométrica dos sedimentos do complexo flúvio-marinho do Rio Paracauari e adjacências;
- d) Caracterizar a matéria orgânica do sedimento com base na determinação dos conteúdos de carbono orgânico e nitrogênio total, bem como suas razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$;
- e) Utilizar geocronologia recente, com ^{210}Pb e ^{137}Cs para o estabelecimento das taxas de sedimentação e datação dos testemunhos sedimentares da região de interesse;
- f) Avaliar o risco ambiental da presença de POPs no ambiente marino-estuarino da Ilha do Marajó em função de critérios pré-estabelecidos por agências internacionais.

3 Características da área de estudo

3.1 Localização e acesso

A Ilha do Marajó, localizada no extremo norte do estado do Pará está limitada pelas coordenadas geográficas 48° - 51° W e 0° S - 2° S (Figura 04) e apresenta limites com o estado do Amapá e Oceano Atlântico ao norte; foz dos rios Pará e Tocantins ao sul; Baía do Marajó a leste; e a oeste do estado do Amapá. Contida na foz do Rio Amazonas, no estado do Pará, ela é considerada o maior arquipélago flúvio-marinho do mundo (Rosseti et al, 2008), compreendendo uma região de aproximadamente 50.000 km^2 (Lima et al. 2005).

Para o presente estudo, a área de interesse foi o estuário do rio Paracauari e suas adjacências, localizado na porção leste de Ilha do Marajó (Figura 5), que ocupa uma área de aproximadamente 250 km^2 . A bacia de drenagem do Rio Paracauari drena uma área de 706 km^2 (Souza & Rosseti, 2011) e banha os dois municípios mais influentes da região: Soure e Salvaterra.

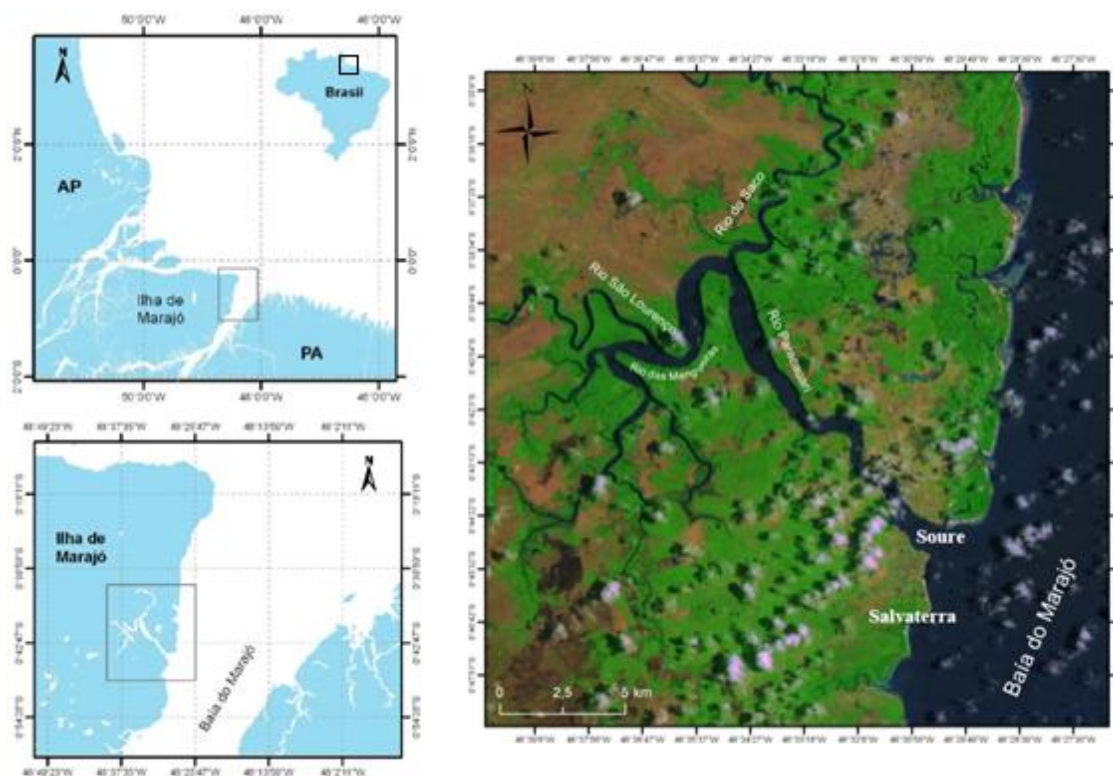


Figura 5. Mapa representativo da área de estudo.

A distância da região em relação a Belém, capital do estado do Pará, é de aproximadamente 86 km, sendo que o acesso ocorre via aérea ou fluvial através de

embarcações que partem do terminal hidroviário do distrito de Icoaraci (Belém – PA), ou do terminal hidroviário da Companhia Docas do Pará (Belém – Pará).

3.2 Socioeconomia

A estrutura econômica dos municípios da porção leste da Ilha do Marajó é essencialmente primária (IBGE, 2015) baseia-se no extrativismo vegetal, na pesca do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*), na pecuária bovina e bubalina e na agricultura de subsistência. No entanto também se encontram distribuídas atividades semi-industriais como olarias, cerrarias e cortumes.

Os indicadores socioeconômicos e culturais demonstrados pelo Relatório Analítico do Território do Marajó, desenvolvido pelo Grupo de Estudo e Pesquisa, Trabalho e Desenvolvimento na Amazônia (GPTDA) (GPTDA, 2012) mostram que essa região foi historicamente abandonada, seja pela ausência ou baixa capilaridade das políticas públicas, de serviços infraestruturais e de equipamentos coletivos de promoção e proteção social, voltados ao desenvolvimento sócio-territorial, como saneamento ambiental, saúde pública e educação.

Ainda de acordo com o relatório, a ausência de infraestrutura e de equipamentos de uso coletivo contribuíram para problemas de ordens diversas, como fome, miséria e altos índices de malária na região marajoara.

3.3 Clima

A ilha de Marajó apresenta climas distintos em suas porções leste e oeste. Na porção leste da ilha, onde esta inserida a área de estudo, o clima é tropical úmido de monção, do subtipo “Am” de acordo com o sistema de classificação climática de Köppen, apresentando temperatura média anual de 27,3° C e pluviosidade anual superior a 3.000 mm (Lima et al., 2005) (Figura 6).

Segundo esses autores, existe um período mais chuvoso (Período Chuvoso), ~~que seria~~ compreendido entre os meses de dezembro a maio (máximo – março) e outro menos chuvoso (Período Seco), distribuído entre os meses de junho e novembro (máximo – setembro). Eles são considerados, normalmente, como as principais forças atuantes na distribuição e manutenção de características de sazonalidade para a região de interesse.

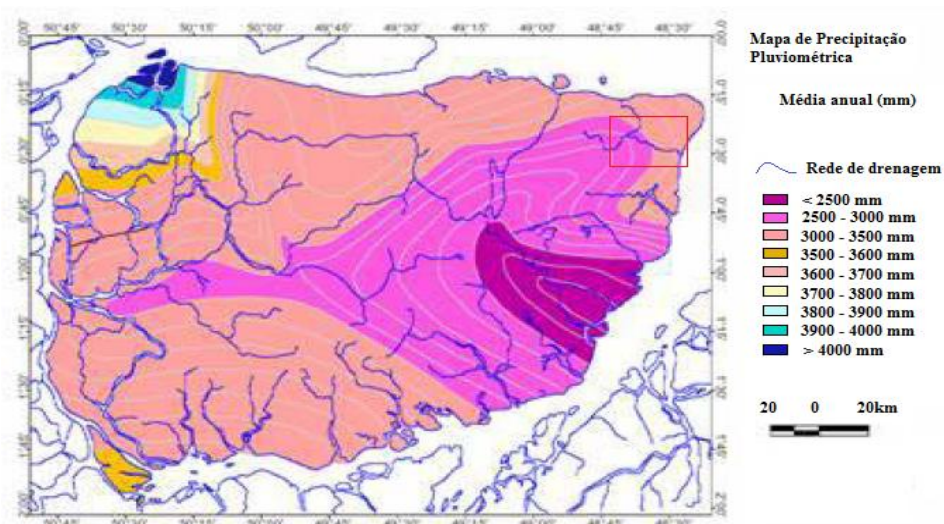


Figura 6. Mapa de precipitação pluviométrica com destaque à área de estudo (Adaptado de Lima et. al., 2005).

3.4 Regime de ventos

Em função da influência do Oceano Atlântico, os ventos litorâneos, que sopram de nordeste, atingem velocidades mais fortes na porção leste da ilha do Marajó (campos), com velocidade $> 3,0$ m/s. Adentrando o continente, esses ventos encontram como barreira natural a vegetação de floresta (com árvores de grande porte), gerando uma queda de velocidade, como demonstrado na (Figura 7). Dessa forma fica claro a predominância da direção Nordeste-Sudoeste para a propagação de ventos (Lima et al., 2005).

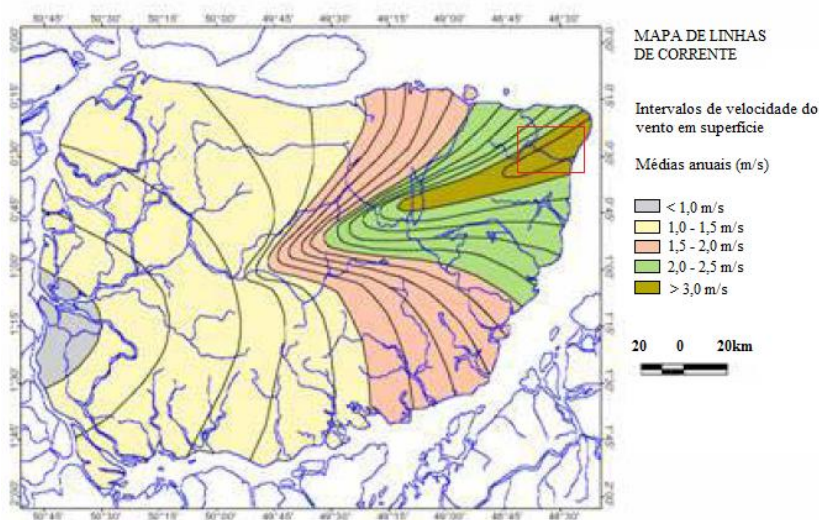


Figura 7. Mapa das linhas de corrente de vento da Ilha do Marajó com destaque à área de estudo (Adaptado de Lima et. al., 2005).

3.5 Vegetação

A Ilha do Marajó apresenta varias regiões ecológicas (Figura 8) em decorrência das variações locais de chuva, topografia e de solo. Entretanto, destacam-se: floresta tropical densa distribuída na porção ocidental da ilha, que devido a influencia das inundações, apresenta mata de igapó e; cerrado, que abriga a vegetação de parques com ou sem florestas de galeria que é regionalmente conhecida como campos naturais (Lima, 2009). Em áreas costeiras sob influência marinha ocorrem os manguezais, sendo estes associados com espécies de várzea.

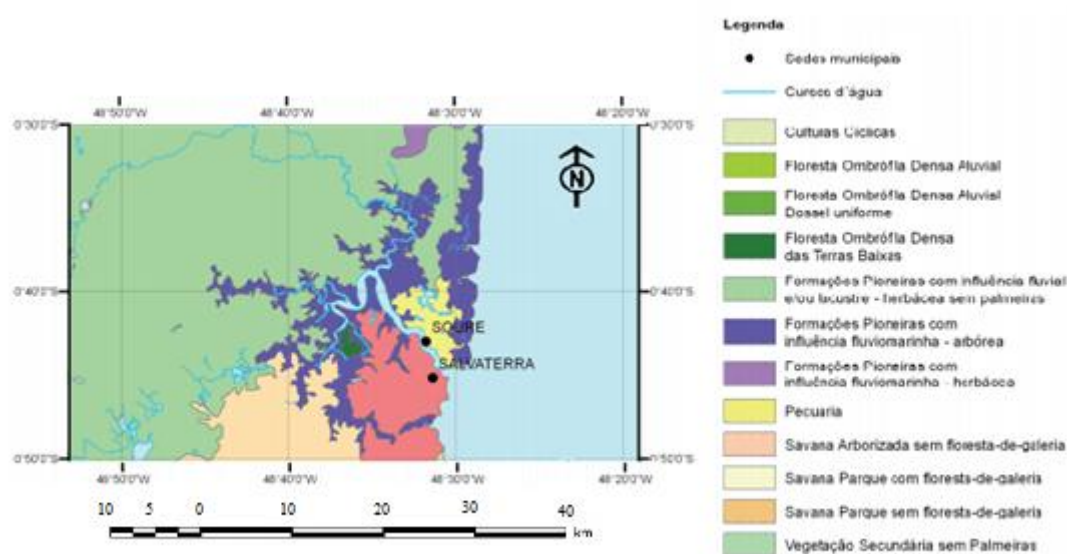


Figura 8. Mapa da distribuição vegetal da porção leste da Ilha do Marajó (Adaptado de IBGE, 1992)

3.6 Geologia e geomorfologia

A Ilha do Marajó faz parte da bacia sedimentar da foz do Rio Amazonas a qual compreende uma parte emersa, conhecida como Bacia do Marajó e uma parte situada na plataforma continental totalizando uma área de 180.000 Km² (França, 2006). A Bacia sedimentar da foz do rio Amazonas é constituída pelos grabens de Limoeiro e Mexiana e pelas plataformas continentais do Pará e Amapá. É limitada a noroeste pelo Escudo das Guianas e a sudeste pelo Escudo Central Brasileiro. Entre esses dois escudos, situa-se o Arco de Gurupá, que separa a Bacia do Marajó da Bacia Paleozoica do Baixo Amazonas e o Arco Tocantins que separa a Bacia do Maranhão (Figura 9).

A compartimentação morfológica da margem leste da Ilha de Marajó (Figura 10) evidencia dois tipos de costas, separados pelo rio Paracauari: (1) a costa alta do município de Salvaterra, ao sul da desembocadura do rio Paracauari, caracteriza-se pela proximidade dos baixos platôs amazônicos com a linha de costa, originando um

alinhamento de falésias, de até 6 m de altura, esculpidas nos sedimentos terciários e quaternários do Grupo Barreiras/Pós-Barreiras; e (2) a costa baixa do município de Soure, ao sul daquela desembocadura, caracteriza-se pela presença de uma planície costeira, onde se desenvolvem manguezais, bordejados por dunas e praias-barreiras de baixo gradiente (França, 2006; França, et al., 2007).

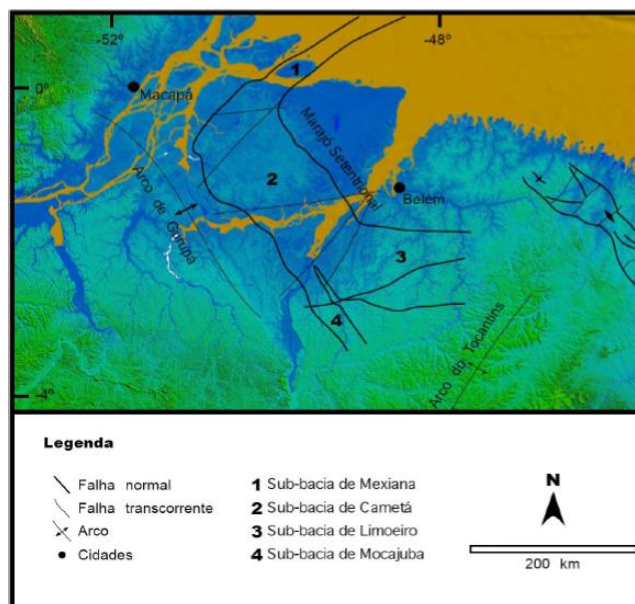


Figura 9. Mapa de localização da Baía do Marajó (Soares Jr., 2007)

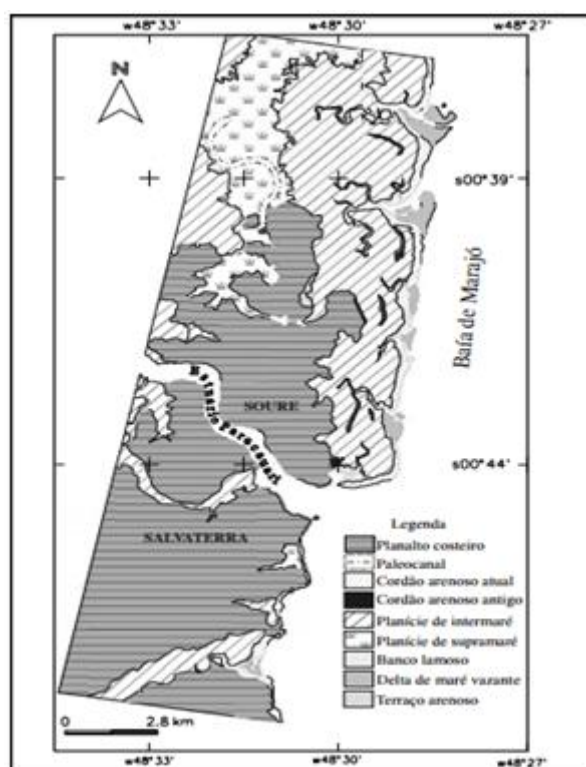


Figura 10. Mapa morfológico da zona costeira dos municípios de Soure e Salvaterra (margem leste da Ilha do Marajó – PA) (Adaptado de França, 2006).

3.7 Características oceanográficas

A principal fonte de abastecimento do sistema hídrico da região é a precipitação pluviométrica e a corrente de maré vinda do Oceano Atlântico, do rio Amazonas e da própria Baía do Marajó. As marés em Soure são semidiurnas ($F=0,13$) com uma altura média de sizígia de 3,86 m e altura média de quadratura de 2,19 m e ciclos simétricos de enchente e vazante com duração de seis horas cada (BEZERRA et al., 2011).

A influência das marés é evidenciada pela presença de manguezais nos entornos da ilha do Marajó e ao longo das drenagens até a influência máxima das marés. A quantidade de água doce que é adicionada aos rios, por ocasião das chuvas, provoca alterações, não só no domínio da bacia fluvial, mas também na área oceânica, alterando as propriedades físico-químicas e o aporte sedimentar, ocasionando modificações nesse ecossistema estuarino.

4 Material e métodos

4.1 Amostragem e armazenamento

A coleta das amostras sedimentares do sistema marino-estuarino da Ilha do Marajó (Figura 11) foi realizada no terceiro trimestre de 2014, mais especificamente entre os dias 22 e 25 de setembro. Ao todo foram amostrados 03 testemunhos, com 110, 142 e 106 cm, respectivamente, além de 11 amostras de superfície (Tabela 2).

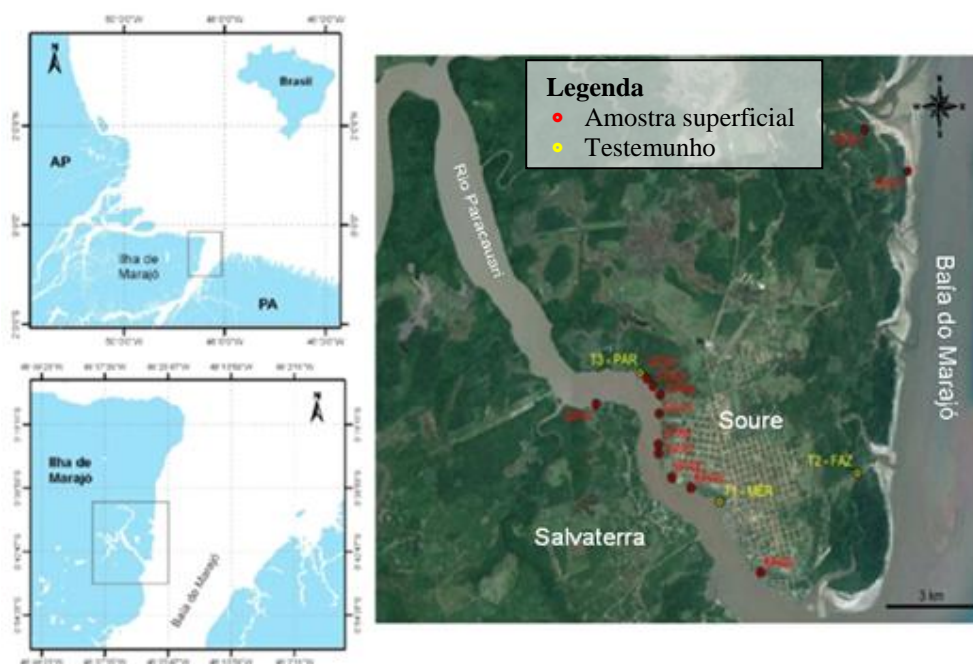


Figura 11. Mapa representativo da área de estudo com a localização dos pontos de amostragem.

Tabela 2. Nomenclatura e coordenadas geográficas dos pontos de amostragem (SPE – Superfície/Praia do Pesqueiro; SPA – Superfície/Rio Paracauari; T1 – Testemunho/ Mercado Municipal de Soure); T2 – Testemunho/ Fazenda Araruna; T3 – Testemunho – Rio Paracauari).

Amostra	Latitude	Longitude
SPE1	0° 39.935'S	48° 28.900'O
SPE2	0° 39.447'S	48° 29.423'O
SPA1	0° 42.552'S	48° 32.843'O
SPA2	0° 42.278'S	48° 32.223'O
SPA3	0° 42.358'S	48° 32.148'O
SPA4	0° 42.453'S	48° 32.067'O
SPA5	0° 42.652'S	48° 32.075'O
SPA6	0° 42.975'S	48° 32.087'O
SPA7	0° 43.068'S	48° 32.085'O
SPA8	0° 43.320'S	48° 31.923'O
SPA9	0° 43.423'S	48° 31.697'O
SPA10	0° 44.384'S	48° 30.872'O
T1 – Mer (110 cm)	0° 43.563'S	48° 31.353'O
T2 – Faz (106 cm)	0° 43.262'S	48° 29.695'O
T3 – Par (142 cm)	0° 42.218'S	48° 32.303'O

Os testemunhos foram adquiridos através de tubos de alumínio de 1,5 m de comprimento e diâmetro 7,0 cm (Figura 12A), enquanto que as amostras superficiais através de espátulas, também de alumínio (Figura 12B). Os materiais utilizados foram devidamente higienizados antes e durante os intervalos de coleta.



Figura 12. Coleta das amostras sedimentares: A - Testemunho e B - Amostra superficial

Os sedimentos contidos nos testemunhos passaram por processo de extrusão (base/topo) e foram seccionados em fatias de 2,0 cm, sendo posteriormente armazenados em recipientes de alumínio codificados e previamente calcinados a 450°C. Dessa forma, as amostras foram mantidas em gelo até serem transportadas para congelador a -20 °C e foram assim conservadas até o processo de secagem em estufa. Vale ressaltar que antes do congelamento, as massas das amostras foram aferidas para a determinação do teor de água.

4.2 Secagem e pulverização

As amostras foram secas em estufa (Figura 13A) a 40°C durante 30 horas e posteriormente desagregadas com o uso de almofariz e pistilo (Figura 13B). Subamostras foram retiradas para a determinação: da granulometria; da razão C/N; da concentração de POCs, PCBs e PBDEs e; para a realização da geocronologia por Pb^{210} e Cs^{137} .



Figura 13. Processo de secagem (A) e desagregação (B) das amostras do sistema marino-estuarino da Ilha do Marajó.

4.3 Análises laboratoriais

4.3.1 Higienização de vidrarias e utensílios

No presente estudo as vidrarias e os demais utensílios foram deixados imersos e lavados em solução de detergente Extran alcalino. Em seguida foram enxaguados com água corrente e levados a procedimentos de secagem. O material volumétrico foi seco a temperatura ambiente enquanto que os não volumétricos foram secos em estufa ($T = 150 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Além disso, com o intuito de remover a influência da matéria orgânica, todo o material não volumétrico passou por processo de calcinação em mufla ($T = 400 - 450^{\circ}\text{C}$).

4.3.2 Preparo dos adsorventes

Os adsorventes para a cromatografia (sulfato de sódio e alumina neutra - Merck) foram calcinados em mufla ($T = 400 - 450^{\circ}\text{C}$) durante um intervalo de tempo de aproximadamente 4 horas. Posteriormente foram estocados em frascos de vidro e armazenados em dessecadores.

Como o processo de calcinação faz com que a alumina alcance um estado de ativação máxima, são adicionados 5% em massa de água ultra-pura Milli-Q, extraída cinco vezes com n-hexano. Com isso, a alumina passa a um estado de 5% de desativação, o que diminui a polaridade, facilitando a eluição por parte dos solventes de interesse.

4.3.3 Preparação das soluções padrões

A partir dos padrões certificados da AccuStandard – EUA foram preparadas 5 soluções: solução de padrão interno (PI); solução de surrogates e soluções de mistura dos compostos de interesse (POCs, PCBs e PBDEs).

A solução de padrão interno (PI) foi composta por TCMX (2,3,5,6-tetracloro-m-xileno) e a solução surrogate por PCB 103 e PCB 198, ambas em concentração de $1,0\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$.

A mistura de pesticidas continha os DDTs e seus metabólitos (o,p'-DDD; p,p'-DDD; o,p'-DDE; p,p'-DDE), HCHs (alfa-HCH; beta-HCH; gama-HCH (Lindano); delta-HCH), drins (Aldrin, Dieldrin, Endrin e Isodrin), clordanas (cis-clordana; trans-clordana; heptacloro; heptacloro epóxido), Ensosulfan I e II, HCB (hexaclorobenzeno), metoxicloro e mirex, com um total de 25 compostos (concentração de $1,0\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$).

A mistura de PCBs dispunha de 51 congêneres (IUPAC # 8, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 56/60, 66, 70, 74, 77, 81, 87, 95, 97, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 132, 138, 141, 149, 151, 153, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 201, 203, 206, 209) com uma variação de 2 a 10 átomos de cloro por molécula (concentração de $1,0 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$).

Já a mistura de PBDEs incluía 7 congêneres (IUPAC # 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183) com compostos contendo de 3 a 7 Bromos. Todas essas soluções de mistura possuíam concentrações de $1,0 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$.

4.3.4 Validação metodológica para a análise de POCs, PCBs e PBDEs

A partir do que foi descrito pelo Guia para a Qualidade em Química Analítica (“Guide to Quality in Analytical Chemistry”, CITAC/EURACHEM, 2002), ensaios específicos foram conduzidos objetivando a validação dos métodos executados, bem como visando resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida pelo presente trabalho. Estes estão descritos a seguir:

4.3.4.1 Linearidade

A linearidade é a capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, em uma dada faixa de concentração. A relação matemática corresponde à Linearidade, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de curva analítica.

Coefficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais podem ser determinados usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão “a” e “b”, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação “r”. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados.

No presente trabalho, a linearidade do método foi avaliada através das curvas de calibração (analíticas) de cada analito e de seus respectivos valores de “r”. As concentrações utilizadas do mix de padrões para a confecção das curvas foram: 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 80,0; 100,0; 150,0 e 200,0 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$. Todos os valores do coeficiente de correlação estiveram dentro dos padrões estabelecidos

4.3.4.2 Branco do método

O Branco do método é uma amostra produzida a fim de averiguar a contaminação nas vidrarias, reagentes, equipamentos e materiais utilizados ao longo do processo analítico. Ele é caracterizado pela ausência da amostra-matriz de interesse. Para o presente estudo, em vez da matriz sedimentar, 15 g de Na_2SO_4 foram expostos ao processo analítico.

Para que o branco se torne aceitável, ele não pode apresentar mais de três analitos e seus valores não podem ser maiores que 3 vezes o limite de detecção do método (CITAC/EURACHEM, 2002). Como a contaminação apresentada na análise de um branco aceitável é atribuída igualmente para todas as amostras, emprega-se como procedimento padrão descontar tal contaminação do resultado das amostras.

Um branco do método foi realizado para cada grupo de 21 amostras extraídas, sendo que as análises indicaram reduzida contaminação inerente aos solventes e equipamentos (p. ex: Figura 78 e 79, Anexo 01).

4.3.4.3 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito como as desenvolvidas por esse estudo, é importante ter conhecimento acerca do menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. A partir disso alguns conceitos foram propostos. Entre eles, os de Limite de Detecção e Limite de Quantificação.

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida com um nível aceitável de precisão e veracidade. Em suma, normalmente corresponde ao padrão de calibração de menor concentração.

Já limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. O LD pode ser calculado através do método relação sinal-ruído (Limite de Detecção do Equipamento - LDE) e através do método baseado na curva analítica (Limite de Detecção do Método - LDM) (CITAC/EURACHEM, 2002).

Em técnicas de separação, tais como as cromatográficas, que foram aplicadas nesse estudo, leva-se em consideração o LDM (Tabela 3), uma vez que são baseadas em curvas analíticas.

Para sua determinação foram utilizadas 10 replicatas de matriz fortificada em concentração de 1,0 ng g⁻¹ submetidas ao procedimento metodológico proposto. Para tal se levou em consideração a seguinte equação (Wade & Cantillo, 1994):

$$LDM = t(n - 1) \times S \text{ (Eq. I)}$$

Onde n é número de réplicas de análises, S é o desvio padrão da média de concentrações e t é o valor do teste “*Student-t*”, que declara estatisticamente com 95% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. Sendo que para $n=10$, t equivale a 2,3.

Tabela 3. Limites de detecção do método obtidos para os compostos de interesse.

POCs	LDM	PCBs	LDM	PCBs	LDM	PBDEs	LDM
HCB	0.03	PCB 8	0.07	PCB 132	0.07	BDE28	0.07
HCHs	0.24	PCB 18	0.11	PCB 105	0.11	BDE 47	0.11
Drins	0.28	PCB 31	0.03	PCB 141	0.06	BDE 100	0.03
Heptaclorodos	0.14	PCB 28	0.09	PCB 138	0.15	BDE 99	0.09
Clordanos	0.12	PCB 33	0.09	PCB 158	0.09	BDE 154	0.09
DDTs	0.36	PCB 52	0.02	PCB 126	0.02	BDE 153	0.02
Endosulfan II	0.13	PCB 49	0.12	PCB 187	0.12	BDE 183	0.12
Metoxicloro	0.14	PCB 44	0.08	PCB 183	0.18		
Mirex	0.16	PCB 74	0.09	PCB 167	0.09		
		PCB 70	0.14	PCB 128	0.13		
		PCB 66	0.08	PCB 174	0.07		
		PCB 95	0.12	PCB 177	0.11		
		PCB 56/60	0.13	PCB 156	0.03		
		PCB 101	0.18	PCB 157	0.09		
		PCB 99	0.1	PCB 180	0.09		
		PCB 97	0.1	PCB 169	0.02		
		PCB 81	0.12	PCB 170	0.12		
		PCB87	0.05	PCB 198	0.08		
		PCB 77	0.16	PCB 201	0.09		
		PCB 110	0.13	PCB 203	0.13		
		PCB 151	0.13	PCB 189	0.18		
		PCB 123	0.04	PCB 195	0.1		
		PCB 149	0.04	PCB 194	0.1		
		PCB 118	0.07	PCB 206	0.12		
		PCB 114	0.07	PCB 209	0.15		
		PCB 153	0.02				

4.3.4.4 Recuperação do Padrão Surrogate

Os padrões surrogates PCB 103 e PCB 198, assim como o padrão interno (TCMX) foram utilizados, respectivamente, para a quantificação dos analitos e controle do desempenho do método. Através da Eq. II, a recuperação foi determinada e avaliada.

$$R\% \text{ Surrogate} = \left[\frac{(Cm(s) \times Ca(Pi))}{(Cm(Pi) + Ca(s))} \right] \times 100 \text{ (Eq. II)}$$

Onde Cm é a concentração média na amostra, Ca é a concentração adicionada na amostra, s é o Surrogate e Pi é o padrão interno.

Preferencialmente foi utilizado o PCB 103 para o cálculo das concentrações e o critério de recuperação estabelecido (80% - 120%) foi condizente com a complexidade analítica e da amostra. Em todas as análises, os resultados de recuperação do surrogate variaram dentro do limite estabelecido.

4.3.4.5 Amostra Duplicata.

A amostra duplicata foi usada para demonstrar a homogeneidade e precisão do método na presença de uma matriz representativa. A duplicata é preparada executando-se todos os procedimentos de extração e purificação em uma replicata de uma amostra escolhida randomicamente.

A análise em duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRD) menor ou igual a 25%. A PRD é calculada pela Eq. III:

$$PRD (\%) = \left[\frac{(Cma - Cmd)}{(Cma + Cmd)/2} \right] \times 100 \text{ (Eq. III)}$$

Onde Cma = concentração medida do analito na amostra e Cmd = concentração medida do analito na amostra duplicata.

No presente trabalho o PRD esteve dentro do esperado para as análises POC, PCBs e PBDEs

4.3.4.6 Matriz fortificada e matriz fortificada duplicata

A matriz fortificada (MF) e a matriz fortificada duplicata (MFD) foram usadas, respectivamente, para demonstrar a exatidão e precisão do método de processamento da amostra na presença de uma matriz representativa. Elas foram preparadas executando-se todos os passos de extração e purificação realizados com as amostras a exceção que nelas são adicionadas concentrações conhecidas dos analitos em estudo.

Uma recuperação aceitável deve conter 80% dos analitos no limite entre 50 e 120% de recuperação e a análise em duplicata deve apresentar um percentual relativo da diferença (PRDM) menor ou igual a 25% (Ribani et al., 2004). O PRDM é estimado pela equação Eq. IV:

$$PRD (\%) = \left[\frac{(C_{ma} - C_{md})}{(C_{ma} + C_{md})/2} \right] \times 100 \text{ (Eq. IV)}$$

Onde C_{ma} = concentração do analito na MF; C_{md} = concentração do analito na MFD.

O PRDM e as porcentagens de recuperação dos analitos nas análises de POCs, PCBs e PBDEs desenvolvidas no presente estudo também estiveram dentro dos intervalos de referência.

4.3.4.7 Material de referência

O material de referência certificado (SRM – NIST 1941) foi usado para demonstrar a exatidão relativa do processamento da amostra e do método analítico na presença de uma matriz representativa. O uso do SRM é um dos mais importantes métodos para a validação de uma metodologia. Para tal foram considerados aceitáveis resultados de análises que estivessem próximos aos valores certificados com erro máximo de $\pm 30\%$. como apresentado nos Anexos 02, 03 e 04.

4.3.5 Análise de POCs, PCBs e PBDEs

O procedimento analítico de POCs, PCBs e PBDEs (Figura 14) foi baseado no Protocolo do Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP 1992) com pequenas modificações, descritas em Bicego et al. (2006); Combi et al. (2013a) e; Combi et al. (2013b). As análises foram realizadas no Laboratório de Química Orgânica Marinha (LabQOM) do Instituto Oceanográfico (IO) da Universidade de São Paulo (USP).

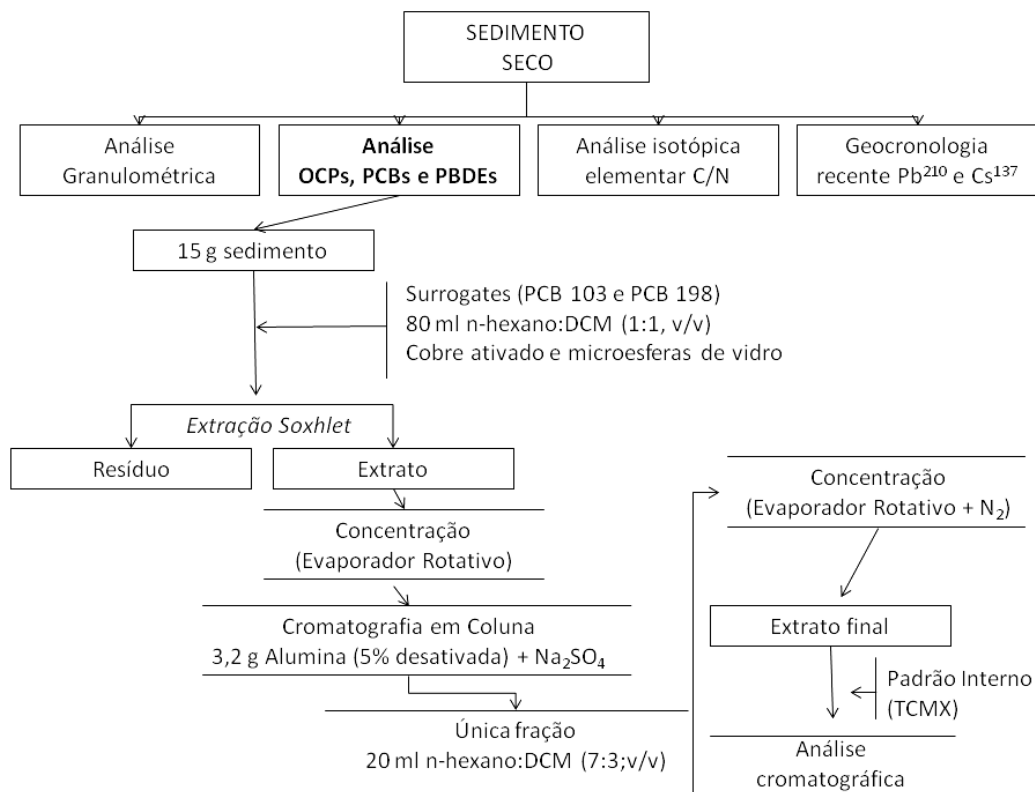


Figura 14. Fluxograma representativo do método aplicado para análise de POCs, PCBs e PBDEs

4.3.5.1 Extração das amostras

POCs, PCBs e PBDEs foram extraídos de 15g de sedimento seco via Soxhlet (Figura 15A), durante 8 h, usando 80 ml de uma mistura de diclorometano (DCM) e n-hexano (1:1 v/v). Antes do início da extração foram adicionados os surrogates PCB 103 e PCB 198. A cada frasco de extração foram introduzidos fios de cobre ativado para eliminação do enxofre inorgânico e microesferas de vidro como núcleo de ebulição. Os extratos obtidos foram concentrados a 1 ml em evaporadores rotativos.

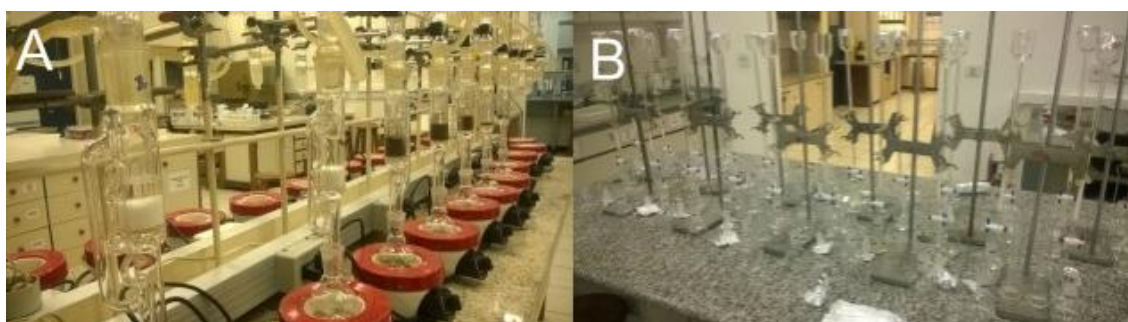


Figura 15. A - Extração via Soxhlet; B - Clean-up via cromatografia de adsorção

4.3.5.2 Clean-up (Purificação dos extratos)

Os extratos foram purificados por cromatografia de adsorção em coluna de vidro (45 cm x 0,5 e torneira de teflon) com 3,2 g de alumina 5% desativada (Figura 15B). A

eluição foi realizada com 20 mL da mistura de diclorometano e n-hexano (3:7 v/v). Em seguida, o eluato foi concentrado a 0,5ml em evaporador rotativo e sob fluxo de N₂ e o padrão interno (TCMX) adicionado.

4.3.5.3 Análise cromatográfica

4.3.5.3.1 PCBs e PBDEs

Para a análise de PCBs e PBDEs os extratos foram injetados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS), 5973N da Agilent Technologies com impacto de elétrons (EI). O equipamento operou no modo de monitoramento seletivo de íons (70eV). A coluna utilizada foi a HP 5MS, também da Agilent Technologies com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme de 5% fenil metilsiloxana. O gás de arraste utilizado foi o hélio (He) com fluxo constante de 1,1 mL min⁻¹. O volume injetado foi de 1 µL no modo sem divisão de fluxo (“*splitless*”). As temperaturas do GC/MS foram de 280 °C, 280 °C e 300 °C no injetador, na interface e na fonte de íons, respectivamente.

A rampa de temperatura utilizada na separação dos PCBs e PBDEs, que teve um total de 75 minutos está demonstrada na Figura 16.

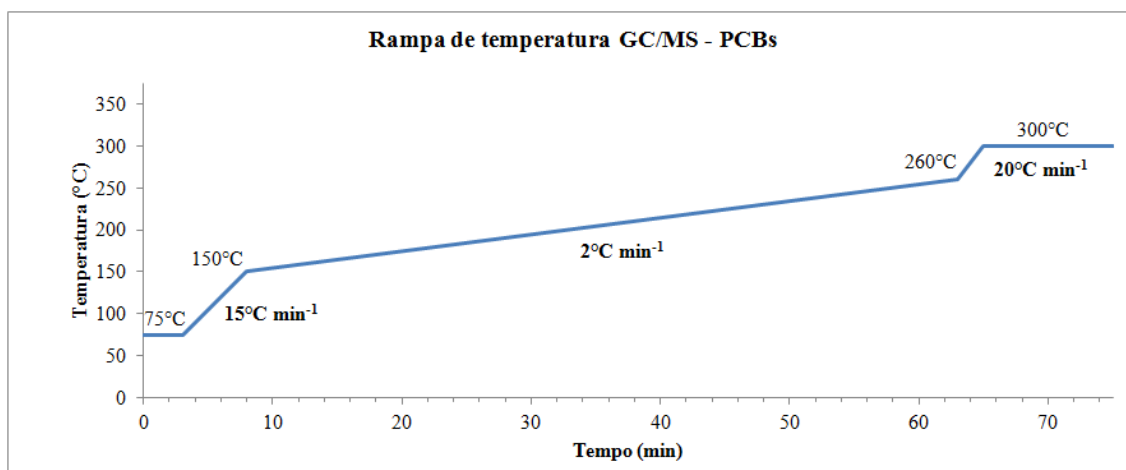


Figura 16. Rampa de temperatura GC/MS – PCBs

4.3.5.3.2 POCs

Na análise dos pesticidas organoclorados os extratos foram injetados em um cromatógrafo a gás acoplado a um detector de captura de elétrons (GC-ECD) 6890 da Agilent Technologies. O gás de arraste usado foi o hidrogênio (H₂) com pressão constante de 13,00 psi. A coluna utilizada foi a HP 5MS da Agilent com 30 m de

comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura 32 de filme de 5% fenil metilsiloxana.

As temperaturas do injetor e do detector foram de 300 °C e 320 °C, respectivamente. Nitrogênio (N₂) foi utilizado como gás auxiliar (*makeup*) com um fluxo de 60 mL min⁻¹. O volume injetado foi de 2 µL no modo sem divisão de fluxo (“*splitless*”). A rampa de temperatura utilizada na separação está representada na Figura 17 e inteirou 90 minutos.

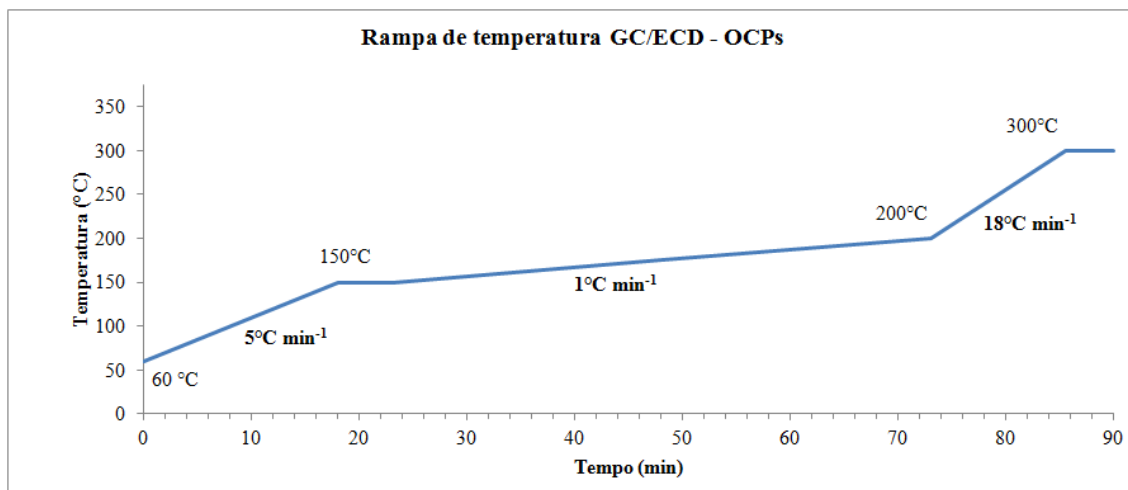


Figura 17. Rampa de temperatura GC/ECD - POCs

4.3.5.4 Identificação e Quantificação

A identificação dos POCs, PCBs e PBDEs foi realizada através de comparações entre as ordens de eluição e os tempos de retenção dos analitos de interesse e os respectivos parâmetros dos padrões *Accustandard*. Os congêneres de PCBs e de PBDEs foram caracterizados complementarmente pela identificação de íons específicos

Para a quantificação, a técnica utilizada foi a da padronização interna, na qual se comparou as razões das áreas e as razões das concentrações entre os padrões internos e as amostras. Sendo a concentração final dada em termos de (ng g⁻¹).

4.3.6 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada pelo método de peneiramento proposto por Suguio (1973). As amostras secas e homogêneas foram passadas em peneiras com diferentes diâmetros de malha com o auxílio de um agitador de peneiras. Em seguida, a massa respectiva do material retido em cada uma das peneiras foi aferida. Os parâmetros estatísticos da granulometria dos sedimentos estudados foram analisados e

definidos segundo o Software SYSGRAM, desenvolvido por Camargo's Corp. (1999), e classificados segundo Folk & Ward (Suguio, 1973).

4.3.7 Análise elementar e isotópica de carbono e nitrogênio

A análise elementar e isotópica de carbono e nitrogênio foi realizada em um analisador elementar (Costec Instruments Elemental Combustion System) acoplado a um detector de espectrometria de massas com razão isotópica (EA-IRMS, Thermo Scientific Delta V Advantage).

Para tal, aproximadamente 08 mg de amostras descarbonatadas (análise de Carbono Orgânico Total e razão $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$) e carbonatadas (análise de Nitrogênio Total e razão $\delta^{15}\text{N}/\delta^{14}\text{N}$) foram acondicionados, separadamente, em cápsulas de estanho e submetidas ao processo de análise.

Através da descarbonatação foi possível determinar o conteúdo de CaCO_3 . Aproximadamente 1 g de sedimento foi digerido com HCl (10%), lavado com água Milli-Q e levado a processo de secagem em estufa. Dessa forma, o teor de CaCO_3 foi determinado por diferença entre a massa da amostra do pré e pós ataque ácido.

Para a quantificação das porcentagens em massa de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total foi utilizado o padrão "Solo LECO" ("LECO Corporation"), cujo teor de carbono é 13,77 % e de nitrogênio 0,092 %. Para a análise da repetibilidade se fez o uso de um padrão secundário desenvolvido no laboratório (Solo Ubatuba).

As razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ foram expressas na forma de δ ‰, de acordo com a seguinte Eq. V:

$$\delta\text{‰} = [(R \text{ amostra}/R \text{ referência}) - 1] \times 1000 \text{ (Eq. V)}$$

Sendo: *Ramostra*: razão isotópica determinada na amostra de interesse;
Rreferência: razão isotópica determinada no padrão de referência.

A calibração das análises isotópicas foi feita 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 atmosférico) e IAEA-600 (caféina: $\delta^{13}\text{C} = -27,771\text{‰}$ vs PDB; $\delta^{15}\text{N} = +1,0\text{‰}$ vs ar atmosférico).

4.3.8 Taxa de sedimentação por Pb^{210} e Cs^{137}

A determinação das taxas de sedimentação dos extratos sedimentares para conseguinte datação das secções sedimentares foi realizada através da análise instrumental de espectroscopia gama para ^{210}Pb e ^{137}Cs , em espectrofotômetro de raios

gama, constituído de um detector Ge hiperpuro (HPGe), modelo EG&G ORTEC, GM x 25190, com resolução média de 1,9 KeV para o máximo de 1332,40 KeV de ^{60}Co , eletrônica acoplada e software específico como descrito por (Figueira et al., 2007). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

As taxas de sedimentação e acúmulo de massa foram determinadas através da aplicação dos modelos matemáticos CIC (“Constant Flux Constant Sedimentation”) e CRS (“Constant Rate Supply”) que utilizam o radionuclídeo ^{210}Pb para estimar as idades das seções de sedimentos.

O modelo CIC (Robbins & Edgington, 1975) baseia-se nos princípios de que existe uma atividade inicial constante de ^{210}Pb na amostra de sedimento e que há um aporte constante de sedimentos para o local. Assim, resulta em um valor médio de taxa de sedimentação para o período amostrado no testemunho, sem dados acerca de variações temporais na taxa de sedimentação.

Por este modelo, a taxa de sedimentação pôde ser calculada por meio da Equação VI e a idade relativa determinada por meio da equação VII:

$$v = -\frac{\lambda}{b} \text{ (Eq. VI)}$$

em que:

v = taxa de sedimentação (em cm ano^{-1});
 λ = constante de decaimento radioativo de ^{210}Pb (em ano^{-1});
 b = coeficiente angular da regressão $\ln ^{210}\text{Pb}$ (em cm).

$$t = \frac{z}{v} \text{ (Eq. VII)}$$

onde:

v = taxa de sedimentação (em cm ano^{-1});
 t = idade (em ano);
 z = profundidade (em cm).

Já o modelo CRS assume que na escala de tempo estudada o fluxo de ^{210}Pb é uma constante, no entanto a taxa de sedimentação é variável. Dessa forma, este modelo considera que qualquer variação na velocidade de sedimentação e o efeito de compactação sejam automaticamente corrigidos. Com este modelo, a taxa de sedimentação pôde ser calculada por meio da Equação VIII e a idade relativa determinada por meio da equação IX:

$$v(z) = \lambda \frac{1}{\rho} \left[\frac{I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_{\text{tot}} - I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z}{^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}(z)} \right] \quad (\text{Eq. VIII})$$

em que:

$v(z)$ = taxa de sedimentação para a profundidade z (em cm ano^{-1});

λ = constante de decaimento de ^{210}Pb (em ano^{-1});

ρ = densidade da amostra de sedimento (em g cm^{-3});

$I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z$ = inventário de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ do topo até a profundidade z do testemunho (em Bq cm^{-2});

$I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_{\text{tot}}$ = inventário total de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ do testemunho (em Bq cm^{-2});

$(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z$ = atividade de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ na profundidade z (em Bq kg^{-1}).

$$t(z) = \frac{1}{\lambda} \ln \left[\frac{I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_{\text{tot}}}{I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_{\text{tot}} - I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z} \right] \quad (\text{Eq. IX})$$

onde:

$t(z)$ = idade para a profundidade z (em cm ano^{-1});

λ = constante de decaimento de ^{210}Pb (em ano^{-1});

$I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_{\text{tot}}$ = inventário total de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ do testemunho (em Bq cm^{-2});

$I(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})_z$ = inventário de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ do topo até a profundidade z do testemunho (em Bq cm^{-2}).

5 Resultados e Discussões

5.1 Taxas de Sedimentação

Inicialmente se pretendia avaliar a geocronologia com base em 3 testemunhos, no entanto só foi possível o seu ajuste para o testemunho T1 - Mercado . Com isso, o histórico deposicional de POCs, PCBs e PBDEs foi melhor atribuído e justificado através das interpretações recorrentes das análises das subamostras de sedimento desse testemunho.

Concentrações dos compostos de interesse, assim como a distribuição granulométrica e de matéria orgânica para os demais testemunhos também foram discutidos, contudo não puderam ser enquadrados em um arranjo histórico.

As atividades dos dois radionuclídeos de interesse (^{210}Pb e ^{137}Cs) no testemunho T1 – Mercado foram alocadas na Tabela 4. Os erros de determinação variaram entre 6 e 7% para ^{210}Pb , enquanto para ^{137}Cs foi de 7%.

Tabela 4. Intervalo da variação das atividades ^{210}Pb e ^{137}Cs nas amostras no T1-Mercado

Radionuclídeo	Testemunho	Amplitude das atividades	Erro
^{137}Cs	T1 - Mercado	0,09 a 2,35	7%
^{210}Pb		28,77 a 59,42	6 a 7%

Comparando os valores de ^{137}Cs obtidos neste trabalho, observou-se que os valores são consistentes com os encontrados na literatura para outras regiões costeiras e marinhas do Brasil e do mundo cuja origem do ^{137}Cs é apenas do “fallout” global de testes nucleares pretéritos. Regiões afetadas, por exemplo, pelo acidente de Chernobyl em 1986, como os Mares da Irlanda, Báltico, apresentam atividades várias ordens de grandeza mais elevadas (Tabela 5).

Tabela 5. Comparação do intervalo da atividade de ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) obtido neste estudo com outras regiões costeiras e marinhas no Brasil e no mundo.

Região	Autor	^{137}Cs (Bq kg^{-1})
Estuário do Paracauari (Brasil)	Este trabalho	0,09 - 2,35
Sistema Estuarino de Santos-São Vicente (Brasil)	Fukumoto (2007)	0,0 - 2,0
Baía de Guajará (Brasil)	Neves et al. (2014)	0,48 - 4,42
Margem Continental Sudeste do Brasil	Figueira et al. (2006)	0,30 - 1,79
Estuário do Rio Tamar (Inglaterra)	Clifton et al. (1995)	1,0 - 2900
Mar da Irlanda (Europa)	Jones et al. (1999)	13 - 4417
Mar Báltico (Europa)	Zaborska et al. (2014)	0 - 400

A Figura 18 apresenta os perfis verticais resultantes do uso dos modelos CIC e CRS para ^{210}Pb nas subamostras do testemunho T1 – Mercado. Como pôde ser visualizado, o coeficiente de correlação de Pearson (r^2) para o primeiro foi estatisticamente significativo.

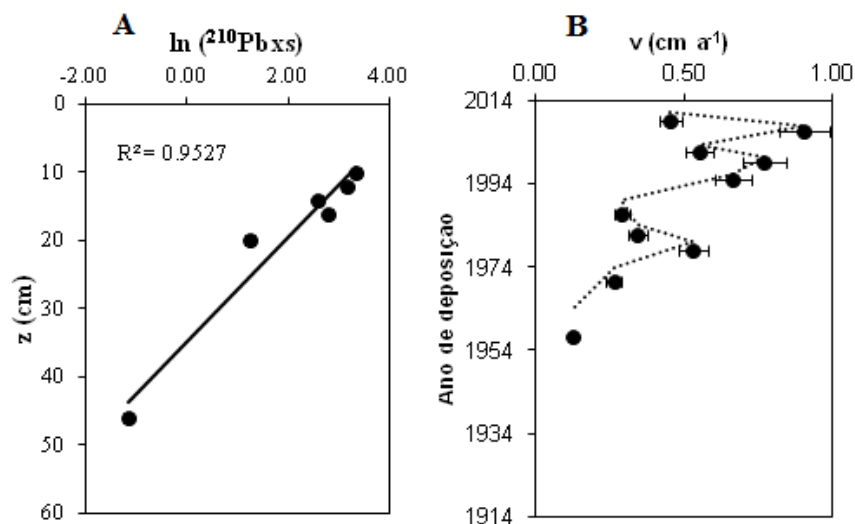


Figura 18. A - Modelo CIC: perfil vertical do $\ln(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ no testemunho T1-Mercado; B – Modelo CRS: perfil vertical das taxas de sedimentação.

O resultado da taxa de sedimentação a partir da aplicação do modelo CIC foi de $0,20 \pm 0,02 \text{ cm ano}^{-1}$. Este valor não foi similar à taxa de sedimentação média calculada através do modelo CRS ($0,49 \pm 0,05 \text{ cm ano}^{-1}$). A Figura xxx mostrou a relativa variação vertical nos valores, invalidando a premissa de uma taxa de sedimentação constante e consequentemente os resultados oriundos da aplicação do modelo CIC para o testemunho.

Como a sedimentação depende das características do local, o complexo marino-estuarino da Ilha do Marajó, que apresenta contraste marcante entre as intensas correntes fluviais e de maré, tende a apresentar variações nas taxas de sedimentação ao longo do tempo. Da mesma forma essas características apresentam correlação para com a distribuição granulométrica e de matéria orgânica

5.2 Distribuição granulométrica

5.2.1 Sedimentos superficiais

A Tabela 13 (Anexos 8) apresenta as características granulométricas obtidas através da análise de Folk e Ward (1957) para as amostras superficiais. No geral, as análises demonstram predominância de grânulos grossos ($> 63\mu\text{m}$) em detrimento aos

finos ($< 63\mu\text{m}$). Fato este observado através das distribuições empíricas dos valores, que foram representadas na Figura 19.

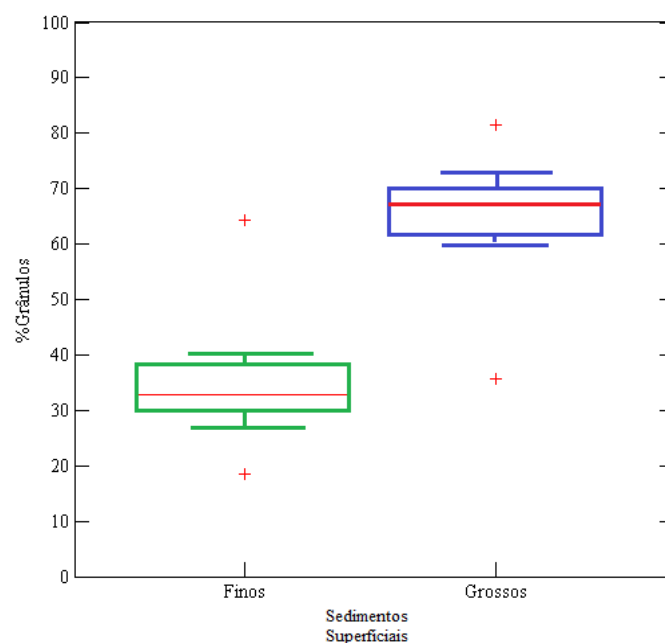


Figura 19. Box-plot representativo da distribuição de grânulos grossos e finos nas amostras superficiais.

Em termos quantitativos, os sedimentos superficiais apresentaram teores de grânulos grossos superiores a 60% em toda a área do Estuário do Rio Paracauari (SPA1 – SPA 10). A única exceção foi a amostra SPE2 da Praia do Pesqueiro, que conteve o menor valor entre as demais (Figura 20), sendo inclusive representativa dos valores “outliers” que aparecem na Figura 17.

Os teores de areia variaram entre 35,67% (SPE2) a 81,48% (SPA10), com média de 65,15%. Já os valores de partículas finas, (teor de lama - silte + argila) tiveram seu máximo na SPE2 (64,33%) e mínimo na SPA10 (18,52%), como média de 34,85%.

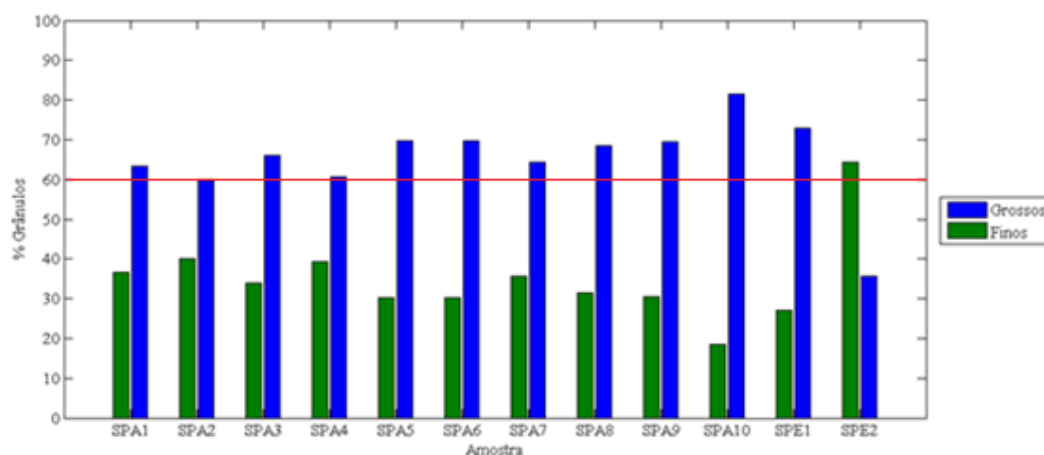


Figura 20. Porcentagem de grânulos grossos e finos nas amostras superficiais

Mesmo não apresentando considerável variação no diâmetro granular, as amostras superficiais foram alocadas em classes granulométricas distintas e denominadas “areia”, “areia lamosa” ou “lama arenosa” de acordo com o diagrama triangular adaptado de Folk e Ward (1957) (Figura 21).

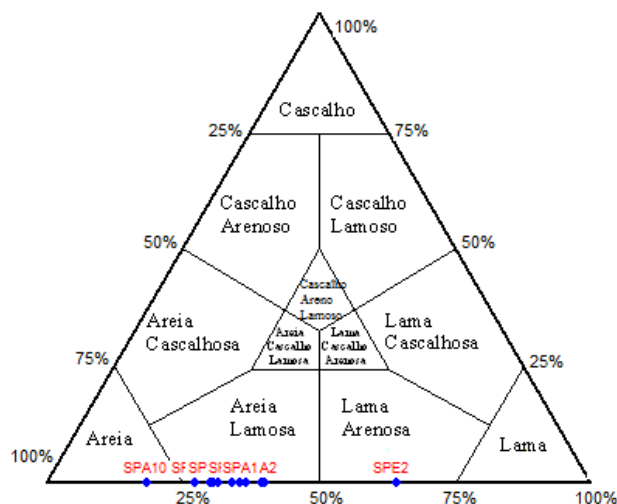


Figura 21. Diagrama de Folk e Ward com a classificação granulométrica das amostras superficiais

Considerado altamente meandrante (El Robrini et al., 2006), o Rio Paracauari apresenta canais com alta sinuosidade e a predominância do transporte de carga em suspensão. Por apresentar essa classificação, deveria se encontrar em um estado de equilíbrio fluvial, com migração lateral dos canais principais através da erosão progressiva das margens côncavas e sedimentação grânulo decrescente ascendente nas convexas, como apresentado no perfil geomorfológico desenvolvido por (Nichols (2009) (Figura 22).

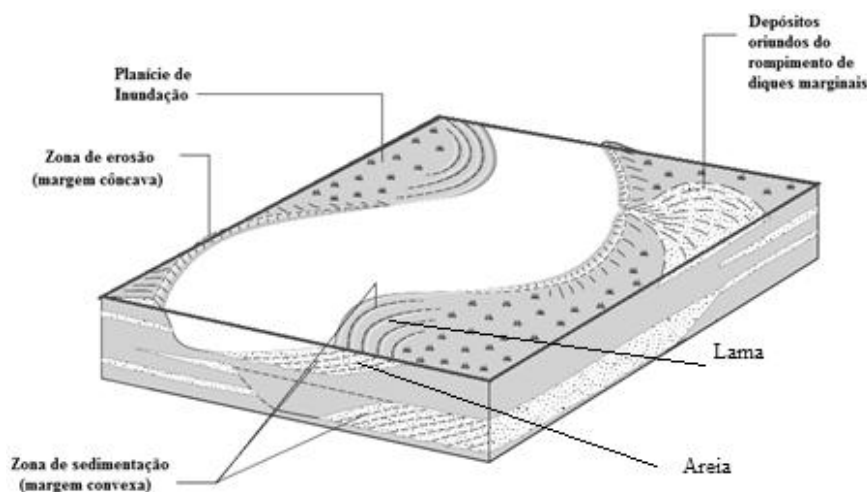


Figura 22. Perfil geomorfológico típico de um rio classificado como meandrante (adaptado de Nichols, 2009)

No entanto, o que se observa na área de estudo através da Figura 23, bem como a partir dos resultados granulométricos é a predominância de processos erosivos nas margens convexas do Município de Salvaterra e sedimentação nas margens côncavas do Município de Soure. Esse arranjo granulométrico superficial, discrepante, pode estar associado ao regime hidrodinâmico local, que apresenta contrastes entre as elevadas vazões fluviais e a ocorrência de meso a macro marés.



Figura 23. Imagem ilustrativa das zonas de acreção sedimentar na margem do Município de Soure (Adaptado de Google TM).

El Robrini et al. (2002) classifica a região como um estuário de planície costeira dominado por maré. No geral, estes ambientes são caracterizados por um aumento progressivo na energia de transporte, o que facilita a distribuição de faces arenosas em grande parte do domínio estuarino. Além disso, outros fatores podem estar contribuindo para o aporte de sedimentos arenosos.

Como abordado anteriormente o estuário do Rio Paracauari divide duas porções geomorfológicas bem distintas, o Planalto Costeiro de Salvaterra (tendência erosiva) e a Planície Costeira de Soure (tendência deposicional), que apresentam compartimentação de relevo, geologia e litologia variados (França, 2006). O limite do planalto com a planície costeira, por exemplo, é caracterizado, na costa, por um contato topográfico abrupto, originando falésias ativas (Figura 24C).

A incidência de ventos de NE (Figura 06), característicos da região, favorece a formação de ondas, que se dissipam no sentido NE-SO, atingindo essas falésias. Como observado nas Figuras 24B, os trens de onda que atingem a linha de costa do Município de Salvaterra geram zonas de erosão e células de deriva litorânea que adentram o estuário. Essas correntes possuem grande capacidade no transporte de sedimento,

normalmente composto por grânulos grossos. Fato que poderia contribuir para os teores de areia nas amostras superficiais.

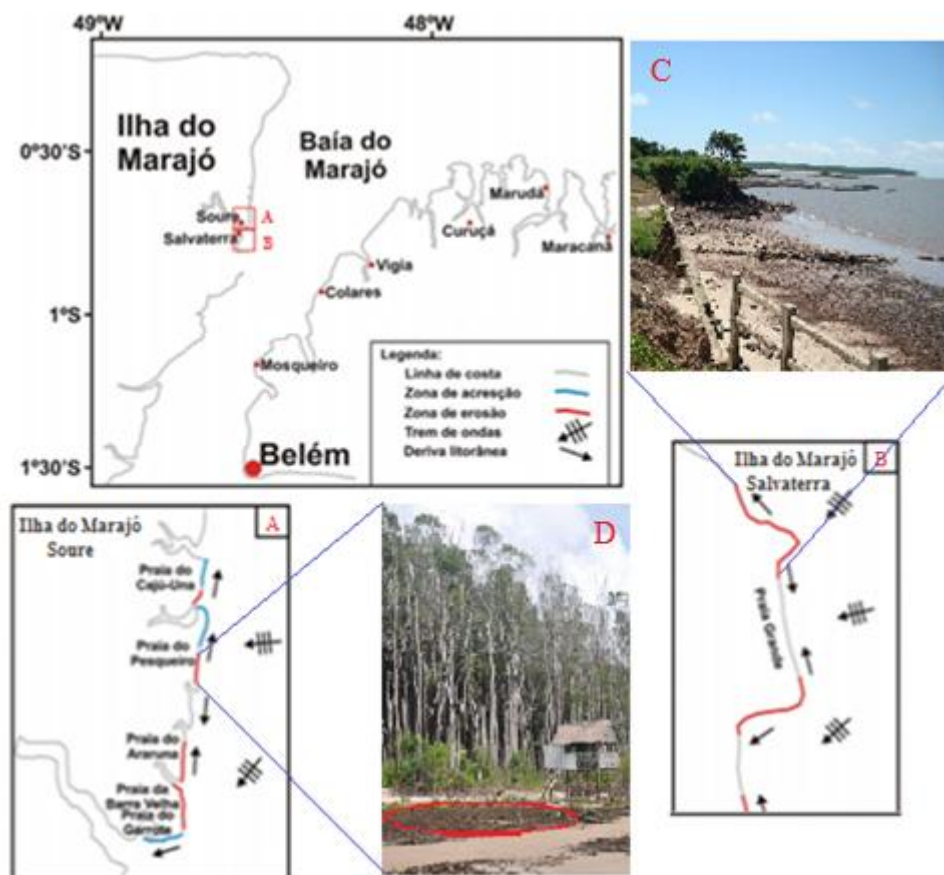


Figura 24. A - Células de deriva litorânea na região da Praia do Pesqueiro; B - Células de deriva litorânea na região do Município de Salvaterra; C - Falésias ativas do Município de Salvaterra; D - Afloramentos de lama originado por erosão costeira na Praia do Pesqueiro (Soure) (Adaptado de El Robrini et. al., 2002).

A amostra SPE2, assim como as demais, deveria ter apresentado teores elevados de grânulos grossos, haja vista que a praia é considerada arenosa de acordo com a classificação de França & Souza Filho, 2006. Entretanto, as células de deriva litorânea na região da Praia do Pesqueiro (Figura 24A) criaram zonas de erosão em áreas antes dominadas por ecossistemas de manguezais. Com isso, afloramentos de lama de mangues anteriores aos atuais são comuns (Figura 24D). Fato que pode explicar o aumento do conteúdo de sedimentos finos na área.

Diante disso, pode-se inferir que o regime estuarino, associado às células de deriva litorânea, é responsável por boa parte da dinâmica sedimentar da Foz do Rio Paracauari, bem como da Praia do Pesqueiro. E esse contraste de influências flúvio-marinhas pode ser mais bem observado através da Figura 25, onde dentro dos domínios da Foz do Rio Paracauari é possível verificar uma tendência de aumento no diâmetro

dos grãos com o aumento da influência marinha, assim como fica clara a presença de sedimentos com grânulos mais finos com o aumento da influência fluvial.

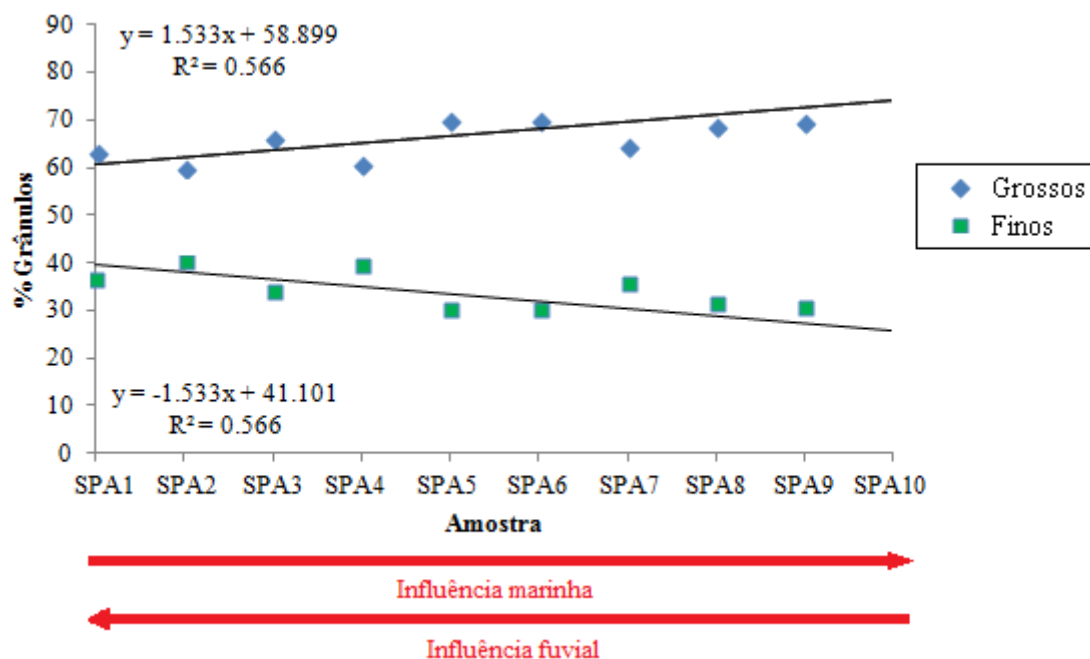


Figura 25. Tendência granulométrica das amostras superficiais da foz do Rio Paracauari.

Em suma, vale ressaltar que a compartimentação granulométrica superficial da área de estudo confirma a ocorrência de um estuário dominado por maré, onde suas características são compatíveis com as observadas por Gregório e Mendes (2009) na Baía do Guajará, outro importante complexo estuarino do golfo marajoara.

5.2.2 Testemunhos

As tabelas 10, 11 e 12 (Anexos 5, 6, e 7) apresentam as características granulométricas obtidas através da análise de Folk e Ward (1957) para as subamostras dos testemunhos T1, T2 e T3. Os resultados indicaram, assim como nas amostras superficiais, predominância de sedimentos arenosos. As distribuições empíricas das subamostras, representadas na Figura 26, facilitaram essa interpretação.

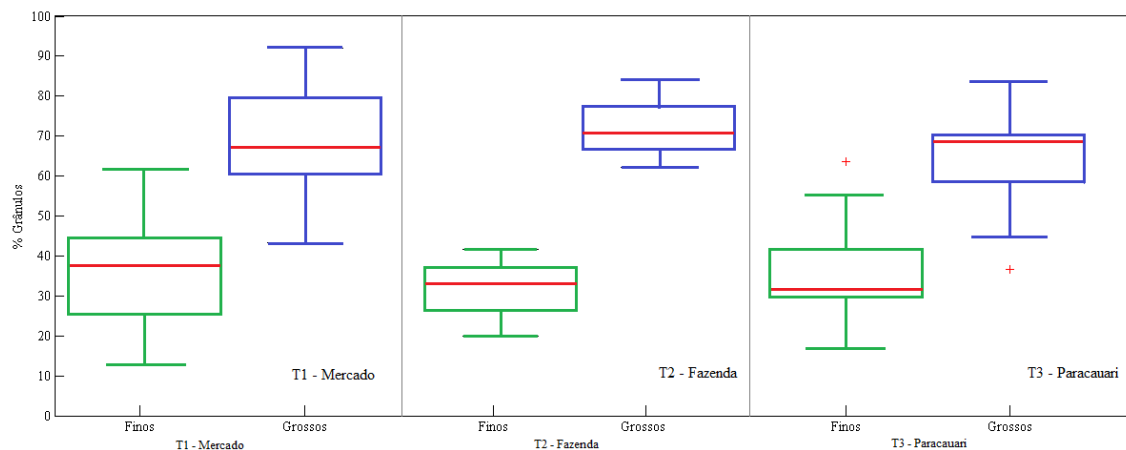


Figura 26. Box-polts representativos da distribuição granulométrica nos testemunhos sedimentares T1 - Mercado; T2 - Fazenda e; T3 - Paracauari.

Os sedimentos dos testemunhos T1, T2 e T3, apresentaram classificações granulométricas de “areia”, “areia lamosa” e “lama arenosa” (Figura 27).

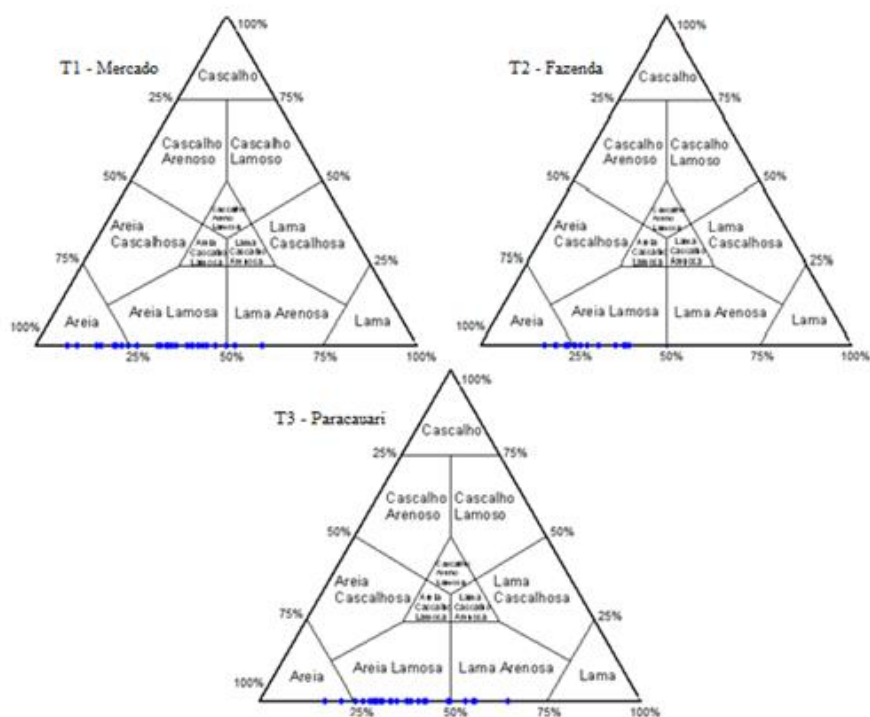


Figura 27. Diagramas triangulares de Folk e Ward, contendo as classificações granulométricas atribuídas às subamostras dos testemunhos sedimentares T1 - Mercado; T2 - Fazenda e; T3 - Paracauari (Vale ressaltar que diagramas triangulares compostos por múltiplos pontos tendem a sobrepor características semelhantes, por isso nem todas as subamostras são observadas).

Os teores de lama no testemunho T1 foram inferiores na profundidade de 60 cm, com 8.53% e prevaleceram na profundidade de 40 cm, com 59.53%. A média de distribuição foi de 33.28 %. Já os teores de sedimentos arenosos variaram entre 40.47% (prof. = 40cm) e 91,47% (prof. = 60cm), com média de 66.72%.

No testemunho T3 os teores de sedimentos finos variaram entre 17.14% (prof. 24 cm) e 65.21% (prof. 116 cm) com média de 36.82%. Já os teores de areia estiveram distribuídos minoritariamente na profundidade de 116 cm, com 34.79% e majoritariamente na profundidade de 24 cm, com 82.46%. A média dos valores foi de 63.18%.

Os perfis verticais das distribuições granulométricas se mostraram relativamente variantes (Figura 28). Alternâncias nos teores de lama e areia foram perceptíveis, principalmente, no T1 e no T3, enquanto que no T2 se mantiveram praticamente constantes. Isto sugere que estes depósitos podem estar sujeitos a dinâmicas sedimentares diferenciadas.

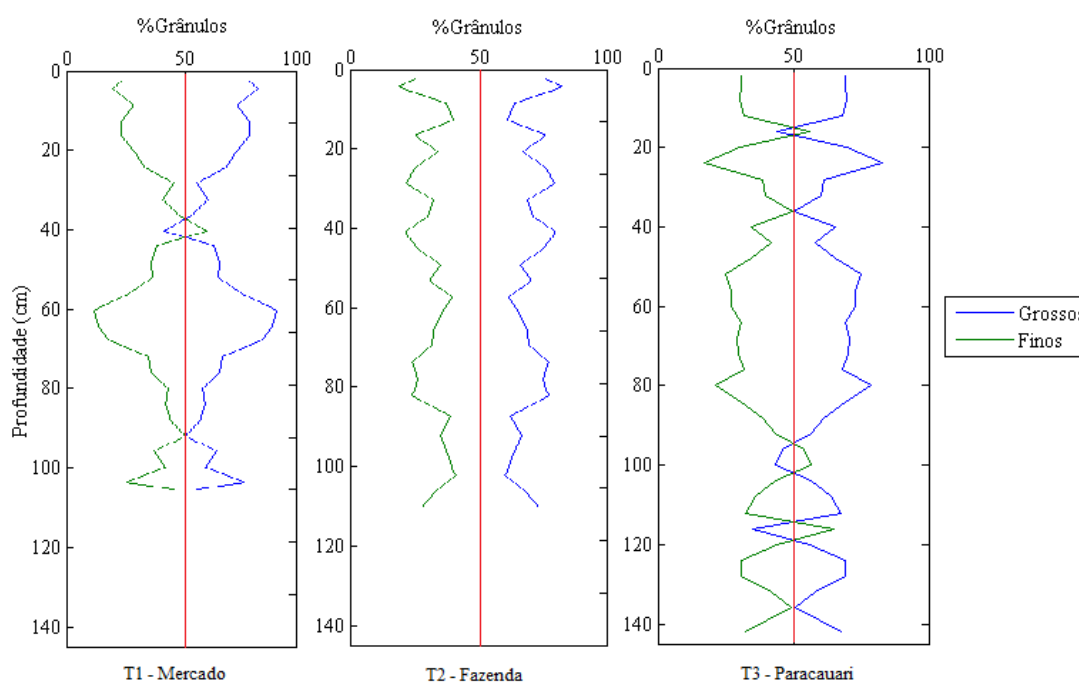


Figura 28. Perfis verticais da distribuição de grânulos grossos e finos nos testemunhos sedimentares T1 - Mercado; T2 - Fazenda e; T3 - Paracauari.

Deveras, eles foram amostrados em regiões distintas da porção leste da Ilha do Marajó (Figura 11). T1 e T3 estão sobre o domínio do Estuário do Rio Paracauari, cujas diretrizes da predominância de areia seriam as forçantes discutidas no item “5.1.1.”.

Conforme fora abordado no item “3.3” a região é definida por regimes pluviométricos bem distintos entre os períodos seco e chuvoso. De acordo com Monteiro (2015), essa sazonalidade tem influência significativa no transporte de material particulado e conseqüentemente no transporte e deposição sedimentar. Essas variações intra- anuais e ocasionalmente interanuais poderiam explicar as alternâncias de composição granulométrica nos testemunhos T1 e T3.

Já o T2 se encontra na porção distal da planície estuarina, sobrejacente a uma região de várzea (França et al., 2012), que pode ser classificada como planície de intermaré (França & Souza Filho, 2006). De acordo com Rodrigues e Souza Filho (2013) isto teria favorecido a propagação de uma extensa faixa de manguezal (Figura 29), o que é cabível, já que o Rio Amazonas descarrega um grande volume de sedimentos finos nas águas do Golfão Marajoara e essa disponibilidade favorece o aparecimento ou estabilização de ecossistemas de manguezais em planícies costeiras do Amapá, Pará e Maranhão (Souza Filho & Parradela, 2002).

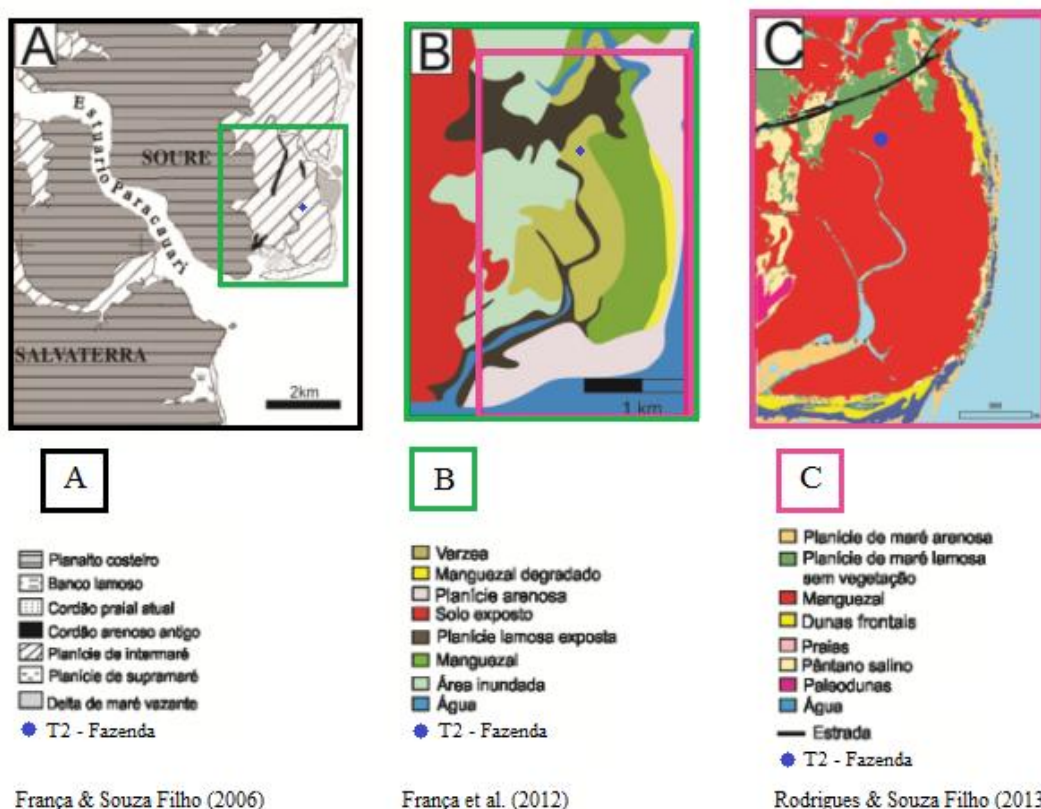


Figura 29. Feições geomorfológicas atribuídas à região de amostragem do testemunho T2 a partir de análises de sensoriamento remoto (Adaptado de Rodrigues e Souza Filho, 2013)

A presença da vegetação de mangue permite, aos manguezais, atenuarem as forças hidrodinâmicas e consequentemente acumularem ainda mais sedimentos finos. E haja vista que o T2 estaria disposto sobre esse ecossistema, deveria apresentar uma distribuição granulométrica baseada em grãos com diâmetros inferiores a $63\mu\text{m}$. Contudo o que se observou foi altos teores de areia em toda a sua extensão (Figura 28).

Mesmo diante da evolução e da precisão de estudos contendo áreas, fenômenos e objetos através da interação radiométrica com a superfície terrestre por sensores (Sensoriamento Remoto) como abordado por França e Souza Filho (2006) e Rodrigues

e Souza Filho (2013) é fundamental que ainda sejam feitas coletas de campos para que os dados possam ser comprovados satisfatoriamente.

A região que circunscribe o ponto de amostragem do T2 realmente apresenta floresta densa de mangue nas suas adjacências, no entanto como verificado através da Figura 30 e dos resultados granulométricos, ela não é 100% dominante. Além disso, também é possível verificar a presença de uma extensa barra arenosa, que pode servir de base para a interpretação da distribuição de sedimentos mais grossos no T2.

Essa feição, muito provavelmente, deve ser derivada de uma linha de costa passada, uma vez que são preferencialmente formadas em trato de sistema regressivo. Esse estágio estratigráfico, relativo às variações eustáticas do nível do mar, é característico por apresentar domínio de sedimentação terrígena, compreendida, prioritariamente por sedimentos arenosos (Nichols, 2009).



Figura 30. Delimitações espaciais das feições geomorfológicas observadas no entorno da área de coleta do testemunho T2 – Fazenda (Adaptado de Google™)

A partir disso, o que se observa na região é uma tendência de colmatção de depósitos de planície arenosa por sedimentos recentes associados a ecossistemas de manguezais. O que futuramente pode alterar o perfil granulométrico da área onde o T2 foi amostrado.

5.3 Análise elementar e isotópica de C e N

5.3.1 Sedimentos superficiais

Os dados obtidos para as amostras superficiais foram compilados da Tabela 17 (Anexo 12). Suas distribuições empíricas se encontram representadas na Figura 31 abaixo.

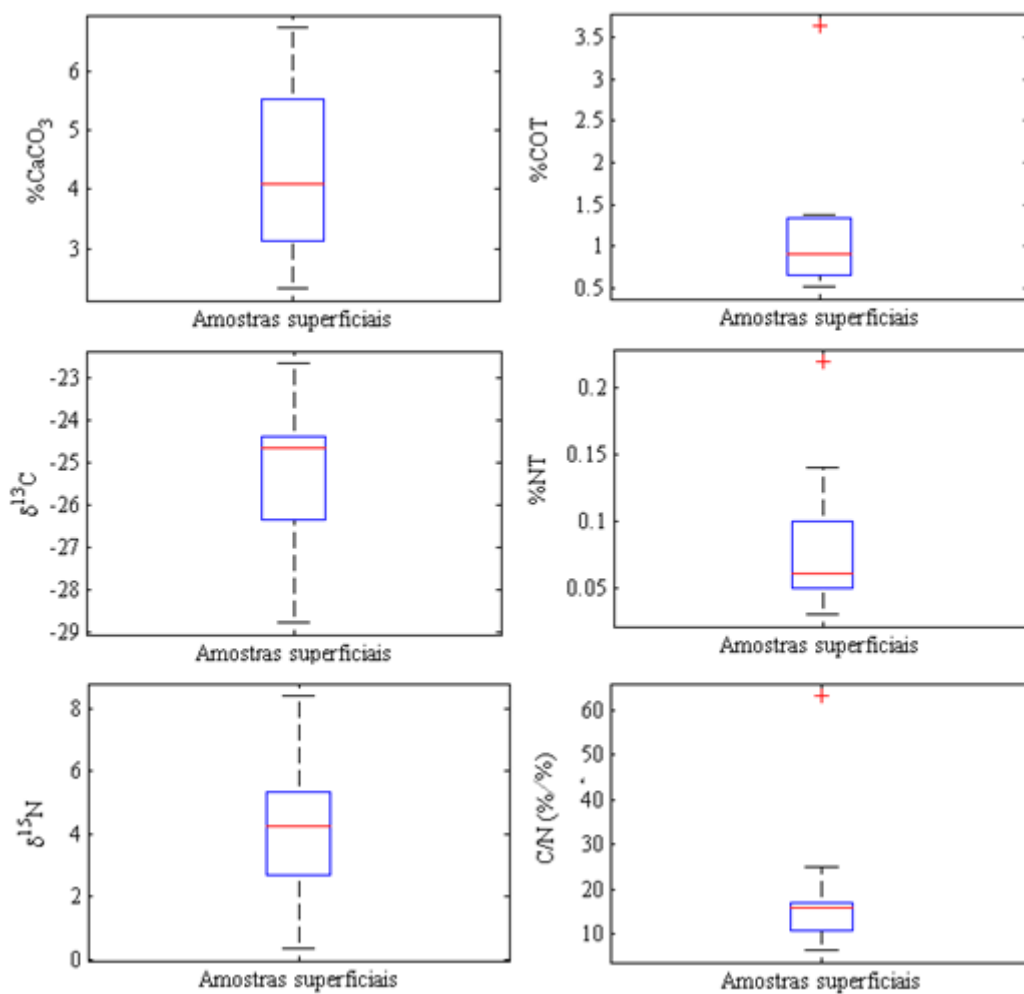


Figura 31. Box-plots representivos das distribuições de % CaCO₃, % COT, % NT, δ¹³C, δ¹⁵N e C/N nas amostras superficiais.

Em termos quantitativos, a porcentagem de carbonatos (CaCO₃) nos sedimentos superficiais variou entre 2,34% (SPA5) e 6,73% (SPE2) com média 4.32% (Figura 32A), o carbono orgânico total (COT) apresentou teores entre 0,53% (SPA3) e 3,63% (SPE2), com valor médio de 1.09% (Figura 32B) e o nitrogênio total (NT) oscilou entre 0,03% (SPA5) e 0,22% (SPE2) com quantidade média de 0,08% (Figura 32C).

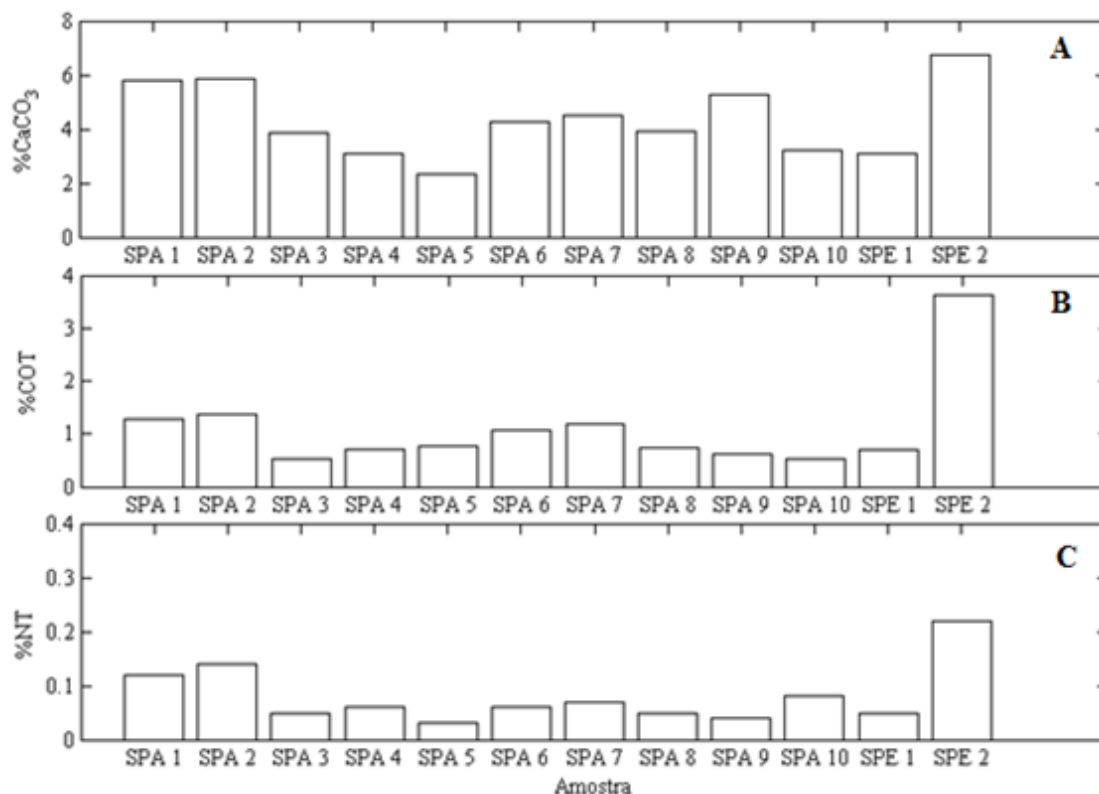


Figura 32. Distribuição de carbonatos e elementares de carbono e nitrogênio nas amostras superficiais: **A** - % CaCO₃; **B** - % COT; **C** - % NT

A fração de carbonatos contida nos sedimentos estuarinos pode apresentar duas origens, alóctone (resultante da influência marinha na zona estuarina) e autóctone (oriunda da composição bioclástica fluvial). O aumento dos teores de CaCO₃ devido às interações flúvio-marinhas pode ser relacionado: à presença de foraminíferos planctônicos oceânicos e continentais, bem como à disponibilidade e precipitação de sais, seja pela entrada de águas costeiras ou pelo intemperismo de rochas da bacia de drenagem (Oliveira et. al., 2014).

Sedimentos contendo valores inferiores a 30% de carbonatos são considerados desfavorecidos em carbonatos, indicando baixa acumulação (SCHNEIDER et al., 2005). Como observado na Figura 32A, todos os resultados foram inferiores a 10%. Sendo a região estudada considerada pobre em CaCO₃.

Como abordado anteriormente, partículas finas, que apresentam elétrons livres em suas estruturas, tendem a favorecer processos de adsorção da matéria orgânica, aumentando assim as concentrações de COT. De fato, maiores concentrações de carbono orgânico foram observadas em amostras com os maiores teores de grânulos finos, contribuindo para a elevada significância dessa correlação, demonstrada na Figura 33.

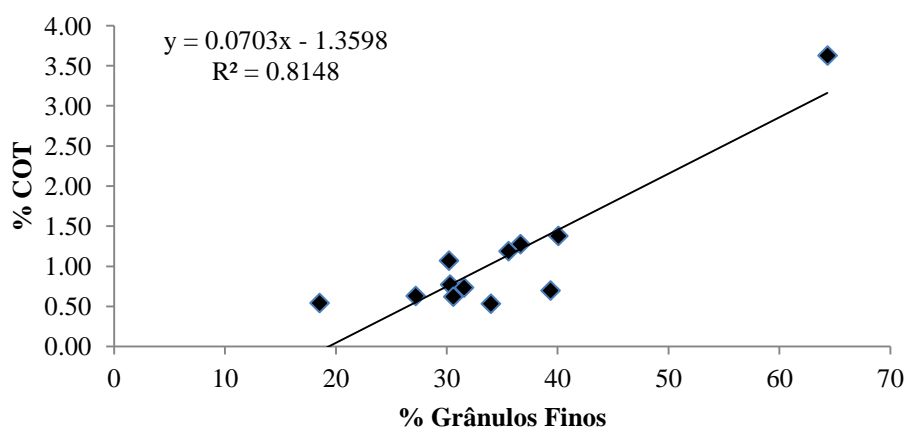


Figura 33. Curva de regressão linear para a relação % Grânulos Finos vs. %COT

Segundo RULLKÖTTER (2005) regiões próximas à costa possuem valores de COT variando de 0,3 a 1 %. O presente estudo demonstrou que na Foz do Rio Paracauari, assim como na região da Praia do Pesqueiro foram encontrados valores acima de 0,5 %, indicando relativa abundância de COT. Fato que era esperado para uma área marcada por uma elevada vazão fluvial e bordejada por ecossistemas de manguezal.

Quanto à distribuição de N, um fator de suma importância para a preservação em sedimentos seria o teor de água que estes apresentam. De acordo com Perdue & Koprivnjak (2007), baixas concentrações de água geram o aumento nos teores de nitratos (NO_3^-), enquanto que concentrações elevadas de água favorecem o processo de desnitrificação, que é um processo microbiológico através do qual o nitrato (NO_3^-) é reduzido a óxido nitroso (N_2O) ou nitrogênio molecular (N_2), retirando efetivamente nitrogênio do ecossistema. Isto, por sua vez, pode ter favorecido a ocorrência de reduzidos valores de N na área de estudo.

A representação gráfica dos valores de COT x NT permitiu verificar que estes apresentaram uma boa correlação ($r^2 = 0,809$) (Figura 34). Isto indica que o nitrogênio medido é essencialmente de natureza orgânica, sendo fundamental para o uso da razão C/N como indicador de origem da matéria orgânica.

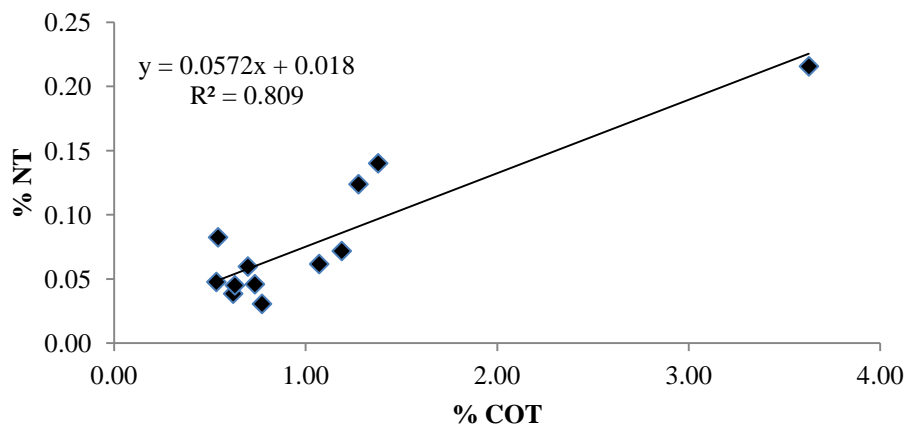


Figura 34. Relação entre % COT vs. % NT para as amostras superficiais.

A interpretação dos valores calculados para a razão C/N(%/%) (Figura 35) permitiu identificar zonas distintas. Registram-se valores médios de 14,28 e 16,70 (C/N (%/%) e C/N (molar) respectivamente). Para Meyers, 1994, valores intermediários de 10 a 20 podem ser atribuídos à mistura de material de origem marinha e continental. Assim, a região de estudo estaria sujeita a uma miscigenação do conteúdo orgânico sedimentar.

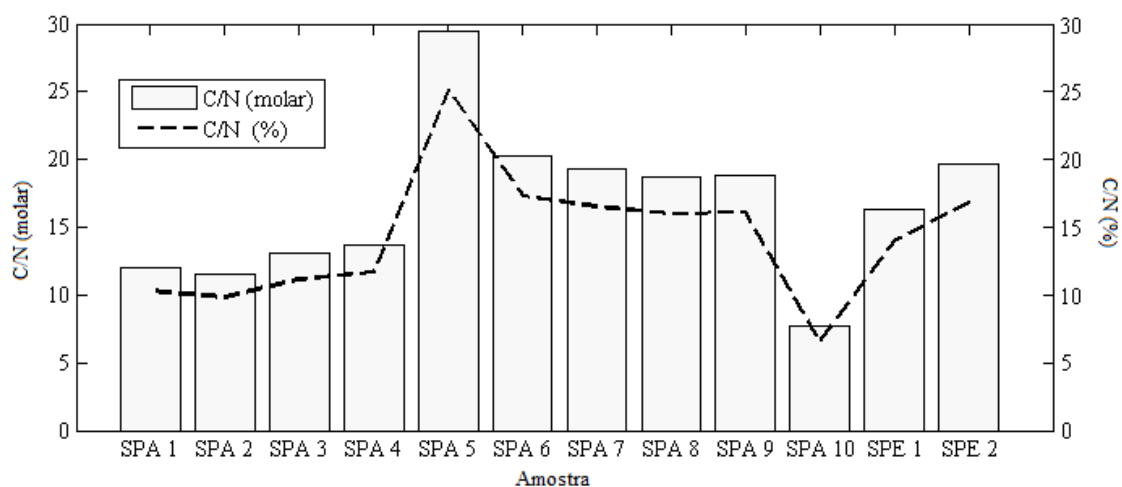


Figura 35. Distribuição dos valores de Razão C/N (%/%) e C/N (molar) nas amostras superficiais

No que diz respeito à variação da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras superficiais, houve baixa alternância (Figura 36). Com média de $-25,5\text{‰}$, o $\delta^{13}\text{C}$ teve máximo observado na amostra SPA3 ($-22,6\text{‰}$) e mínimo na amostra SPE2 ($-28,7\text{‰}$).

Como o valor de $\delta^{13}\text{C}$ da matéria orgânica marinha tipicamente varia de -22‰ a -18‰ e o da terrestre é peculiar entre -33‰ e -25‰ (Meyers, 1994; Lamb et al., 2006; Castro et al., 2010), observa-se que a distribuição espacial dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nas

amostras superficiais sugere significativa importância do aporte terrestre, mas com influência marinha. Essa característica confere com o que fora inferido pelos resultados da razão C/N.

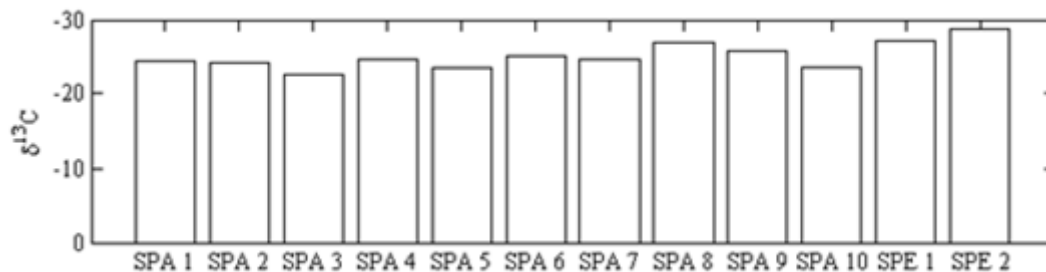


Figura 36. Variação da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras superficiais.

De acordo com Castro, 2010, a composição isotópica de $\delta^{15}\text{N}$, associada à de $\delta^{13}\text{C}$, permite a distinção mais apurada entre as fontes de matéria orgânica. Plantas vasculares (C3 e C4) tem valores de $\delta^{13}\text{C}$ em torno de 0,0 ‰, já o fitoplâncton marinho, geralmente, possui valores em torno de 10,0 ‰.

As amostras superficiais apresentaram valores entre 0,3‰ (SPE2) e 8,3‰ (SPA5), com média de 4,0‰ (Figura xxx). Dessa forma, ao mesmo tempo em que ficou claro o aporte terrestre e marinho de matéria orgânica através da composição isotópica de $\delta^{13}\text{C}$, os valores obtidos de $\delta^{15}\text{N}$ também contribuíram para essa hipótese.

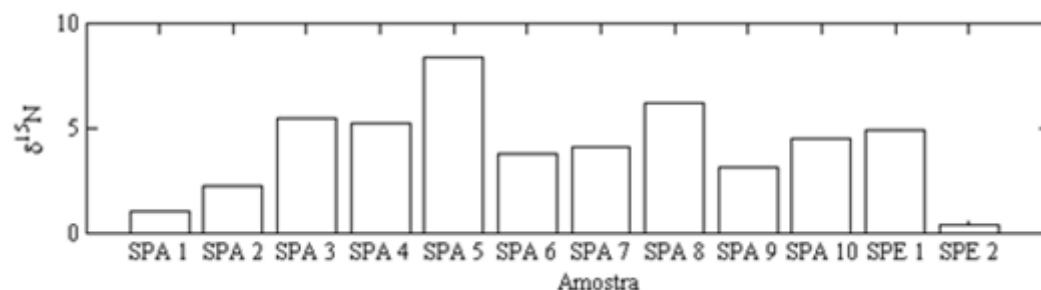


Figura 37. Variação da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ nas amostras superficiais.

Nas projeções dos valores obtidos de C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006), apresentada Figura 38 e dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ no gráfico adaptado de Castro et al. (2010), apresentada na Figura 39, verificou-se a ocorrência de amostras, com aporte de matéria orgânica preferencialmente terrestre, assim como amostras influenciadas por mistura de ambientes, concordantes com o restante dos resultados

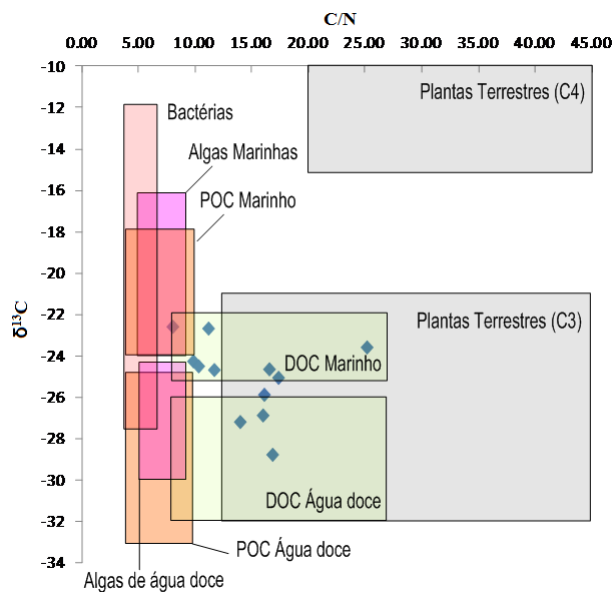


Figura 38. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as amostras superficiais no gráfico adaptado de Lamb et al., 2006).

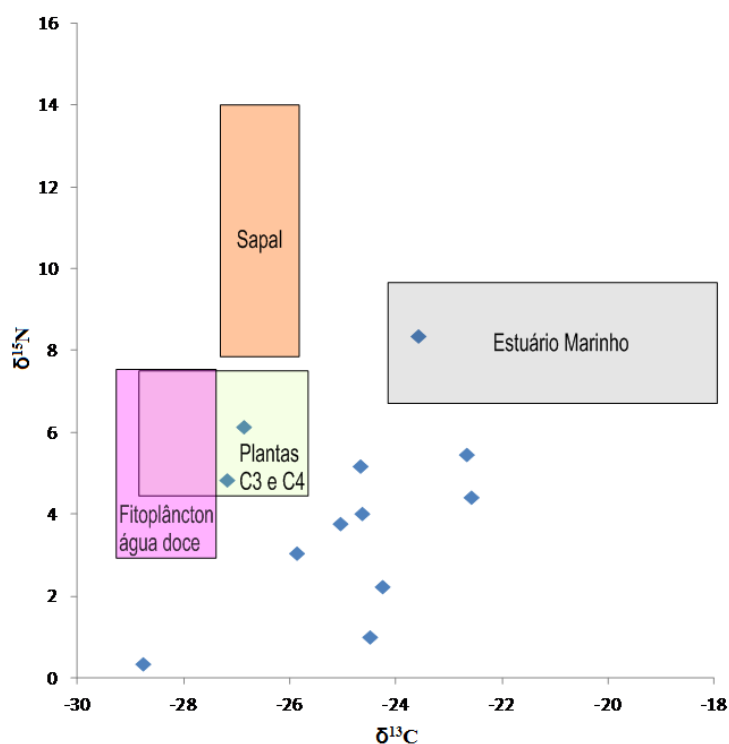


Figura 39. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ obtida para as amostras superficiais no gráfico. Adaptado de Castro et al., 2010.

5.3.2 Testemunhos sedimentares

5.3.2.1 T1 – Mercado

A partir do testemunho T1, que atingiu 106 cm de profundidade, foram analisadas 53 submostras, estando os dados agrupados na tabela 14 (Anexo 9). As

distribuições empíricas das características composicionais da matéria orgânica foram ilustradas na Figura 40.

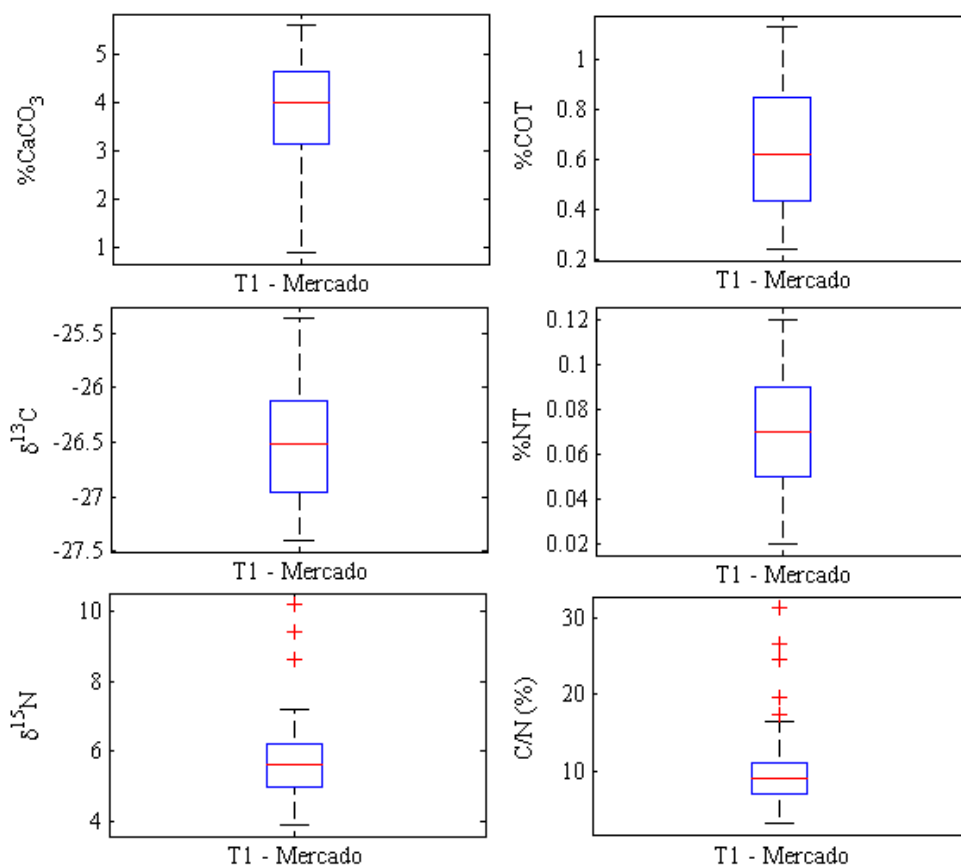


Figura 40. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO₃, % COT, % NT, δ¹³C, δ¹⁵N e C/N nas subamostras do T1 - Mercado.

A porcentagem de CaCO₃ variou entre 0,91% e 5,59%, com média de 3,65% (Figura 41). Os tores sofreram relativa variação ao longo do testemunho. Foram, em média, de 4,10%, dos 106 cm aos 55 cm, de 1,34% dos 54 cm aos 37 cm e de 4,16% dos 36 cm até a superfície.

Pela análise elementar, obtiveram-se tores de COT entre 0,24% e 1,13%, com um valor médio de 0,63%, e de NT entre 0,02% e 0,12%, com média de 0,07%. Entre os 106 cm e 9 cm a porcentagem de carbono orgânico não ultrapassou 1%, sendo os valores superiores presentes apenas nas camadas mais superficiais (9 cm até a superfície). A variação na porcentagem de nitrogênio apresenta um perfil semelhante ao da variação de COT, sendo os teores máximos atingidos no mesmo intervalo (próximo à superfície).

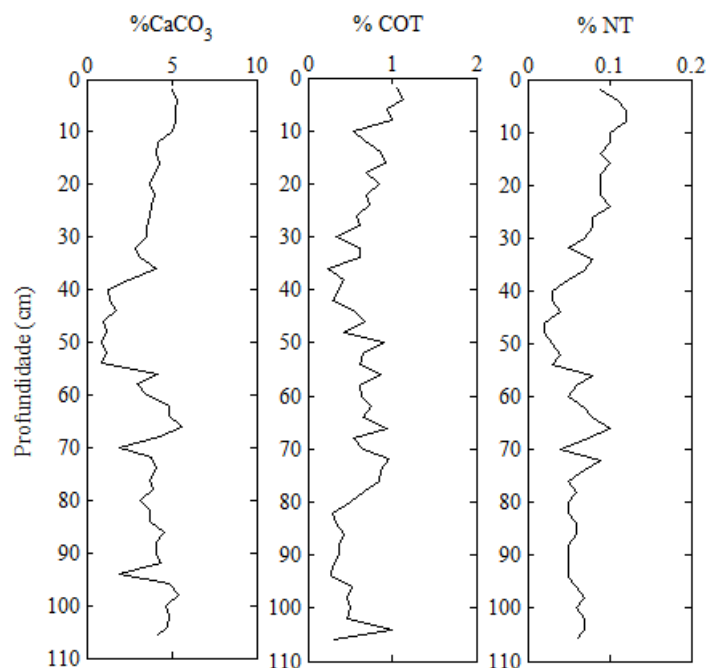


Figura 41. Perfis verticais da distribuição de CaCO_3 , COT e NT no T1 – Mercado.

Os valores obtidos de CaCO_3 , COT e NT parecem indicar três fases distintas de acumulação (Figura 42). No caso dos carbonatos, durante a primeira fase, observou-se uma singela diminuição das porcentagens da base até 70 cm, seguida de um ligeiro aumento até os 58 cm. Após os 57 cm, observou-se uma diminuição considerável, constituindo o que seria a segunda fase. Já a terceira foi caracterizada por um aumento significativo, com valores semelhantes aos encontrados mais à base do testemunho (Figura 42).

Ao longo do testemunho foi possível verificar teores de CaCO_3 inferiores a 30%, novamente indicando que a região de estudo é escassa em depósitos carbonáticos. Como a região é marcada por um arcabouço estratigráfico composto por rochas quaternárias das Formações Barreira e Pós Barreiras, que não são carbonáticas, muito provavelmente, as variações nas porcentagens estariam sujeitas à alteração na manutenção da biofauna calcárea.

No caso do COT e do NT, estes apresentam perfis semelhantes, com uma fase inicial de aumento, uma segunda fase de redução e uma terceira fase novamente marcada por uma elevação nos teores (Figura 42).

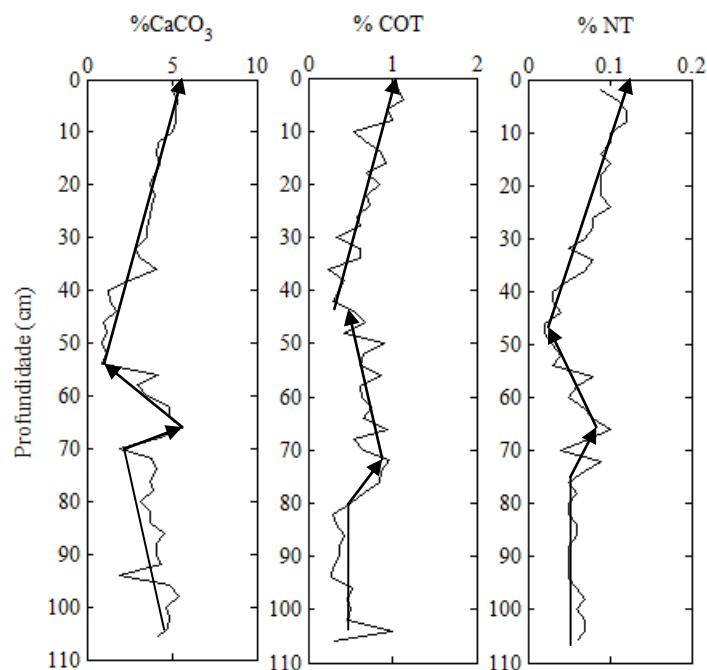


Figura 42. Representação das fases de acumulação de CaCO_3 , COT e NT no T1 - Mercado

O carbono e o nitrogênio dependem de fatores como granulometria, produtividade da coluna d'água e hidrodinâmica local. Normalmente, suas concentrações tendem a ser mais elevadas em sedimentos superficiais, haja vista que a matéria orgânica fora recém-depositada, estando, conseqüentemente, em fase inicial de decomposição. Fato condizente com o que foi observado (maiores concentrações nos primeiros 9cm da coluna sedimentar). Ainda assim, exceções podem ocorrer em ambientes, com elevado caráter redutor, o que não parece ser o caso dessa sondagem.

Em ambientes com taxas de sedimentação relativamente elevadas também é possível registrar aumentos no teor de COT em profundidade, já que a oxidação da matéria orgânica é impedida pela rápida sedimentação destes materiais. Quanto à granulometria, como abordado anteriormente ela pode ser responsável por facilitar a retenção da matéria orgânica e conseqüentemente aumentar os teores de COT. No entanto, foi observada baixa correlação entre esses fatores no T1 - Mercado.

Semelhante ao que fora abordado nos sedimentos superficiais, baixos valores de NT foram identificados (Figura 40), novamente sugerindo a existência e a predominância de processos de desnitrificação. A correlação entre os teores de NT e COT (Figura 43) também indicou que o nitrogênio contido nas subamostras do T1 é de origem orgânica, o que indica a razão C/N como "Proxy" da matéria orgânica.

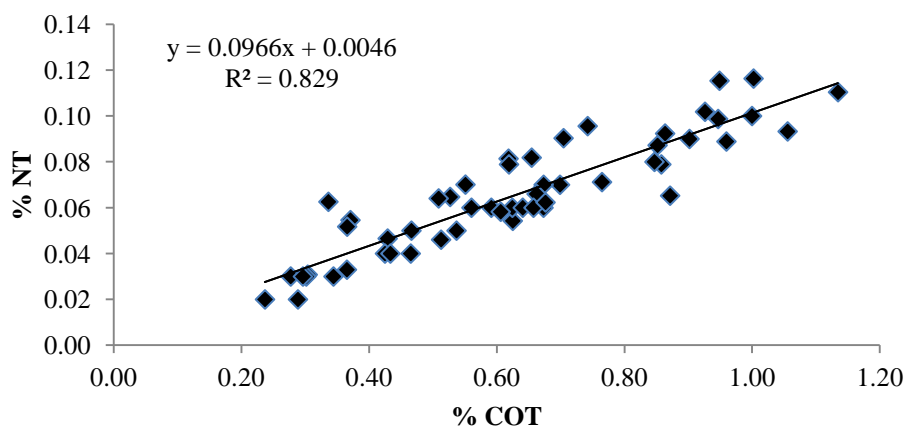


Figura 43. Curva de regressão linear para a relação % COT vs. % NT das subamostras do T1 – Mercado.

A interpretação dos valores calculados para a razão C/N(%/%) (Figura 44) também permitiu verificar zonas distintas ao longo do testemunho. O que se observou foram valores relativamente constantes, com média de 8,65, entre a superfície e 44 cm, e de 9,37, entre 56 cm e 106 cm, indicando forte influência de carbono orgânico particulado tanto marinho quanto de água doce (Meyers, 1994). No entanto, valores mais elevados da razão C/N, com média de 19,98%, se encontraram intercalados, entre os 46cm e 54cm, sendo indicativos da predominância de matéria orgânica terrestre nessa zona do testemunho.

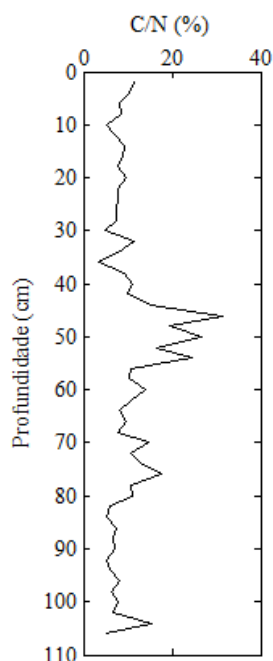


Figura 44. Perfil vertical da distribuição da razão C/N (%/%) no T1- Mercado.

A composição isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 45) foi condizente com os resultados da razão C/N ao também indicar a ocorrência de matéria orgânica de origem mista. Com

valor médio de 5,79‰, mínimo de 3,90 e máximo de 10,20 englobou valores condizentes com os da matéria orgânica particulada marinha e continental.

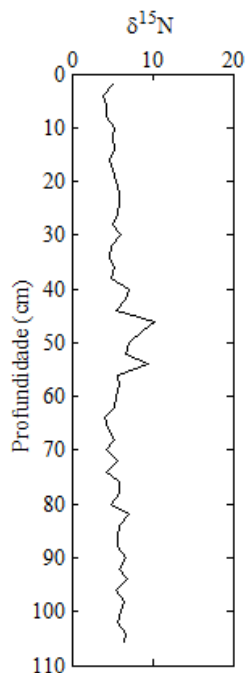


Figura 45. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T1- Mercado

No que diz respeito à variação da composição isotópica de carbono nas subamostras do T1 – Mercado, não houve alternância significativa (Figura 46). Com média de -26,5‰, o $\delta^{13}\text{C}$ variou de -27,40‰ a -25,26‰. Um registro desse tipo também sugere origem miscigenada da matéria orgânica, no entanto sem influência marinha, apenas de plantas vasculares (C3) e carbono orgânico particulado de água doce. Isto contradiz os resultados da razão C/N e de $\delta^{15}\text{N}$, que indicaram zonas distintas ao longo do testemunho compostas por fontes mistas (marinhas e continentais) de matéria orgânica.

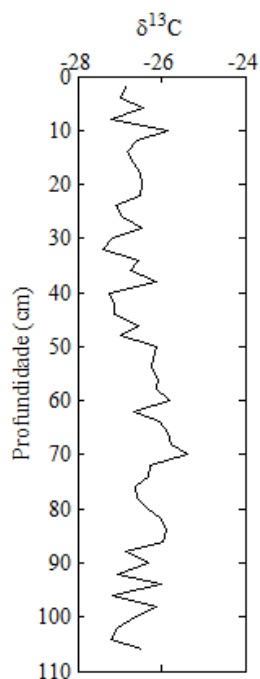


Figura 46. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ no T1- Mercado.

Dessa forma, e como abordado anteriormente, a integração dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, razão C/N e $\delta^{13}\text{C}$ se vê necessária, já que ela permite a distinção mais equivalente das origens da matéria orgânica. Nesse sentido, as projeções dos valores obtidos de C/N (‰/‰) vs. $\delta^{13}\text{C}$ no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006), foram apresentadas na Figura 47.

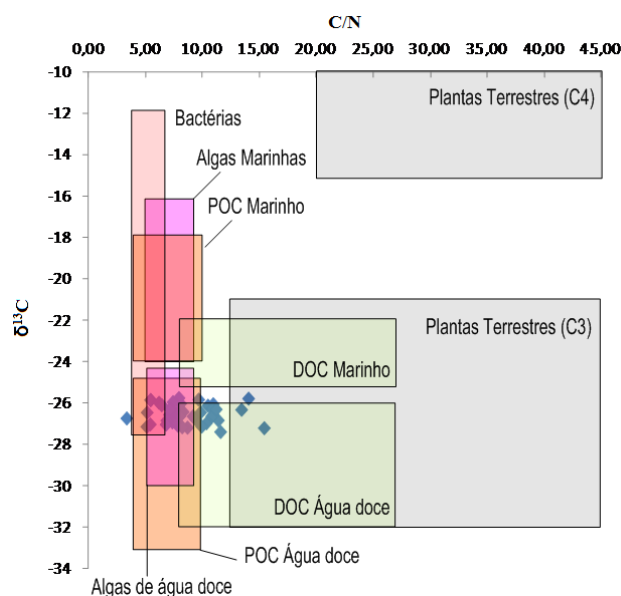


Figura 47. Projeção da relação C/N (‰/‰) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as subamostras do T1 - Mercado no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006).

Na Figura 47, verificou-se que houve sobreposição das prováveis fontes da matéria orgânica. Origens continentais, como o carbono orgânico particulado fluvial e o

fitoplâncton de água doce foram predominantes. No entanto, fontes mistas e terrestres também estão associadas. Já as projeções dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ no gráfico adaptado de Castro et al. (2010), que foram apresentadas na Figura 48, indicaram dominância de matéria orgânica oriunda de plantas vasculares. Ambos os gráficos confirmam o resultados obtidos e discutidos anteriormente.

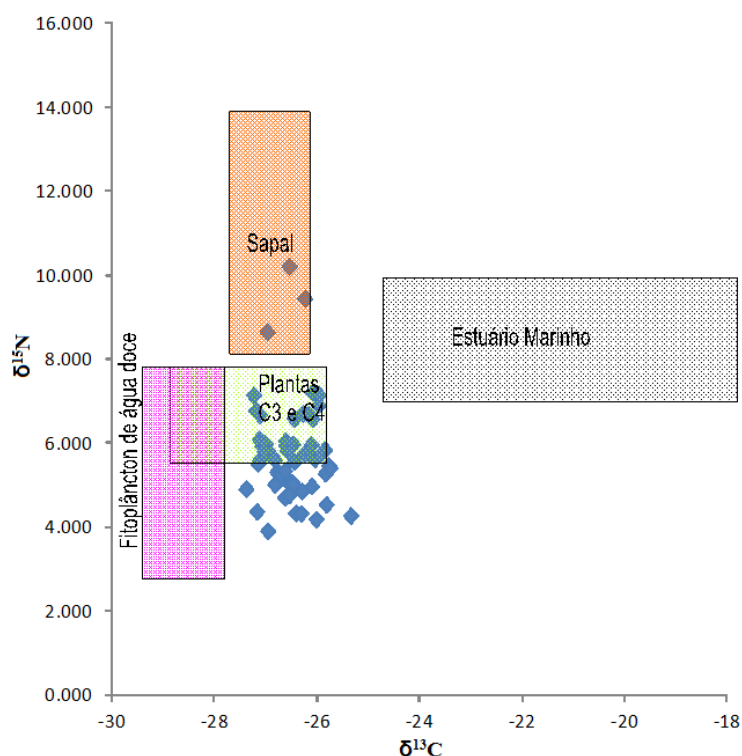


Figura 48. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$, obtida para as subamostras do T1 – Mercado, no gráfico adaptado de Castro et al. (2010).

5.3.2.2 T2 – Fazenda

Os resultados da análise elementar e isotópica de C e N nas subamostras do testemunho T2 – Fazenda foram agrupados na tabela 15 (Anexo 10). Ressalta-se que os valores obtidos entre as profundidades de 72 cm e 110 cm não foram levados em consideração, já que as subamostras não apresentaram respostas do equipamento analítico. Dessa forma, para fins das montagens gráficas e das discussões, esses 38 cm foram retratados com uma lacuna no registro sedimentar.

A Figura 49, abaixo, apresenta a distribuição empírica da distribuição da matéria orgânica no T2 – Fazenda.

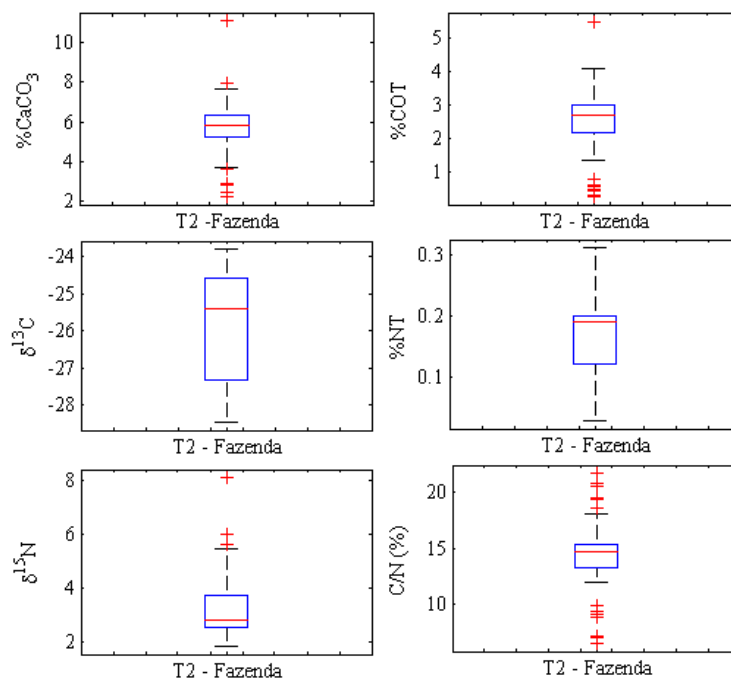


Figura 49. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO₃, % COT, % NT, δ¹³C, δ¹⁵N e C/N nas subamostras do T2 - Fazenda.

Diferentemente do que fora observado no T1 – Mercado, a distribuição dos valores de CaCO₃, COT e NT não parecem demonstrar fases distintas de acumulação (Figura 50). Mas sim uma única tendência de aumento nos teores em direção à superfície.

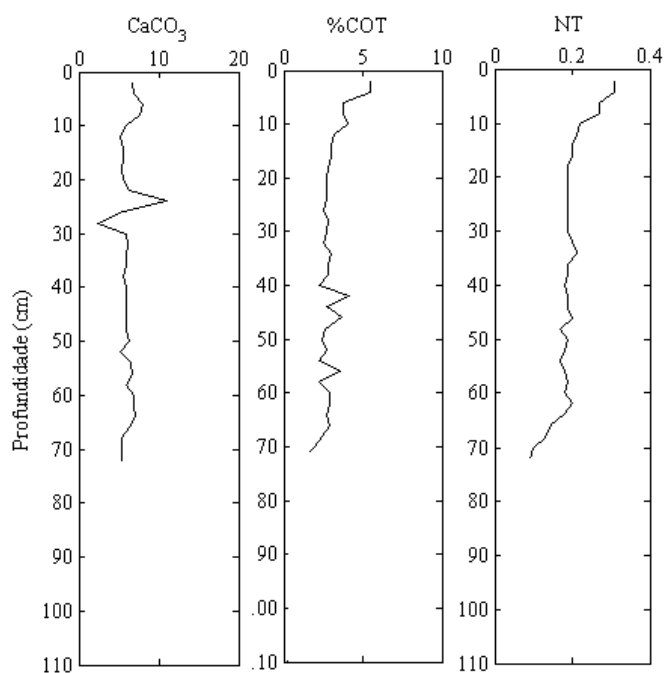


Figura 50. Perfis verticais da distribuição de CaCO₃, COT e NT no T2 – Fazenda.

Essa característica pode estar associada à ausência de resultados na porção distal do testemunho, que podem ter mascarado o perfil. No entanto a análise granulométrica já havia demonstrado relativa analogia nos depósitos da sondagem, que claramente apresenta um arcabouço sedimentar diferenciado, se comparado ao Estuário do Rio Paracauari.

Um possível resultado, do provável processo de colmatação, na qual a área de coleta do testemunho T2 – Fazenda, estaria passando, seria a mudança no caráter do sedimento, que passaria a ser predominantemente redutor, favorecendo a manutenção da matéria orgânica e conseqüentemente reduzindo o processo de desnitrificação, elevando os teores de NT. Estas características são claramente visíveis nos perfis verticais da Figura 50, o que sustentam a hipótese levantada anteriormente. Os valores de COT e NT superiores a 3% e 0,2%, respectivamente, em todas as subamostras consideradas também facilitaram essa conclusão.

Semelhantemente ao que foi verificado no T1 – Mercado, carbonatos ocorreram com teores inferiores a 30%, indicando carência de acumulação carbonática. No caso do COT e do NT, estes também apresentam distribuições equivalentes, com valores máximos próximos a superfície e perfis verticais consignados. Através da Figura 51, verificou-se a correlação positiva entre essas componentes.

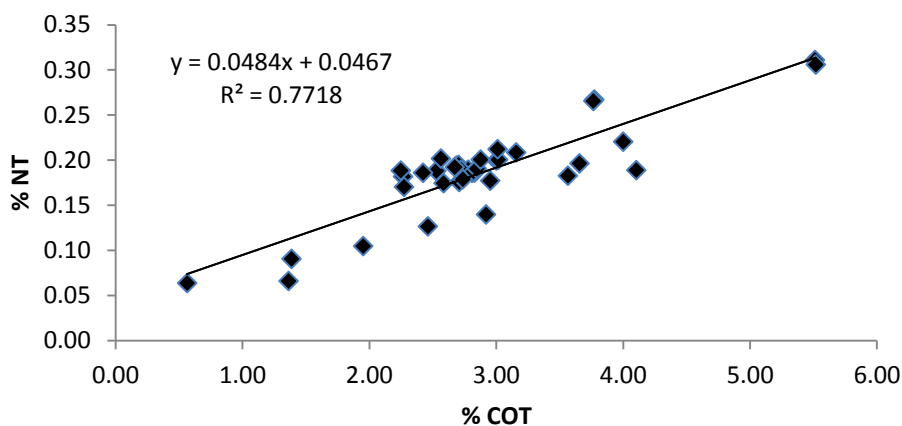


Figura 51. Curva de regressão linear para a relação % COT vs. % NT das subamostras do T2 - Fazenda.

Deste modo, comprovou-se a natureza orgânica do nitrogênio, permitindo o cálculo da razão C/N (%/%). Os valores obtidos, próximo a 20 em toda a extensão do testemunho (Figura 52) indicaram a presença de um ambiente sob grande influência terrestre.

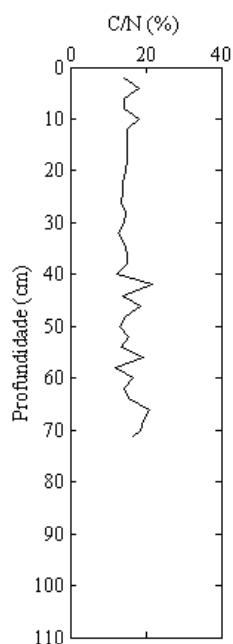


Figura 52. Perfil vertical da distribuição da razão C/N (%/%) no T2 - Fazenda.

A análise isotópica de $\delta^{13}\text{C}$, por sua vez, demonstrou uma variação mais substancial ao longo do testemunho (Figura 53). Com valores oscilando entre -30‰ e -23‰, demonstrou modificação na origem da matéria orgânica, com alternância do predomínio terrestre e de fontes mistas.

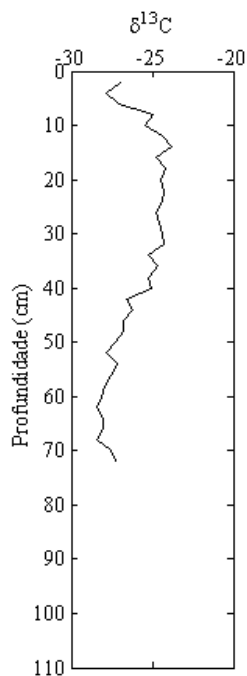


Figura 53. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T2 - Fazenda.

No que diz respeito à variação da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 54), os valores também indicaram predominância da mistura de origens da matéria orgânica (marinha e continental).

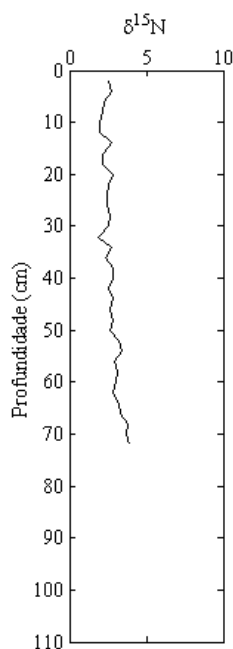


Figura 54. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T2 – Fazenda.

Tal como para o T1 – Mercado, projetou-se os valores de C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ no gráfico adaptado de Lamb et al., 2006 (Figura 55) e os valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ no gráfico adaptado de Castro et al., 2010 (Figura 56). Ambos os gráficos demonstraram o que fora abordado anteriormente, a predominância do aporte terrestre e a influência de fontes mistas no conteúdo de matéria orgânica.

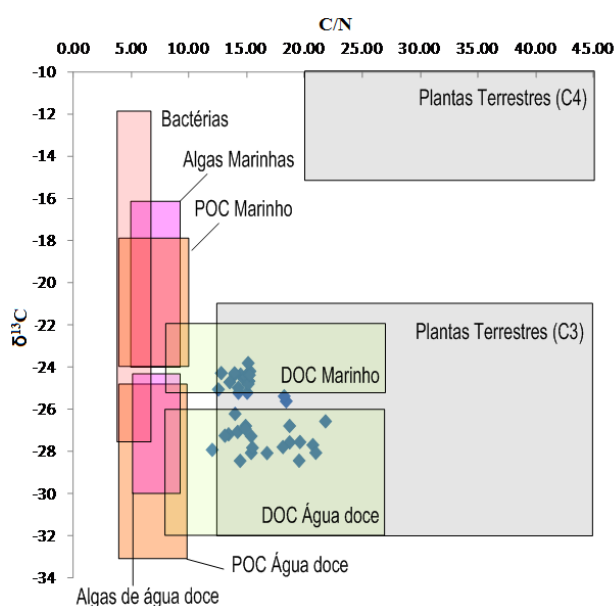


Figura 55. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as subamostras do T2 - Fazenda no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006).

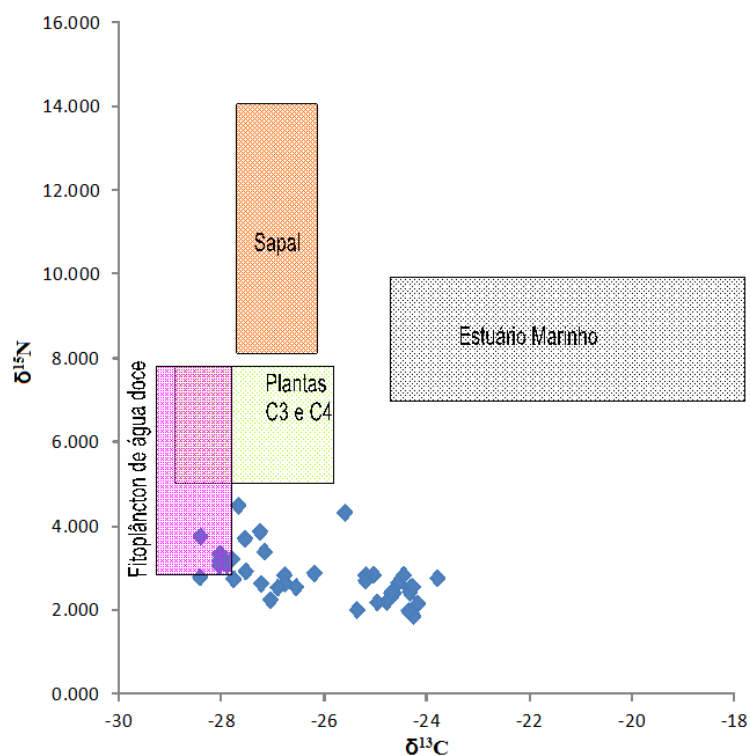


Figura 56. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$, obtida para as subamostras do T2 – Fazenda, no gráfico adaptado de Castro et al. (2010).

5.3.2.3 T3 – Paracauari

A partir do testemunho T3 – Paracauari, que atingiu 142 cm de profundidade, foram analisadas 71 subamostras, estando os dados compilados na Tabela 16 (Anexo 11). As distribuições empíricas das características composicionais da matéria orgânica foram ilustradas na Figura 57.

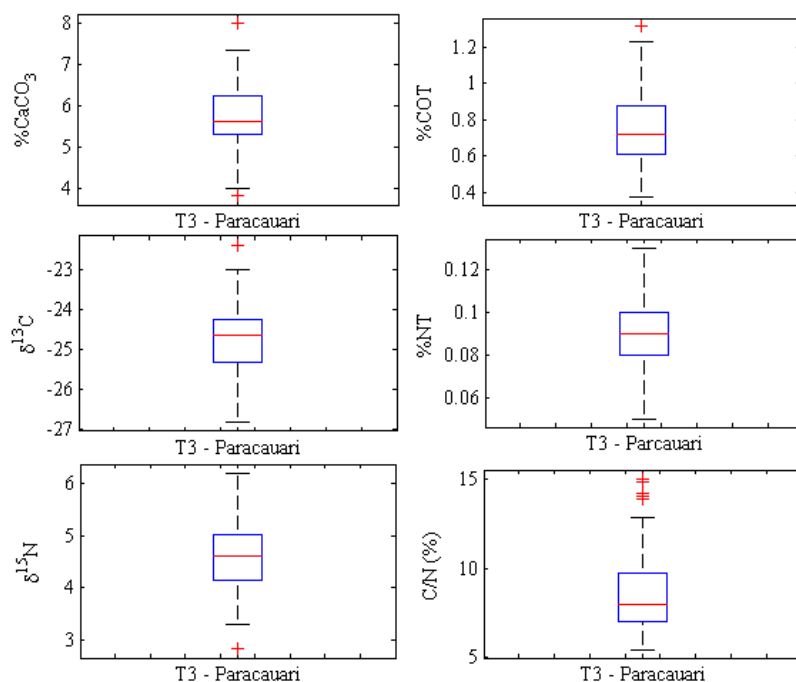


Figura 57. Box-plots representativos das distribuições de % CaCO₃, % COT, % NT, δ¹³C, δ¹⁵N e C/N nas subamostras do T2 - Fazenda.

Nesse testemunho a porcentagem de CaCO₃ obtida (Figura 58) manteve-se, de forma geral, pouco variável. Ela ficou entre 3,83% e 8,01%, com média 5,74%. Os teores de carbonatos registrados não diferem muito dos valores obtidos para as amostras superficiais e para o T1, indicando semelhanças nos fatores que condicionam a acumulação. De fato os dois testemunhos foram amostrados nos domínios da Foz do Rio Paracauri o que pode ter contribuído para essa característica.

Em relação ao conteúdo de COT (Figura 58), este apresentou valores entre 0,38% e 1,31%, com média 0,75%. Estes valores relativamente baixos podem estar associados a taxas de sedimentação baixas, que dificultam a manutenção da matéria orgânica. Quanto à variação de nitrogênio (Figura 58), esta foi composta por valores entre 0,05% e 0,13%, com média de 0,09%. Mais uma vez, tratando-se de um ambiente rico em água, é natural que estes valores estejam relacionados ao processo de desnitrificação, o que conseqüentemente gera redução de N no meio.

Ao contrário do que aconteceu no T1 – Mercado, os valores de CaCO₃, COT e NT não permitiram a distinção de zonas bem específicas (Figuras xxx), o que pode estar associado a um relativo equilíbrio ambiental. Provavelmente, as oscilações observadas devem estar relacionadas à sazonalidade regional que é competente para alterações físico-químicas e de transporte de material em suspensão, assim como sedimentar da região.

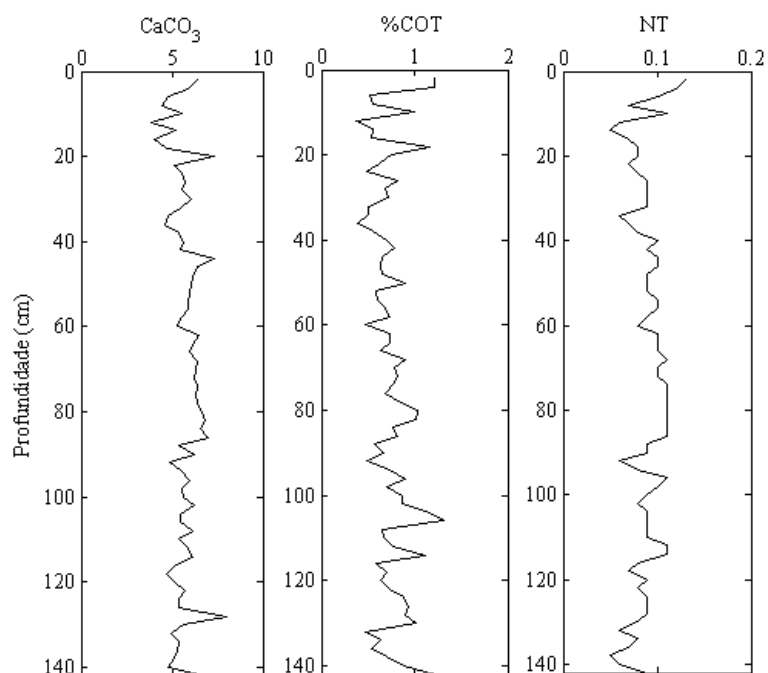


Figura 58. Perfis verticais da distribuição de CaCO_3 , COT e NT no T1 – Mercado.

Na Figura 59 foi representado o gráfico de correlação entre COT e NT. Observou-se boa correlação, novamente indicando a fonte orgânica do nitrogênio e favorecendo o uso da razão C/N para a determinação da origem da matéria orgânica.

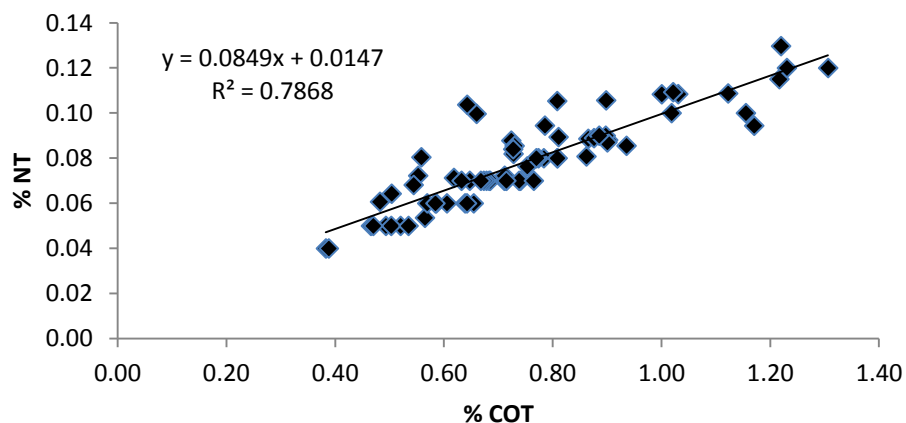


Figura 59. Curva de regressão linear para a relação % COT vs. % NT das subamostras do T3 - Paracauari.

A representação dos valores obtidos da razão C/N (Figura 60) apresenta um perfil típico de ambiente estuarino, assim como no T1, onde existe coexistência de influências marinha e continental.

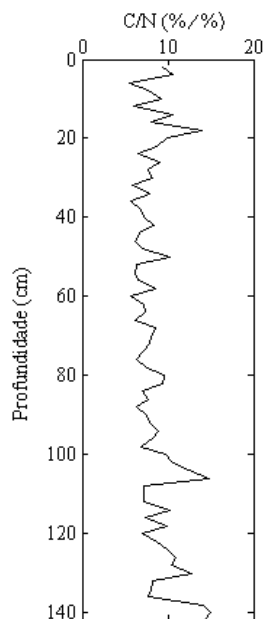


Figura 60. Perfil vertical da distribuição da razão C/N (%/%) no T3 - Paracauari.

A variação da razão isotópica de carbono (Figura 61) sustentou a expectativa de se encontrar um registro com ocorrência de fontes mistas, assim como no T1. Seu perfil permitiu inferir que está havendo um deslocamento dos valores de uma zona de mistura de ambientes (entre -25‰ e -20‰) para outra de maior influência terrestre (< -25‰).

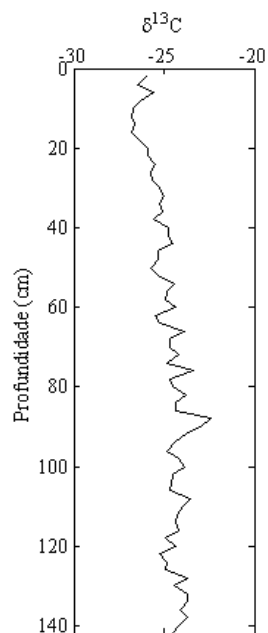


Figura 61. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T3 - Paracauari.

No que diz respeito à composição isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ (Figura 62), esta foi semelhante à do T1. Os resultados também indicaram ocorrência de matéria orgânica de origem mista. Com valor médio de 6,21‰, mínimo de 2,82‰ e máximo de 10,20‰.

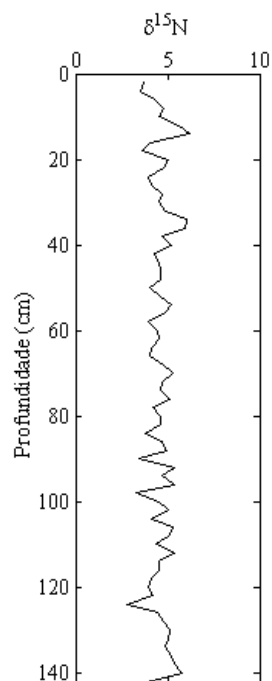


Figura 62. Perfil vertical da distribuição da composição isotópica $\delta^{15}\text{N}$ no T3 – Paracauari.

Projetando-se os valores de C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ no gráfico adaptado de Lamb et al., 2006, obteve-se a Figura 63. Os valores representados confirmam a hipótese de que está havendo migração preferencial do aporte de matéria orgânica marinha para o aporte continental. Essa característica também foi observada na projeção dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$ no gráfico adaptado de Castro et al. (2010) (Figura 64),

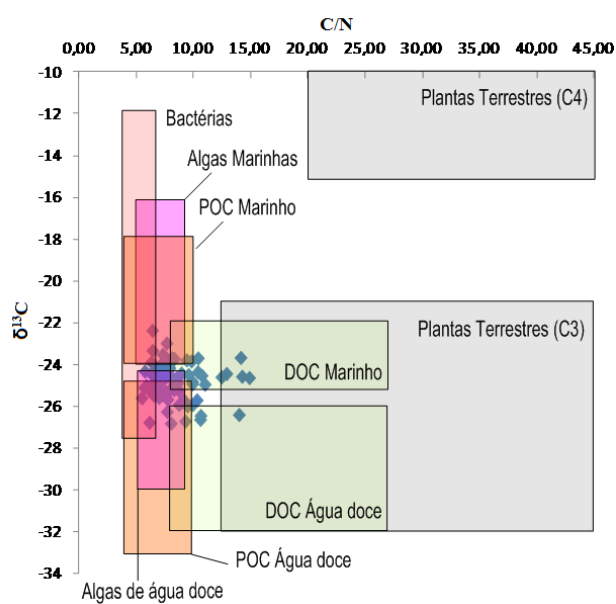


Figura 63. Projeção da relação C/N (%/%) vs. $\delta^{13}\text{C}$ obtida para as subamostras do T3 - Paracauari no gráfico adaptado de Lamb et al. (2006).

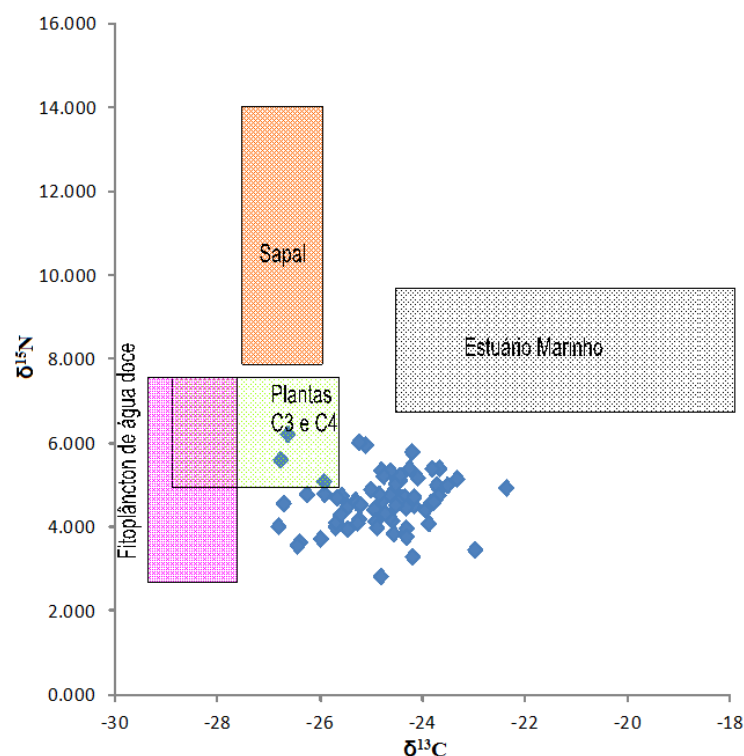


Figura 64. Projeção da relação $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{15}\text{N}$, obtida para as subamostras do T3 – Paracauari, no gráfico adaptado de Castro et al. (2010).

5.4 Concentrações residuais de POCs, PCBs e PBDEs

5.4.1 Sedimentos superficiais

As concentrações de POCs, PCBs e PBDEs identificadas nas amostras superficiais do Estuário do Rio Paracauari e da Praia do Pesqueiro foram compiladas na Figura 65. Dentre os pesticidas, os compostos predominantes foram (em ng g^{-1} peso seco): $\sum\text{DDTs}$ (< 0,36 a 2,71) e $\sum\text{HCHs}$ (< 0,24 a 0,90).

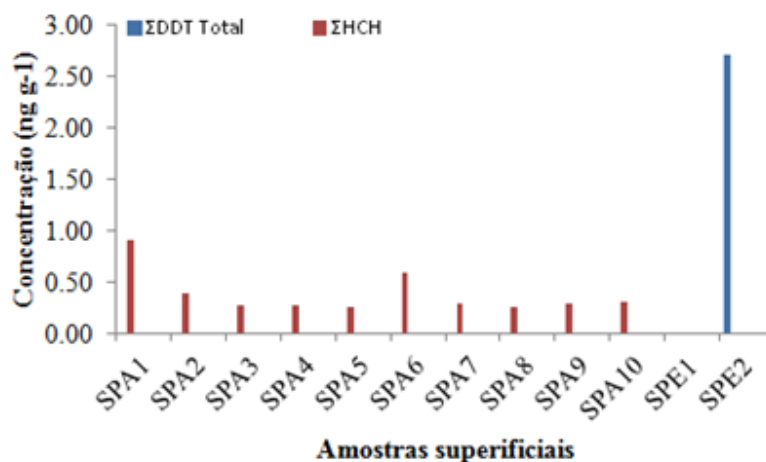


Figura 65. Concentração de POCs nas amostras superficiais

Os DDTs estiveram presentes apenas na amostra SPE2 (Praia do Pesqueiro), enquanto que os HCHs em todas as amostras do domínio do Estuário do Rio Paracauari (SPA1 a SPA10) (Figuras 66 e 67). Já PCBs e PBDEs não foram identificados em qualquer das amostras.



Figura 66. Distribuição espacial da concentração de DDTs totais.



Figura 67. Distribuição espacial da concentração de HCHs totais.

Ressalta-se que as distribuições espaciais das concentrações de HCHs nas amostras superficiais do complexo marino-estuarino da Ilha do Marajó não apresentaram correlação positiva com os arranjos espaciais de sedimentos finos e de COT, como pode ser observado na Figura 68.

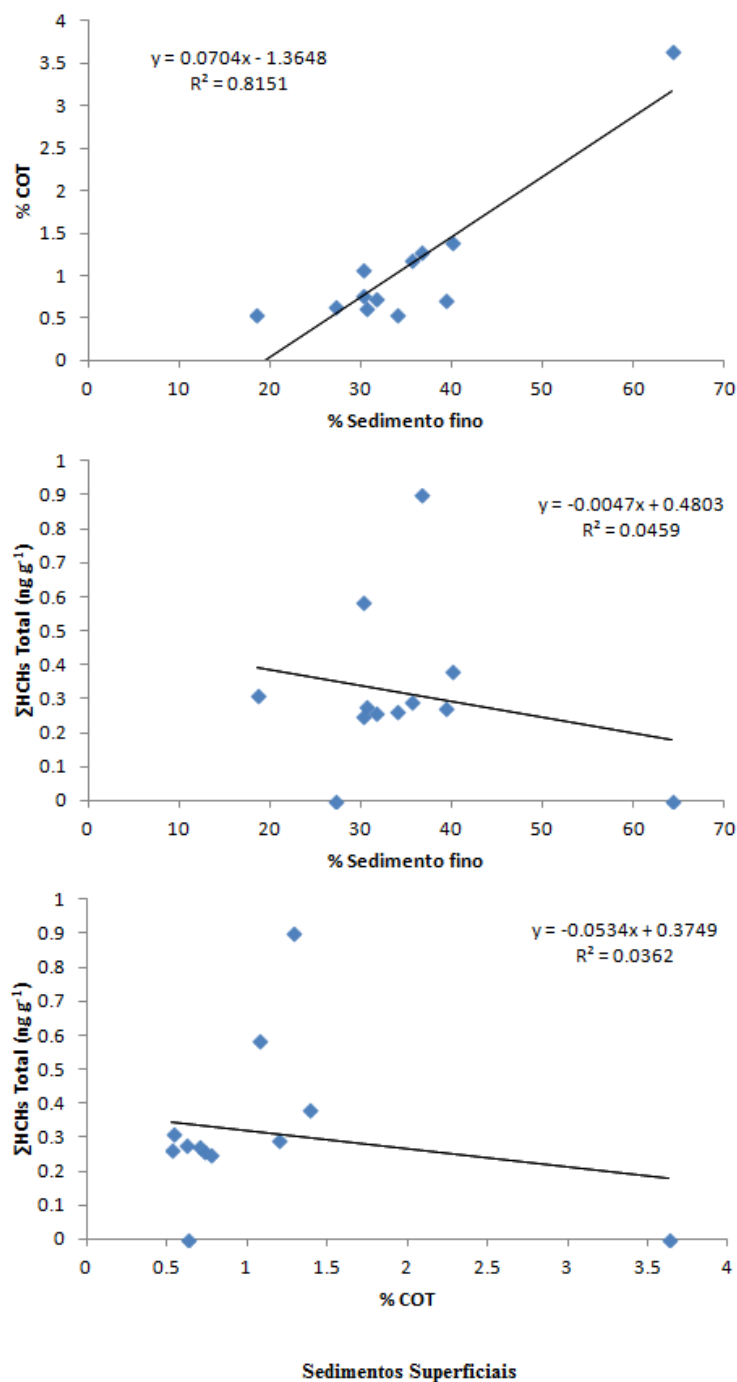


Figura 68. Correlações entre a %Sedimentos finos, %COT e %ΣHCHs Total nos sedimentos superficiais.

A distribuição metabólica de DDTs na amostra SPE2 foi representada na Figura 69. As razões entre esses metabólitos favoreceram a obtenção de importantes informações acerca da origem do DDT. A razão $(DDE+DDD)/DDT$, por exemplo, foi utilizada para comprovar se a contaminação foi recente ou referente a resíduos históricos (Zhang et al., 2011).

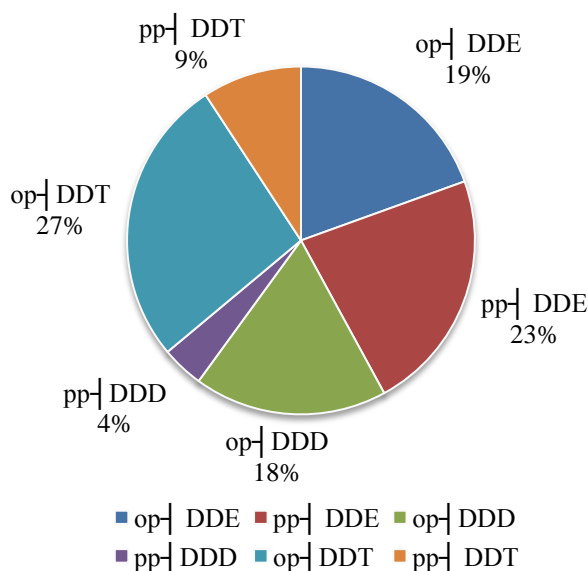


Figura 69. Composição média da distribuição dos metabólitos de DDT na amostra SPE2

De acordo com Da et al., (2014), valores > 0.5 da razão $(\sum DDE + \sum DDD) / \sum DDT$ são indicativos da predominância de resíduos, normalmente gerados a partir da degradação microbiana, enquanto valores < 0.5 contribuem para características de introdução atual de DDTs. Diante do valor observado para a amostra SPE2 (1,77), ficou clara a existência de resíduos, indicando aporte passado desse pesticida. Isto sustenta a teoria abordada nos itens “5.2” e “5.3”, os quais demonstraram que a área de coleta da referida amostra está passando por um processo de erosão, o que tem favorecido afloramentos de depósitos sedimentares diferentes aos atuais.

Em adição, como o DDT pode ser degradado a DDD sobre condições anaeróbicas ou a DDE sobre condições aeróbicas, a razão DDD/DDE foi utilizada para distinguir o processo de degradação predominante nos sedimento. O valor inferior a 1 na amostra SPE2 (0,52) sugeriu a hegemonia da degradação aeróbica (Wu et al., 2013), favorecendo inclusive a interpretação da ocorrência de processos diagenéticos precoces.

Diferentemente da distribuição de DDTs, as concentrações de HCHs, não estão associadas a depósitos passados. Caso contrário, os resíduos identificados deveriam apresentar arranjo semelhante ao do HCH técnico (α -HCH 55 – 80%, β -HCH 5 – 14%,

γ -HCH 8 – 15% e δ -HCH 2 – 16%), composto amplamente utilizado no Brasil, principalmente, na produção agrícola desde a década de 1940 até meados de 1980, quando foi proibido, ou predominância de β -HCH, já que este é resultado de degradação dos demais isômeros (Da et al., 2014).

No entanto o que se observou foi a dominância do isômero γ -HCH (Lindano). Na prática, o Lindano, que apresenta grau de pureza 99.9% em γ -HCH, foi permitido para a preservação de madeiras, mesmo após a proibição de seu uso agrícola, pela Portaria do Ministério da Agricultura n. 329, de 02 de setembro de 1985, e de sua utilização em campanhas de saúde pública através da Portaria n. 11, de 08 de janeiro de 1998 (ANVISA, 2006).

Com isso, a ocorrência de HCHs em sedimentos superficiais pode ser associada ao uso de produtos que contêm Lindano. E de fato, o arranjo isomérico médio dos HCHs nas amostras superficiais do presente estudo, com 100% de γ -HCH corrobora com essa teoria. Como o arquipélago marajoara é marcado por uma economia madeireira atuante, onde contrastam trâmites legais e principalmente ilegais (Riveira et al, 2011), pode-se pressupor que o aporte recente de γ -HCH seja devido a sua utilização como conservante de madeira.

5.4.2 Testemunhos sedimentares

Dentre os POPs, o composto predominante, em todas as amostras de testemunho T1 – Mercado, T2 – Fazenda e T3 - Paracauri foi (em ng g^{-1} p.s.) o DDT. Os valores da somatória de resíduos (Σ DDTs) variaram no T1 entre < LDM e 12,31, no T2 entre < LDM e 8,73 e no T3 entre < LDM e 5.66.

Amostrados no Estuário do Rio Paracauri, os testemunhos T1 e T3 apresentaram semelhança nos perfis verticais. Os valores não foram detectados até 50 cm e 60 cm, respectivamente, em seguida ocorreu um aumento significativo nas taxas, com máximo entre 28 e 30 cm em ambos. Por fim, ocorreu decréscimo em direção ao topo, com valores inferiores ao LDM em subsuperfície. No T2, a Σ DDTs foi < LDM entre os 110 e 15 cm, máxima entre 10 e 06 cm e novamente < LDM sob subsuperfície (Figura 70). Esse arranjo pode estar associado às variações locais das taxas de sedimentação, e corroboram com o indicado pelas análises granulométricas e de

distribuição da matéria orgânica, que sugeriram que os testemunhos T1 e T3 estão sujeitos a regimes deposicionais diferentes aos do T2.

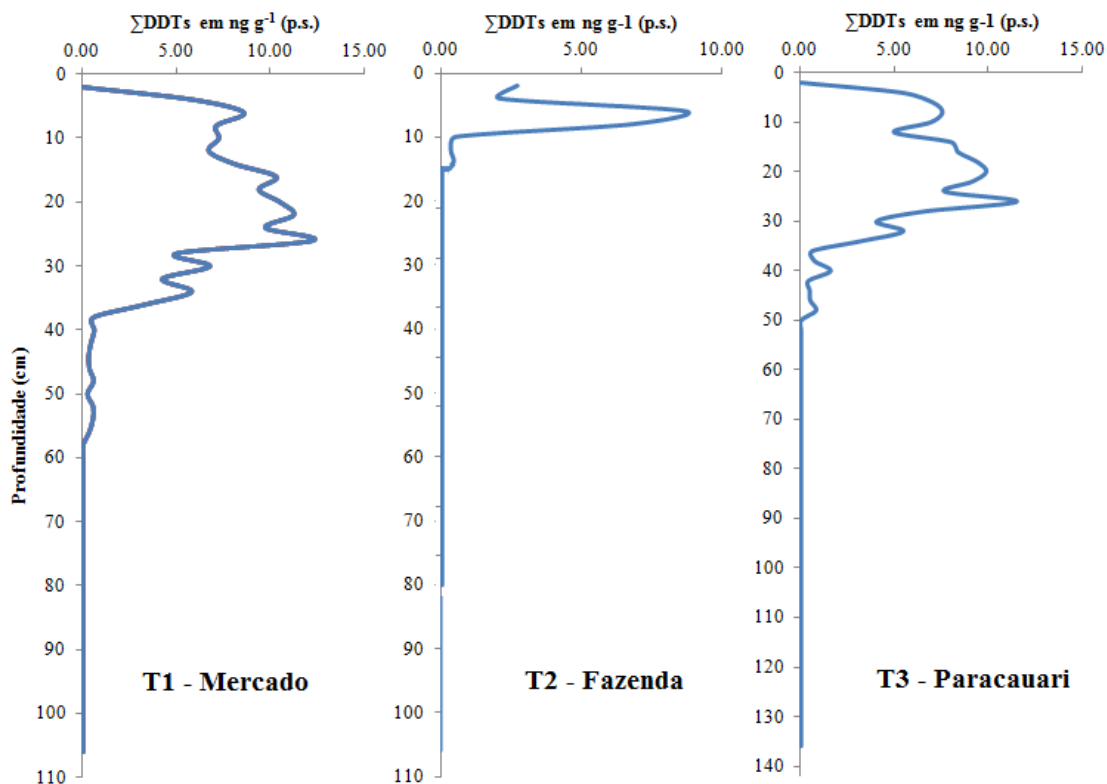


Figura 70. Perfis verticais da distribuição de Σ DDTs ao longo das colunas sedimentares do T1, T2 e T3.

As composições médias dos resíduos de DDT foram demonstradas na Figura 71. Houve a predominância relativa do *o,p'*-DDT em todos os perfis. Essa descoberta poderia indicar reduzido efeito de processos decomposicionais nos sedimentos, o que ocasionalmente estaria relacionado à introdução recente desse pesticida organoclorado.

No entanto, as distribuições verticais das concentrações metabólicas, quando presentes, demonstraram, ao longo das colunas sedimentares, a alteração de prevalência entre os máximos de Σ DDE (*o,p'*-DDE; *p,p'*-DDE) e Σ DDT (*o,p'*-DDT; *p,p'*-DDT). Nos testemunhos T1 e T3, Σ DDE foi dominante entre os 38 e 18 cm, quando cedeu espaço para Σ DDT, que apresentou domínio até os 02 cm. No T2 não foi diferente, Σ DDT sucedeu Σ DDE em termos de predominância a partir dos 05 cm. Esse arranjo, ilustrado na Figura 71 sugeriu que há resíduos históricos e depósitos relativamente atuais. De fato, a estimativa da persistência ambiental do DDT para sedimentos varia de 2 - 30 anos, sendo que com o tempo, os níveis médios de DDT tendem a declinar e a relação DDE/DDT tende a aumentar.

Como demonstrado nas discussões das amostras superficiais, DDE e DDD são produtos de degradação do DDT por interações químicas no ambiente ou biotransformação por microrganismos. Dessa forma, as composições residuais desses metabólitos são de suma importância para a descrição e o entendimento dos processos que atuam na sua decomposição e manutenção ambiental.

A razão $(\sum DDE + \sum DDD) / \sum DDT$ no T1 variou entre 0 e 16,28, no T2 entre 0 e 2,23 e no T3 entre 0 e 15,31. Baseada no regime de domínio discutido acima, a aplicação demonstrou contaminação residual antiga entre os 38 e 18 cm do T1 e T3 e entre 16 e 05 cm do T2. Os demais valores, relacionados as camadas mais superficiais demonstraram que houve depósitos relativamente atuais, estando os sedimentos sujeitos a processos iniciais de decomposição.

Além disso, assim como observado na amostra SPE2, superficial, a razão $\sum DDD / \sum DDE$ (T1 = 0,06 – 0,96; T2 = 0,26 – 0,63 e; T3 = 0,06 – 0,92) permitiu inferir que a via de degradação prioritária é a aeróbica.

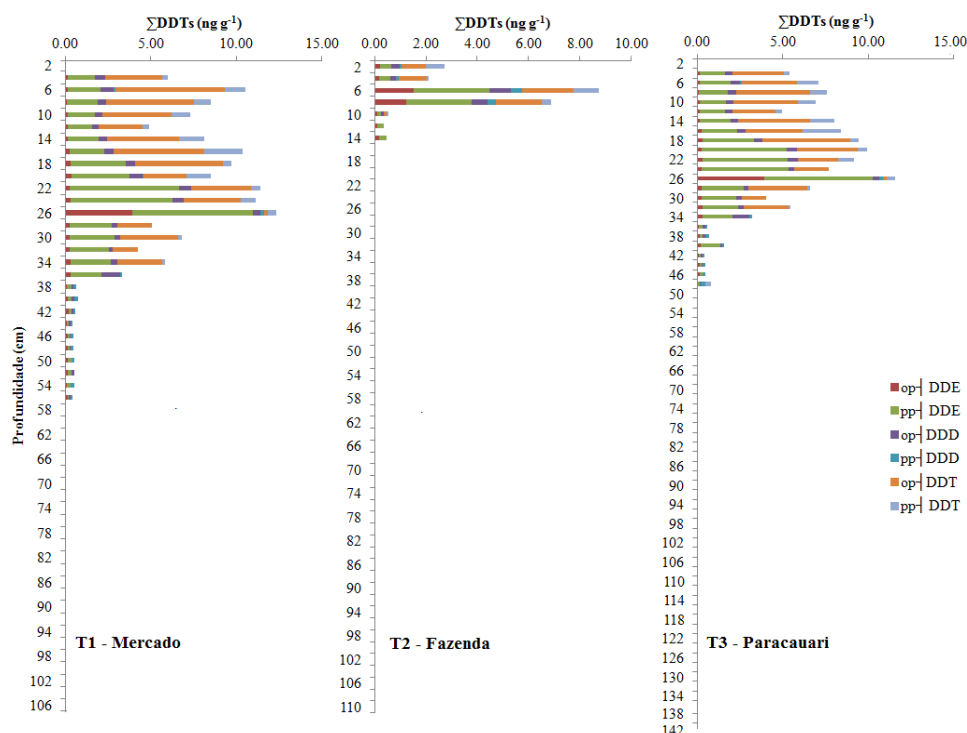


Figura 71. Distribuição vertical do metabólitos de DDT nos testemunhos sedimentares T1, T2 e T3

Semelhante ao observado nas amostras de superfície, os resíduos de DDT identificados nos três testemunhos não apresentaram correlação significativa com os arranjos verticais de sedimentos finos e de COT (Figuras 72, 73 e 74).

Isto sustenta a hipótese que além das forças ambientais regionais, demais fatores estiveram envolvidos nos processos de disponibilidade e depósito desse

contaminante na região marajoara. E a fim de contribuir para essas interpretações, o histórico deposicional de DDTs foi estabelecido.

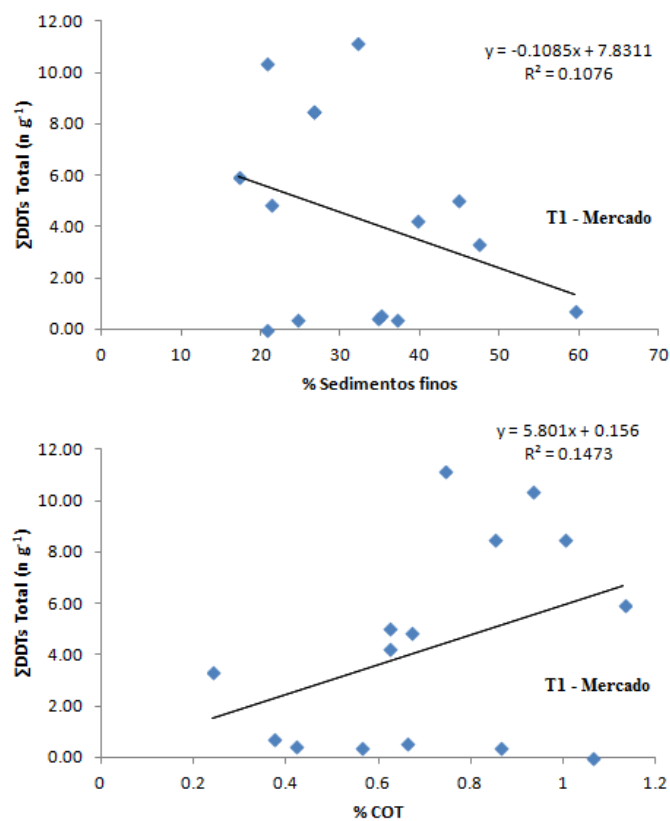


Figura 72. Correlações entre a % COT x Σ DDTs Total e % Sedimentos finos x Σ DDTs Total no testemunho T1 – Mercado

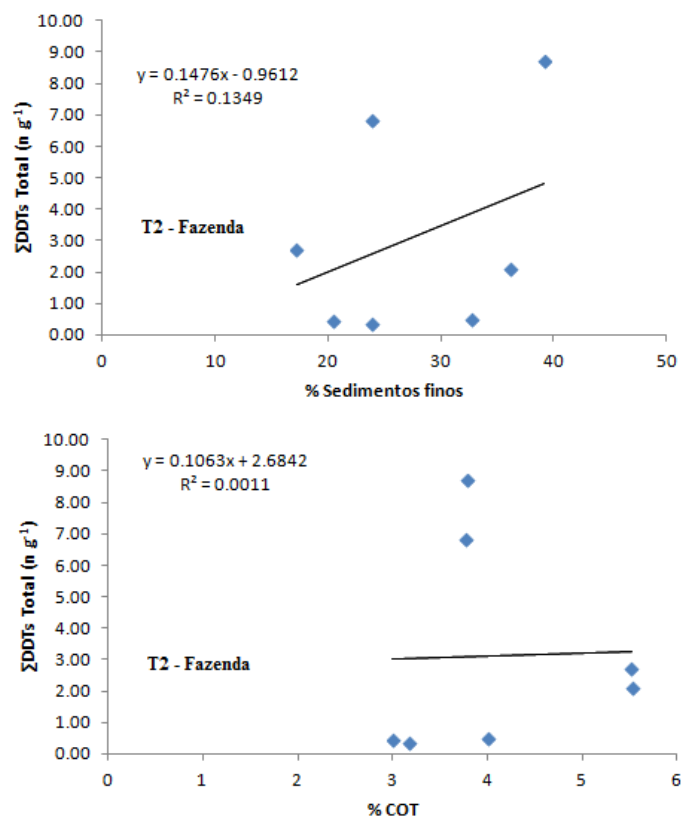


Figura 73. Correlações entre a % COT x Σ DDTs Total e % Sedimentos finos x Σ DDTs Total no testemunho T2 – Fazenda

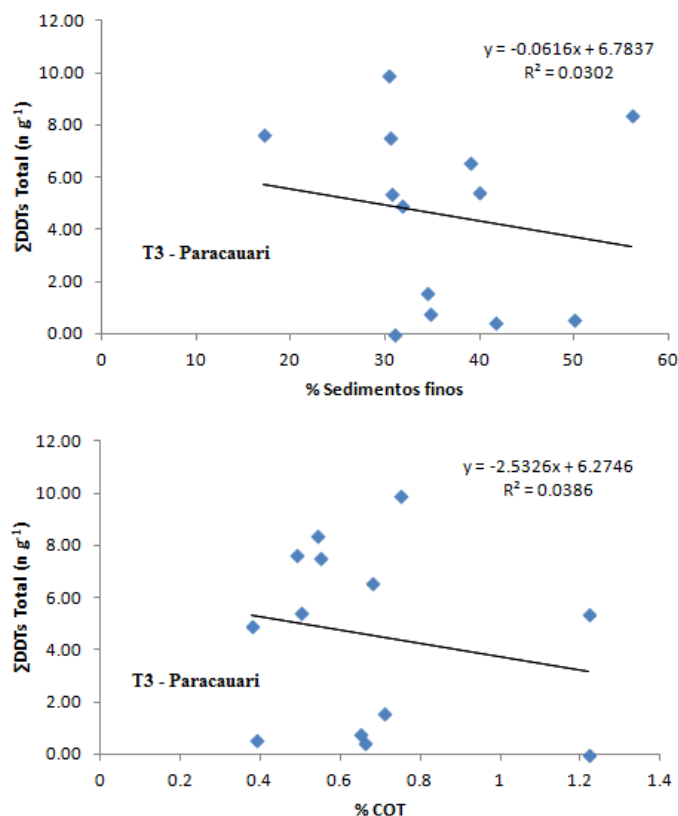


Figura 74. Correlações entre a % COT x Σ DDTs Total e % Sedimentos finos x Σ DDTs Total no testemunho T3 – Paracauari

O histórico deposicional relativo às variações nas concentrações dos resíduos de DDT foi melhor atribuído e justificado através das interpretações das taxas de sedimentação recorrentes das análises das subamostras de sedimento do testemunho T1-Mercado.

Tendo em vista a concordância de características sedimentológicas e da distribuição de matéria orgânica, a taxa de sedimentação do T1 – Mercado foi replicada para interpretações do testemunho T3-Paracauari.

Com isso, observou-se que o início dos depósitos de DDTs, na região marajoara, data de períodos entre 1940 e 1950, onde concentrações > LDM foram primeiramente observadas (Figura 75). As informações descritas por Deane et al., 1948 sustentam os níveis de DDTs identificados a partir de 1940 no T1 e 1950 no T3. De acordo com a autora, os primeiros testes com DDT no Brasil foram desenvolvidos em comunidades da Ilha do Marajó e ocorreram em meados de 1945.

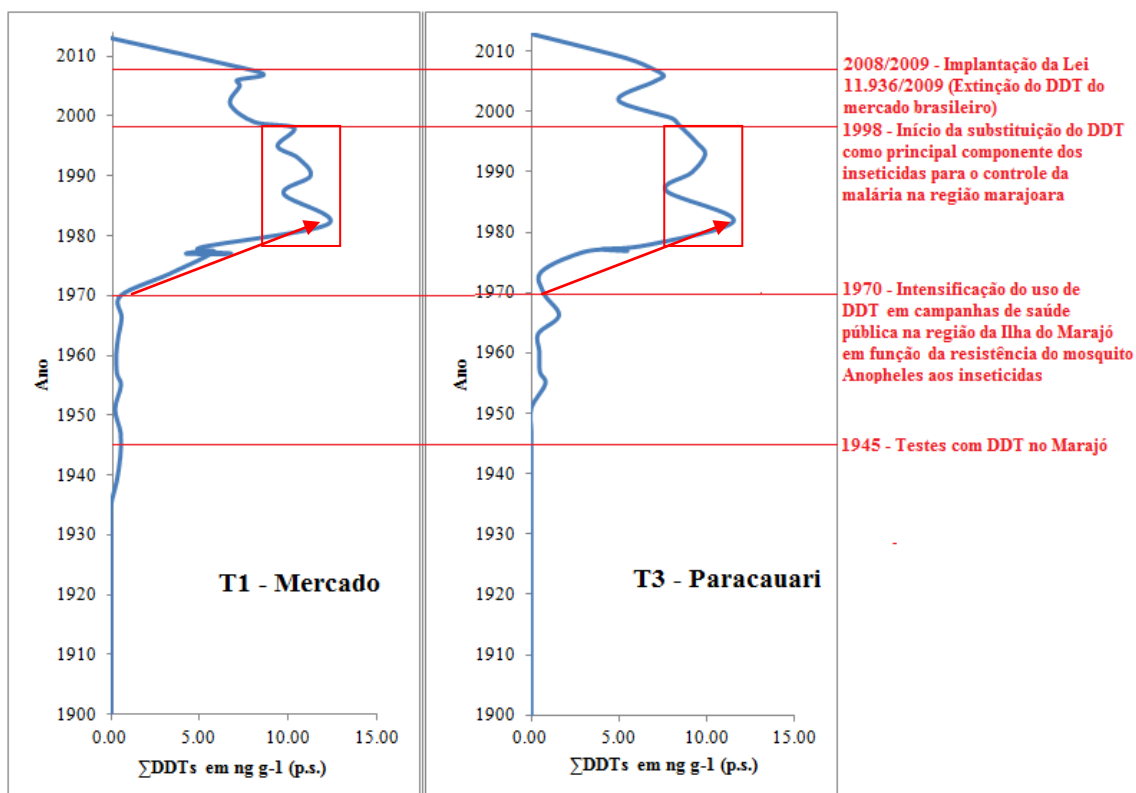


Figura 75. Correlação temporal da variação vertical da Σ DDTs nos testemunhos T1 – Mercado e T3 - Paracauari

Valores $>$ LDM identificados em períodos anteriores 1945 (Figura 75) podem ser associados a processos advectivos (migração vertical derivada de forçantes físico biológicas, como bioturbação e difusão aquática) que são comuns em sedimentos arenosos e que já foram relacionados à POPs por outros autores (Gong, 2007; Gong et al., 2007; Guo et al., 2013).

Entre os anos de 1970 e 1982, ambos os testemunhos (T1 e T3) apresentaram aumento significativo das concentrações de resíduos, atingindo inclusive, valores máximos ($12,31 \text{ ng g}^{-1}$ e $11,55 \text{ ng g}^{-1}$ respectivamente) (Figura 75). O acréscimo progressivo entre esses anos, por sua vez, pode estar relacionado ao fato de que o uso intensivo do DDT fez com que nos anos 70 fossem registrados os primeiros casos de resistência das espécies de *Anopheles* (mosquito transmissor do vetor da malária) aos inseticidas (Brown & Pal, 1973), sendo necessário, portanto, a demanda de concentrações ainda mais elevadas.

Estima-se que entre os anos de 1959 e 1982, o Brasil tenha produzido aproximadamente 73.500 toneladas de DDT facilitando o seu emprego nas mais variadas regiões (Almeida et al., 2007). Com a produção nacional em alta e a disponibilidade do produto no mercado, sua aplicabilidade na região permaneceu

relativamente constante, o que explica a pouca variação nas concentrações de resíduos de DDTs entre os anos de 1982 e 1998 (Figura 75).

Obviamente a preocupação global relacionada às toxicidades desse composto, à qualidade ambiental e à saúde humana, fez com que o DDT tivesse sua retirada do mercado brasileiro a partir de 1985, quando teve sua autorização cancelada para uso agrícola. Em 1998 foi restringido para uso em campanhas de saúde pública e começou a ser substituído por outros compostos como os piretróides (D'Amato et al., 2002). Já em 2009, através da Lei 11.936, houve a proibição da fabricação, exportação, importação, estoque, comercialização e uso do DDT para qualquer fim em território nacional.

Nesse contexto, observou-se que a partir de 1998, ambos os testemunhos demonstraram uma redução nas concentrações da Σ DDTs. No entanto elas só culminaram em valores inferiores ao limite de detecção em 2013 (topo da coluna sedimentar). Isto sugere à utilização de inseticidas a base de DDT em campanhas de saúde pública na região marajoara mesmo após as medidas restritivas do final dos anos 90.

Em suma, o arranjo vertical da distribuição das concentrações e seus períodos relativos foram de acordo com a hipótese do presente trabalho, que cogitou a ocorrência de resíduos de DDTs derivados de campanhas de saúde pública para o controle da malária na região marino-estuarina da Ilha do Marajó.

5.5 Risco Ambiental

Mesmo tendo sido observados em relativas baixas concentrações, DDTs e HCHs (identificados nas amostras superficiais) podem representar risco ao equilíbrio ambiental, pois como discutidos anteriormente, geram efeitos adversos à comunidade biológica e ao meio ambiente. Para a verificação do impacto causado pela presença desses poluentes orgânicos, foram considerados critérios interpretativos para avaliar a qualidade dos sedimentos com relação aos poluentes químicos.

Um desses critérios foi estabelecido pela legislação canadense (CCME) o qual definiu dois limites para sedimentos de águas salobras e salinas: o TEL (“Threshold Effect Level”), que indica o nível abaixo do qual não ocorre efeito adverso à comunidade biológica; e o PEL (“Probable Effect Level”), que é o nível acima do qual é provável a ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. A faixa entre o TEL e o PEL representa uma possível ocorrência de efeito adverso à comunidade biológica. Os limites TEL e PEL assim como demais referências foram adotados pela resolução

CONAMA nº 354, de 01 de novembro de 2012, que estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras através dos Níveis 1 e 2.

Na Tabela 06, dispuseram-se os valores referência da qualidade dos sedimentos (TEL – PEL e Nível 1 – 2) para alguns elementos avaliados nas amostras superficiais e do Estuário do Rio Paracauari e da Praia do Pesqueiro. Notou-se que certas concentrações de Lindano determinadas na superfície são preocupantes. O ponto SPA 1 (Estuário do Rio Paracauari), por exemplo, apresentou valor de lindano ($0,9 \text{ ng g}^{-1}$) próximo do PEL, o que indica alta probabilidade de dano ambiental. Outros dois pontos, também da região do Estuário do Rio Paracauari (SPA 2 e SPA 6) apresentaram concentrações contidas entre os limites TEL e PEL. Já as demais amostras superficiais tiveram concentrações inferiores ao LDM e ao TEL o que representa baixo risco ambiental.

Os resíduos de DDT predominaram nas subamostras dos testemunhos. E as somatórias de seus metabólitos pp'- DDT + op' – DDT (Σ DDT), pp'- DDD + op' – DDD (Σ DDD), pp'- DDE + op' – DDE (Σ DDE) também foram relacionadas com os valores referência da qualidade dos sedimentos (Tabela 6). Variações ao longo dos testemunhos foram perceptíveis e demonstradas na Figura 73. Frações específicas dos testemunhos T1 – Mercado (18 a 28 cm) e T3 – Paracauari (19 a 29 cm) apresentaram concentrações de Σ DDT superiores ao limite PEL indicando alta probabilidade de efeitos adversos à comunidade biológica.

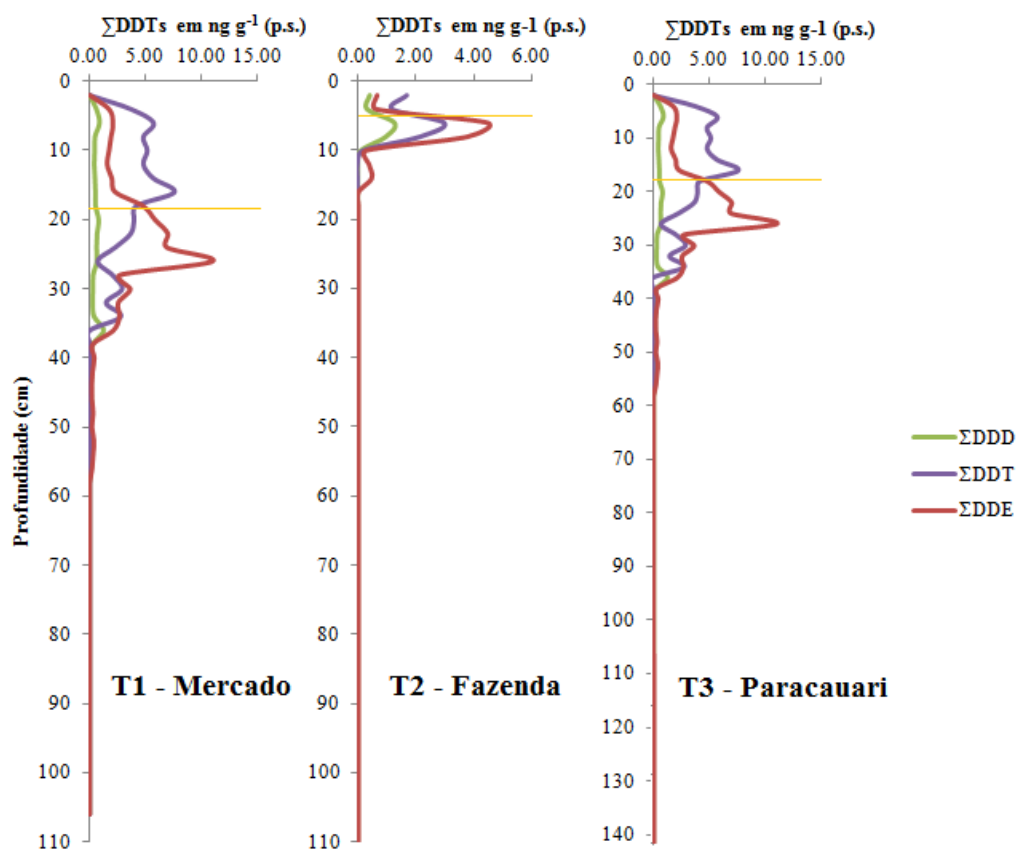


Figura 76. Perfis verticais das distribuições de Σ DDD, Σ DDE e Σ DDT nos T1, T2 e T3.

Tabela 6. Nível de classificação dos sedimentos quanto à probabilidade de efeitos adversos à comunidade biológica.

Poluentes	Níveis de Classificação do Sedimento				Valores Observados		Classificação		
	CCME ¹		CONAMA 354/12 ²		Sedimentos Marajó				
	Tel ¹	Pel ¹	Nível 1 ²	Nível 2 ²	(em unidade de p.s.) (ng g ⁻¹)		Probabilidade de efeitos adversos		
	(em unidade de p.s.) (ng g ⁻¹)				Superficiais	Testemunhos	Superficiais	Testemunho	
Pesticidas Organoclorados	α - HCH	-	-	0,32 ³	0,99 ³	< LDM	< LDM	baixa	baixa
	β - HCH	-	-	0,32 ³	0,99 ³	< LDM	< LDM	baixa	baixa
	γ - HCH	0,32	0,99	0,32 ³	0,99 ³	0,25 a 0,90	< LDM	Alta*	baixa
	δ - HCH	-	-	0,32	0,99	< LDM	< LDM	baixa	baixa
	α - Clordano	-	-	2,26 ³	4,79 ³	< LDM	< LDM	baixa	baixa
	γ - Clordano	-	-	2,26 ³	4,79 ³	< LDM	< LDM	baixa	baixa
	Σ DDD	1,22	7,81	1,22	7,81	< LDM a 0,59	< LDM a 4,58	baixa	média
	Σ DDE	2,07	374	2,07	374	< LDM a 1,14	< LDM a 7,39	baixa	média
	Σ DDT	1,19	4,77	1,19	4,77	< LDM a 0,98	< LDM a 7,59	baixa	alta**
	Dieldrin	0,71	4,3	0,71	4,3	< LDM	< LDM	baixa	baixa
	Endrin	2,67	62,4	2,67	62,4	< LDM	< LDM	baixa	baixa
Bifenilas Policloradas	Σ PCBs	21,5	189	22,7 ⁴	180 ⁴	< LDM	< LDM	baixa	baixa

¹ Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME) - CANADIAN ENVIRONMENTAL QUALITY GUIDELINES (CEQGs)² Resolução 354/12 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para sedimentos de áreas a serem dragadas³ FDEP (1994). Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters by MacDonald Environmental Sciences Ltd., Ladysmith, British Columbia. 1994.⁴ MacDonald, et al., 1995

* Classificação atribuída à concentração de Lindano da amostra SPA1 (Estuário do Rio Paracauari).

** Classificação atribuída às frações específicas dos testemunhos T1 – Mercado (18 a 28cm) e T3 – Paracauari (19 a 29 cm)

6 CONCLUSÕES

Poluentes orgânicos persistentes foram determinados e quantificados na matriz sedimentar do complexo marino-estuarino da Ilha do Marajó. Os resultados gerais indicaram que o DDT foi o composto predominante e HCHs estiveram presentes apenas nas amostras superficiais. Não houve a ocorrência de PCBs e PBDEs.

As variações espaciais das concentrações de HCHs nas amostras superficiais permitiram inferir que esses compostos têm sido recentemente utilizados na região do complexo marino-estuarino da ilha do Marajó, provavelmente relacionado à atividade madeireira. Já as variações verticais das concentrações residuais de DDTs demonstraram que esse composto foi utilizado no passado e em períodos relativamente atuais na região. Nesse sentido, a correlação histórica permitiu confirmar a hipótese que embasou o presente estudo, ou seja, o uso de inseticidas para o controle de doenças endêmicas (malária) na região amazônica favoreceu a introdução indevida de DDT no ambiente, sendo depositado e aprisionado na matriz sedimentar.

Contudo, apesar do uso comprovado desse pesticida, os valores observados foram relativamente baixos. Características regionais, como as elevadas temperaturas, o regime de ventos, a distribuição granulométrica e as forças hidrodinâmicas podem explicar as reduzidas concentrações de DDT na região de estudo.

Houve predominância de sedimentos grossos em detrimento aos finos, o que não favorece o acúmulo de pesticidas organoclorados. Além disso, essa distribuição granulométrica permitiu inferir que a região está sujeita a contrastes entre as características geomorfológicas e hidrodinâmicas, no qual, o regime estuarino, associado às células de deriva litorânea pode ser considerado responsável por boa parte da dinâmica sedimentar da área de estudo.

Aportes mistos de matéria orgânica foram identificados tanto nas amostras superficiais como nos testemunhos sedimentares como esperado para uma região estuarina. Variações ao longo da coluna sedimentar foram associadas à sazonalidade regional que comprovadamente tem influência no aporte de material particulado, no transporte de sedimento e principalmente nas taxas de sedimentação.

Apesar das condições ambientais atenuarem as concentrações de pesticidas, a probabilidade de causar efeitos adversos à comunidade biológica associada ao sedimento foi observada para o pesticida Lindano nas proximidades do ponto SPA1 (Estuário do Rio Paracauari). Quanto ao DDT, valores acima de PEL foram detectados

nas frações 18 a 28 cm (T1 – Mercado) e 19 a 29 cm (T3 – Paracauari), correspondentes ao período de 1982 – 1998.

Em suma, o presente estudo pode ser considerado base para que demais pesquisas relacionadas ao tema sejam desenvolvidas na região, favorecendo ainda mais o entendimento dos processos que nortearam e norteiam a distribuição, manutenção e degradação desses compostos organoclorados no Brasil em demais regiões do globo.

Equitativamente, foram gerados dados científicos acerca da distribuição de POPs, em especial derivados de DDT para a região da Ilha do Marajó, servindo de base para uma possível gestão ambiental da região.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALAE, M.; WENNING, R.J. 2002 The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. *Chemosphere.*, v. 46, p. 579-582.
- ALMEIDA, F. V.; CENTENO, A. J.; BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. 2007. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. *Química Nova.* v. 30, n° 8. p. 1976-1985.
- ALMEIDA, S. S. 1995. Ecossistemas de manguezal na Amazônia: Uma abordagem ecológica sobre a presença humana, a flora e a fauna. *Boletim Museu Paraense Emílio Goeldi*, n. 1, p. 1-15.
- ATLAS DO CENSO DEMOGRÁFICO, 2010 / IBGE – 2013- Rio de Janeiro. 156p
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2002. Toxicological Profile for DDT, DDE, DDD. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2014. Case studies in environmental medicine: Polychlorinated Biphenyls (PCBs) toxicity. p. 34 – 53
- BÍCEGO, M.C., TANIGUCHI, S., YOGUI, G.T., MONTONE, R.C., DA SILVA, D.A.M., LOURENÇO, R.A. MARTINS, C.C., SASAKI, S.T., PELLIZARI, V.H., WEBER, R.R., 2006. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 52, p. 1784–1832.
- BIGUS, P.; TOBISZEWSKI, M., NAMIESŃNIK, J. 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Mar Pollut Bull.*, v. 78. p. 26-42.
- BEZERRA, M. O.; MEDEIROS, C.; KREELING, A. P. M.; ROSÁRIO, R. P.; ROLLNIC, M. 2011. Physical oceanographic behavior at the Guamá/Acará-moju and the Paracauari river mouths, Amazon Coast (Brazil). *J Coas Res*, v. 64, p. 1448-1452.
- BORJA, J.; TALEON, D.M.; AURESENIA, J.; GALLARDO, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochem.*, v. 40, p.1999-2013
- BOTARO, D.; TORRES, J. P. M. 2007. polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) - new pollutants, old challenges. *Oecologia Australis.* v. 11. n° 2.

- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. 15 out. 1971. Diár. Of. União. Portaria nº 356, seq. 1. p. 8318. Brasília.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. 3 set 1985. Diár. Of. União. Portaria nº 329. Seq. 1, p. 12941. Brasília
- BREIVIK, K.; SWEETMAN, A.; PACYNA, J.M.; e JONES, K.C. (2002a). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci Total Environ.*, v. 290, p.181–198.
- BROWN, A.W.A. 1986. Insecticide resistance in mosquitoes: A pragmatic review. *Journal of the American Mosquito Control Association*, v.2. p. 123-140.
- BSEF – Bromine Science and Environmental Forum. Disponível em: <<http://www.bsef.com>> Acesso em: 08 novembro de 2015.
- CAMARGO, M. G. 1999. Software para análise granulométrica SysGran, versão 3.0, Curitiba, UFPR.
- CASTRO, D.F.; ROSSETTI, D.F.; PESSEDA, L.C.R. (2010). Facies, $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$ and C/N analyses in a late Quaternary compound estuarine fill, northern Brazil and relation to sea level. *Mar Geol.*, v. 274, p. 135-150.
- CITAC/EURACHEM GUIDE. 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). 57p.
- COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FERREIRA, P. A.; MANSUR, A. V.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; MONTONE, R. C.; MARTINS, C. C. 2013a. Sources and Temporal Patterns of Polychlorinated Biphenyls Around a Large South American Grain-Shipping Port (Paranaguá Estuarine System, Brazil). *Arch Environ Contam Toxicol.*, v. 64, p. 573-582.
- COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M.; MARTINS, C. C. 2013b. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). *Mar Pollut Bull.*, v. 70, p. 247-252.
- D' AMATO, C.; TORRES, J.P.M; MALM, O. 2002 DDT (Dicloro Difetil Tricloroetano): Toxicidade e Contaminação Ambiental – Uma revisão. *Quim. Nova.* v. 25, nº 6, p. 995—1002.

- DA. C.; LIU, G.; YUAN, Z. 2014. Analysis of HCHs and DDTs in a sediment core from the Old Yellow River Estuary, China. *Ecotox Environ Saf.*, v. 100, p. 171-177.
- DAMATO, S. R. 2009. Dating of lacustrine and marine recent sediments using ^{210}Pb method: some Brazilian examples. In: *International Topic Conference On Po And Radioactive Pb Isotopes*. 26-28. Seville, Spain. Proceedings.
- DEANE, L. M.; FREIRE, E. P. S.; TABOSA, W.; LEDO, J. 1948. A aplicação domiciliar de DDT no controle da malária em localidades da Amazônia. *Revista do Serviço Especial de Saúde Pública*. v. 1(4). p. 1121 – 1161.
- DESMET, M., MOURIER, B., MAHLER, B.J., VAN METRE, P.C., ROUX, G., PERSAT, H., LEFEVRE, I., PERETT, A., CHAPRO, E., SIMONNEAU, A., MIEGE, C., BABUT, M. 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhone River, France. *Sci Total Environ.*, v. 433, p. 189–197.
- DRAGE, D. ; MUELLER, J.F. ; BIRCH, G. ; EAGLESHAM, G. ; HEARN, L.K. ; HARRAD, S. 2015. Historical trends of PBDEs and HBCDs in sediment cores from Sydney estuary, Australia. *Sci Total Environ.*, v.512-513, p.177-184.
- EL ROBRINI, M.; SILVA, M. A. M. A.; SOUZA FILHO, P. W.; EL ROBRINI, M. H. S.; JUNIOR, O. G. S.; FRANÇA, C. F. 2002. Erosão e progradação do litoral brasileiro. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/>> Acesso em 10 de janeiro de 2016
- FERNICOLA, N. A. G. G.; OLIVEIRA, S. S. 2002. Poluentes Orgânicos Persistentes: POPS. *Caderno de Referência Ambiental*. v. 13. 500p. .
- FERREIRA, C.P.; DE-OLIVEIRA, A.C.X. & PAUMGARDTEN, F.J.R. 2011. Serum concentrations of DDT and DDE among malaria control workers in the Amazon region. *J Occup Hea.*, v. 53, p. 115-122.
- FIGUEIRA R. C. L.; TESSLER M. G.; MAHIQUES M. M.; CUNHA I. I. L. 2006. Distribution of ^{137}Cs , ^{238}Pu and $^{239+240}\text{Pu}$ in sediments of the southeastern Brazilian shelf - SW Atlantic margin. *Sci Tot Environ.*, v. 357, p. 146–159.
- FRANÇA, C.F.; SOUZA FILHO, P. W. 2006. Compartimentação morfológica da margem leste da Ilha de Marajó: zona costeira dos municípios de Soure e Salvaterra – estado do Pará. *Revista Brasileira de Geomorfologia*. Ano 7, v. 1, p. 33 – 42.
- FRANÇA, C.F.; SOUZA FILHO, P. W. EL-ROBRINI, M. 2007. Análise faciológica e estratigráfica da planície costeira de Soure (margem leste da ilha de Marajó-PA), no trecho compreendido entre o canal do Cajuúna e o estuário Paracauari. *Act Amazon.*, v. 37(2), p. 261 – 268.

- GEVAO, B., ABA, A.A., AL-GDADBAN, A.N., UDDIN, S. 2012. Depositional history of polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from the Northwestern Arabian Gulf. *Arch Environ Contam Toxicol.*, v. 62. p. 549–556.
- GODOY, J.M.; PADOVANI, C.R.; PEREIRA, J.C.A.; VIEIRA, L.M. 1998. Aplicabilidade da geocronologia da deposição sedimento com ^{210}Pb como ferramenta na avaliação do assoreamento do Rio Taquari, Pantanal, MS. *Geochimica Brasiliensis*, v. 12 . p 113 - 121
- GREGÓRIO, A. M. S; MENDES, A. C. Batimetria e sedimentologia da Baía do Guajará, Belém, estado do Pará, Brasil. *Amazônia: Ciência de Desenvolvimento*, v. 5, n°. 9, 2009.
- HARDY M. L. 2002. The toxicology of the three commercial polybrominated diphenyl oxide (ether) flame retardants. *Chemosphere*. v.46, p. 757–777.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2012. Manual Técnico da vegetação brasileira.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2015. Cidades @ - Soure. Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/5U5Y>>. Acesso em: 16 de janeiro de 2016
- KWAN, C. S.; TAKADA, HIDEHIGE.; BOONYATUMANOND, R.; KATO, Y.; MIZUKAWA, K.; ITO, MAKI.; DUNG, L. Q.; PAUZI, M.; EVANGELINE, Z.; SANTIAGO, C. 2014. Historical occurrences of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in Manila Bay, Philippines, and in the upper Gulf of Thailand. *Sci Total Environ.*, v. 470-471, p. 427-437.
- LAMB, A.L.; WILSON, G.P.; LENG, M.J. 2006. A review of coastal paleoclimatic and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth Sci Rev.*, v. 75, p. 29-57.
- LIMA, A. M.; OLIVEIRA, L. L.; FONTINHAS, R. L.; LIMA, R. J. S. 2005. Ilha do Marajó. Revisão Histórica, Climatológica, Bacias Hidrográficas e Proposta de gestão. *Holos Environment*, v. 5. 65p.
- LOIOLA, C. C. P.; DA SILVA, C. J. MANGABEIRA, 2002. Controle da malária no Brasil: 1965 a 2001. *Rev Panam Salud Publica.*, v.11. p. 235-244
- LU, J. X.; WANG, Y. W.; ZHANG, Q. H.; GAO, E.; JIANG, G. B. 2007. Contamination trends of polybrominated diphenylethers, organochlorine pesticides and heavy metals in sediments from Dagu Drainage River estuary, Tianjin. *Chin Sci Bull.*, v. 52. p. 1320–1326.

- LUBIS, A. A. 2006 Constant rate of supply (CRS) model for determining the sediment accumulation rates in the coastal area using ^{210}Pb . *Journal of Coastal Development*, v.10, n.1, p. 9-18.
- MC DONALD, T. A. 2002. A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere.*, v. 46, p. 745-755.
- MEYERS, P.A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem Geol.*, v. 114. p. 289-302.
- MINH, N. H.; ISOBE, T.; UENO, D.; MATSUMOTO, K.; MINE, M.; KAJIWARA, N.; TAKAHASHI, S.; TANABE, S. 2007. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environ Pollut*, 148: 409–417.
- MINISTERIO DE MEIO AMBIENTE. 1996. Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro – PNGC. Perfil dos Estados Litorâneos do Brasil: Subsídios a Implantação do Programa Nacional de Gerenciamento Costeiro. Coordenações Estaduais do Gerenciamento Costeiro. Brasília, Programa Nacional do Meio Ambiente: 301p.
- MIRANDA, L. B.; CASTRO, B. M.; KJERFVE, B. Princípios de Oceanografia Física de Estuários. São Paulo: Edusp, 2002. p 27-29.
- MONTONE, R. C., TANIGUCHI, S., & WEBER, R. R. (2001). Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Mar Pollut Bull*, v. 42(7). p. 611-614.
- MORAES, A. C. R. 2007. Contribuições para a gestão da zona costeira do Brasil: elementos para uma geografia do litoral brasileiro. São Paulo (Annablume). 232 p.
- NICHOLS, GARY. 2009. Sedimentology and stratigraphy. United Kingdon. SPi Publisher Services. Cap. 9.
- NOBEL LECTURES, 1964. Physiology or Medicine - 1942-1962. Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
- NOLLER, J. S. 2000. Lead-210 geochronology. In: AGU Reference Shelf. Sao Francisco: American Geosciences Union, v.4, p. 115-120.
- OKUMURA, Y.; YAMASHITA, Y.; KOHNO, Y.; NAGASAKA, H. 2004. Historical trends of PCDD/Fs and CO-PCBs in a sediment core collected in Sendai Bay, Japan. *Water Research*. v. 38, p. 3511–3522.
- OLIVEIRA, T. S.; BARCELLO, R. L.; SCHETTINI, C. A. F.; CAMARGO, P. B. 2014. Processo sedimentar atual e distribuição da matéria orgânica em um complexo

- estuarino tropical, Recife, PE, Brasil. *Journal of Integrated Coastal Zone Management*. v. 14(3), p.399-411
- ONUBR – Organização das Nações Unidas – Brasil. 2014 Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/opas-brasil-comemora-reducao-de-casos-de-malaria-mas-numero-de-contagios-ainda-exige-vigilancia/>> Acesso em: 25 de abril de 2015
- PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. (2001). O legado das bifenilas policloradas (PCBs). *Química Nova*, v.24, n° 3, p.390-398.
- PIMENTEL, C. 1955 - *Metabolismo de carbono na agricultura tropical*. Seropédica: Edur, 1988. 150p.
- POLDER, A.; GABRIELSEN, R. G. W.; ODLAND, J. Ø.; SAVINOVA, T. N.; TKACHEV, A.; LØKEN, K. B.; SKAARE, J. U. . 2008. Spatial and temporal changes of chlorinated pesticides, PCBs, dioxins (PCDDs/PCDFs) and brominated flame retardants in human breast milk from Northern Russia. *Sci Total Environ*, v. 391(1), p. 41-54.
- POMPEU, M.; FERREIRA, P. A. L.; SILVA, S. C.; FIGUEIRA, R. C. L. 2015. Geocronologia e datação por radionuclídeos, um estudo de caso: represa Paiva Castro (sistema Cantareira- Mairiporã- São Paulo). *Ecologia de reservatórios e interfaces*. Cap 8. p. 109 – 119.
- PORTAL G1 NOTÍCIAIS, 2015. “Uso de inseticida pode ter matado 240 no Acre”. Disponível em: <<http://g1.globo.com/ac/acre/noticia/2015/05/no-ac-sobe-para-247-n-de-mortes-de-ex-gentes-intoxicados-por-inseticida.html>> Acesso em 10 de outubro de 2015
- PORTAL ORMNEWS, 2014. “Uso do antigo DDT já matou 37 no Pará”. Disponível em: < <http://www.ormnews.com.br/noticia/uso-do-antigo-ddt-ja-matou-37-no-para>> Acesso em 12 de janeiro de 2015
- PRITCHARD, D.W. 1952. Estuarine hydrography. In: *Advances in Geophysics* 1 H.E. Landsberg, ed. Academic Press, New York. pp. 243-280
- RIVERO, S.; ROSÁRIO, L. F.; ALMEIDA, O. 2011. Instituições, gestão dos recursos naturais e o setor madeireiro no estado do Pará. *Amazônia: Ci. & Desenv.*, Belém, v. 7, n. 13.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, C. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. v. 27. n. 5. p. 771-780.

- RULLKÖTTER, J. 2006. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. (Ed.). *Marine Geochemistry*. 2nd Ed. Berlin: Springer, p. 125-146.
- SANDERS, C. J.; SANTOS, I. R.; SILVA-FILHO, E. V.; PATCHINEELAM, S. R. 2006. Mercury flux to estuarine sediments, derived from Pb²¹⁰ and Cs¹³⁷ geochronologies (Guaratuba Bay, Brazil). *Mar Pollut Bul*, v. 52, p. 1085-1089.
- SANTOS, I. R.; BURNETT, W. C. e GODOY, J. M. 2008. Radionuclides as tracers of coastal processes in Brazil: Review, synthesis, and perspectives. *Braz Jour Oceanogr*, v. 56, n° 2, p. 115 – 131.
- SANTOS, R.L.C.; FAYAL, A.S.; AGUIAR, A.E.; VIEIRA, D.B.R. e PÓVOA, M.M. 2007. Avaliação do efeito residual de piretróides sobre anofelinos da Amazônia brasileira. *Revista de Saúde Pública*, v. 41, n° 2, p. 276-283.
- SCHNEIDER, R. R.; SCHULZ, H. D.; HENSEN, C. 2005. Marine carbonates: their formation and destruction. In: SCHULZ, H. D.; ZOBEL, M. *Marine Geochemistry*. 2nd edition. Germany: Springer, p. 311-338.
- SOARES JÚNIOR, A.V.; COSTA, J.B.S.; HASUI, Y. 2007. Evolução da Margem Atlântica Equatorial do Brasil: Três Fases Distensivas. *Geociências*, v. 27, n°4, p. 427-437.
- SOUZA FILHO, P. W. M.; PARADELLA, W. R. 2002. Recognition of the main geobotanical features along the Bragança mangrove coast (Brazilian Amazon Region) from Landsat TM and RADARSAT-1 data. *Wetlands Ecology and Management*, Neatherlands, v. 10, n.2, p. 121-130.
- SOUZA, L. S. B.; ROSSETI, D. F. 2011. Caracterização da rede de drenagem da porção leste da Ilha do Marajó e implicações tectônicas. *Revista Brasileira de Geomorfologia*. v. 12. n. 1, p. 69-83.
- SUGUIO, K., 1973. *Introdução a sedimentologia*. São Paulo. Ed. Edgard Blucher. EDUSP, 317 p.
- SVS – MS. 2015. Situação epidemiológica da malária no Brasil, 2012 e 2013. *Boletim Epidemiológico*. v. 46. n° 43.
- TANIGUCHI, S., MONTONE, R.C., BÍCEGO, M.C.; COLABUONO, F.I.; WEBER, R.R.; SERICANO, J.L. 2009. Chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the fat tissue of seabirds from King George Island, Antarctica. *Mar Pollut Bull*, v. 58, p. 129-133.

- THEVENON, F.; DE ALENCASTRO, L.F.; LOIZEAU, J.-L.; ADATTE, T.; GRANDJEAN, D.; WILDI, W.; POTE, J. 2013. A high-resolution historical sediment record of nutrients, trace elements and organochlorines (DDT and PCB) deposition in a drinking water reservoir (Lake Bret, Switzerland) points at local and regional pollutant sources. *Chemosphere*, v. 90, p. 2444–2452.
- UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 2009. Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Fourth meeting. Geneva.
- UNEP (2001). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Disponível em: <<http://chm.pops.int/>>. Acesso em: 15 de janeiro de 2015.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response. Disponível em: <<http://www.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response>> Acesso em 15 de novembro de 2015
- YANG, H.; ZHUO, S.; XUE, B.; ZHANG, CH.; LIU, L.; 2012. Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. *Environ Pollut*, v. 169, p. 20–26.

ANEXOS

ANEXO 01

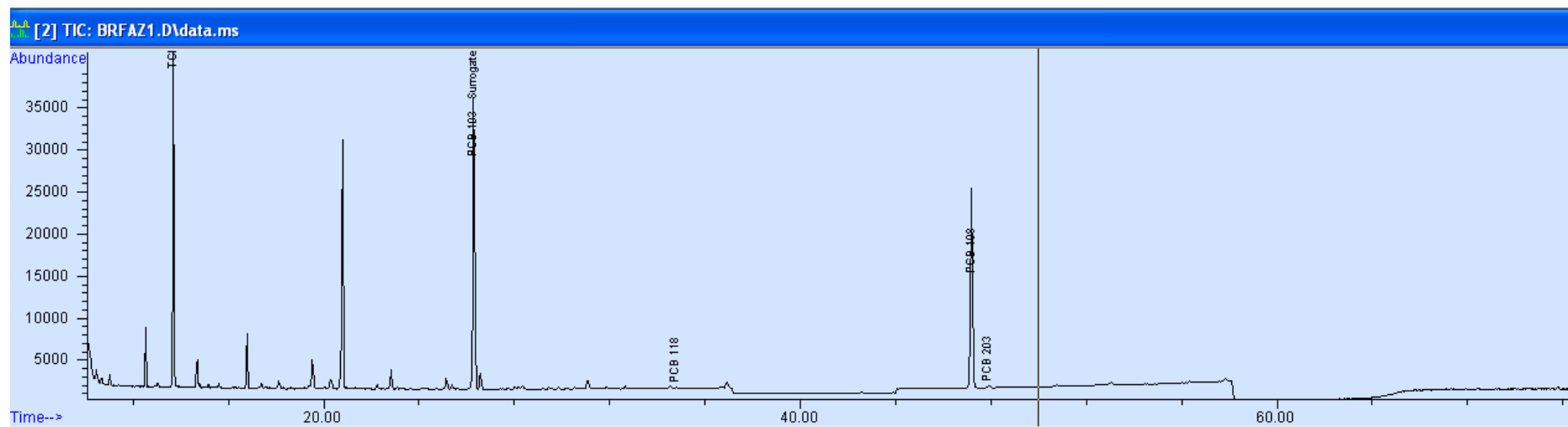


Figura 77. Cromatograma obtido pela injeção, em GC-MS, da amostra BRFAZI, respectiva ao Branco do Método para o processo de análise de PCBs e PBDEs nas subamostras 0-2 cm a 38-40 cm do testemunho T2 – Fazenda.

ANEXO 2

Tabela 7. Valores certificados para POCs.

POCs				
Analito	Valor encontrado	Valor certificado	Mínimo	Máximo
HCB	0,19	0,22 ± 0,03	0,12	0,32
a-HCH	0,16	0,17 ± 0,02	0,10	0,24
b-HCH	0,21	0,23 ± 0,03	0,13	0,33
g-HCH	0,57	0,55 ± 0,07	0,32	0,79
pp- DDE	2,34	2,12 ± 0,41	1,07	3,17
pp- DDD	1,62	2,17 ± 0,32	1,20	3,14
pp- DDT	0,56	0,64 ± 0,22	0,23	1,05
op- DDE	0,13	0,19 ± 0,09	0,04	0,34
op- DDD	0,29	0,20 ± 0,12	0,02	0,38
op- DDT	0,32	0,31 ± 0,06	0,16	0,46
Heptacloro	1,79	1,61 ± 0,20	0,93	2,29
Heptacloro epoxido A	1,36	1,71 ± 0,21	0,99	2,43
Aldrin	0,42	0,53 ± 0,07	0,30	0,76
Dieldrin	0,61	0,62 ± 0,08	0,35	0,89
Endrin	0,78	1,01 ± 0,13	0,59	1,43
Endosulfan II	1,79	2,11 ± 0,26	1,22	3,00
a-clordano	0,06	0,059 ± 0,007	0,03	0,08
g-clordano	0,13	0,14 ± 0,02	0,08	0,20

ANEXO 3**Tabela 8.** Valores certificados para PBDEs.

PBDEs				
Analito	Valor encontrado	Valor certificado	Mínimo	Máximo
PBDE 28	0,02	0,022 ± 0,03	0.0124	0.0316
PBDE 47	0,17	0,18 ± 0,02	0.106	0.254
PBDE 99	0,23	0,24 ± 0,03	0.138	0.342
PBDE 100	0,05	0,049 ± 0,006	0.0283	0.0697
PBDE 153	0,13	0,11 ± 0,01	0.067	0.153
PBDE 154	0,03	0,031 ± 0,004	0.0177	0.0443
PBDE 183	0,25	0,30 ± 0,04	0.17	0.43

ANEXO 4

Tabela 9. Valores certificados para PCBs.

PCBs				
Composto	Valor encontrado	Valor certificado	Mínimo	Máximo
PCB 8	0.47	0.52	0.29	0.75
PCB 18	1.58	1.54	0.89	2.19
PCB 28	2.71	2.75	1.59	3.92
PCB 31	2.89	2.00	1.03	2.97
PCB 44	1.84	1.17	0.49	1.85
PCB 49	2.42	1.70	0.88	2.52
PCB 52	2.36	1.71	0.86	2.56
PCB 66	2.04	1.82	0.90	2.74
PCB 87	1.32	1.47	0.85	2.09
PCB 99	1.86	1.81	1.04	2.58
PCB 101	3.35	2.22	1.08	3.36
PCB 105	1.36	1.31	0.76	1.86
PCB 110	2.05	1.99	1.00	2.98
PCB 118	1.86	1.83	0.90	2.76
PCB 128	2.33	2.12	1.38	2.86
PCB 138	3.83	3.01	1.67	4.35
PCB 141	0.62	0.66	0.38	0.94
PCB 149	2.87	3.12	1.79	4.45
PCB 151	1.79	1.69	1.09	2.29
PCB 153	3.19	2.59	1.32	3.86
PCB 156	0.33	0.37	0.21	0.53
PCB 170	3.4	3.64	2.43	4.85
PCB 177	0.5	0.51	0.30	0.72
PCB 180	2.28	2.19	1.26	3.12
PCB 183	0.66	0.71	0.41	1.01
PCB 187	1.78	1.61	0.93	2.29
PCB 194	0.58	0.60	0.34	0.86
PCB 195	0.2	0.22	0.12	0.32
PCB 209	2.21	1.92	1.31	2.53

ANEXO 5

Tabela 10. Classificação granulométrica das subamostras do testemunho T1 – Mercado.

T1 - Mercado							
Profundidade (cm)	Classificação	% Finos	% Grossos	Profundidade (cm)	Classificação	% Finos	% Grossos
4	Areia muito fina	17,26	82,74	56	Areia fina	24,44	75,56
8	Areia muito fina	26,52	73,48	60	Areia média	8,531	91,47
12	Areia muito fina	21,12	78,88	64	Areia média	10,86	89,14
16	Areia muito fina	20,7	79,3	68	Areia fina	16,05	83,95
20	Areia muito fina	26,57	73,43	72	Areia fina	33,03	66,97
24	Areia muito fina	32,11	67,89	76	Areia fina	34,3	65,7
28	Areia muito fina	44,73	55,27	80	Areia muito fina	42,55	57,45
32	Areia muito fina	39,67	60,33	84	Areia muito fina	40,94	59,06
36	Areia fina	47,23	52,77	88	Areia muito fina	43,86	56,14
40	Areia muito fina	59,53	40,47	92	Areia muito fina	49,86	50,14
44	Areia fina	36,97	63,03	96	Areia muito fina	35,88	64,12
48	Areia fina	34,71	65,29	100	Areia muito fina	41,2	58,8
52	Areia fina	35,02	64,98	104	Areia muito fina	22,69	77,31

ANEXO 6

Tabela 11. Classificação granulométrica das subamostras do testemunho T2 – Fazenda.

T2 - Fazenda							
Profundidade (cm)	Classificação	% Finos	% Grossos	Profundidade (cm)	Classificação	% Finos	% Grossos
4	Areia fina	17,21	82,79	60	Areia muito fina	34,75	65,25
8	Areia muito fina	36,18	63,82	64	Areia muito fina	31,26	68,74
12	Areia fina	39,18	60,82	68	Areia muito fina	31,02	68,98
16	Areia fina	23,87	76,13	72	Areia muito fina	22,84	77,16
20	Areia fina	32,78	67,22	76	Areia muito fina	25,38	74,62
24	Areia fina	23,87	76,13	80	Areia muito fina	23,41	76,59
28	Areia fina	20,49	79,51	84	Areia muito fina	36,46	63,54
32	Areia fina	31,39	68,61	88	Areia muito fina	34,89	65,21
36	Areia fina	29,01	70,99	92	Areia muito fina	35,77	64,33
40	Areia fina	20,2	79,8	96	Areia muito fina	36,03	63,97
44	Areia fina	25,22	74,78	100	Areia muito fina	40,13	59,87
48	Areia fina	34,27	65,73	104	Areia muito fina	32,52	67,48
52	Areia fina	29,78	70,22	108	Areia muito fina	26,89	73,11
56	Areia muito fina	38,65	61,35				

ANEXO 7

Tabela 12. Classificação granulométrica das subamostras do testemunho T3 – Paracauari.

T3 - Paracauari							
Profundidade (cm)	Classificação	% Finos	% Grossos	Profundidade (cm)	Classificação	% Finos	% Grossos
4	Areia muito fina	30,63	69,37	76	Areia muito fina	32,02	67,98
8	Areia muito fina	30,48	69,52	80	Areia muito fina	21,54	78,46
12	Areia muito fina	31,7	68,3	84	Areia muito fina	30,93	69,07
16	Areia muito fina	56,09	43,91	88	Areia muito fina	38,67	61,33
20	Areia muito fina	30,31	69,69	92	Areia muito fina	43,26	56,74
24	Areia muito fina	17,14	82,86	96	Areia muito fina	53,91	46,09
28	Areia muito fina	38,94	61,06	100	Areia muito fina	56,56	43,44
32	Areia muito fina	39,83	60,17	104	Areia muito fina	43,65	56,35
36	Areia muito fina	49,92	50,08	108	Areia muito fina	36,16	63,84
40	Areia muito fina	34,32	65,68	112	Areia muito fina	32,46	67,54
44	Areia muito fina	41,6	58,4	116	Areia muito fina	65,21	34,79
48	Areia muito fina	34,7	65,3	120	Areia muito fina	43,81	56,19
52	Areia muito fina	25,19	74,81	124	Areia muito fina	31,05	68,95
56	Areia muito fina	27,15	72,85	128	Areia muito fina	30,93	69,07
60	Areia muito fina	27,34	72,66	132	Areia muito fina	41,63	58,37
64	Areia muito fina	31,03	68,97	136	Areia muito fina	49,43	50,57
68	Areia muito fina	29,04	70,96	140	Areia muito fina	32,44	67,56
72	Areia muito fina	29,63	70,37				

ANEXO 8**Tabela 13.** Classificação granulométrica das amostras superficiais.

Amostras Superficiais			
Amostra	Classificação	% Finos	% Grosos
SPA1	Areia muito fina	36,64	63,36
SPA2	Areia muito fina	40,05	59,95
SPA3	Areia muito fina	33,97	66,03
SPA4	Areia muito fina	39,35	60,65
SPA5	Areia muito fina	30,29	69,71
SPA6	Areia muito fina	30,19	69,81
SPA7	Areia muito fina	35,56	64,44
SPA8	Areia muito fina	31,55	68,45
SPA9	Areia muito fina	30,58	69,42
SPA10	Areia muito fina	18,52	81,48
SPE1	Areia muito fina	27,19	72,8
SPE2	Areia muito fina	35,67	64,3

ANEXO 10

Tabela 15. Distribuição da matéria orgânica nas subamostras do testemunho T2-Fazenda.

T2 - Fazenda															
Profundidade (cm)	% CaCO ₃	% COT	$\delta^{13}\text{C}$	% NT	$\delta^{15}\text{N}$	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	Profundidade (cm)	% CaCO ₃	% COT	$\delta^{13}\text{C}$	% NT	$\delta^{15}\text{N}$	C/N (%/)	C/N (mol/mol)
2	6,77	5,51	-26,9	0,31	2,5	14,26	24,24	58	6,02	2,25	-27,9	0,1	3,1	11,9	20,27
4	6,83	5,52	-27,8	0,31	2,7	18,04	30,66	60	6,89	2,95	-28,1	0,1	3,1	16,6	28,32
6	7,98	3,77	-27,1	0,27	2,2	14,12	24,00	62	6,97	2,88	-28,4	0,2	2,8	14,3	24,37
8	7,67	3,76	-25,0	0,27	2,2	14,17	24,10	64	7,03	2,74	-28,1	0,1	3,2	15,3	26,00
10	5,85	4,00	-25,4	0,22	2,0	18,14	30,85	66	6,39	2,92	-28,1	0,1	3,3	20,8	35,49
12	5,10	3,16	-24,4	0,21	2,0	15,14	25,73	68	5,46	2,46	-28,4	0,1	3,8	19,4	33,04
14	5,54	3,00	-23,8	0,20	2,8	15,03	25,55	70	5,47	1,95	-27,6	0,1	3,7	18,6	31,65
16	5,59	3,01	-24,8	0,20	2,2	15,04	25,56	72	5,38	1,39	-27,3	0,0	3,9	15,2	25,99
18	5,33	2,83	-24,2	0,19	2,2	15,19	25,82	74	3,74	1,36	-27,7	0,0	4,5	20,6	35,06
20	5,58	2,76	-24,5	0,19	2,8	14,83	25,20	76	2,87	0,56	-25,6	0,0	4,3	8,83	15,01
22	6,23	2,69	-24,3	0,19	2,6	13,85	23,55	78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	11,06	2,70	-24,4	0,19	2,4	13,87	23,58	80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26	5,63	2,53	-24,7	0,19	2,4	13,44	22,84	82	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
28	2,45	2,78	-24,6	0,19	2,7	14,67	24,93	84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	5,98	2,72	-24,4	0,19	2,5	14,38	24,44	86	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
32	6,08	2,56	-24,3	0,20	1,9	12,70	21,59	88	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	6,01	3,01	-25,2	0,21	2,7	14,18	24,11	90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
36	5,89	2,81	-24,7	0,19	2,4	15,10	25,68	92	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
38	5,63	2,85	-25,2	0,19	2,8	14,95	25,41	94	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
40	6,03	2,26	-25,1	0,18	2,8	12,45	21,17	96	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
42	6,03	4,10	-26,6	0,19	2,6	21,72	36,92	98	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
44	5,86	2,67	-26,2	0,19	2,9	13,90	23,62	100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
46	5,85	3,65	-26,8	0,20	2,6	18,61	31,64	102	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
48	5,94	2,58	-26,8	0,17	2,8	14,81	25,18	104	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
50	6,29	2,42	-27,3	0,19	2,6	13,02	22,13	106	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
52	5,13	2,71	-27,8	0,18	3,2	15,40	26,18	108	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
54	6,43	2,27	-27,2	0,17	3,4	13,34	22,67	110	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
56	6,68	3,56	-27,6	0,18	2,9	19,51	33,16								

n,d, – não determinado

ANEXO 11

Tabela 16. Distribuição da matéria orgânica nas subamostras do testemunho T3-Paracauari

T3 - Paracauari															
Profundidade (cm)	% CaCO ₃	% COT	$\delta^{13}\text{C}$	% NT	$\delta^{15}\text{N}$	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)	Profundidade (cm)	% CaCO ₃	% COT	$\delta^{13}\text{C}$	% NT	$\delta^{15}\text{N}$	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)
2	6,36	1,22	-26,00	0,1	3,72	9,40	15,99	62	6,45	0,74	-25,46	0,07	4,50	7,27	12,36
4	5,89	1,22	-26,45	0,1	3,56	10,57	17,98	64	6,16	0,74	-25,28	0,07	4,09	7,45	12,66
6	4,78	0,52	-25,60	0,0	4,30	5,44	9,24	66	5,99	0,64	-23,89	0,06	4,08	6,26	10,65
8	4,49	0,55	-26,27	0,0	4,78	7,65	13,00	68	6,42	0,90	-24,64	0,11	4,76	8,50	14,45
10	5,55	1,00	-26,72	0,1	4,56	9,23	15,70	70	6,32	0,78	-24,64	0,08	5,33	8,02	13,64
12	3,83	0,38	-26,78	0,0	5,60	6,10	10,36	72	6,24	0,81	-24,17	0,08	4,71	7,87	13,38
14	5,21	0,56	-26,64	0,0	6,21	10,54	17,92	74	6,41	0,77	-24,80	0,07	4,62	6,99	11,88
16	4,03	0,54	-26,82	0,0	4,02	7,98	13,57	76	6,29	0,68	-23,34	0,07	5,15	6,38	10,84
18	4,71	1,16	-26,41	0,1	3,63	13,92	23,66	78	6,36	0,81	-24,65	0,08	4,23	7,46	12,68
20	7,33	0,75	-25,93	0,0	5,08	9,86	16,76	80	6,64	1,03	-24,49	0,11	4,60	9,51	16,16
22	5,09	0,62	-25,92	0,0	4,79	8,67	14,75	82	6,78	1,02	-23,79	0,11	4,60	9,35	15,89
24	5,53	0,49	-25,47	0,0	3,95	6,46	10,98	84	6,60	0,77	-24,32	0,08	3,77	7,04	11,97
26	5,74	0,81	-25,70	0,0	4,11	9,07	15,42	86	7,02	0,81	-24,35	0,11	4,71	7,67	13,04
28	5,54	0,68	-25,68	0,0	4,69	7,69	13,08	88	5,38	0,57	-22,38	0,06	4,93	6,36	10,81
30	6,02	0,72	-25,22	0,0	4,53	8,24	14,01	90	6,26	0,67	-22,99	0,07	3,46	7,61	12,94
32	5,48	0,50	-25,02	0,0	4,89	5,82	9,89	92	4,91	0,48	-23,82	0,06	5,39	7,95	13,51
34	4,75	0,50	-25,25	0,0	6,02	7,84	13,33	94	5,57	0,73	-24,43	0,08	4,70	8,89	15,11
36	4,60	0,39	-25,12	0,0	5,95	5,66	9,63	96	5,98	0,90	-24,81	0,09	5,35	8,21	13,96
38	5,38	0,56	-25,59	0,0	4,74	6,94	11,80	98	5,54	0,71	-24,20	0,07	3,29	6,81	11,58
40	5,60	0,71	-24,77	0,0	5,21	7,13	12,12	100	5,64	0,87	-23,84	0,09	4,58	9,76	16,60
42	5,49	0,79	-24,74	0,0	4,32	8,32	14,14	102	6,25	0,86	-24,53	0,08	5,02	10,67	18,14
44	7,36	0,66	-24,53	0,1	4,52	6,62	11,26	104	5,50	1,17	-24,60	0,09	4,15	12,40	21,08
46	6,38	0,64	-25,29	0,1	4,59	6,20	10,53	106	5,50	1,31	-24,64	0,12	5,29	14,81	25,19
48	6,14	0,65	-25,31	0,0	4,59	6,99	11,89	108	6,18	0,65	-23,52	0,07	5,00	7,27	12,36
50	6,04	0,90	-25,71	0,0	4,00	10,24	17,41	110	5,37	0,67	-23,95	0,07	4,41	7,18	12,20
52	5,95	0,59	-25,32	0,0	4,63	6,44	10,95	112	5,85	0,77	-24,26	0,08	5,39	7,25	12,32
54	5,90	0,61	-24,44	0,0	5,22	6,24	10,60	114	6,15	1,12	-24,36	0,11	4,51	10,32	17,55
56	5,87	0,68	-24,86	0,0	4,79	6,55	11,13	116	5,18	0,58	-24,18	0,06	4,52	7,30	12,41
58	5,45	0,73		0,0	3,99	8,54	14,52	118	4,72	0,71	-24,93	0,07	4,13	9,85	16,74
60	5,29	0,47	-24,90	0,0	4,47	5,70	9,69	120	5,12	0,63	-24,33	0,07	3,96	7,06	12,01

ANEXO 12

Tabela 17. Distribuição da matéria orgânica nas amostras superficiais.

Amostras Superficiais							
Amostra	% CaCO ₃	% COT	δ ¹³ C	%NT	δ ¹⁵ N	C/N (%/%)	C/N (mol/mol)
SPA1	5,77	1,28	-24,5	0,12	1,0	10,29	12,04
SPA2	5,86	1,38	-24,3	0,14	2,3	9,83	11,50
SPA3	3,85	0,53	-22,7	0,05	5,5	11,16	13,06
SPA4	3,07	0,70	-24,7	0,06	5,2	11,67	13,65
SPA5	2,34	0,77	-23,6	0,03	8,4	25,13	29,41
SPA6	4,28	1,07	-25,0	0,06	3,8	17,33	20,28
SPA7	4,52	1,19	-24,6	0,07	4,0	16,53	19,33
SPA8	3,92	0,73	-26,9	0,05	6,2	15,97	18,68
SPA9	5,28	0,62	-25,9	0,04	3,1	16,08	18,81
SPA10	3,18	0,54	-24,6	0,08	4,4	6,57	7,69
SPE1	3,08	0,63	-25,2	0,05	4,9	13,96	16,33
SPE2	6,73	3,63	-28,8	0,22	0,4	16,81	19,67

