ALINE CASON CORRÊA

**Histórico da introdução de matéria orgânica no estuário amazônico do
Caeté, Pará**

Dissertação de mestrado 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.

Orientadora: Profa. Dra. Márcia Caruso Bicego

São Paulo

2018

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Histórico da introdução de matéria orgânica no estuário amazônico do Caeté, Pará

ALINE CASON CORRÊA

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

Julgada em ____/____/____

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

Prof(a). Dr(a).

Conceito

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA E ISÓTOPOS ESTÁVEIS	3
1.2 MARCADORES ORGÂNICOS MOLECULARES: HIDROCARBONETOS	7
1.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos	7
1.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	9
2. OBJETIVOS	14
3. ÁREA DE ESTUDO	15
3.2 HISTÓRICO DA REGIÃO BRAGANTINA	18
4. MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 AMOSTRAGEM	22
4.2 GEOCRONOLOGIA E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO	23
4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	24
4.4 ANÁLISE DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO	26
4.5 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS	28
4.6 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO	31
4.6.1 Compostos Orgânicos	31
4.6.2 Isótopos Estáveis	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 GEOCRONOLOGIA	38
5.2 CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTAR	40
5.3 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	50
5.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	58
6. CONCLUSÃO	70
7. REFERÊNCIAS	73
9. APÊNDICE	833

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização do estuário Caeté, Pará. Sendo (a) a localização do estuário na costa do Pará e (b) o mapa da área de estudo com a localização das amostras coletadas e selecionadas para este estudo.....	15
Figura 2 – Mapa do desmatamento da Amazônia até 2014 adaptado de IPAM, 2015.	22
Figura 3 - Gráfico de correlação entre o a médio dos sedimentos finos e o Titânio (Ti).....	26
Figura 4 - Rampa de aquecimento do GC-FID durante a análise cromatográfica dos HAs	29
Figura 5 - Rampa de aquecimento do GC-MS durante a análise cromatográfica dos HPAs.	30
Figura 6 – Gráfico do perfil vertical do ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) nos testemunhos CAT1 (a) e CAT2 (b).....	39
Figura 7 - Gráfico do perfil vertical do ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) para os testemunhos CAT1 (a) e CAT2 (b).	40
Figura 8 - Perfil da variação dos parâmetros sedimentares do testemunho CAT1: porcentagem de sedimentos finos (% Finos - silte + argila); teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (% NT).	42
Figura 9 - Perfil da variação dos parâmetros sedimentares do testemunho CAT2: teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (% NT).	43
Figura 10 - Gráfico de correlação entre o nitrogênio total (NT) e o carbono orgânico total (COT) nos testemunhos CAT1 e CAT2.	45
Figura 11 - Perfil da variação da razão elementar entre COT e o NT (C / N) e dos isótopos estáveis do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) no testemunho CAT1. ...	46
Figura 12 - Perfil da variação da razão elementar entre COT e o NT (C / N) e dos isótopos estáveis do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) no testemunho CAT1. ...	47
Figura 13 - Concentração dos HAs totais e cadeias ímpares (curtas, medianas e longas) do testemunho CAT1.....	51
Figura 14 - Concentração dos HAs totais e cadeias ímpares (curtas, medianas e longas) do testemunho CAT2.....	52

Figura 15 - Concentração dos alcanos isoprenóides no testemunho CAT1: Pristano (Pr), Fitano (Ph) e crocetano (Cr).....	56
Figura 16 - Concentração dos alcanos isoprenóides no testemunho CAT2: Pristano (Pr), Fitano (Ph) e crocetano (Cr).....	57
Figura 17 - Concentração dos HPAs totais, HPAs (2-3 anéis), HPAs (4-6 anéis) e HPAs alquilados no testemunho CAT1.	60
Figura 18 - Concentração dos HPAs totais, HPAs (2-3 anéis), HPAs (4-6 anéis) e HPAs alquilados no testemunho CAT2.	61
Figura 19 - Concentração dos compostos perileno, naftaleno, fenantreno e bifenil no testemunho CAT1.	66
Figura 20 - Concentração dos compostos perileno, naftaleno, fenantreno e bifenil no testemunho CAT2.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultado das análises do controle de qualidade do método analítico dos HAs individuais.....	35
Tabela 2 - Resultado das análises do controle de qualidade do método analítico dos HAs individuais.....	36
Tabela 3 - Razões diagnósticas envolvendo os diferentes HPAs.	62

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à minha orientadora Profa Dra. Márcia Caruso Bícego por estar me orientando, aconselhando e dedicando seu tempo durante esses últimos dois anos. Muito obrigada pelas oportunidades, ensinamentos e críticas, que foram fundamentais para o meu crescimento como pesquisadora e para a realização desta dissertação.

Aos professores Dr. Rubens César Lopes Figueira e Eduardo Siegle pela conceção das amostras e oportunidade de participar deste projeto. Obrigada pelos ensinamentos, pelas conversas, por terem me apresentado a cidade de Bragança e o Caeté, que contribuíram muito no melhor entendimento da região.

À Satie, por desde o início estar sempre disposta à me ajudar, esclarecer minhas inúmeras dúvidas e me orientar, sempre com muuuita paciência. Sua ajuda nos procedimentos laboratoriais e nos cromatógrafos foram fundamentais. Também não posso deixar de agradecer a companhia nos almoços e todas as coisas gostosas (bolos, patéis, patês) que nunca faltavam em nossas festinhas!

Ao Lourival, por toda ajuda e acompanhamento no laboratório, pelas conversas e conselhos. Por sempre me informar sobre os horários e funcionamento dos trem, “Como estava o trem?, Perdeu o trem?!, Amanhã vai ter greve!”. Lorii, Muito obrigada por tudo!

Ao Silvio, pela paciência e ajuda nos cromatógrafos, principalmente na parte do softwares e problemas tecnológicos. E claro, por preparar o café todos os dias!

À a família do LaBQOM Dóris, Daniela, Fabiana, Vaitsa, Luciana, Nathália, Tatiane, Patrícia, Caio, Felipe, Josi, Denise, Amanda, Matheus, Julio, Prof. Dr. Rafael, Profa. Dra. Rosalinda, aos agregados Felipe e San. Muito obrigada, pela amizade, conversas, ajuda, conselhos, almoços e festinhas.

Ao Paulo Alves de Lima Ferreira, pela determinação dos radionuclídeos.

À Nancy (IO/USP) e a toda equipe do LAGECO da UFPA, Bragança, em especial ao Vando, por toda a ajuda, conversas e troca de informações sobre área de estudo.

À minha mãe pela compreensão ao ser privada do tempo e de momentos com a minha companhia e atenção. Obrigada, por sempre me apoiar e estar ao meu lado, mesmo

com todas as dificuldades de me criar sozinha! Agradeço também ao meu avô Carlos, que foi uma pai para mim, e mesmo tendo partido durante esse período do mestrado, sempre me aconselhou. Por todo carinho incentivo na parte dos estudos, nunca esquecerei suas palavras: Não diga que você não sabe ou não entende nada sobre algo, você apenas ainda não entendeu a lógica ou o raciocínio sobre isso.

Aos funcionários do Instituto Oceanográfico, em especial ao pessoal da pós-graduação e do DOF por terem ajudado na parte burocrática e na resolução dos problemas técnicos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

Este trabalho visou observar a variabilidade e predominância das diferentes fontes de matéria orgânica: biosintética, diagenética, petrogênica ou pirolítica em uma região da Amazônia, considerada a maior floresta tropical do mundo com a maior reserva de biodiversidade. Uma avaliação das possíveis alterações antrópicas ou naturais através de uma abordagem de múltiplos *proxies* (razão elementar e isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) foi realizada em dois testemunhos sedimentares coletados na Zona Bragantina, uma das mais impactadas pelo desmatamento da Amazônia. As fontes de matéria orgânica nos sedimentos indicaram o predomínio de fontes terrígenas, porém a variabilidade dos parâmetros observados indicaram tanto alterações naturais quanto antrópicas. Entre 1932 e 1979, os resultados de COT, NT mostraram um aumento da introdução de matéria orgânica que, através dos valores de C / N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, HAs, foi relacionado a um aumento de introdução de plantas terrígenas e de HPAs indicadores de queima, que foram associados ao intenso desmatamento na região durante os ciclos da borracha e preparo do solo para uso agropecuário. Os HPAs foram relacionados às fontes decorrentes de processos de biossíntese e diagênese recente da matéria orgânica terrígena.

Palavras-chave: zona costeira amazônica, desmatamento, hidrocarbonetos

ABSTRACT

This investigation aimed to observe the variability and predominance of different organic matter sources: biosynthetic, diagenetic, petrogenic and pyrolytic in an Amazonic region, considered the largest tropical forest with the greatest biodiversity reservoir. An evaluation of the possible anthropic or natural alterations using a multiple proxies approach (elementary ratios and stable isotopes of carbon and nitrogen, aliphatic and aromatic hydrocarbons) was observed in two sedimentary cores collected at Bragantina Zone, one of the most impacted deforestation areas of Amazon. The sedimentary organic matter sources indicated the predominance of terrigenous sources. However, the variability of studied parameters exhibited either an anthropogenic or/and natural variation. Between 1932 and 1979, COT and NT data showed an organic matter increase that was related to terrigenous plants sources (C / N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$). The HAs were associated with higher plants increase and HPAs indicated combustion sources coming from the deforestation on the region during the Amazon rubber booms and the agriculture soil preparation. HPAs were related to organic matters sources due to biosynthesis and recent diagenetic of terrigenous organic matter.

Key-words: amazonic coastal zone, deforestation, hydrocarbons

1. INTRODUÇÃO

A Amazônia é a maior floresta tropical do mundo e a última floresta de dimensões continentais do planeta. A floresta Amazônica apresenta 5 500 000 km² de extensão distribuídos em nove países da América do Sul, sendo que 60 % da área da floresta se concentram no território brasileiro (IBGE, 2017). É também no território brasileiro que se concentra a maior parte da bacia hidrográfica do rio Amazonas, considerada a maior bacia hidrográfica do mundo.

A floresta amazônica apresenta a maior biodiversidade do planeta com matéria-prima de grande potencial medicinal e bioquímico a ser estudado, além da riqueza alimentícia, energética e mineral. A floresta amazônica possui vários tipos ambientes como floresta de terra firme, igarapés e zona costeira. Dentre os ambientes amazônicos, o ambiente costeiro se destaca por apresentar a segunda maior extensão de manguezais do mundo com 480 km de comprimento e um total de 7600 km² (Souza Filho, 2005; Asp et al., 2016). Essa região coberta por manguezais, também é destacada pelos seus sistemas estuarinos, ambientes costeiros conectados a sistemas marinhos. O estuário do rio Amazonas é amplamente conhecido devido à tamanha quantidade de fluxos de água, sedimento, nutrientes e organismos trocados entre o continente e o oceano, por ser a foz do maior rio em volume de água do mundo (Gomes et al., 2013; Asp et al., 2016).

Apesar de sua grande importância, a região amazônica vem enfrentando uso exploratório e indiscriminado decorrente da agricultura, pecuária e exploração de madeira, que resultaram no desmatamento da floresta. O desenvolvimento da Amazônia pode ser dividido em 5 fases de acordo com Prates & Bracha (2011). A primeira durante o período colonial com desmatamento em regiões isoladas nas margens dos principais rios. A segunda durante o período Imperial até o 1º Ciclo da Borracha, apresentando o início do crescimento populacional e desenvolvimento através da internacionalização do mercado amazônico e construção das primeiras ferrovias, dispersando o desmatamento por toda as regiões de entorno das linhas férreas.

A terceira fase ocorreu durante o 2º Ciclo da Borracha (1920 a 1960) que amplia o desmatamento na região com a construção das rodovias Belém-Brasília e Brasília-

Acre que integraram a região ao restante do país. A quarta fase ocorreu durante 1966 a 1985 com a criação de programas de desenvolvimento e grandes empreendimentos estatais. A quinta fase, é a atual, que apresenta a dualidade entre o avanço do desenvolvimento, e o consequente aumento do desmatamento, e as medidas de preservação da floresta.

Uma das regiões Amazônicas mais impactadas pelo desmatamento decorrente desses processos de desenvolvimento é a Zona Bragantina (Leandro & Silva, 2012). A cidade de Bragança no Pará foi uma das primeiras regiões paraenses a ser povoada ainda no período colonial e teve grande parte da sua floresta primária derrubada durante a segunda fase de desenvolvimento Amazônico (Ferreira, 2003; Viera et al., 2007; Almeida et al., 2012). Durante os Ciclos da Borracha, Bragança passou a ser uma das cidades mais importantes do estado e polo agropecuário, fazendo da região uma das mais desmatadas da Amazônia (Vieira et al., 2007; Leandro & Silva, 2012).

A Zona Bragantina está inserida na Zona Costeira Amazônica que é caracterizada pelo recorte dos 23 estuários que adentram em direção a costa por mais de 100 km. Esses estuários podem estar interconectados a seus estuários limítrofes através de canais de maré, implicando em padrões de circulação de maré relacionados ao complexo e alterações nos parâmetros físico-químicos e sedimentológicos devido ao intercâmbio das águas, sedimentos e organismos entre estes estuários (Araújo & Asp, 2013). Esse tipo de característica complexa dos estuários amazônicos, nos quais a proximidade e a grande variação de maré permitem a interconexão dos estuários, os diferenciam do padrão da maioria dos estuários brasileiros e tornam o estudo desta região ainda mais interessante.

Os impactos ambientais, a vulnerabilidade e as características únicas da floresta e de seus estuários, faz da zona costeira uma área importante da Amazônia Legal e que ainda foi muito pouco estudada. A Amazônia Legal é uma região do país que compreende toda a região do bioma amazônico brasileiro e 20 % do bioma do Cerrado e foi criada para fins de desenvolvimento e planejamento da região amazônica (IPEA, 2008; IBGE, 2017). Apesar de pouco estudada a zona costeira foi uma das mais afetadas pelo desmatamento.

A cidade de Bragança por ser uma das maiores cidades da zona costeira amazônica, tem em seu estudo um reflexo dos efeitos das principais ações antrópicas desde o

início da colonização da Amazônia até os seus principais períodos de desenvolvimento. Por esta razão, o estudo das variações ambientais na região de Bragança pode auxiliar em um melhor entendimento dos impactos antrópicos da Amazônia. Para entender o histórico das variações ambientais como alterações nas taxas de aporte de matéria orgânica nos sedimentos pode-se utilizar testemunhos sedimentares (Hostettler et al., 1999).

Com o intuito de verificar as alterações ambientais e caracterizar a região de Bragança foi escolhida uma abordagem de múltiplos *proxies*. Essa abordagem vem se tornando cada vez mais comum em estudos de reconstrução ambiental da história geoquímica de estuários através dos testemunhos sedimentares (Hostettler et al., 1999; Ellegaard et al., 2006). Este trabalho utilizará como *proxies* o $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, a razão entre carbono orgânico (COT) e nitrogênio total (NT) (C/ N), hidrocarbonetos alifáticos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

O uso de isótopos estáveis desempenha um papel importante no estudo dos fluxos de C e N e suas fontes no ambiente (aquática ou terrestre), porém abordagens moleculares vêm sendo aplicadas juntamente com os isótopos (Buillon et al., 2008). As abordagens moleculares através de biomarcadores lipídicos como os hidrocarbonetos são utilizadas para complementar e melhor explicar as alterações na matéria orgânica em seus âmbitos distintos: natural (aquática ou terrígena), suas mudanças relativas em ambientes costeiros, assim como suas condições deposicionais (Meyers, 1997; Routh et al., 2004; Das et al., 2008; Weijers et al., 2014; Volvoikar et al., 2014), visando um melhor entendimento da Região Costeira Amazônica e dos impactos ambientais na região.

1.1 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA E ISÓTOPOS ESTÁVEIS

O carbono e o nitrogênio estão entre os elementos mais importantes da biosfera terrestre juntamente com o hidrogênio, oxigênio e enxofre (Sun et al., 2011). O C está presente em todas as moléculas orgânicas e o N é um nutriente limitante para a produção primária determinando o crescimento das plantas, do fitoplâncton e das algas, portanto a quantidade de N disponível no ambiente e as variações do estoque

de NT fixado, assim como o C tem implicações importantes no ciclo biogeoquímico global ao longo da história do planeta (Philben et al., 2016; Robinson et al., 2012).

Os elementos C e N podem ser utilizados para caracterizar a matéria orgânica entre terrígena e marinha através da razão entre o COT e o NT (razão C / N) e através dos seus isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$). Essa caracterização entre as fontes terrígenas e marinhas da matéria orgânica através da razão entre C / N, parte do princípio de que as plantas terrestres produzem uma maior quantidade de carboidratos (celulose, hemicelulose e pectina) para sua sustentação e pouca quantidade de proteína, enquanto as algas e o fitoplâncton não apresentam grandes quantidades de carboidratos, mas são ricos em proteínas (Aspinall, 1970; Meyers et al., 1997; Bianchi, 2007).

Essa diferença faz com que as plantas terrestres apresentem uma maior diferença entre os teores de C e N do que as algas e o fitoplâncton. Já as algas bentônicas e o fitoplâncton apresentam um maior teor de nitrogênio do que as plantas terrestres (Meyers, 1997; Das et al., 2008; Sifeddine et al., 2011). Através dessa variação da proporção de C e N (C / N) pode-se determinar se região apresenta maior influência terrestre ou aquática. Valores da razão inferiores a 4 indicam que fonte da matéria orgânica é predominantemente aquática, valores superiores a 14 indicam fonte terrestre e valores intermediários caracterizam a mistura entre as fontes (Meyers et al., 1994).

Os isótopos estáveis são elementos químicos com diferente massa atômica, ou seja, tem o mesmo número de prótons e diferente número de nêutrons, e participam de processos químicos não nucleares (IUPAC, 1994). A aplicação dos isótopos estáveis em estudos ambientais se baseia na abundância relativa dos isótopos leves presentes na crosta terrestre, oceano e atmosfera. A abundância relativa dos isótopos leves de C e N é de 98,9 % para o ^{12}C e de 99,6 % para o ^{14}N (Bianchi, 2007).

No ambiente natural, devido a transferência dos elementos nos processos bióticos (fotossíntese, respiração, absorção de nutrientes, metabolismo) e a fatores abióticos (precipitação, evaporação, temperatura, salinidade) há um fracionamento isotópico. Os isótopos mais leves são preferencialmente assimilados por terem uma reação cinética mais rápida do que os isótopos pesados (Meyers, 1997; Schulbert & Calvert, 2001; Bianchi, 2007; Volvoikar et al., 2014). A proporção entre os isótopos leves e pesados é dada pela razão entre os mais pesados sobre os mais leves ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) e é expressa como δ ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$).

O tipo de vegetação predominante nos ambientes de determinado ecossistema alteram o fracionamento isotópico (Ometto et al., 2002) proporcionando a identificação das fontes da matéria orgânica. A fotossíntese e a respiração celular são as principais reações responsáveis pelo fracionamento do C enquanto a síntese de nutrientes é a principal responsável pelo fracionamento do N (Wada et al., 1987; Ometto et al., 2002; Sun et al., 2011).

Quanto ao fracionamento do carbono tem-se que a matéria orgânica aquática é mais enriquecida em ^{12}C do que a matéria orgânica terrestre. Isso ocorre devido as vias de obtenção do carbono durante a fotossíntese (Schulbert & Calvert, 2001). As fontes de C utilizadas pelo fitoplâncton são provenientes do carbono inorgânico dissolvido na água que são encontrados sob as formas primárias de $\text{CO}_{2\text{aq}}$, HCO_3^- (bicarbonato) e também como CO_3^{2-} sendo que, o $\text{CO}_{2\text{aq}}$ é a forma mais enriquecida em ^{12}C quando comparada as demais (Pancost & Pagani, 2006). As plantas terrestres utilizam o CO_2 atmosférico para a realização da fotossíntese que é mais enriquecido em ^{13}C do que o $\text{CO}_{2\text{aq}}$ (Pancost & Pagani, 2006), portando os valores do $\delta^{13}\text{C}$ característicos do fitoplâncton são inferiores aos valores das plantas terrestres. O fitoplâncton apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -20 e -22 ‰ (Meyers, 1994).

Nas plantas terrestres o tipo de metabolismo de fixação de carbono durante o processo fotossintético (C_3 e C_4) diferencia o fracionamento isotópico. As plantas C_3 , principal vegetação dos manguezais e regiões tropicais úmidas, fixam o carbono via ciclo de Calvin que é a fase não luminosa da fotossíntese. Na primeira etapa do ciclo de Calvin ocorre a fixação do C através da RuBisCo (enzima ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase oxigenase) que é principal responsável pelo fracionamento isotópico nas plantas C_3 . Durante a RuBisCo, uma molécula de $\text{CO}_{2\text{gás}}$ é fixada e sintetizada gerando o ácido 3-fosfoglicérico que possui três moléculas de carbono (Pancost & Pagani, 2006; Buillon et al., 2008). As plantas C_3 apresentam valores entre -25 e -30 ‰ (Pancost & Pagani, 2006).

Nas plantas C_4 , plantas típicas de regiões com maior intensidade luminosa, a fixação do carbono se dá inicialmente como bicarbonato através de um processo de carboxilação gerando ácido oxalacético, que possui quatro moléculas de carbono. Posteriormente, o ácido oxalacético sofre descarboxilação liberando o CO_2 que então é fixado pela RuBisCo (Pancost & Pagani, 2006). Esse processo de carboxilação e descarboxilação, resultam em um fracionamento isotópico muito pequeno, fazendo com que as plantas C_4 sejam mais enriquecidas em ^{13}C do que as plantas C_3 (Meyers,

1997; Schulbert & Calvert, 2001; Pancost & Pagani, 2006 Volvoikar et al., 2014). As plantas C_4 apresentam valores e as plantas C_3 valores entre -10 e -16 ‰ (Pancost & Pagani, 2006).

Fatores abióticos também podem alterar o fracionamento isotópico do carbono. A taxa precipitação altera a variabilidade de $\delta^{13}C$, um enriquecimento em ^{13}C é observado nos períodos mais secos decorrente do menor crescimento das árvores e no início da estação chuvosa, pois as primeiras chuvas são mais enriquecidas em ^{13}C (Ometto et al., 2006). Nos manguezais, o aumento da salinidade diminui a abertura dos estômatos (condutância estomática) levando a um $\delta^{13}C$ mais enriquecido nesse tipo de vegetação (Buillon et al., 2008).

Devido as particularidades locais, cada região do planeta apresenta suas variações nos valores do $\delta^{13}C$ decorrente das variações do fracionamento como precipitação e o tipo de vegetação predominante. Na região amazônica esses valores variam entre -26 a -38 ‰ para plantas C_3 e para plantas C_4 entre -11 e -14 ‰ (Ometto et al., 2006).

Quanto ao fracionamento do nitrogênio, ele está relacionado com a ciclagem deste nutriente no ecossistema (Ometto et al., 2005). O ciclo do nitrogênio apresenta processos internos como a assimilação e a nitrificação, e processos externos como a fixação e a desnitrificação / amonificação (Robinson et al., 2012) e esses processos determinam os teores do $\delta^{15}N$ no ambiente. O N_2 atmosférico apresenta uma composição isotópica bem misturada, portanto seu teor de $\delta^{15}N$ é em torno de 0 ‰ (Peters et al., 1978; Meyers, 1997; Sun et al., 2011).

No processo interno de assimilação do NH_4^+ em N_{org} , o $\delta^{15}N$ apresenta valores próximos a 5 ‰ (Robinson et al., 2012). Nos processos externos os valores variam de -4 a 0 ‰ na fixação do nitrogênio, pois durante esse processo pequenas frações de N_2 são produzidas, já os processos desnitrificação e a amonificação deixam resíduos de NO_3^- e NO_2^- enriquecidos em ^{15}N apresentando valores entre 7 e 15 ‰ (Meyers, 1997; Zerkle et al., 2017).

O fitoplâncton utiliza o nitrogênio na forma de nitrato e assimila preferencialmente o $^{14}NO_3^-$ deixando o NO_3^- residual enriquecido em ^{15}N , isso resulta em uma matéria orgânica marinha isotopicamente mais pesada com teores de $\delta^{15}N$ entre 5 e 6 ‰ (Meyers, 1997). As plantas aquáticas utilizam o N_{inorg} dissolvido (NO_3^- e NO_2^-) que é isotopicamente enriquecido em ^{15}N com $\delta^{15}N$ entre 7 e 10 ‰ (Meyers, 2006). As

plantas terrestres utilizam o N_{2atm} , portanto apresentam valores próximos a 0 ‰ podendo variar até 2 ‰ (Meyers, 2006; Smith et al., 2012).

Em florestas tropicais como a Amazônia, a atividade microbiana libera N_2 enriquecido em isótopos leves, deixando o nitrogênio mais enriquecido disponível para a ciclagem interna do ecossistema, assim a região pode apresentar valores de $\delta^{15}N$ superiores aos encontradas em outros ecossistemas (Martinelli, 1999). Os valores de $\delta^{15}N$ para as plantas C_3 na região amazônica varia entre -2 a 12,3 ‰ (Martinelli et al., 2007).

1.2 MARCADORES ORGÂNICOS MOLECULARES: HIDROCARBONETOS

Hidrocarbonetos são compostos formados por cadeias de carbono ligadas a átomos de hidrogênio. As cadeias podem ser simples, ramificadas e conter anéis de benzeno. Os hidrocarbonetos são compostos lipídicos, portanto são substâncias orgânicas hidrofóbicas, com baixo grau de degradação, produzidas em larga escala e encontradas em fontes específicas (Takada & Eganhouse, 1998). A estabilidade molar torna-os resistentes a processos de degradação que, mesmo ocorrendo em baixo grau, são úteis na identificação de alterações na composição da matéria orgânica sedimentar (Bouloubassi et al., 2001; Colombo et al., 1989; Eganhouse, 2004).

1.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos consistem em uma ampla classe de compostos orgânicos cujas moléculas apresentam baixa polaridade e ausência de aromaticidade. Pertencem à classe dos hidrocarbonetos alifáticos, os alcanos e ciclo-alcanos (cadeia normal e ramificada), alcenos e ciclo-alcenos (cadeia normal e ramificada), alcinos, terpanos, hopanos e esteranos, entre outros compostos.

Hidrocarbonetos alifáticos apresentam fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais podem ser provenientes de plantas terrestres, animais, bactérias, microalgas e macroalgas (Meyers & Ishiwatari, 1993; Taroze et al., 2010; Volkman et al., 1992). Os *n*-alcanos correspondem aos hidrocarbonetos alifáticos mais abundantes em sedimentos estuarinos, sendo divididos de acordo com o tamanho de sua cadeia

carbônica e apresentando a fórmula geral: C_nH_{2n+2} . A diferença entre o tamanho das cadeias carbônicas, e a relação de proporção entre as concentrações dos *n*-alcanos de diferentes tamanhos de cadeias carbônicas fornece informações sobre as diferentes fontes desses compostos (natural ou petrogênica, autóctone ou alóctone) que compõem a matéria orgânica sedimentar (Carreira et al., 2009; Guo et al., 2007).

As fontes antrópicas estão relacionadas ao aporte de fontes petrogênicas decorrentes da atividade humana e podem ser caracterizadas pela presença de moléculas com cadeias carbônicas pares e ímpares em proporção semelhante (Bray & Evans, 1961; Colombo et al., 1989).

As fontes naturais são identificadas pela predominância de *n*-alcanos de cadeias curtas e ímpares, com predomínio de *n*-C15, *n*-C17 e *n*-C19 caracterizando algas marinhas, ou de cadeias médias e ímpares *n*-C21, *n*-C23 e *n*-C25 identificando macrófitas aquáticas. As plantas terrestres são indicadas por cadeias longas e ímpares com predominância de *n*-alcanos *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 (Bray & Evans, 1961; Colombo et al., 1989). As cadeias pares de *n*-alcanos são mais incomuns do que as ímpares, mas podem indicar a presença de microrganismos como fungos, bactérias e leveduras quando curtas *n*-C12, *n*-C14 e *n*-C16. Sendo que, entre *n*-C14 a *n*-C22 as fontes são provenientes da redução de ácidos graxos, as cadeias de *n*-C18 a *n*-C34 podem indicar como fonte o zooplâncton ou as cadeias longas de *n*-C24 a *n*-C34 podem indicar a presença de bactérias (Welte & Ehardt, 1968, Nishimura & Baker, 1985, 1987, Wang et al., 2010).

Os alcanos isoprenóides são HAs de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono, que constitui um dos blocos principais de construção de cadeias carbônicas da natureza (Morrison & Boyd, 1995). Os isoprenóides pristano, fitano e crocetano estão presentes no petróleo, mas por terem sua formação relacionada a processos diagenéticos, também podem indicar as condições de degradação da matéria orgânica no sedimento (Barber et al., 2001; Taroza et al., 2010; Volkman, 2006).

O pristano e o fitano são os isoprenóides mais abundantes nos sedimentos marinhos e tem como origem a degradação do fitol, um álcool constituinte da clorofila-a, que sob condições óxidas gera o pristano e sob condições anóxicas produz o fitano (Peters et al., 2005). O pristano pode originar-se de algas e do zooplâncton, e o fitano pode ser associado a bactérias metanogênicas e arqueas e a degradação de lipídeos

(Readman et al., 2002; Volkman, 2006). O crocetano por ser produto da degradação da matéria orgânica por arqueas metanogênicas e metanotróficas, é assim como o fitano, considerado um indicador de sedimentos anóxicos (Barber et al., 2001, Volkman, 2006; Maslen et al., 2009).

A mistura complexa não resolvida (MCNR) é representada pela elevação da linha de base em um cromatograma da fração contendo hidrocarbonetos. A presença da MCNR corresponde a compostos de origem petrogênica ou de matéria orgânica extensivamente degradada, que não podem ser analiticamente resolvidos pelas colunas cromatográficas convencionais. Consiste em uma mistura de isoalcanos e cicloalcanos associados a produtos destilados de petróleo, petróleo biodegradado, óleo e queima de carvão (Havelcová et al., 2014; Volkman et al., 1992). A presença de MCNR geralmente indica aporte de hidrocarbonetos alifáticos petrogênicos podendo caracterizar contaminação (Volkman et al., 1992).

1.2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) se diferenciam dos hidrocarbonetos alifáticos quanto a sua estrutura. Os HPAs são hidrocarbonetos cíclicos insaturados caracterizados pela presença de duplas ligações alternadas e por pelo menos dois anéis aromáticos condensados, com ou sem grupos alquilados (ramificações de cadeias alifáticas) em substituição a átomos de hidrogênio.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são caracterizados por sua origem antrópica, mas também podem apresentar origens naturais. Devido as suas principais fontes serem as petrogênicas e pirolíticas, os HPAs são largamente utilizados em estudos ambientais para caracterizar o impacto antrópico no meio ambiente. As fontes petrogênicas dos HPAs estão relacionadas a grandes aportes de óleo no ambiente, como derrames de petróleo, que geram efeitos agudos, mas tem como principal via de entrada no ambiente os aportes crônicos através processos industriais, dispersão de esgotos e combustível de embarcações. As fontes pirolíticas são resultado da combustão incompleta da matéria orgânica como na combustão de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal e atividade vulcânica (UNEP, 1992; Boulabassi, 2001; Readman et al., 2002; Bianchi & Canuel, 2011).

As fontes naturais do HPAs estão relacionadas a processos de diagênese recente e principalmente, a biossíntese de microrganismos (bactérias e fungos), plantas, algas e fitoplâncton (Bastami et al., 2013; Hosoda et al., 2014; Keshavarzifard et al., 2014; Readman et al., 2002; Yunker et al., 2002).

Os HPAs podem ser divididos em duas categorias: os de menor e de maior massa molar. Os HPAs de menor massa molar são aqueles que apresentam de 2 a 3 anéis aromáticos. Estes compostos são formados pelo processo de alteração diagenética da matéria orgânica, que ocorre em baixas temperaturas ao longo da escala geológica (Boehm et al., 2001; Bastami et al., 2013; Zaghdien et al., 2007). Esses compostos leves, assim como seus homólogos alquilados, são encontrados em maior quantidade em fontes petrogênicas em relação aos HPAs de maior massa molar (Boitsov et al., 2013; Takada et al., 1991; Zaghdien et al., 2007), sendo bons indicadores de fontes petrogênicas. No entanto, a queima de biomassa em temperaturas moderadas pode ser uma fonte de naftaleno e de homólogos alquilados (Wang et al., 1999).

Os homólogos alquilados dos HPAs de 2 a 3 anéis aromáticos são encontrados em maior quantidade em fontes petrogênicas (Boitsov et al., 2013; Takada et al., 1991; Zaghdien et al., 2007). Os metilfenantrenos geralmente podem indicar origem petrogênica (Yunker et al., 2002). Enquanto, os dimetilfenantrenos além de serem encontrados no petróleo, também ocorrem no óleo de xisto, carvão e betume e querogênicos, e são os principais componentes dos produtos provenientes da queima de petróleo e derivados (Budzinsk et al., 1995).

Os HPAs de maior massa molar apresentam mais de 3 anéis aromáticos em sua estrutura e a predominância de compostos não substituídos, em relação aos HPAs de menor massa molar (Wang et al., 1999). A principal formação destes compostos ocorre em altas temperaturas, durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa vegetal, portanto, estes compostos são os principais indicadores da origem pirolítica dos HPAs, a apesar de também serem encontrados no petróleo e derivados (Havelcová et al., 2014; Keshavarzifard et al., 2014).

As fontes naturais dos HPAs são identificadas pela presença do perileno, do reteno e também do fenantreno e naftaleno e seus respectivos homólogos alquilados no ambiente. O perileno tem como origem principal a biossíntese da matéria orgânica continental por micro-organismos (fungos e bactérias) em sedimentos marinhos. Essa síntese é mais propícia em ambientes anóxicos, portanto o perileno é um indicador de

fontes naturais de matéria orgânica diagenética. O perileno também é encontrado em cera de plantas terrestres e crinoides fósseis e na queima de gasolina, óleo diesel e carvão, jazidas de carvão e xisto (Wakeham et al., 1980; Wang et al., 1999; Zaghdien et al., 2007; Grice et al., 2009; Yunker et al., 2002).

O reteno é um composto formado na síntese do ácido abiético, através da sua desidrogenação, que está presente na resina das folhas de plantas superiores como coníferas típicas de regiões subtropicais e copaíferas encontradas na região amazônica. Devido a sua origem, o reteno está presente na queima dessas árvores ou pode se formar durante processos pós-sedimentares em sedimentos redutores (Wakeham et al., 1980; Meyer et al., 1995; Gelmini et al., 2013)

O fenantreno, o naftaleno e seus compostos alquilados apesar de estarem presentes em combustíveis fósseis, podem indicar a fonte natural dos HPAs em ambientes tropicais (Wilcke et al., 2000). O fenantreno é um dos compostos mais abundantes no produto da combustão de madeira e de matéria orgânica vegetal (Yunker et al., 2002; Ravindra et al., 2008) e pode ser formado através da diagênese de esteroides e desalquilação do reteno (Lee et al., 1979; Wakeham et al., 1980). Os compostos alquilados do fenantreno também são produtos da diagênese de diterpenóides (Simoneit, 1977; Tan & Heit et al., 1981). O naftaleno pode ser encontrado na madeira de árvores e também é produzido por fungos presentes em árvores. O naftaleno, fenantreno e o perileno estão presentes em cupinzeiros da Amazônia (Wilcke et al., 2003).

O destino dos HPAs no ambiente é determinado pelos processos de distribuição e transformação desses compostos como evaporação, dissolução, sedimentação, foto-oxidação e biodegradação e aos seus processos de formação como queima e diagênese (Stout et al., 2002; Stout & Wang, 2007; Neff, 2002; Bigus et al., 2014).

Os HPAs pirolíticos são transportados pela atmosfera até se depositarem no solo ou precipitarem em corpos d'água como rios, lagos e mar, podendo chegar ao ambiente marinho e se depositar nos sedimentos. Na atmosfera, os HPAs podem se adsorver a partículas atmosféricas. Durante os períodos chuvosos, as partículas atmosféricas são rapidamente lavadas e precipitam nos rios e águas pluviais, assim como as partículas presentes no solo podem ser lixiviadas e transportadas para esses corpos aquosos e juntamente com essas partículas, os HPAs adsorvidos a elas

também são transportados para estes locais. Já sob condições de maior intensidade solar, os HPAs emitidos pela queima de combustíveis fósseis, que são mais foto-reativos como o antraceno, benzo[a]antraceno e o benzo[a]pireno, degradam mais rapidamente. Por isso, esses compostos acabam permanecendo próximos a sua fonte de emissão (Yunker et al., 2002; Bigus et al., 2014).

A adsorção de componentes orgânicos nos sedimentos depende das propriedades dos poluentes e dos sedimentos, assim como da concentração de contaminantes, conteúdo de matéria orgânica, composição mineral, da pressão e temperatura do ambiente e dos processos físico-químicos (vaporização, oxidação e redução) e biológicos (biodegradação e bioconcentração) (Bigus et al., 2014). Devido às propriedades hidrofóbicas, esses compostos tendem a se adsorver nas partículas sedimentares mais finas.

Os compostos que ficam suspensos na coluna d'água e adsorvidos na superfície das partículas, acabam sofrendo mais intemperismo, e por isso, perdem parte das suas características iniciais. No entanto, aqueles compostos que estão inseridos no carvão mineral e no asfalto, conservam suas características no sedimento, pois estão mais protegidos a ação do intemperismo (Yunker et al., 2002)

Os processos de combustão de biomassa e de combustíveis fósseis produzem partículas sólidas ou gotículas que ficam suspensas com relativa estabilidade na atmosfera. Essas partículas apresentam tamanhos e propriedades físicas muito diferentes, sendo que, essas diferenças afetam tanto as vias de dispersão no ambiente quanto na proteção física concedida aos produtos de combustão como os HPAs (Yunker et al., 2002).

A queima de matéria orgânica biogênica (incêndios florestais, queima de madeira, etc.) e de combustíveis fósseis também pode produzir fuligem, que são partículas maiores do que os aerossóis. Os HPAs formados na queima dessa matéria orgânica podem se adsorver as partículas de fuligem. Como as partículas da fuligem são maiores, elas precipitam mais rapidamente do que os aerossóis, portanto, permanecem menos tempo na atmosfera, e conseqüentemente são depositadas próximas ao seu local de formação. No entanto, essas partículas podem cair em regiões mais vegetadas, conseqüentemente os HPAs adsorvidos a essas partículas de fuligem, acabam sofrendo menos foto-reação sendo armazenados nos sedimentos com suas características de combustão mantidas dentro da escala geológica (Yunker et al., 2002).

Por exemplo, o carvão vegetal se forma durante a queima lenta da matéria orgânica que é rica em celulose. Por isso, durante a queima o carvão é rapidamente dispersado pela formação de aerossóis que são rapidamente transportados pela atmosfera e depositados. Em contrapartida, as partículas de fuligem geradas na combustão de combustíveis fósseis são formadas através da volatilização e posterior re-condensação, portanto sua queima é incompleta e as partículas são maiores. Devido ao maior tamanho das partículas, as mesmas tendem a se acumular nos solos e são transportadas pela lixiviação para os rios, lagos e sedimentos das margens continentais (Yunker et al., 2002).

Os HPAs petrogênicos, chegam no ambiente marinho através do descarte de resíduos de óleo no esgoto doméstico e industrial, em efluentes urbanos e em vazamentos de petróleo e derivados. Esses HPAs mais leves podem sofrer evaporação e se dispersarem pela atmosfera, de onde podem precipitar e novamente retornarem ao meio aquoso. No entanto, os HPAs petrogênicos podem ficar dispersos na coluna d'água e serem adsorvidos no material particulado, em decorrência da sua característica apolar, e serem transportados para os sedimentos de fundo onde podem ficar armazenados por longos períodos (Yunker et al., 2002; Bigus et al., 2014).

Quanto ao seu grau de degradação, os compostos de cadeia leve (2 – 3 anéis aromáticos) por possuírem uma estrutura menos complexa são os primeiros a sofrer degradação e intemperização, enquanto os compostos de cadeia pesada (4 – 6 anéis aromáticos) são mais resistentes aos processos de volatilização e biodegradação por apresentarem um maior número de anéis benzênicos em sua estrutura (Volkman et al., 1992; Wang et al., 1999). Os compostos alquilados tendem a se degradar mais rápido do que os seus homólogos parentais, pois suas ramificações são de mais fácil degradação do que os anéis benzênicos.

A determinação das fontes dos HPAs nos sedimentos é complexa, por isso, são utilizados vários parâmetros de avaliação e razões diagnósticas para auxiliar na identificação dessas fontes.

Um dos parâmetros utilizados para quantificar os HPAs é a soma de todos os compostos, que avalia o grau de contaminação por hidrocarbonetos. A discriminação entre as fontes dos HPAs pode ser feita através da razão entre os HPAs leves (2 – 3 anéis) e os pesados (4 – 6 anéis), partido do princípio que os HPAs leves predominam em fontes petrogênicas e os pesados são predominantes em fontes pirolíticas. Por

isso, a razão entre a somatória dos compostos dessas cadeias pode ser utilizada para identificar fontes petrogênicas e pirolíticas dos HPAs (Commendatore et al., 2012).

A utilização de razões diagnósticas é uma das técnicas mais eficientes para a identificação da emissão de poluentes e requer um entendimento da estabilidade termodinâmica relativa dos HPAs parentais, das características das fontes e de mudanças na composição. Por isso, as razões consideram as misturas de HPAs que caracterizam as fontes de emissão a serem analisadas, que podem utilizar compostos de mesma massa molar (Yunker et al., 2002; Bigus et al., 2014). A distinção mais refinada entre as fontes de HPAs pirolíticos também pode ser feita através de razões entre isômeros que apresentam uma grande escala de estabilidade termodinâmica (Yunker et al., 2002).

A distinção entre as fontes petrogênicas e pirolíticas pode ser determinada através de razões diagnósticas, assim pode-se saber em um determinado local qual o tipo de fonte de HPAs é predominante e se há entrada de fontes petrogênicas e pirolíticas (Yunker et al., 2002). As razões fluoranteno/ fluoranteno + pireno são utilizadas para distinguir combustão de petróleo de outros tipos de combustão e a benzo[*a*]antraceno/ benzo[*a*]antraceno + criseno e indeno[1,2,3-*c,d*]pireno/ indeno[1,2,3-*c,d*]pireno + benzo[*g,h,i*]perileno para corroborar as fontes de combustão.

Como o perileno também pode apresentar fontes antrópicas, a razão entre a porcentagem de perileno sobre o total de HPAs não substituídos com 5 anéis aromáticos é utilizada para discriminar a sua origem. Se a porcentagem de perileno é 10 % maior do que a dos HPAs a fonte do perileno é natural, pois quando a fonte do perileno é antrópica a quantidade desse composto deve ser similar a quantidade de outros HPAs que também apresentem 5 anéis benzênicos (Colombo et al., 1989).

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho foi observar a variabilidade e predominância das diferentes fontes de matéria orgânica: biosintética, diagenética, petrogênica ou pirolítica na região do estuário do Caeté, Pará, avaliando possíveis alterações antrópicas ou naturais. Para essa finalidade foi utilizada uma abordagem *multiproxi* através da análise de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, além do carbono

orgânico total e nitrogênio total e isótopos estáveis de carbono e nitrogênio em testemunhos sedimentares coletado na região.

3. ÁREA DE ESTUDO

O estuário Caeté está localizado na cidade de Bragança no Pará (Figura 1), que é uma das cidades mais importantes do litoral amazônico, tanto historicamente como culturalmente e atualmente é considerada a terceira maior área pesqueira do Pará (Pereira et al., 2009).

Figura 1 - Mapa de localização do estuário Caeté, Pará. Sendo (a) a localização do estuário na costa do Pará e (b) o mapa da área de estudo com a localização das amostras coletadas e selecionadas para este estudo.

A região caracteriza-se por duas estações climáticas, um período seco entre setembro e novembro no qual a taxa de precipitação de 10 mm e um período úmido entre dezembro e maio com taxa de precipitação média de 1657 mm, entre os meses de março a abril a precipitação média é de 400 mm (Gomes et al., 2013). A taxa de

precipitação é determinada pela movimentação da Zona de Convergência Intertropical (ITCZ) e apresenta grandes variações ao longo do ano, porém as médias de precipitação mantêm-se entre 2300 a 2800 mm por ano e as taxas de defasagem do pico de precipitação é de aproximadamente um mês e a demanda hídrica de 100 mm. A variação sazonal de chuva afeta a hidrodinâmica do estuário Caeté, assim como as taxas de material em suspensão, salinidade e as correntes (Gomes et al., 2013).

O estuário do Caeté por estar inserido na Zona Costeira Amazônica teve sua formação por consequência da evolução dos últimos 5 mil anos da zona costeira com a elevação e posterior estabilização do nível do mar no Holoceno (Souza Filho, 2009). A formação da costa amazônica teve grande influência da desembocadura do rio Amazonas, que juntamente com as alterações do nível do mar no período Quaternário, proporcionaram um aporte substancial de areia para a área costeira (Asp et al., 2012). O grande volume de areia fez com que a progradação da costa observada em todo país, fosse seguida de uma regressão observada apenas na costa amazônica (Angulo et al., 2006; Asp et al., 2012).

Assim como os demais estuários da costa amazônica, o estuário Caeté é classificado como dominado por marés, apresentando o formato de funil, meandros e planícies da maré característicos desse tipo de estuário e pode receber influências da pluma do rio Amazonas entre os meses de janeiro e março (Gomes et al., 2013; Souza Filho, 2005; Asp et al., 2016). A corrente de maré de enchente segue no sentido leste para oeste e transportam os sedimentos no sentido noroeste do estuário. O rio Caeté apresenta 100 km de extensão com uma bacia de drenagem com aproximadamente 1500 – 2000 km² e uma descarga máxima de 40 m³ s⁻¹ (Souza Filho, 2009). A concentração média de sedimentos em suspensão no rio é de 0,003 gL⁻¹ e pode chegar a 0,2 gL⁻¹ durante os períodos extensamente chuvosos (Asp et al., 2016). A Zona de Máxima Turbidez (ZTM) é alterada em função das marés, durante as marés de sizígia a ZTM migra alguns quilômetros em comparação com as marés de quadratura, costumeiramente a ZTM está localizada nas proximidades do Furo do Taici (Gomes et al., 2013).

Uma planície peninsular de 25 km de comprimento por 8 km de largura separa o estuário do Caeté do estuário do Taperaçu (Araújo e Asp, 2013), no entanto, os dois estuários estão conectados através do Furo do Taici (Araújo e Asp, 2013). O canal de Taici conecta o setor mediano do estuário Caeté com o setor superior do estuário Taperaçu tanto na estação chuvosa como na estação seca, sendo mais evidente

durante as marés de sizígia (Araújo e Asp, 2013). O fluxo do canal do Taici corre no sentido do Caeté para o Taperaçu apenas durante o início das marés de enchente, porém esse fluxo é importante do ponto de vista do transporte de lama, sal e aspectos ecológicos (Araújo e Asp, 2013). A variação de maré no Furo do Taici entre os dois estuários chega a 2h de diferença, sendo que as marés de enchente adentram pelo canal primeiramente pelo lado do Caeté.

As regiões altas e médias do estuário apresentam um desenvolvimento mais intenso da atividade agrária (Pereira et al., 2009). A maior parte da população ao entorno do estuário, cerca de 90% dos habitantes, se concentra no setor estuarino superior, os demais habitantes estão distribuídos nos setores mediano e inferior (Pereira et al., 2009). No setor mediano do estuário localiza-se a desembocadura do rio Cereja que também cruza a cidade de Bragança. Este rio passa pela cidade por 4 km e recebe, através de emissários, o aporte de esgoto doméstico, comercial e hospitalar (Guimarães, 2009; Pereira et al., 2009).

De acordo com Pereira et al., (2009) o estuário Caeté é fortemente afetado pela atividade humana, sendo que sua água é considerada imprópria durante a estação seca, quando a capacidade de drenagem dos rios não é suficiente para drenar o esgoto da cidade de Bragança. A população ao entorno do estuário cresceu cerca de 200% entre 1940 e 2010 (Pereira, et al., 2009), apresentando atualmente cerca de 120 mil habitantes (IBGE, 2015). Esse aumento populacional gera uma maior atividade ao longo do estuário Caeté que pode sofrer alterações na taxa sedimentação e no aporte de matéria orgânica na região.

A região bragantina apresenta uma paisagem caracterizada por um mosaico de capoeiras com diferentes graus de sucessão vegetal, culturas agrícolas e áreas de pastagens como resultado de eventos históricos, socioeconômicos e geográficos que aconteceram nos últimos séculos (Vieira et al., 2007). A área de manguezal na região é extensa tem como o principal tipo de vegetação as árvores *Rizophora mangle* e *Avicenia germinans* (Asp et al., 2016).

3.2 HISTÓRICO DA REGIÃO BRAGANTINA

A região do Caeté foi uma das primeiras regiões paraenses a serem povoadas durante o período do Brasil Colonial datando do século XVII. Os franceses foram os primeiros colonizadores europeus a chegarem a essa região em 1613, porém, em 1616 foi construída a Estrada Real que ligava Belém ao Maranhão e passava pela região do Caeté e gerou o primeiro impacto florestal na região de Bragança (Vieira et al., 2007). Como os franceses estavam na região do Caeté, na tentativa de evitar a tomada de território francesa, em 1622 a capitania da qual a região do Caeté pertencia foi doada pela coroa portuguesa para o governador-geral do Brasil.

No ano de 1634, os portugueses fundaram um povoado na margem direita do rio Caeté, que posteriormente foi transferido para a margem esquerda no rio no intuito de facilitar a locomoção para Belém, o antigo povoado a margem direita do rio passou a ser conhecido como Vila Que Era. Nesta época a sociedade bragantina era formada por índios tupinambás, padres e colonos (Silva, 2006). No ano de 1753, o povoado passou a categoria de vila sendo decretada a criação da vila de Bragança pertencente a Coroa Portuguesa (IBGE, 2010). Nesse período a sociedade bragantina passa a ser composta por senhores de escravos e padres (Silva, 2006).

No século XIX a ocupação da região foi intensificada e a vila de Bragança passou a categoria de município em 1854 (Silva, 2006; Vieira et al., 2007). Esse século é marcado por grandes transformações decorrentes do início do crescimento e desenvolvimento da região Bragantina. Durante o período Imperial ocorreram os primeiros esforços de colonização da região como a construção de uma ferrovia ligando Belém a Bragança que visava a criação de colônias ao longo do percurso da estrada de ferro.

Em junho 24 de junho de 1883, foram iniciadas as obras da Estrada de Ferro de Bragança a partir de Belém (Almeida et al., 2012). Nos três primeiros anos de construção a estrada avançou em média 20 km por ano, porém a construção foi interrompida em 1886 devido a dívidas, sendo retomada em 1889 durante o período de transição do Império para a Primeira República e finalizada em 1908 (Leandro & Silva, 2012; Santos & Nunes, 2017).

O início da construção da ferrovia marca o período áureo da colonização da Zona Bragantina (Almeida et al., 2012). Conforme a estrada de ferro era construída colônias começaram a surgir nas margens da estrada e a floresta primária começou a ser desmatada para abertura da linha férrea e posteriormente para a criação de áreas agrícolas e transformação da madeira das árvores em carvão vegetal utilizado na locomoção do trem (Marín, 2004; Vieira et al., 2007; Leandro e Silva, 2012; Almeida et al., 2012). Esse período marca o início do segundo grande impacto ambiental da história bragantina que culminou com a derrubada de grande parte da floresta primária da região (Almeida et al., 2012). Outro impacto ambiental da região ocorreu em 1887 devido ao desmatamento da floresta primária para a construção da linha telegráfica entre Bragança e São Luís do Maranhão na Estrada Real é considerado como o terceiro fator impacto ambiental na história da região (Vieira et al., 2007).

O final do século XIX e início do século XX, período que marca a transição do Brasil Império para a Primeira República, foi um período importante da história da Amazônia marcado pelo Ciclo da Borracha. O período do Ciclo da Borracha (1879 a 1945), proporcionou um grande crescimento e desenvolvimento do Pará transformando a cidade de Belém em um grande centro exportador de borracha e importador de produtos (Penteado, 1968). O intenso crescimento de Belém decorrente da ampliação, a expansão acelerada dos negócios da borracha e o crescimento dos seringais, fez com que os seringais deixassem de ser autossuficientes na produção de alimentos básicos e passasse a depender de produtos importados (Leandro & Silva, 2012).

A região estava passando por uma crise de alimentos decorrente da fuga de mão-de-obra das lavouras para os seringais e o crescimento populacional, por isso viu-se a necessidade de ampliar e incentivar a criação de zonas de produção de alimentos para aliviar os gastos com a compra de produtos importados (Leandro & Silva, 2012). Isso fez com que a região de Bragança presenciasse um grande desenvolvimento econômico antes mesmo da finalização da Estrada de Ferro Bragança, passando em 1896 a ser a principal região de produção de alimentos para o abastecimento de Belém e dos seringais. (Almeida et al., 2012; Leandro & Silva, 2012). A cidade de Bragança passa a ser considerada uma das principais cidades da província do Pará devido ao tamanho de sua população e a riqueza do seu solo, sendo

a maior produtora e exportadora de cereais, peixe, aguardente, algodão e pecuária da região (Leandro e Silva, 2012).

Após a inauguração da Estrada de Ferro de Bragança, em 1908, o intercâmbio de produtos entre Belém e Bragança aumentou, os produtos agrícolas saíam de Bragança para Belém e produtos manufaturados e importados eram transportados de Belém para Bragança (Leandro & Silva, 2012). Os incentivos do governo para atrair pessoas a Zona Bragantina cresceram através do pagamento de passagens e da doação de lotes de terra para que decidisse migrar para a região e trabalhar no setor agrícola, com isso novos migrantes chegam a região a chamado de parentes ou fugindo da seca (Moraes, 1984; Vieira et al., 2007). No entanto, esse crescimento fez da região Bragança a mais desmatada da Amazônia, as últimas áreas de grandes florestas foram vistas até o início dos anos 1900 (Vieira et al., 2007).

Os incentivos do governo para atrair os migrantes não foram os maiores incentivadores da migração de colonos para a Zona Bragantina até 1889, a grande maioria dos migrantes se dirigiram para a região nos períodos de seca mais intensa no nordeste do país. A partir de 1900, com a valorização da borracha, a população de migrantes na região se torna maior e mais constante, porém com um crescimento migracional nos períodos de seca no Nordeste (Morais, 1984). Nos períodos de 1899 – 1900, cerca de 8.000 migrantes chegaram no Pará e muitos se dirigiram para os núcleos coloniais, em 1903 foram distribuídos gratuitamente 1.012 títulos lotes de terra agrícola na região bragantina totalizando 2.464 títulos de terra distribuídos até 1916 (Morais, 1984).

A partir de 1912, se inicia o fim do primeiro Ciclo da Borracha devido à concorrência gerada com a produção dos seringais asiáticos, mesmo com a decadente produção de borracha as secas no Nordeste de 1915 – 1916 e 1919 – 1920 provocaram novos ciclos migratórios com a chegada de 11.337 e 11.447 nordestinos, principalmente cearenses, a zona da Estrada de Ferro de Bragança para trabalhar nas colônias agrícolas (Moraes, 1984). Esse crescimento populacional na região possibilitou o suprimento dos gastos com a ferrovia entre 1916 e 1925 (Leandro & Silva, 2012) que mesmo com a crise da borracha a região apresentava um contingente de 56,5 % das lavouras paraenses em 1920 (Leandro & Silva, 2012).

Com o declínio da atividade extrativista da borracha e também devido à crise econômica mundial na década de 1930, o desenvolvimento da região sofreu uma

desaceleração. Durante a segunda Guerra Mundial, o ciclo da borracha é retomado em 1942, um período conhecido como Batalha da Borracha, no qual muitas pessoas migraram para a região amazônica em uma busca desenfreada pelas seringueiras e exploração da borracha. Na região Bragantina, os anos de 1940 foram marcados pelo desbravamento da mata primária para iniciar o plantio de culturas anuais no sistema de derrubada e queima (Hurtienne, 1999). Em 1945, com o fim da Segunda Guerra Mundial a corrida pela borracha também cessa, mas a Zona Bragantina permanece como uma importante região agrícola, sendo que em 1960 40 % dos paraenses ainda dependiam dos alimentos produzidos na Zona Bragantina (Leandro & Silva, 2012).

Na década de 1976, com o intuito de trazer atrativos turísticos para a região a rodovia PA-148 foi construída com 40 km de extensão, que liga o centro da cidade de Bragança com a praia de Ajuruteua. A construção da estrada não considerou a dinâmica dos canais-de-maré, para construção da rodovia árvores do mangue foram cortadas e os trechos dos canais-de-maré que passavam pela estrada foram aterrados. Essas modificações alteraram a geomorfologia dos manguezais em Bragança, as áreas do manguezal que recebiam o aporte de água através dos canais-de-maré e tiveram esses canais soterrados ou interrompidos, assim as árvores do mangue que dependiam da livre circulação de água, pois grande parte do material orgânico (nutrientes) produzido pelas árvores que é importante para a vida na floresta é trazida pelas águas marinhas e continentais (Maneschy, 1995), morreram. Ao final da construção da estrada foram derrubados 26 km de floresta de mangue (Peres, 2011).

Na década de 1990, Bragança passou a ser inserida no Polo Amazônia Atlântica pela companhia paraense de turismo (PARATUR) como uma estratégia de desenvolvimento do turismo através da regionalização, classificando a região como porta de entrada natural da Amazônia Brasileira (Oliveira, 2015). No entanto, atualmente Bragança está situada entre as áreas mais impactadas pela ação humana do litoral amazônico (Figura 2) pelas suas características geográficas e pelos impactos gerados pelas atividades do turismo, agricultura e pesca.

Figura 2 – Mapa do desmatamento da Amazônia até 2014 adaptado de IPAM, 2015.

A partir de 2004 vários projetos foram criados visando o monitoramento e a diminuição da taxa de desmatamento na Amazônia como o Plano de Ação para Prevenção e Controle do Desmatamento na Amazônia Legal (PPCDAm), do Ministério do Meio Ambiente e o Programa de Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por Satélite (PRODES) do INPE. Após a criação desse plano a taxa anual de desmatamento reduziu de 20.000 km² para 6.000 – 7 km² (MMA, 2017). Em 2005, na região de Bragança foi criada a Reserva Extrativista Marinha Caeté – Taperaçu criada com o intuito de preservar os manguezais da região.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

Em 2014, foram coletados dois testemunhos distribuídos ao longo do estuário Caeté. Ambos são do interior do estuário de Caeté (Figura 1), o primeiro (CAT1) na

região mais externa do estuário, próximo ao canal do Taperaçu e o segundo testemunho (CAT2) próximo a foz do rio Caeté. O CAT1 foi coletado sob uma lamina d'água de 1 m nas coordenadas 0,97326°S e 46,72755°O e o CAT2 numa profundidade de lamina d'água de 2 m nas coordenadas 1,013639°S e 46,75787°O. Os comprimentos dos testemunhos foram de 1,48 m (CAT1) e 2,00 m (CAT2), e foram seccionados a cada 2 cm.

4.2 GEOCRONOLOGIA E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO

Para a análise geocronológica foram separadas 30 amostras de cada testemunho. As amostras entre 0 e 40 cm foram separadas a cada 2 cm, as amostras entre 40 e 60 cm foram separadas a cada 4 cm e as amostras entre 60 a 100 cm foram separadas a cada 10 cm. Aproximadamente 20 g de sedimento previamente liofilizado e macerado em almofariz de pistilo até a homogeneização, pesados e armazenados em frascos cilíndricos de polietileno próprios para a análise de espectrometria gama. Os frascos de polietileno apresentam base circular com 21,7 cm² de área, 1,1 cm de comprimento e 23,9 cm³ de volume.

A taxa de sedimentação e a datação foram realizadas pelo método de ¹³⁷Cs e ²¹⁰Pb, como descrito por Ferreira et al., (2014).

O ¹³⁷Cs é um radionuclídeo artificial produzido pela fissão do ²³⁵U, sendo caracterizado pela meia-vida de 30,17 anos (IAEA, 1989). A idade é determinada a partir do máximo *fallout* global desse elemento que corresponde ao ano de 1963, o ano de maior atividade atômica nuclear realizada pelo homem (IAEA, 1989). O ¹³⁷Cs foi utilizado para avaliar as taxas de sedimentação do ²¹⁰Pb (Ferreira et al., 2014).

O ²¹⁰Pb é um isótopo radioativo natural caracterizado pela meia-vida de 22,3 anos que pertence a série do ²³⁸U como produto de decaimento do ²²⁶Ra. O ²²⁶Ra decai para ²²²Rn que por ser um gás, escapa parcialmente do solo para a atmosfera, retornando ao solo como ²¹⁰Pb. A parte do ²²²Rn que não escapa dos sedimentos decai para ²¹⁰Pb na matriz sedimentar. Portanto, o ²¹⁰Pb é separado em duas partes nos sedimentos, a de origem não suportada, proveniente da atmosfera (²¹⁰Pb_{xs}) e a de origem suportada que é a produzida na matriz sedimentar (²¹⁰Pb_s). O ²¹⁰Pb_{xs} pode ser mensurado através da diferença entre o ²¹⁰Pb_(total) e o ²¹⁰Pb_s.

A datação dos testemunhos e as taxas de sedimentação foram determinadas através do modelo matemático CIC (*Constant Initial Concentration*). Esse modelo assume que a taxa de sedimentação no sistema é continua resultando numa taxa de sedimentação tempo integrada (Robbins & Edginton, 1975) calculada de acordo com a equação 1. Sendo λ = constante de decaimento do ^{210}Pb (em ano^{-1}), b = coeficiente angular de regressão $\ln ^{210}\text{Pb}$ versus z (em cm^{-1}) e v = taxa de sedimentação em (cm ano^{-1}).

$$v = - \frac{\lambda}{b}$$

(Equação 1)

As amostras foram contadas por 50.000 s no espectrômetro gama (Ge hiperpuro) modelo GMX25190P com resolução média de 2,01 keV para o pico 1332,35 keV de Co-60 da EG&G ORTEC®. As linhas de emissão utilizadas foram de 46,52 keV para o ^{210}Pb , 186,21 keV para o ^{226}Ra e de 661,66 keV para o ^{137}Cs .

Para verificar a eficiência e a exatidão da contagem do detector foram utilizados materiais de referência certificados IAEA-326 (solo), IAEA-327 (solo) e IAEA-385 (sedimento marinho) e para determinar a radiação de fundo (*background*) do detector foi utilizado um frasco de polietileno vazio idêntico ao utilizado na contagem.

4.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Os materiais utilizados para a análise granulométrica foram: uma solução de 10 % de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em água destilada e uma solução de 2 molar ácido clorídrico (HCl) em água destilada. O H_2O_2 e o HCl utilizados são da marca Synth apresentando 29,0 % e de 36,5 a 38,0 % de pureza, respectivamente.

O procedimento realizado para a caracterização granulométrica consistiu na eliminação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e da matéria orgânica do sedimento analisado e posterior análise da porcentagem de sedimentos finos. Para a eliminação da matéria orgânica uma alíquota de 2 a 3 g de sedimento liofilizado foram transferidos

para um béquer. O sedimento foi atacado com uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 10 % diluído em água destilada até a eliminação total da matéria orgânica. Com o intuito de acelerar a reação, após as primeiras 24 h, as amostras foram mantidas sobre uma chapa de aquecimento a uma temperatura média de 70 °C durante restante do processo que durou aproximadamente 7 dias. Ao longo deste período sempre que necessário o peróxido de hidrogênio consumido era substituído e as amostras eram posteriormente homogeneizadas.

Após a eliminação da matéria orgânica as amostras foram lavadas com água destilada e mantidas em estufa a uma temperatura de 60 °C por 3 dias. Posteriormente, 1 g de sedimentos foram pesados e transferidos para um tubo *Falcon* e submetidos ao processo de digestão ácida para a eliminação do CaCO_3 . As amostras foram atacadas com 2 mL de ácido clorídrico (HCl) a 2 molar, homogeneizadas em vórtex e mantidas em repouso por 24 h para a eliminação total do CaCO_3 . Após as 24 h, os sedimentos foram lavados com água Mili-Q e centrifugados a 2500 rpm durante 12 minutos. Esse procedimento foi repetido até a eliminação completa do HCl, fitas de pH (Merck) foram utilizadas para a verificação. Os sedimentos foram novamente lavados e secos em estufa.

Devido à pouca quantidade de sedimentos disponível para a análise granulométrica, dez amostras do testemunho CAT1 foram selecionadas e cada amostra foi dividida em três replicatas. As replicatas foram analisadas em um granulômetro tipo Malvern 2000 no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da USP segundo as fórmulas de Folk e Ward (1957). A porcentagem de finos de cada uma das dez amostras foi obtida pela média de suas replicatas.

Posteriormente, os valores da % de finos para essas 10 amostras foram correlacionados com os valores de titânio (Ti) destas mesmas amostras. O Ti é um metal utilizado na caracterização de sedimentos de origem terrestre e sua distribuição está relacionada com a distribuição dos sedimentos mais finos, por isso a % de finos pôde ser estimada através da correlação com o Ti. Os dados do teor de Ti do CAT1 cedido pelo Laboratório de Química Inorgânica Marinha do Instituto Oceanográfico da USP. A correlação entre a % de finos obtida no Malvern e o teor de Ti foi muito significativa apresentando um $R^2 = 0,934$ (Figura 3), por isso, a porcentagem de finos ao longo do testemunho foi estimada através da equação da reta de correlação entre

os finos e o Ti. A equação utilizada foi $y = 0,0002x - 0,1155$, sendo x os valores do Ti e y a % de finos.

Figura 3 - Gráfico de correlação entre o a médio dos sedimentos finos e o Titânio (Ti).

Os sedimentos do testemunho CAT2 são mais arenosos, portanto, a análise no Malvern não foi realizada. Devido à pouca quantidade de sedimentos para a análise de peneiramento, não foi possível realizar a análise granulométrica deste testemunho.

4.4 ANÁLISE DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E NITROGÊNIO

A análise do carbono orgânico total e razão isotópica do carbono orgânico seguiu os mesmos procedimentos para a eliminação do carbonato descritos na análise granulométrica. No entanto, após a eliminação do carbonato o sedimento seco foi homogeneizado e macerado em um almofariz com pistilo. Para a análise do nitrogênio total e razão isotópica do nitrogênio foi utilizada uma alíquota de sedimento não descarbonatado e macerado. Cerca de 6 a 8 mg de sedimentos, descarbonatado e não descarbonatados, foram adicionados em cadinhos de estanho para a análise no analisador elementar Costec Instruments Elemental Combustion System acoplado ao detector de espectrometria de massas com razão isotópica Thermo Scientific Delta V Advantage Isotope Ratio MS (EA-IRMS).

A razão isotópica foi expressa como valor de δ (delta) por mil (‰), de acordo com a seguinte equação:

$$\delta X = [(R \text{ amostra} / R \text{ padrão}) - 1] \times 1000$$

(Equação 2)

Na qual, X é o ^{13}C ou ^{15}N e R representa a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ da amostra e do padrão.

Os valores da % COT foram expressos a partir da porcentagem de carbono orgânico medido no analisador elementar e o teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) da amostra. Os valores de % CaCO_3 e % COT foram expressos através das seguintes equações:

$$\% \text{ COT} = \% \text{ C orgânico (EA - IRMS)} \times \left(1 - \frac{\% \text{ CaCO}_3}{100} \right)$$

(Equação 2)

Sendo a % COT medido no analisador elementar obtido através da relação entre as proporções do padrão e das áreas correspondentes aos picos do padrão e da amostra:

$$\% \text{ C orgânico (EA - IRMS)} = \left(\frac{\% \text{ padrão} \times \text{massa padrão}}{\text{área do padrão}} \right) \times \text{área da amostra}$$

(Equação 3)

E a % CaCO_3 obtida através da relação entre o peso da amostra (amostra) e o peso da amostra após a eliminação do carbonato (amostra descarbonatada):

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{(\text{amostra}) - (\text{amostra descarbonatada})}{\text{amostra}} \times 100$$

(Equação 4)

Os testemunhos foram analisados a cada 2 cm para a análises isotópicas e a partir dos resultados obtidos foram selecionadas amostras para a análise dos compostos orgânicos. O perfil sedimentar isotópico do CAT1 apresentou variações, portanto a análise dos compostos orgânicos desse testemunho foi realizada a cada 2 cm, já o CAT2 por não apresentar muitas variações, foi analisado a cada 2 cm até os 6 cm, a cada 4 cm até 34 e a partir dos 34 cm a cada 10 cm até a base.

4.5 ANÁLISE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

Para análise dos compostos orgânicos o testemunho CAT2 teve suas amostras analisadas a cada 2 cm na superfície até 6 cm, a cada 4 cm até os 34 cm e a partir desta profundidade a cada 10 cm. A escolhas das amostras foram decididas com base nos dados dos isótopos. O testemunho CAT1 foi analisado a cada 2 cm, já que o mesmo apresentou maiores variações ao longo do perfil sedimentar.

O material utilizado para a análise dos compostos orgânicos foram sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) ambas da Merck e com partículas de 0,063 a 0,2 mm, sulfato de sódio (Na_2SO_4) da Synth. Os solventes foram da marca Panreac, o *n*-hexano apresenta 95 % de pureza e o DCM 99,8% de pureza. O detergente utilizado foi Extran alcalino da Merck.

Todos os reagentes sólidos (sulfato de sódio, sílica e alumina) foram previamente calcinados em mufla a 450°C durante 4h. A sílica e a alumina foram ativadas em estufa a 140 °C, resfriadas e parcialmente desativadas a 5% com água Milli-Q 5 vezes extraída em *n*-hexano. Toda a vidraria foi lavada com detergente Extran alcalino, água corrente, seca em estufa e calcinada em mufla a 450 °C ou limpas com *n*-hexano e diclorometano (DCM), no caso das vidrarias volumétricas.

Para a extração foram separados 15 g de sedimento de cada amostra. As 50 amostras de sedimento foram fortificadas com 100 μL^{-1} do padrão de recuperação. Os padrões consistem numa mistura de 50 ng μL^{-1} de 1-eicoseno e 1-hexadeceno para análise dos HAs e 5 ng μL^{-1} de compostos deuterados (naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} , criseno- d_{12} e perileno- d_{12}) para análise dos HPAs. Posteriormente foi adicionada uma mistura de *n*-hexano e diclorometano (1:1, v: v), cobre ativado para remover o enxofre inorgânico e esferas de ebulição para evitar o borbulhamento excessivo dos solventes. As amostras foram extraídas em Soxhlet por 8 horas e o

extrato resultante foi concentrado e evaporado a 1 mL em um evaporador rotativo a vácuo com pressão entre 30 e 40 kPa e temperatura entre 40 e 45°C. O extrato resultante foi purificado e fracionado em cromatografia de adsorção em coluna de sílica/ alumina.

O extrato concentrado foi colocado no topo de uma coluna cromatográfica de vidro contendo 1,8 g de alumina sobre 3,2 g de sílica. Na primeira fração (F1) os HAs foram eluídos com 10 mL de *n*-hexano na coluna e na segunda fração (F2) os HPAs foram eluídos com 15 mL de *n*-hexano:diclorometano (7:3, v:v).

Para análise em cromatografia em fase gasosa, as frações foram novamente concentradas em um evaporador rotativo a vácuo, transferidas para ampolas de vidro âmbar. Nestas ampolas, também se adicionou 100 µL de padrões internos obtendo-se 1 mL de volume final. Os padrões internos utilizados foram: tetradeceno (50 ng µL⁻¹) para os *n*-alcanos (F1) e o *p*-terfenil (50 ng µL⁻¹) para os HPAs (F2).

A identificação e quantificação dos *n*-alcanos foram feitas através da injeção de 1 µL do extrato em um cromatógrafo a gás (Agilent 6890) acoplado a um detector de ionização de chama (GC-FID). A coluna capilar cromatográfica usada, Agilent J&W 19091J-015, tinha 50 m de comprimento, 320 µm de diâmetro interno, 0,17 µm de espessura do filme de 5% de fenil e 95% metilpolisiloxano. O H₂ (pureza > 99,999%) foi utilizado como gás de arraste, com fluxo constante de 1,3 mL min⁻¹. As injeções foram feitas em um injetor automático (Agilent 7683) e programadas sem divisão de fluxo (modo *splitless*) a uma temperatura constante de 300 °C. O detector de ionização de chama foi mantido a temperatura a 325 °C alimentado pelos gases hidrogênio e ar sintético, e o nitrogênio como gás auxiliar com fluxos de 30 mL min⁻¹, 350 mL min⁻¹ e 30 mL min⁻¹, respectivamente. A rampa de aquecimento para a determinação dos HAs está representada na Figura 5.

Figura 4 - Rampa de aquecimento do GC-FID durante a análise cromatográfica dos HAs

A identificação dos analitos foi realizada através de um padrão externo de referência obtida pela *AccuStandard* (EUA). O padrão externo apresenta compostos com tempos de retenção conhecidos, a partir disto pode-se averiguar os analitos a partir da ordem em que eles aparecem no cromatograma. Pode se entender por isso, que foram considerados como os mesmos compostos aqueles cujo os tempos de retenção coincidiram com o tempo de retenção dos compostos presentes do padrão interno. A quantificação foi realizada por padronização interna e baseada em uma curva analítica construída a partir de diferentes concentrações do padrão externo de referência (1,1; 2,5; 5,0; 10 e 20 ng μL^{-1}) apresentando valores da correlação de Pearson iguais ou superiores a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados.

Os HPAs foram identificados através da injeção de 1 μL do extrato final da amostra em um cromatógrafo a gás Agilent 6890 acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS), modelo Agilent 5973 network com impacto de elétrons. A coluna capilar cromatográfica, HP 19091S-433, tinha 30,0 m de comprimento x 250 μm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura do filme de 5% de fenil e 95% metilpolisiloxano. O hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo constante de 17 mL min^{-1} . O injetor automático (*Agilent 7683*) foi utilizado no modo sem divisão de fluxo (*splitless*) a uma temperatura constante de 300°C a uma pressão de 14,3 psi. As temperaturas de interface e quadrupolo e fonte de íons foram mantidas a 280°C e 200°C, respectivamente, e a fonte de íons permaneceu a 300°C com 70 eV de energia. A aquisição das amostras foi feita no modo de aquisição de Monitoramento Seletivo de Íons (*SIM*), no qual somente os dois fragmentos principais de cada composto foram registrados. A rampa de aquecimento para a determinação dos HPAs pode ser observada na Figura 6.

Figura 5 - Rampa de aquecimento do GC-MS durante a análise cromatográfica dos HPAs.

A identificação dos compostos foi realizada através dos íons de quantificação e no tempo de retenção do padrão externo de referência da *AccuStandard* (EUA). A quantificação foi realizada através de padronização interna e baseada em uma curva analítica contendo 6 concentrações diferentes do padrão externo de referência (1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10 e 20 ng μL^{-1}).

4.6 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICO

O controle de qualidade analítico é um conjunto de procedimentos que visam assegurar a precisão e a acurácia das análises possibilitando a comparação entre as amostras, ou seja, o controle de qualidade garante a confiabilidade de método e das análises das amostras (Wade & Cantillo, 1994).

4.6.1 Compostos Orgânicos

Para o controle analítico dos compostos orgânicos foram analisados a recuperação do padrão interno para estimar as variações durante o processamento laboratorial, o limite de detecção do método e a avaliação do desempenho do método analítico em todas as amostras. Além disso foram analisadas amostras de um branco de extração, um branco de extração fortificado, uma amostra, uma amostra em duplicata, uma amostra fortificada e uma amostra do material de referência certificado (IAEA – 408) (Tabelas 1 e 2). Em todas as amostras foram adicionados 100 μL do padrão interno (*surrogate*), sendo que nas amostras fortificadas foram adicionados 50 μL do padrão fortificado (*spike*), de uma concentração de 5 μL de compostos, para cada grupo de compostos estudados.

O limite de detecção do método (LDM) pode ser definido como a concentração mínima que uma substância pode ser mensurada garantindo que a concentração do analito é maior do que zero (Wade & Cantillo, 1996), neste trabalho o LDM foi determinado pelo menor valor da curva analítica no qual a substância pôde ser detectada (Ribani et al., 2004).

O branco de extração é utilizado para avaliar os compostos que eventualmente podem ser introduzidos nas amostras durante o processo analítico, verificar se houve

contaminação durante a manipulação das amostras e pelo material utilizado (vidrarias e solventes contaminados). O branco é uma amostra isenta do composto de interesse, neste trabalho foi utilizada uma amostra contendo sulfato de sódio. O branco de extração foi analisado juntamente com as demais amostras, sendo utilizado um branco a cada grupo de amostras extraídas.

Os compostos que aparecem no branco após a quantificação são subtraídos dos valores encontrados nas amostras. O branco não pode apresentar mais de três picos referentes aos compostos analisados com valores superiores a 3 vezes o limite de detecção do método (Wade & Cantillo, 1994). Caso contrário, as amostras analisadas com esse branco devem ser reanalisadas ou reexaminadas (Wade & Cantillo, 1994), garantindo assim a confiabilidade das concentrações encontradas no ambiente estudado. Neste estudo todos os brancos de extração estiveram dentro dos padrões sem a necessidade de serem reanalisados.

No controle de qualidade são feitos testes o intuito de verificar a perda e/ ou ganho dos analitos de interesse, para isso foram feitos um branco de extração fortificado e uma amostra fortificada. O branco fortificado avalia a perda ou ganho dos analitos durante o processo analítico e a amostra fortificada objetivo de verificar as interferências da matriz utilizada, visando verificar a perda ou ganho em uma matriz de sedimento similar ao das amostras avaliadas. Se a perda dos analitos é superior a 40 %, a amostra é refeita. A recuperação do padrão fortificado deve estar entre 50 e 120 % (Ribani et al., 2004).

A recuperação dos padrões da amostra e do branco fortificados são calculados a partir da concentração do padrão fortificado sobre a concentração do padrão interno nas amostras.

$$\% \text{ Recuperação (fortificado)} = \frac{\text{quantidade encontrada (final)}}{\text{quantidade adicionada (inicial)}} \times 100$$

(Equação 5)

A recuperação do branco fortificado no controle dos HAs apresentou 28 % das amostras com valores entre 60 e 80 % e 72 % das amostras apresentaram a recuperação entre 80 e 120 %. No controle dos HPAs 6,6 % das amostras

apresentaram recuperação entre 60 e 80 % e 93,4 % das amostras apresentaram valores superiores a 80 %.

A recuperação da amostra fortificada apresentou 16 % dos valores da recuperação entre 60 e 80 % e 84 % dos valores entre 80 e 120 % no controle dos HAs e no controle dos HPAs 20 % das amostras apresentaram recuperação entre 60 e 80 % enquanto 80 % da recuperação ficou entre 80 e 120 %.

Para verificar a repetibilidade dos resultados durante o processo analítico foram analisadas as amostras duplicadas. A amostra e sua duplicata devem apresentar valores iguais ou inferiores a 25 % do percentual relativo de diferença (PRD). A equação de % PRD pode ser observada:

$$\% \text{ PRD} = \left[\frac{\text{amostra} - \text{amostra duplicata}}{\text{média (amostra + duplicata)}} \right] \times 100$$

(Equação 6)

Os valores de % PRD variaram entre 0,5 e 25,0 % no controle dos HAs e entre 1,0 e 24,0 % no controle dos HPAs.

O padrão interno é utilizado para averiguar a perda dos analitos durante as análises cromatográficas. A recuperação do padrão interno é calculada em todas as amostras e é dado pelas medidas das áreas do padrão interno e do padrão de recuperação. O padrão de recuperação é utilizado para averiguar as perdas dos analitos durante a etapa laboratorial. Os valores da recuperação devem estar entre 60 e 120 %, portanto, nas amostras em que a recuperação está fora do intervalo a análise é repetida.

$$\% R = \left[\frac{\text{Área do padrão interno}}{\text{Área do padrão de recuperação}} \right] \times 100$$

(Equação 7)

Material de referência (MR) é um material certificado que apresenta concentrações pré-estabelecidas e confiáveis de alguns dos compostos analisados e

uma incerteza associada com um intervalo de confiança de 95 %. O MR visa verificar a exatidão do método analítico através da comparação dos valores obtidos na análise laboratorial deste material com os valores do certificado. O MR deste estudo foi o IAEA-408, sedimento proveniente do estuário do Tejo localizado em uma área de proteção ambiental de Portugal que foi fornecido e creditado pela Agência Internacional de Energia Atômica da Organização das Nações Unidas. Os valores do MR analisados neste estudo ficaram dentro do intervalo de confiança estabelecido da folha de referência deste material.

Os valores das análises do controle de qualidade para os HAs e os HPAs podem ser observados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1. Resultado das análises do controle de qualidade do método analítico dos HAs individuais.

	LDM ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Branco ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Branco fortificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. do branco fortificado (%)	Amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra duplicata ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Amostra fortificada ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperação amostra fortificada (%)	PRD (%)	IAEA-408 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor de referência ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Intervalo de confiança 95% ($\mu\text{g g}^{-1}$)
C12	0,03	<0.003	0,01	62	0,02	0,01	0,04	60	7	0,086	-	-
C13	0.001	<0.001	0,02	68	0,01	0,01	0,04	84	2	<0.001	-	-
C14	0.002	0,01	0,04	85	0,03	0,03	0,06	81	5	0,166	-	-
C15	0.004	<0.004	0,03	97	0,02	0,02	0,05	96	2	0,313	-	-
C16	0.001	<0.001	0,03	81	0,03	0,03	0,07	119	2	0,235	-	-
C17	0.005	<0.005	0,05	142	0,04	0,04	0,08	120	21	0,140	0,074	0,56 – 0,140
pristano	0.008	<0.008	0,05	162	0,02	0,02	0,06	106	18	0,130	0,069	0,050 - 0,130
C18	0.002	<0.002	0,05	162	0,04	0,04	0,08	121	20	0,163	-	-
fitano	0.002	<0.002	0,06	168	0,02	0,03	0,06	108	4	0,128	0,078	0,063 - 0,130
C19	0.005	<0.005	0,05	155	0,02	0,02	0,06	120	24	0,130	-	-
C20	0.008	0,04	0,06	66	0,05	0,06	0,09	119	21	0,226	-	-
C21	0.011	<0.011	0,02	118	0,02	0,03	0,06	117	21	0,170	-	-
C22	0.003	0,01	0,05	113	0,02	0,02	0,06	120	16	0,157	-	-
C23	0.006	0,01	0,05	118	0,11	0,14	0,15	91	24	0,269	-	-
C24	0.006	0,01	0,05	105	0,05	0,07	0,09	105	22	0,232	-	-
C25	0.027	<0.027	0,06	113	0,44	0,57	0,53	80	25	0,426	-	-
C26	0.007	<0.007	0,05	72	0,09	0,08	0,11	81	10	0,431	-	-
C27	0.034	<0.034	<0.034	80	0,07	0,06	0,08	62	8	0,909	-	-
C28	0.034	<0.034	<0.034	70	0,13	0,14	0,18	121	7	0,315	-	-
C29	0.028	<0.028	0,03	90	1,07	1,20	1,16	80	12	1,817	-	-
C30	0.028	<0.028	<0.028	70	0,16	0,16	0,19	96	0	0,472	-	-
C31	0.026	<0.026	0,03	90	0,07	0,08	0,10	86	12	1,764	-	-
C32	0.026	0,06	0,08	61	0,10	0,11	0,13	69	10	0,312	-	-
C33	0.012	<0.012	0,03	80	0,27	0,30	0,32	117	11	0,957	-	-
C34	0.012	<0.012	0,03	91	0,02	0,02	0,04	53	29	0,182	-	-
C35	0.012	<0.012	0,03	94	0,06	0,07	0,09	74	14	0,019	-	-
HAs totais	-	-	-	-	2,95	3,35	3,97	-	-	12,500	11	6,0 - 17,0
<i>n</i> -alcanos (C14-C34)	-	-	-	-	2,80	3,19	3,66	-	-	9,787	8,1	4,3 - 12,0

LDM: Limite de detecção do método; PRD: percentual relativo de diferença; - não calculado

Tabela 2 - Resultado das análises do controle de qualidade do método analítico dos HPAs individuais.

	LDM (ng g ⁻¹)	Branco (ng g ⁻¹)	Branco fortificado (ng g ⁻¹)	Rec. do branco fortificado (%)	Amostra (ng g ⁻¹)	Amostra duplicata (µg g ⁻¹)	Amostra fortificada (µg g ⁻¹)	Rec. da amostra fortificada (%)	PRD (%)	IAEA- 408 (µg g ⁻¹)	Valor de referência (µg g ⁻¹)	Intervalo de confiança 95% (µg g ⁻¹)
naftaleno	0,67	<0,67	5,99	37	3,49	3,91	13,84	110	5	16,84	27	16-47
metilnaftaleno	0,67	<0,67	<0,67	-	2,77	2,77	1,08	-	15	24,01	-	-
bifenil	0,67	<0,67	<0,67	-	1,54	1,88	0,73	-	24	9,49	-	-
etilnaftaleno	0,67	<0,67	<0,67	-	0,89	0,89	<0,67	-	19	4,03	-	-
dimetilnaftaleno	0,67	<0,67	<0,67	-	7,78	7,92	3,41	-	15	29,49	-	-
acenaftileno	0,67	<0,67	8,24	52	<0,67	<0,67	8,83	96	-	9,51	-	-
acenafteno	0,67	<0,67	8,89	56	<0,67	<0,67	11,39	67	-	5,16	-	-
trimetilnaftaleno	0,67	<0,67	<0,67	-	10,21	10,21	7,2	-	17	27,87	-	-
fluoreno	0,67	<0,67	11,13	-	<0,67	<0,67	14,06	76	-	5,42	-	-
metilfluoreno	0,67	<0,67	<0,67	-	2,94	2,94	4,35	-	7	11,14	-	-
dibenzotiofeno	0,67	<0,67	<0,67	-	<0,67	<0,67	0,7	-	-	8,19	-	-
fenantreno	0,67	<0,67	12,26	77	2,1	2,1	17,21	106	11	35,79	35	21-43
antraceno	0,67	<0,67	9,33	58	2,16	2,16	11,3	125	-	9,47	9,8	8,0-13
dimetilfluoreno	0,67	<0,67	<0,67	-	1,91	1,91	1,9	-	-	7,34	-	-
metildibenzotiofeno	0,67	<0,67	<0,67	-	<0,67	<0,67	<0,67	-	-	9,86	-	-
metilfenantreno	0,67	<0,67	<0,67	-	4,85	4,85	4,15	-	4	29,96	-	-
dimetildibenzotiofeno	0,67	<0,67	<0,67	-	2,19	2,19	2,89	-	10	21,43	-	-
dimetilfenantreno	0,67	<0,67	<0,67	-	8,85	8,85	4,42	-	1	39,5	-	-
fluoranteno	0,67	<0,67	12	75	1,43	1,43	15,95	110	7	87,64	84	53-110
pireno	0,67	<0,67	12,39	77	3,36	3,36	18,84	125	1	72,78	77	57-93
metilfluoranteno	0,67	<0,67	<0,67	-	<0,67	<0,67	<0,67	-	-	17,77	-	-

LDM: Limite de detecção do método; PRD: percentual relativo de diferença; - não calculado

Tabela 2. Continuação

	LDM (ng g ⁻¹)	Branco (ng g ⁻¹)	Branco fortificado (ng g ⁻¹)	Rec. do branco fortificado (%)	Amostra (ng g ⁻¹)	Amostra duplicata (ng g ⁻¹)	Amostra fortificada (ng g ⁻¹)	Rec. da amostra fortificada (%)	PRD Amostra (%)	IEIA-408 (ng g ⁻¹)	Valor de referência (ng g ⁻¹)	Intervalo de confiança 95% (ng g ⁻¹)
reteno	0,67	<0,67	<0,67	-	1,15	1,15	0,96	-	1	7,57	-	-
metilpireno	0,67	<0,67	<0,67	-	0,8	0,8	1,19	-	3	16,14	-	-
benzo[a]antraceno	0,67	<0,67	8,91	-	1,09	1,09	18,73	129	8	39,61	-	-
criseno	0,67	<0,67	12,86	80	0,84	0,84	15,38	-	-	46,78	35	25-56
metilcriseno	0,67	<0,67	<0,67	-	<0,67	<0,67	<0,67	-	-	29,23	-	-
dimetilcriseno	0,67	<0,67	<0,67	-	<0,67	<0,67	<0,67	10	10	10,33	-	-
benzo[b+j+k]fluoranteno	0,67	<0,67	27,75	87	4,69	4,69	29,85	1	1	-	-	-
benzo[e]pireno	0,67	<0,67	<0,67	-	4,35	4,35	4,41	-	-	80,49	55	51-81
benzo[a]pireno	0,67	<0,67	7,4	46	<0,67	<0,67	4,49	-	-	45,77	48	30-63
perileno	0,67	<0,67	<0,67	-	54,43	54,43	49,92	10	10	165,07	320	140-420
indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,67	<0,67	8,37	52	<0,67	<0,67	14,14	-	-	32,52	-	-
dibenzo[a,h]antraceno	0,67	<0,67	11,26	70	4,27	4,27	16,76	-	-	35,29	-	-
benzo[g,h,i]perileno	0,67	<0,67	11,9	74	<0,67	<0,67	10,66	-	-	37,18	38	20-52

LDM: Limite de detecção do método; PRD: percentual relativo de diferença; - não calculado

4.6.2 Isótopos Estáveis

Para o controle de qualidade dos isótopos estáveis e validação do método analítico, a cada 40 amostras foram injetados dois brancos (cápsulas de estanho vazias), 1 amostra de cada padrão de referência secundário (1 mg), duas amostras do padrão de quantificação (2 mg) e três amostras do padrão interno (6 a 8 mg).

Os padrões de referência secundário utilizados foram o USGS-40 que é certificado pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (*United State Geological Survey*) e o IAEA-600 certificado pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency*). O *Solo LECO 502-309* da *LECO Corporation* foi utilizado como padrão de quantificação e como padrão interno foi utilizado o Sedimento de Ubatuba que apresenta valores aferidos pelo laboratório de análises do IA-RMS do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

Os valores de referência do USGS-40 (L-glutamic acid) são $\delta^{13}\text{C} = -26,39 \pm 0,04$ ‰, % COT = 40,08 %, $\delta^{15}\text{N} = -4,52 \pm 0,06$ ‰ e % NT = 9,52 %. O IEIA-600 (caffeine) apresenta valores de $\delta^{13}\text{C} = -27,771 \pm 0,043$ ‰ e $\delta^{15}\text{N} = +1,0 \pm 0,2$ ‰. O *Solo Leco* que possui valores de % COT entre 10 e 14 % e de % NT entre 0,3 e 1,0 %. Os valores para o limite de detecção do método (LDM) para o Sedimento de Ubatuba são de $\delta^{13}\text{C} = -15,81 \pm 0,28$ ‰, % COT = $3,59 \pm 0,02$ %, $\delta^{15}\text{N} = 5,86 \pm 0,46$ ‰ e % NT = $0,26 \pm 0,01$ %, sendo que para a análise do COT e $\delta^{13}\text{C}$ foi utilizado o Sedimento de Ubatuba descarbonatado e para a análise de NT e $\delta^{15}\text{N}$ o Sedimento de Ubatuba com carbonato.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 GEOCRONOLOGIA

O modelo de idade indicou que os testemunhos são recentes. As taxas de sedimentação do ^{137}Cs foram de $0,49 \text{ cm a}^{-1}$ no CAT1 e de $0,64 \text{ cm a}^{-1}$ no CAT2. Os perfis verticais do ^{137}Cs apresentaram o comportamento vertical esperado, no qual o ponto

máximo da curva representa o ano de 1963 correspondente *fallout* global máximo dos testes nucleares pretéritos (Figura 6).

Figura 6 – Gráfico do perfil vertical do ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) nos testemunhos CAT1 (a) e CAT2 (b)

A Figura 7 representa o perfil vertical do ^{210}Pb nos testemunhos. A taxa de sedimentação foi estimada através do método CIC, sendo de $0,58 \text{ cm a}^{-1}$ no CAT1 e no CAT2 de $0,65 \text{ cm a}^{-1}$. No CAT2, a taxa de sedimentação foi obtida através da média entre as taxas de sedimentação obtidas até 40 cm ($0,34 \text{ cm a}^{-1}$) e a taxa obtida partir de 40 cm ($0,97 \text{ cm a}^{-1}$), apresentando um valor próximo da taxa de sedimentação do ^{137}Cs ($0,64 \text{ cm a}^{-1}$).

Os testemunhos apresentaram idades superiores a 1850, no entanto devido a meia vida do ^{210}Pb , a datação das amostras foi estimada até o ano de 1850. O

testemunho CAT1 com 146 cm apresentou a idade de 1850 foi estimada em 96 cm e o CAT2 com 200 e teve a idade de 1850 estimada aos 108 cm.

Figura 7 - Gráfico do perfil vertical do ^{210}Pb (em Bq kg^{-1}) para os testemunhos CAT1 (a) e CAT2 (b).

5.2 CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTAR

Os parâmetros de caracterização sedimentar podem ser avaliados através da porcentagem de sedimentos finos (% finos), teor de carbonato de cálcio (CaCO_3), dos teores de carbono orgânico total (COT) (Figuras 8 e 9), nitrogênio total (NT) e as razões isotópicas do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) (Figuras 11 e 12).

Para o perfil sedimentar do CAT1 o teor de sedimentos finos predominou no período anterior a 1850, com valores de 60,42 a 81,2 % (69,91 5,68) e a partir de 1850 até 2014 a porcentagem de finos foi diminuindo apresentando valores entre 12,98 % e 48,85 % (27,94 10,30).

A mudança na granulometria pode estar relacionada as variações nas taxas de precipitação na região ou mudanças na dinâmica estuarina. A distribuição sedimentar está relacionada com a hidrodinâmica, os sedimentos mais finos tentem a se depositar

em locais cuja a hidrodinâmica é de menor intensidade, enquanto maiores velocidades de correntes propiciam a deposição de sedimentos mais arenosos. Portanto, o aumento da porcentagem de areia no CAT1 indica uma maior velocidade da corrente no local que transporta os sedimentos mais finos para a região mais externa do estuário. O aumento de sedimentos mais finos na região mais externa do estuário do Caeté é observado por outros estudos (Dittimar & Lara, 2001) e indica uma mudança na hidrodinâmica estuarina.

Os teores de carbonato de cálcio variaram de 0,07 a 23,61 % (4,28 3,08) no testemunho CAT1 e de 0,84 a 8,21 % (3,46 1,54) no testemunho CAT2. A presença do carbonato de cálcio (CaCO_3) nos sedimentos está relacionada a origem biogênica aquática. Os baixos teores de CaCO_3 nas amostras é característico de regiões estuarinas e costeiras e está relacionado ao aporte de sedimentos de origem terrígena que podem ser classificados como litoclásticos por apresentarem teores < 30 % (Larsonneur et al., 1982).

Apesar dos testemunhos estarem sobre uma região de grande influência do aporte terrígeno, observa-se uma tendência de aumento dos teores de CaCO_3 ao longo dos perfis sedimentares. Esse aumento pode ser decorrente do menor aporte de sedimentos terrígenos finos e não de um aporte de CaCO_3 .

Foi observada uma tendência de diminuição do teor de COT ao longo do perfil, com valores máximos correspondentes ao período de 1932 a 1976, onde pode ser observado um aumento relevante no aporte de matéria orgânica em relação ao restante do perfil. O testemunho CAT2 apresentou uma menor variação entre os teores máximo e mínimo de COT, porém, observam-se vários períodos de oscilação dos teores de COT. Os teores de COT no testemunho CAT1 variaram entre 0,5 e 3,70 % ($1,76 \pm 0,71$) com valores de 1,96 % na base até 0,78 no topo do testemunho. No testemunho CAT2, os teores de COT variaram entre < LD a 1,91 % ($0,85 \pm 0,48$). Os teores de COT encontrados nos testemunhos são similares aos encontrados em outro estudo na região do Caeté (Dittimar & Lara, 2001).

Figura 8 - Perfil da variação dos parâmetros sedimentares do testemunho CAT1: porcentagem de sedimentos finos (% Finos - silte + argila); teor de carbonato de cálcio (CaCO_3) teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (% NT).

Figura 9 - Perfil da variação dos parâmetros sedimentares do testemunho CAT2: teor de carbonato de cálcio (CaCO₃) teor de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (% NT).

A correlação de *Spearman* entre os teores de COT e de sedimentos finos no testemunho CAT1 se mostrou moderada ($p = 0,55$) em relação ao perfil sedimentar. No entanto, como o período entre 1932 e 1976 apresentou um grande aporte de matéria orgânica, foram realizadas outras duas correlações, uma do perfil sedimentar descontando o período de 1932 a 1976 e outra somente durante esse período.

A correlação entre os finos e o COT sem o período entre 1932 a 1976 se mostrou forte ($p = 0,86$), já a correlação durante esse período se mostrou moderada e inversamente proporcional ($p = -0,65$), indicando que entre 1932 e 1976 o teor de COT aumentou independente da variação de finos. Enquanto, o teor de finos variou de 65,78 a 27,80 % da base para o topo do CAT1, com valores máximos de 81,28 % e mínimo de 12,97 % ($42,12 \pm 21,8$). Essa relação indica que não foi o maior aporte de sedimentos terrígenos que ocasionou o aumento do teor de COT, portanto esse aumento de COT durante o período entre 1932 a 1976, provavelmente está relacionado a um grande aporte de matéria orgânica, que pode ser explicado por um processo de desmatamento acelerado durante os Ciclos da Borracha.

A correlação de *Spearman* entre os teores de COT e CaCO_3 foi desprezível nos dois testemunhos, CAT1 ($p = 0,28$) e CAT2 ($p = -0,01$), indicando que não há relação entre a distribuição de COT e a de CaCO_3 . A diminuição do aporte de sedimentos terrígenos pode ser observada pela diminuição do teor de COT no CAT1. Essa tendência não pode ser observada no testemunho CAT2, que apresenta poucas variações do teor de COT ao longo do perfil sedimentar.

O nitrogênio total corresponde aos valores de nitrogênio orgânico e inorgânico presentes no sedimento. O teor de NT variou entre 0,04 a 0,19 % ($0,12 \pm 0,04$) ao longo do perfil sedimentar no CAT1 e entre $< \text{LD}$ (0,74 %) e 0,13 % ($0,06 \pm 0,02$) no CAT2. Como os valores de NT correspondem tanto ao nitrogênio orgânico como ao inorgânico, a correlação linear entre o NT e o COT pode indicar se a origem do nitrogênio é predominantemente orgânica (Meyers et al., 1994). Os gráficos de correlação (Figura 10) indicaram que a correlação entre o COT e o NT nos dois testemunhos é moderada, portanto, indica que o NT é predominantemente orgânico.

Figura 10 - Gráfico de correlação entre o nitrogênio total (NT) e o carbono orgânico total (COT) nos testemunhos CAT1 e CAT2.

No CAT1 pode-se observar uma diminuição do teor de NT em direção a superfície, essa diminuição corrobora com os teores de COT (Figura 10).

No CAT2, o período anterior a 1850, entre 160 a 120 cm, apresentou uma diminuição dos teores de COT e NT, mas um aumento do teor de CaCO_3 . Essa diminuição dos teores de NT e COT, também pode ser observada no CAT1, acompanhada de menores teores de sedimentos finos durante o período próximo a 1850 a 1901. Indicando que nestes períodos houve uma intensificação da hidrodinâmica no estuário ou um menor aporte de sedimentos.

A razão C / N é utilizada para indicar as fontes de matéria orgânica aquática e terrígena. Os perfis sedimentares apresentaram valores condizentes com matéria orgânica terrígena (> 14) e da mistura de fontes terrígenas e aquáticas (4 a 14) (Meyers et al., 1994). Observa-se o predomínio de fontes terrígenas ao longo do perfil sedimentar dos testemunhos.

Os valores da razão indicaram a predominância da mistura de fontes da matéria orgânica com valores entre 7,89 a 24,5 ($14,30 \pm 3,19$) no testemunho CAT1. Durante o período de 1932 e 1976 cm, pode-se observar as maiores concentrações de matéria orgânica terrígena do perfil sedimentar, podendo ser mais um indicativo de um desmatamento mais intenso na região.

Figura 11 - Perfil da variação da razão elementar entre COT e o NT (C / N) e dos isótopos estáveis do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) no testemunho CAT1.

Figura 12 - Perfil da variação da razão elemental entre COT e o NT (C / N) e dos isótopos estáveis do carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e do nitrogênio ($\delta^{15}\text{N}$) no testemunho CAT1.

O testemunho CAT2 apresentou um predomínio de sedimentos terrígenos com valores entre 4,62 a 35,69 ($14,85 \pm 5,72$). O período entre 156 e 116 cm, anterior a 1850, apresentou os menores valores de C / N, com predominância de mistura de fontes da matéria orgânica terrígena e aquática.

A razão isotópica do carbono é uma ferramenta mais sensível para identificar as fontes da matéria orgânica sedimentar. Na região amazônica, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre – 38 e – 26 ‰ foram reportados para plantas tipo C_3 , indicando a predominância da matéria orgânica terrígena proveniente de vegetais superiores ao longo de todo o perfil sedimentar (Ometto et al., 2006). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ estiveram entre de -27,86 a -24,83 ‰ ($-26,56 \pm 0,52$) no CAT1 e entre -27,44 a -25,29 ($-25,98 \pm 0,36$) no CAT2. O perfil sedimentar do CAT1 apresentou variações um pouco maiores dos teores de $\delta^{13}\text{C}$, já o perfil do CAT2 apresentou poucas variações ao longo do perfil sedimentar, os menores teores de $\delta^{13}\text{C}$ ocorreram no período anterior a 1850.

O $\delta^{15}\text{N}$ é outra ferramenta para auxiliar a identificação das fontes de matéria orgânica sedimentar, utilizada para verificar os resultados do $\delta^{13}\text{C}$ (Castro et al., 2010). Os teores de $\delta^{15}\text{N}$ variaram entre 2,45 e 4,93 ‰ ($3,55 \pm 0,54$) no testemunho CAT1 e no CAT2 entre – 4 a 8,82 ‰ que indicam a matéria orgânica de origem terrígena provenientes de plantas C_3 na região amazônica (Martinelli et al., 2007), corroborando com os dados de $\delta^{13}\text{C}$.

Os parâmetros de caracterização sedimentar indicaram o predomínio das fontes de matéria orgânica terrígena nos dois testemunhos. A diminuição do aporte de matéria orgânica terrígena está relacionado com a diminuição da porcentagem de finos no CAT1. O período entre 1932 e 1976 no CAT1, apresentou os maiores aportes de matéria orgânica do perfil sedimentar e esse aumento do aporte de matéria orgânica não apresentou correlação com o aporte de sedimentos finos, indicando um possível processo de desmatamento.

Ao longo do perfil sedimentar nota-se uma diminuição do aporte de sedimentos finos e conseqüentemente do aporte de matéria orgânica, principalmente no CAT1. O CAT1 está localizado próximo da zona de máxima turbidez do estuário do Caeté (Gomes et al., 2013) que é a região de maior mistura entre as águas do rio e a corrente de maré.

Nessa região de encontro entre as águas interiores e exteriores dos estuários, há maior deposição de sedimentos finos devido a floculação desses sedimentos.

As mudanças na hidrodinâmica estuarina e a diminuição do aporte de matéria orgânica terrígena podem ser explicadas por dois fatores. Primeiro de forma mais lenta, num cenário de aumento da precipitação, a matéria orgânica é carregada pela corrente do rio e com isso, uma maior concentração de matéria orgânica terrígena, a maior intensidade hidrodinâmica também aumentaria a porcentagem de sedimentos arenosos.

O segundo fator decorre do desmatamento, com o desmatamento a taxa de COT também diminui e sem a cobertura da floresta a quantidade serapilheira e de matéria orgânica terrígena é significativamente reduzida. De acordo com Molion, 1987, o desmatamento na região amazônica ocasionaria um maior aporte de água da chuva para os rios. Devido as particularidades do solo desta região que é coberto pela folhagem que cai das árvores, a água da chuva fica aprisionada no solo e é utilizada pela vegetação.

Em um cenário de desmatamento, há uma modificação do solo que passa a não apresentar a cobertura de folhagem, assim a água da chuva que ficaria aprisionada na cobertura de folhagem do solo, passa a escoar para os rios e o solo é lixiviado. Neste cenário há um aumento da quantidade de água nos rios, gerando uma maior hidrodinâmica e uma menor concentração de matéria orgânica carregada pelos rios (Molion, 1987), isso pode estar acontecendo na região desde os Ciclos da Borracha.

O aumento do aporte de água da chuva nos rios aumenta a hidrodinâmica local e assim, a capacidade de transporte dos sedimentos mais finos das margens erosivas do canal do rio e do estuário para outras regiões onde a hidrodinâmica é menos intensa. O testemunho CAT1 está localizado na margem erosiva do canal estuarino, portanto um aumento na velocidade das correntes geraria uma maior erosão neste ponto, que carregaria os sedimentos finos que seriam depositados no CAT1 para a região mais externa do estuário. O aumento da deposição de sedimentos mais finos na região mais externa do estuário é observado no estudo de Dittimar & Lara (2012), que apresenta um aumento da deposição de sedimentos finos no sentido do topo do testemunho no Furo do Meio.

O intenso processo de desmatamento na região, principalmente durante os Ciclos da Borracha, pode estar causando alterações na hidrodinâmica local, no entanto, essas

variações na taxa de sedimentos finos e do aporte de matéria orgânica terrígena se iniciam pouco antes de 1850. Nesse período, as alterações antrópicas ainda não causavam muitos impactos na região. Portanto, indicam que esse processo pode estar relacionado com variações climáticas, provavelmente relacionadas às variações na precipitação. Essas variações decorrentes das taxas de precipitação ao longo dos anos podem estar sendo mascaradas pelo desmatamento que diminui o aporte de matéria orgânica terrígena.

5.3 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

Os hidrocarbonetos alifáticos podem ser utilizados na determinação da fonte da matéria orgânica por terem sua origem relacionada a plantas terrestres, animais, bactérias, microalgas e macroalgas (Molion, 1987).

A concentração dos HAs totais no testemunho CAT1 (Figuras 13 e 14) variou de 2,78 a 28,85 $\mu\text{g g}^{-1}$ ($8,27 \pm 3,99 \mu\text{g g}^{-1}$) e no CAT2 entre 0,88 a 5,95 $\mu\text{g g}^{-1}$ ($2,95 \pm 1,28$). O CAT1 apresentou uma diminuição na concentração dos HAs em direção a superfície, porém com um pico de maiores concentrações entre 1932 e 1976. Já o testemunho CAT2 apresentou uma concentração mais uniforme ao longo do perfil.

A matéria orgânica de origem terrígena proveniente de plantas superiores foi a principal fonte de matéria orgânica observada na região estudada, sendo evidenciada pelo predomínio dos HAs de cadeias longas ímpares sobre as cadeias pares. Os *n*-alcanos com as maiores concentrações foram, respectivamente, o *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₂₇ característicos de plantas superiores.

Figura 13 - Concentração dos HAs totais e cadeias ímpares (curtas, medianas e longas) do testemunho CAT1.

Figura 14 - Concentração dos HAs totais e cadeias ímpares (curtas, medianas e longas) do testemunho CAT2.

O CAT1 apresentou maiores concentrações dos HAs de cadeias longas no período entre 1932 a 1976, indicando o maior aporte de plantas superiores durante esse período. Neste mesmo período observou-se um aumento da concentração da matéria orgânica nos parâmetros elementares, que de acordo com as concentrações dos HAs, corresponde ao aporte de folhas e plantas de vegetações superiores. Esse grande aporte de plantas superiores pode ser indicativo de processo um desmatamento acelerado, no qual a vegetação cortada é carregada pelo rio e acaba se depositando ao longo do estuário. Este período é marcado pelo fim do primeiro Ciclo da Borracha, o aceleração econômico do segundo Ciclo da Borracha no qual houve o início da agropecuária extensiva na região de Bragança que permaneceu no período subsequente como uma importante região agrícola (Hurtienne, 1999; Leandro & Silva, 2012).

As variações dos HAs de cadeia longa também apresentaram uma tendência de menores concentrações desses compostos em direção ao presente, próximos ao topo. Indicando uma diminuição no índice de desmatamento na região ou uma mudança do local desmatado, a área desmatada estando mais distante do curso do Caeté. No CAT2 não foram observadas variações no perfil dos HAs totais nem dos HAs de cadeia longa.

Durante o período de 1932 a 1976, foram observados os maiores aportes de matéria orgânica terrígena do perfil sedimentar do CAT1 em todos os parâmetros analisados. Os HAs apresentaram uma maior concentração de *n*-alcanos ímpares de cadeia longa característicos de plantas vasculares superiores, no entanto durante este período o *n*-C₂₇ se mostrou mais abundante do que o *n*-C₃₁ diferindo do restante do perfil. Como o *n*-C₂₇ é encontrado em maiores concentrações nas plantas tipo C₃, enquanto que o *n*-C₃₁ está presente em maiores concentrações em plantas do tipo C₄ (Shefuß et al., 2003) a fonte de matéria orgânica terrígena pode ter se alterado durante esse período.

A principal árvore do manguezal da região, a *Rhizophora mangle*, apesar de ser uma planta do tipo C₃, apresenta uma maior concentração de *n*-C₃₁ do que de *n*-C₂₇. Isso indica que ao longo do perfil sedimentar a vegetação do manguezal foi a principal fonte de matéria orgânica terrígena local, mas durante o período de 1932 a 1970, houve o aporte de plantas superiores com predominância de *n*-C₂₉ e *n*-C₂₇ que não caracterizam as plantas do manguezal. Esse aporte maior de *n*-C₂₇ indica um maior aporte de plantas C₃ características de regiões úmidas como as de florestas tropicais, portanto esse perfil

é indicativo do desmatamento da floresta da Zona Bragantina durante os terceiro e quarto períodos de desenvolvimento.

Alterações na fonte de matéria orgânica também podem ser observadas através do $\delta^{13}\text{C}$, pois a composição isotópica muda de acordo com o ambiente de crescimento e o tipo de tecido da planta. As árvores do manguezal, por estarem em um ambiente de maior salinidade apresentam teores de $\delta^{13}\text{C}$ mais enriquecidos em ^{13}C do que a vegetação superior da floresta, portanto um menor valor do teor de $\delta^{13}\text{C}$ (Buillon et al., 2008). Os tecidos vegetais também apresentam variações nos teores de $\delta^{13}\text{C}$, os troncos das árvores são mais enriquecidos em ^{13}C do que as folhas, e as folhas mais novas são mais enriquecidas do que as folhas mais velhas da árvore (Pancost & Pagani, 2006).

Uma pequena variação nos teores de $\delta^{13}\text{C}$ foi observada durante o período de 1932 e 1976 relacionado a um enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$, esse decréscimo no teor de $\delta^{13}\text{C}$ associado a um maior teor de COT e a distribuição dos *n*-alcanos mostra que a maior introdução de matéria orgânica ao ambiente ocorreu na forma de folhas novas e troncos de árvore. A presença de folhas novas caracteriza o processo de desmatamentos, pois indica a queda das folhas das árvores antes da sua senescência.

As cadeias curtas ímpares apresentaram maiores concentrações antes de 1850 no CAT1, não apresentando variações no CAT2. O aumento dos HAs de cadeia curta indica a maior concentração de algas bentônicas e fitoplâncton (Gray & Evans, 1961; Colombo et al., 1989) próximo a base do testemunho CAT1. Esse período também apresenta maiores teores de NT. O nitrogênio pode resultar numa maior produção primária aquática, que pode estar associada a essas maiores concentrações de HAs de cadeias curtas ímpares.

O período entre 1932 e 1976 também apresentou um aumento dos HAs de cadeias curtas ímpares e do NT, indicando um aumento de nutrientes em função da grande introdução de matéria orgânica proveniente do desmatamento.

Os alcanos isoprenóides (Figuras 15 e 16) são utilizados para caracterizar o nível de degradação da matéria orgânica (Peters et al., 2005). O perfil sedimentar dos isoprenóides apresentou um aumento das concentrações conforme o aumento da

profundidade, o que é esperado, pois, com o aumento da profundidade as taxas de degradação são maiores.

No entanto, o período entre 1932 e 1976 no testemunho CAT1 apresentou um aumento dos isoprenóides. O aumento do fitano e do crocetano indicam uma intensificação do processo de degradação da matéria orgânica por arqueas e bactérias nas amostras (bactérias redutoras de sulfato e arqueas metanogênicas) (Volkman, 2006; Maslen et al., 2009). Isso pode ser evidenciado pelo aumento das concentrações de cadeias pares que estão relacionadas a produção bacteriana (Wang et al., 2010) nesse período.

O aumento do processo de degradação da matéria orgânica no período de 1932 a 1976 também está relacionado com o maior processo de desmatamento neste período. O aumento do desmatamento ocasionou o maior aporte de folhas e matéria orgânica vegetal no estuário a ser decomposta pelos microrganismos. A maior disponibilidade de matéria orgânica a ser degradada propicia o crescimento das bactérias e arqueas decompositoras que são registradas pela presença dos isoprenóides e HAs de cadeias pares.

A predominância do pristano em relação ao fitano foi relatada em ambientes ricos em matéria orgânica natural, refletindo o aporte preferencial do pristano que deriva de algas e do zooplâncton do que do fitano que deriva principalmente de bactérias (Venkatesan e Kaplan, 1987; Harada et al., 1995). O pristano apresentou uma maior predominância em relação ao fitano, indicando que o ambiente tende a ser mais oxidativo e corroborando com a importância do aporte de matéria orgânica aquática na composição da matéria orgânica no local.

Figura 15 - Concentração dos alcanos isoprenóides no testemunho CAT1: Pristano (Pr), Fitano (Ph) e crocetano (Cr).

Figura 16 - Concentração dos alcanos isoprenóides no testemunho CAT2: Pristano (Pr), Fitano (Ph) e crocetano (Cr).

A Mistura Complexa não Resolvida (MCNR) pode ser um indicador da presença de óleo e derivados de petróleo (Volkman et al., 1992), porém não foi observada nos testemunhos amostrados. A ausência da MCNR e o predomínio das cadeias longas ímpares indicam que apesar do fluxo de embarcações na região, o local não apresenta poluição por aporte de óleo e derivados de petróleo.

A partir dos dados dos HAs pode-se observar que a principal fonte de matéria orgânica na região é a de origem terrígena derivada de plantas superiores. A diminuição das concentrações dos HAs totais em sentido topo do perfil sedimentar do CAT1 corresponde com a diminuição dos teores de COT, NT, porcentagem de finos e aumento do teor de CaCO_3 indicando também que essas alterações ao longo do perfil podem estar relacionadas a mudanças na dinâmica estuarina.

O período entre 1932 e 1976 do CAT1, apresentou as maiores concentrações de HAs ímpares de cadeia longa, indicando um aumento do aporte de vegetação superior proveniente da mata nativa amazônica. Nesse período também foram observados o maior aporte de matéria orgânica a partir dos parâmetros elementares e isotópicos (COT, NT, C / N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$), evidenciando que durante os Ciclos da Borracha e no período posterior a eles houve intenso desmatamento na região.

5.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPAs são utilizados para caracterizar fontes petrogênicas e pirolíticas, mas também podem apresentar fontes naturais relacionadas a biossíntese (microrganismos, plantas, algas e fitoplâncton) e a processos de diagênese (Readman et al., 2002; Yunker et al., 2002).

A soma dos HPAs totais constitui na somatória de todos os HPAs de 2 a 6 anéis aromáticos e os HPAs alquilados. As concentrações totais dos HPAs (Figuras 17 e 18) foram calculadas sem o perileno, devido as altas concentrações do composto. Como perileno pode ter origem natural, o mesmo será avaliado separadamente. A somatória dos HPAs totais apresentou concentrações baixas e pouco variáveis (CAT1 de < LD a 254,37 ng g^{-1} ($142,65 \pm 55,87$) e CAT2 de <LD a 62,89 ng g^{-1} ($31,66 \pm 14,6$). O testemunho CAT1 apresentou maiores concentrações na base do testemunho que diminuiram até os

2 cm. O CAT2 apresentou concentrações mais variáveis até 1968, a partir daí passa a apresentar concentrações constantes até 2002.

O somatório dos HPAs aumentou nas amostras superficiais dos dois testemunhos com maiores concentrações no CAT1, podendo indicar uma maior influência antrópica na região. No entanto, as amostras superficiais apresentam concentrações inferiores as observadas na base dos testemunhos, essas diferenças podem indicar duas fontes distintas dos HPAs, a primeira proveniente de fontes biogênicas próximas a base do testemunho e outra origem decorrente de processos antrópicos.

A qualidade dos sedimentos pode ser avaliada a partir de diretrizes indicativas da toxicidade dos HPAs em sedimentos. Essas diretrizes foram baseadas em estudos de laboratório que estabeleceram valores de acordo com os efeitos toxicológicos causados pela presença desses compostos nos sedimentos. Os parâmetros das diretrizes internacionais estabeleceram o TEL (*threshold effect level*) que são valores de baixa probabilidade de causar efeitos adversos e o PEL (*probable effect level*) que são valores prováveis de apresentar elevados níveis tóxicos. O TEL estabelece que valores dos HPAs totais inferiores a 1684 ng g^{-1} raramente apresentam efeitos adversos e os valores de PEL são superiores a 16770 ng g^{-1} nos quais os efeitos adversos são esperados. Já quando os valores estão entre TEL e PEL os efeitos podem ser observados ocasionalmente (Buchman, 2008). Nenhuma das amostras analisadas apresentaram valores acima de TEL ou PEL.

CAT1

Figura 17 - Concentração dos HPAs totais, HPAs (2-3 anéis), HPAs (4-6 anéis) e HPAs alquilados no testemunho CAT1.

Figura 18 - Concentração dos HPAs totais, HPAs (2-3 anéis), HPAs (4-6 anéis) e HPAs alquilados no testemunho CAT2.

As fontes dos HPAs podem ser determinadas através da comparação entre HPAs de diferentes tamanhos de cadeias aromáticas e diferentes massas molares através de razões diagnósticas (Tabela 3).

Tabela 3 - Razões diagnósticas envolvendo os diferentes HPAs.

Razão	Valores	Fontes	Referências
$\Sigma_{(2-3)}/\Sigma_{(4-6)}$	> 1 < 1	Petrogênica Pirolítica	Wang et al., (1999)
%perileno/ Σ (HPAs 5 anéis) Pireno / perileno	> 10 % 9 - 15	Biogênica Pirolítica	Colombo et al., (1989) Venkatesan, 1988
FI / FI + Py	< 0,4 0,4 -0,5 > 0,5	Petróleo Combustão de petróleo Biomassa e combustão de carvão	
IP / IP + Bghi	< 0,2 0,2 – 0,5 >0,5 < 0,4	Petróleo Combustão de petróleo Biomassa e combustão de carvão	Yunker et al., (2002)
BzA / BzA + Cr	0,4 – 0,5 > 0,5	Petrogênica Combustão de petróleo Biomassa e combustão de carvão	

FI -> fluoranteno; Py -> pireno; IP -> indeno(1,2,3-c,d)pireno; Bghi -> benzo[g,h,i]perileno; Cr -> criseno; BzA -> benzo[a]antraceno; C₀-P -> fenantreno; (C₀ + C₁)-P -> somatória do fenantreno e metilfenantrenos; Cri $\Sigma_{(2-3)}/\Sigma_{(4-6)}$ -> razão entre somatória dos HPAs 2-3 anéis e de 4- 6 anéis não alquilados; MP -> metilfenantreno; P-> fenantreno

Os HPAs leves (2 – 3 anéis aromáticos) apresentaram concentrações baixas ao longo do perfil sedimentar e valores mais altos nas amostras superficiais dos testemunhos. Na base dos testemunhos a concentração dos HPAs leves apresentou um aumento decorrente das maiores concentrações de naftaleno, fenantreno e bifenil.

No CAT1, observam-se picos de maiores concentrações dos HPAs leves em alguns pontos ao longo do testemunho. O aumento da concentração constante dos HPAs leves ao longo do perfil sedimentar, junto com o maior predomínio de HAs provenientes de vegetação e a ausência de MCNR, sugerem que a predominância de compostos leves pode estar relacionada a fontes naturais da matéria orgânica. No CAT2, os únicos compostos leves encontrados nas amostras foram o naftaleno, fenantreno, bifenil e fluoreno.

Os HPAs de 2 – 3 anéis aromáticos, na amostra superficial, correspondente ao ano de 2014, apresentaram um aumento de 17 % em relação à média dos HPAs leves no perfil sedimentar. Esse aumento na concentração se deve ao antraceno e ao acenaftileno. Esses dois compostos não foram encontrados em nenhum outro período do testemunho, sendo que o antraceno foi o composto que apresentou a maior concentração dentre os HPAs leves na superfície.

Esses compostos são característicos de fontes petrogênicas, mas também podem ter como fonte a combustão, sendo que, o antraceno tem como principal fonte de combustão a fumaça proveniente de motores a diesel (Yunker et al, 2002). A presença desses dois compostos indica uma possível introdução de HPAs decorrentes de atividades antrópicas neste ponto. As atividades antrópicas provavelmente decorrem do tráfego de embarcações no estuário, considerando que a região é o maior polo pesqueiro do estado do Pará e o diesel é o principal combustível utilizado em embarcações. Apesar do indicativo de contribuições antrópicas nessa única amostra, é necessário ressaltar que as concentrações observadas são muito baixas quando comparadas a locais contaminados (Readman et al., 2002)

A fonte predominante de HPAs pesados (4 – 6 anéis) é a pirolítica. No testemunho CAT1 pode-se observar dois períodos com concentrações dos HPAs totais mais elevadas no CAT1 de 1857 e 1887 e de 1918 a 1976. No CAT2, as concentrações desses HPAs se mantêm constantes ao longo do perfil sedimentar. Os compostos pesados fluoranteno, benzo[*b,j,k*]fluoranteno e dibenzo[*a,h*]antraceno apresentaram as maiores concentrações nos dois perfis sedimentares indicando uma possível fonte pirolítica da matéria orgânica.

Para avaliar as fontes dos HPAs pesados no testemunho CAT1, só foi possível utilizar razões diagnósticas nos períodos 1932 a 1976 e de 1846 a 1887. Fora desses períodos, os compostos utilizados nas razões diagnósticas apresentaram concentrações com valores abaixo do limite de detecção. O CAT2 apresentou valores desses compostos com valores abaixo do limite de detecção impossibilitando o cálculo das razões diagnósticas ao longo de todo o testemunho.

No testemunho CAT1, os períodos de 1932 a 1976 e de 1850 a 1887 apresentaram valores das razões entre fluoranteno e o pireno ($Fl / Fl + Py$), o indeno e o benzo[*g,h,i*]perileno ($IP / IP + Bghi$) e entre o benzo[*a*]antraceno e o criseno ($BzA / BzA +$

Cr) condizentes a fontes pirolíticas. A razão IP / IP + Bghi indicou fontes de combustão de biomassa ou carvão. A amostra superficial foi a única a apresentar o predomínio de HPAs leves sobre os pesados e a presença do antraceno e do acenaftileno, indicando a presença de origem petrogênica ou pirolítica desses compostos, nesse mesmo ponto a razão BzA / BzA + Cr indicou como fonte a combustão de petróleo.

Durante o período de 1932 a 1976, também foram observados um aumento da concentração de HAs de cadeias longas, indicando a fonte de combustão de biomassa, corroborando com a ocorrência do processo de desmatamento durante esse período. O desmatamento na região amazônica é conhecido por ser de corte e queima, ou seja, a vegetação é cortada e depois queimada para eliminação completa dessa vegetação e limpeza do solo. Portanto, o desmatamento ocasiona a maior concentração de HAs de cadeias longas provenientes de folhas e um aumento dos HPAs pirolíticos devido a queima dessa matéria orgânica.

O benzo[a]antraceno e o benzo[a]pireno são compostos mais foto-reativos, portanto se degradam mais rápido em condições de maior intensidade solar, e a sua presença pode indicar que a queima ocorreu próximo ao local de deposição (Yunker et al., 2002; Bigus et al., 2014). No testemunho CAT 1 o período entre 1850 a 1887 apresentou concentrações relativamente mais baixas do benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno, indicando que o local de origem da combustão era mais distante nesse período. Esse foi o período de colonização da região de Bragança e pode indicar um processo de desmatamento ao longo de toda a área, em áreas menores e mais remotas, portanto esse desmatamento não produziu necessariamente um aumento de COT, HAs ou diminuição do $\delta^{13}\text{C}$. Durante o período entre 1932 a 1976, houve concentração relativamente maior de benzo[a]antraceno e do benzo[a]pireno indicando que a matéria orgânica sofreu combustão em locais mais próximos ao local amostrado.

As concentrações do HPAs alquilados normalmente têm como fonte principal a petrogênica (Boitsov et al., 2013). Entretanto a concentração e distribuição desses compostos ao longo dos perfis sedimentares indicam uma origem natural.

Os HPAs alquilados encontrados em maiores concentrações nos perfis sedimentares foram os derivados do naftaleno (trimetilnaftaleno e dimetilnaftaleno) seguidos dos derivados do fenantreno (dimetilfenantrenos e metilfenantrenos). Esses

alquilados também podem apresentar origem proveniente da biossíntese de matéria orgânica terrígena por microrganismos e derivam dos seus compostos parentais (Wakeham et al., 1980; Wang et al., 1999; Zaghdien et al., 2007; Grice et al., 2009; Yunker et al., 2002; Wilcke et al., 2003). Como a concentração desses HPAs aumenta com a profundidade sua origem pode ser considerada natural.

A origem diagenética dos HPAs alquilados em testemunhos sedimentares recentes na região Amazônica também foi observada em outro estudo na região da cidade de Belém (Neves et al., 2018). Indicando que essas características podem ser típicas da região Amazônica e decorrentes das particularidades da composição sedimentar da região, como as particularidades dos microrganismos decompositores locais, as maiores temperaturas da região equatorial, associados ao grande aporte de matéria orgânica característico do solo de serapilheira.

As concentrações dos compostos parentais desses alquilados (naftaleno e fenantreno) e do perileno (Figuras 19 e 20) se mantem constantes ao longo de todos os perfis sedimentares, indicando também a sua origem natural. O perileno, naftaleno e fenantreno são compostos conhecidos por também apresentarem origem natural proveniente da biossíntese da matéria orgânica terrígena (Yunker et al., 2002; Wilcke et al., 2003).

O perileno pode apresentar fontes distintas da matéria orgânica sendo proveniente de fontes pirolíticas ou da biossíntese da matéria orgânica terrígena (Grice et al., 2009; Yunker et al., 2002). A origem natural do perileno neste estudo, foi evidenciada pelas concentrações superiores a 10 % da razão da porcentagem do perileno sobre os HPAs (5 anéis) (Colombo et al., 1989), valores de 24,43 a 97,67 % ($55,35 \pm 17,85$) no CAT1 e de 21,05 a 100 % ($72,78 \pm 31,17$) no CAT2, e pelos baixos valores da razão entre o perileno e o pireno (Venkatesan, 1988) entre <LD e 1,24 ($0,15 \pm 0,21$) no CAT1 e de <LD a 2,21 ($0,25 \pm 0,46$) no CAT2.

Figura 19 - Concentração dos compostos perileno, naftaleno, fenantreno e bifenil no testemunho CAT1.

Figura 20 - Concentração dos compostos perileno, naftaleno, fenantreno e bifenil no testemunho CAT2.

O perileno é um composto de origem natural, que pode estar relacionada com a diagênese. Quando sua origem está relacionada ao processo de diagênese, sua formação é pós-deposicional em decorrência da degradação da matéria orgânica nos sedimentos. Neste caso, as concentrações do perileno apresentam um aumento conforme a profundidade e como sua ordem de magnitude foi cerca de duas vezes maior na base do testemunho (Venkatesan et al., 1988; Marynownsky et al., 2013), pode-se inferir que sua formação é local.

Alguns compostos assim como o perileno, naftaleno, fenantreno e seus compostos alquilados, também apresentaram uma maior concentração na base dos testemunhos, podendo ter sua origem relacionada a processos de degradação. Os compostos que apresentaram essas características foram o bifenil e os alquildibenzotiofenos.

O dibenzotiofeno e seus compostos alquilados tem como precursores os terpanos, esteroides, aminoácidos e ácidos húmicos, apresentando origem de plantas terrestres degradadas (Asif et al., 2009; Nablefeld et al., 2010). A formação dos dibenzotiofenos e do bifenil podem ser relacionadas. A catálise do bifenil na presença de enxofre e carbonato pode propiciar a formação dos dibenzotiofenos nos sedimentos, e a presença do bifenil pode estar relacionada com a degradação dos alquilados do dibenzotiofeno (Asif et al., 2009).

O bifenil foi observado ao longo de todo o perfil sedimentar dos dois testemunhos, apresentando maiores concentrações na base do testemunho. No CAT1, as concentrações são cerca de duas vezes maiores na base, o que indica sua origem natural e produção local. No CAT2, o bifenil apresenta maiores concentrações sentido base até 1948, a partir desta profundidade as concentrações aumentam em direção ao topo do testemunho. A presença do bifenil e dos metildibenzotiofenos estão relacionadas a matéria orgânica de origem terrígena (Asif et al., 2009; Nablefeld et al., 2010).

Os perfis do perileno, naftaleno, fenantreno e bifenil indicaram a origem natural desses compostos relacionados a decomposição da matéria orgânica terrígena. O processo de diagênese recente é caracterizado pela predominância dos compostos alquilados em relação aos parentais (Wakeham, 1986). Os compostos alquilados estão em concentrações superiores ao longo de todo o perfil sedimentar em ambos os testemunhos (Figuras 17 e 18).

A presença do crocetano, que é um composto indicativo do processo de diagênese nos sedimentos, por ser produzido pela alteração dos sedimentos pelas arqueas em ambientes deposicionais nos quais há uma associação de bactérias redutoras de sulfato e arqueas metanogênicas (Huang & Armstrong, 2009), indica um processo elevado de degradação da matéria orgânica por microrganismos e corrobora com maior concentração dos HPAs nas camadas mais profundas decorrente da degradação da matéria orgânica.

As mudanças diagenéticas da matéria orgânica são governadas pela atividade bacteriana e não pela alteração termal (Stojanovic & Zivotic, 2013). Portanto, as fontes desses HPAs podem ser consideradas naturais devido as condições diferenciais da região amazônica, que apresenta um grande aporte de matéria orgânica associado a diversidade de microrganismos no solo da região.

A partir da análise dos HPAs pode-se verificar que a origem da matéria orgânica no local é predominantemente terrígena e os microrganismos apresentam uma grande importância na composição dos sedimentos na região, isso também pode ser observado pelas características dos alcanos isoprenóides.

As variações no aporte da matéria orgânica observadas neste estudo corroboram e complementam os dados históricos levantados sobre as fases de desenvolvimento da região Amazônica e da Zona Bragantina.

O testemunho CAT1 apresentou maiores variações ao longo do perfil sedimentar. O período entre 1932 e 1976 apresenta maiores concentrações de HPAs de 4 – 6 anéis e as razões diagnosticas caracterizando a combustão de matéria orgânica, corroborando com os resultados dos COT, NT, *n*-alcanos, valores da razão C / N e $\delta^{13}\text{C}$ que indicam o desmatamento durante este período. Pois, o desmatamento na região amazônica é caracterizado pelo processo de corte e queima, no qual a vegetação é cortada e posteriormente queimada para a limpeza do solo.

Até a década de 30, as concentrações dos marcadores foram relativamente constantes. Podendo-se notar um aumento dos da concentração dos HPAs alquilados e dos alcanos isoprenóides em direção a base dos testemunhos. Os compostos alquilados são característicos do petróleo, porém a ausência da MCNR e a predominância das

cadeias longas ímpares do *n*-alcanos sugerem um ambiente livre da introdução de petróleo.

O principal processo responsável pelo desmatamento da região foi a agropecuária extensiva. Esse processo foi intensificado durante o período de 1932 a 1976. Nesse período a Zona Bragantina foi o polo agrário do estado do Pará, produzindo alimento para sustentar os seringais durante os Ciclos da Borracha e posteriormente para suprir as necessidades alimentícias da população que permaneceu no estado mesmo após o fim das corridas pela borracha. Embora os marcadores indiquem o predomínio da vegetação C_3 ao longo de todo perfil sedimentar dos testemunhos, podem-se observar alterações na vegetação da região durante esse período no testemunho CAT1.

Essas alterações foram observadas através dos valores de $\delta^{13}C$, no teor de COT e nas concentrações dos *n*-alcanos, relacionados aos resíduos vegetais na forma de folhas novas, troncos de árvore, característicos de um processo de desmatamento. Estes resíduos vegetais são carregados para os sedimentos pelas chuvas e acabam alterando os valores dos marcadores analisados. Durante este período também se observa um aumento da concentração dos HPAs decorrente de fonte pirolíticas, relacionadas a combustão de matéria orgânica biogênica. A combustão da matéria orgânica está relacionada ao processo de preparo da terra para o uso da agropecuária na região. Durante esse processo a vegetação era retirada e queimada para dar lugar a pastos e plantações. De acordo com este estudo, o período de agropecuária mais extensiva permaneceu até o início da década de 70, esse processo resultou no desmatamento de praticamente toda floresta nativa da região de Bragança (Vieira et al., 2007).

6. CONCLUSÃO

As variações das fontes de matéria orgânica nos sedimentos foram analisadas ao longo do período de 160 anos e indicaram que no estuário do Caeté há o predomínio da matéria orgânica de origem terrígena. A fonte terrígena predominante foi decorrente de plantas superiores do tipo C_3 que são plantas típicas de regiões tropicais e úmidas. A

pesar do predomínio desse tipo de vegetação ao longo de todo os perfis sedimentares, variações na taxa de aporte e no tipo de vegetação foram observadas.

Através das variações nas taxas de aporte da matéria orgânica terrígena neste trabalho, nota-se que entre 1932 e 1979 houve um intenso desmatamento na região devido ao uso da terra para a agricultura extensiva durante os Ciclos da Borracha e no período seguinte. Esse desmatamento foi observado pelo grande aporte de matéria orgânica terrígena por todos os marcadores avaliados (COT, NT, C / N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, HAs). Os HAs e $\delta^{13}\text{C}$ mostraram uma alteração no tipo de vegetação terrígena neste período decorrente do aporte de folhas novas e troncos de árvores, característicos do desmatamento. As fontes dos HPAs nesse período mostraram a combustão de biomassa vegetal, que indica a queima da vegetação desmatada para a limpeza do solo e preparo para o uso agropecuário.

Nesse período também foi observado um aumento das concentrações de matéria orgânica aquática observada pelo aumento dos HAs de cadeia curta provenientes do fitoplâncton que deve estar relacionado ao maior aporte de matéria orgânica terrígena e com ele o aumento do teor de nutrientes na coluna d'água que propicia um crescimento do fitoplâncton. Esse aumento de nutrientes é percebido pelo aumento dos teores de nitrogênio total.

As concentrações dos HPAs na base dos testemunhos foram superiores as encontradas nas amostras superficiais indicando uma importante fonte natural desses compostos, relacionados a processos de diagênese recente e biossíntese. Os HPAs alquilados encontrados em maiores concentrações nos testemunhos foram os derivados do naftaleno e do fenantreno. Esses compostos podem ser formados por processos de transformação diagenética da matéria orgânica terrígena devido a condições favoráveis dos sedimentos da região.

Através das análises individuais dos compostos pode-se observar que apesar de a concentração na superfície não ser superior as concentrações encontradas nas camadas mais profundas, apenas uma amostra superficial do CAT1 apresentou indícios de introdução de HPAs de origem antrópica, provavelmente pela presença de

embarcações na área. Entretanto as concentrações observadas foram baixas quando comparadas a locais poluídos.

Outros HPAs diagenéticos também foram encontrados na região. O perileno foi o composto que apresentou a maior concentração dentre os HPAs. O perileno pode estar relacionado aos processos de degradação pós-deposicional da matéria orgânica terrígena. O bifenil também apresentou características de processos de degradação *in situ* e foi encontrado ao longo de todo o perfil sedimentar dos testemunhos amostrados, também tendo sua origem relacionada com a degradação da matéria orgânica de origem terrígena.

A distribuição dos alquilados e dos alcanos isoprenóides no perfil sedimentar mostram que as fontes dos HPAs estão provavelmente associadas à processos diagenéticos recentes de transformação da matéria orgânica soterrada. A predominância dos compostos alquilados em relação aos demais HPAs e a presença do crocetano, que é um composto alcano isoprenóide característico de alterações diagenéticas, ao longo de todo perfil sedimentar dos testemunhos corrobora com as fontes diagenéticas dos HPAs alquilados. As fontes diagenéticas dos HPAs e a distribuição dos alcanos isoprenóides indicam que as fontes de matéria orgânica degradada são um processo importante na região amazônica.

Além das variações observadas pelo intenso processo de desmatamento entre os anos 30 e 70, pode-se observar a ocorrência de um outro processo de alteração no aporte da matéria orgânica na região que veem acontecendo de forma mais amena desde 1850 até o presente. A partir de 1850, nota-se uma diminuição constante do aporte da matéria orgânica terrígena. Essa diminuição pode ser observada pode ser observado pelos parâmetros elementares e isotópicos (COT, NT, C / N, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) e também pelas concentrações totais dos HAs e HPAs. Essa diminuição do aporte de matéria orgânica está relacionada ao aumento de sedimentos mais arenosos, mostrando uma possível variação na dinâmica estuarina veem ocorrendo ao longo dos anos. O intenso processo de desmatamento na região pode ter ocasionado ou intensificado esse processo de diminuição do aporte de sedimentos finos e da matéria orgânica terrígena, por causar alterações do aporte de matéria orgânica.

7. REFERÊNCIAS

- Almeida, O; Figueiredo, S. L; Júnior, S. T. 2012. Desenvolvimento e Sociedade. Núcleo de Estudos Amazônicos, Universidade Federal do Pará.
- Angulo, R. J.; Lessa G. C.; Souza, M. C. 2006. A Critical review of Mid- to Late Holocene sea-level fluctuations on the eastern Brazilian coastline. *Quaternary Science Review* (25): 486-506.
- Araújo, P.; Asp, N. E. 2013. Hydrodynamic connectivity between two macrotidal Amazonian estuaries. *Journal of Coastal Research* 165(65): 1086–91.
- Asif, M.; Alexander, R.; Fazeelat, T.; Pierre, K. 2009. Geosynthesis of dibenzothiophene and alkyl dibenzothiophenes in crude oils and sediments by carbon catalysis. *Organic Geochemistry*, 40: 895-901.
- Asp, N. E.; Schettini, C. A.; Siegle, E., Silva, M. S., Brito, R. N. R. 2012. The dynamics of a frictionally-dominated Amazonian estuary. *Brazilian Journal of Oceanography* 60(3): 391–403.
- Asp, N. E., Gomes, V. J. C., Ogston, A., Borges, J. C. C., & Nitttrouer, C. A. 2016. Sediment source, turbidity maximum, and implications for mud exchange between channel and mangroves in an Amazonian estuary. *Ocean Dynamics*, 66(2): 285–297.
- Aspinall, G.O.1970. Pectins, plant gums and other plant polysaccharides. *In The Carbohydrates; Chemistry and Biochemistry*, 2 ed., New York.
- Barber, C. J.; Trevor, P. B.; Kliti, G.; Robert, A.; Robert I. K. 2001. Analysis of crocetano in crude oils and sediments: novel stationary phases for use in GC–MS. *Organic Geochemistry*, 32: 765-769.
- Bastami, K. D.; Afkhami, M.; Ehsanpour, M.; Kazaali, A.; Mohammadizadeh, M; Haghparast, S.; Soltani, F., Zanjani, S. A.; Ghorghani, N. F.; Porzare, R. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal water, surface sediment and mullet *Liza klunzingeri* from northern part of Hormuz strait (Persian Gulf). *Marine Pollution Bulletin* 76: 411-416.
- Bianchi, T.S. and Canuel, E.A., 2011, Chemical biomarkers in aquatic ecosystems: New Jersey, Princeton University Press.
- Bianchi, T. S. 2007. Biogeochemistry of Estuaries. Oxford University Press, New York.
- Bigus, P.; Tobiszewski, M.; Namiesnik, J. 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. *Marine Pollution Bulletin*, 78: 26-42.

- Boehm, P. D.; Page, D. S.; Burns, W. A.; Bence, A. E.; Mankiewicz, P. J.; Brown, J. S. 2001. Resolving the origin of the petrogenic hydrocarbon background in Prince William Sound, Alaska. *Environmental Science and Technology* 35: 471 - 479.
- Boitsov, Stepan et al., 2013. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments from southern and northern areas of the Norwegian continental shelf. *Marine Environmental Research* 87(88): 73–84.
- Bouloubassi, I, J Fillaux, e A Saliot. 2001. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine pollution bulletin* 42(12): 1335–46.
- Bray, E.E, E.D Evans. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22: 2–15.
- Budzinski, H., Garrigues, Ph, Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M., Oudin, J. L. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59(10):2043-2056.
- Budzinski, H. et al., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58: 85–97.
- Carreira, Renato S, Patrícia V Ribeiro, Carlos E M Silva, e Cassia O Farias. 2009. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. *Química Nova* 32(7): 1805–11.
- Colombo, J. C, Emillen Pelletier, Charles Brochu, Michel Khalil. 1989. Determination of Hydrocarbon Sources Using n -Alkane and Potyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science Technology* 23: 888–94.
- Commendatore, Marta G., Marina L. Nievas, Oscar Amin, e José L. Esteves. 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Marine Environmental Research* 74: 20–31.
- Das, Supriyo Kumar, Joyanto R, Alakendra N. Roychoudhury, e J. Val Klump. 2008. Elemental (C, N, H and P) and stable isotope ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$) signatures in sediments from Zeekoevlei, South Africa: A record of human intervention in the lake. *Journal of Paleolimnology* 39(3): 349–60.
- Dittmar, T.; Lara, R. J. 2001. Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9): 1417-1428

- Eganhouse, R. 2004. Molecular markers and their use in environmental organic geochemistry. *The Geochemical Society Special Publications* 9: 143–58.
- Ellegaard, Marianne et al., 2006. Multi-proxy evidence of long-term changes in ecosystem structure in a Danish marine estuary, linked to increased nutrient loading. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 68(3–4): 567–78.
- Ferreira, P. A. L., Siegle, E., Schettini, C. A. F., Mahiques, M. M., Figueira, R. C. L. 2014. Statistical validation of the model of diffusion-convection (MDC) of ^{137}Cs for the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303: 2059 – 2071.
- Fry, B., 2006, *Stable Isotope Ecology*: Baton Rouge, Springer, p.308.
- Gelmini, F., Beretta, G., Anselmi, C., Centini, M., Magni, P., Ruscica, M., Cavalchini, A., and Maffei Facino, R. 2013. GG/MS profiling of the phytochemical constituents of the oleo resin from *Copaifera* and a preliminary in vivo evaluation of its antipsoriatic effect. *International Journal of Pharmaceutics* 440: 170-178.
- Gomes, Vando J C, Paulo T A Freitas, e Nils E Asp. 2013. Dynamics and seasonality of the middle sector of a macrotidal estuary. *Journal of Coastal Research Special* 65: 1140–45.
- Grice, K., Lu, H, Athaham, P., Asif, Muhammad, Hallmann, C; Greenwood, Maslen, E, Tulipani, S., Williford, Dodson, J., 2009. New insights into the origin of perylene in geological samples. *Geochimica Cosmochimica Acta* 73: 5531 - 6643
- Guo, Zhigang et al., 2007. The sedimentary fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Yangtze River Estuary coastal sea for the past century. *The Science of the total environment* 386: 33–41.
- Harada N., Handa N., Fukuchi M., Ishiwatari R. 1995. Source of hydrocarbons in marine sediments in Liitzow-Holm Bay, Antarctica. *Organic Geochemistry* 23(3): 229 -273.
- Havelcová, Martina, Ahmed Melegy, e Stanislav Rapant. 2014. Geochemical distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments of El-Tabbin, Egypt. *Chemosphere* 95: 63–74.
- Hosoda, Junki et al., 2014. Monitoring of organic micropollutants in Ghana by combination of pellet watch with sediment analysis: E-waste as a source of PCBs. *Marine Pollution Bulletin* 86(1–2): 575–81.
- Hostettler, Frances D. et al., 1999. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry* 64(115–127).

- Huang, K.; Armstrong, D. W. 2009. GC–MS analysis of crocetane, phytane and some of their stereoisomers using cyclodextrin-based stationary phases. *Organic Geochemistry*, 40: 283-286.
- Hurtienne, T. 1999. Agricultura familiar na Amazonia Oriental: Uma comparação dos resultados da pesquisa socioeconômica sobre fronteiras agrárias sob condições históricas e agroecológicas diversas. *Novos Cadernos NAEA*, 2(1): 77-94.
- IAEA (International Atomic Energy Agency). 1989. Measurements of radionuclides in food and the environment. Technical reports series n. 295. IAEA, Vienna.
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2010. Disponível em:
<<http://www.cidades.ibge.gov.br>>
- IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). 2015. Disponível em:
<<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=150170&search=para|braganca>>
- IBGE, 2017. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, disponível em:
<<https://ww2.ibge.gov.br/home/geociencias/geografia/amazonialegal.shtm?c=2>>
- IPAM, 2015. Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia, disponível em:
<http://ipam.org.br/bibliotecas/desmatamento-conforme-classificacao-fundiaria/>
- IPEA (Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada). 2008. Disponível em:
< www.ipea.gov.br/>
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). 1994. Disponível em:
<<https://iupac.org/>>
- Keshavarzifard, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Prai and Malacca Rivers, Peninsular Malaysia. *From Sources to Solution* 88(1–2): 415–20.
- Larsonneur, C., Bouysset, P., Auffret J-P. 1982. The superficial sediments of the English Channel and its Western Approaches. *Sedimentology*, 29: 851-864.
- Leandro, L. M. L.; Silva, F. C. 2012. A estrada de ferro de Bragança e a colonização da zona bragantina no estado do Pará. *Novos Cadernos NAEA*, 15(2): 143-174
- Lee, C., Farrington, J.W., and Gagosian, R., 1979, Sterol geochemistry of sediments from the western North Atlantic Ocean and adjacent coastal areas: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 43, p. 35-46.
- Maneschy, M. C. 1995. Ajuruteua: uma comunidade pesqueira ameaçada. Belém: Editora da UFPA.

- Martinelli L. A., Piccolo M. C., Townsend A. R., Vitousek P. M., Cuevas E., McDowell W., Robertson G. P., Santos O. C., Treseder K. 1999. Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: Tropical versus temperate forests. *Biogeochemistry* 46: 45-65.
- Martinelli, L.A., Ometto, J.P.H.B., Ishida, F.Y., Domingues, T.F., Nardoto, G.B., Oliveira, R.S., and Ehleringer, J.R. 2007. The Use of Carbon and Nitrogen Stable Isotopes to Track Effects of Land use Changes in the Brazilian Amazon Region, *in* Todd E.Dawson and Rolf, ed., *Terrestrial Ecology Stable Isotopes as Indicators of Ecological Change*: Elsevier, p. 301-318.
- Marin, R. E. A. 2004. Civilização do rio, civilização da estrada: transportes na ocupação da amazônia no século XIX e XX. *NAEA, UFPA*
- Maslen E., Grice K., Gale J. D., Hallmann C., Horsfield B. 2009. Crocetane: A potential marker of photic zone euxinia in thermally mature sediments and crude oils of Devonian age. *Organic Geochemistry* 40: 1-11.
- Meyers, Philip A., e Ryoshi Ishiwatari. 1993. Lacustrine organic geochemistry—an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20(7): 867–900.
- Meyers, P.A., 1994, Preservation of elemental and isotopic source identification os sedimentary organic matter: *Chemical Geology*, p. 289-302.
- Meyers, Philip A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. 27(5).
- MMA, 2017. Ministério do Meio Ambiente, disponível em:
< <http://www.mma.gov.br/biomas/amazônia>>
- Molion, L. C. B. 1987. Climatologia dinâmica da região amazônica: mecanismos de precipitação. *Revista Brasileira e Mereorologia*, 2: 107-117.
- Moraes, R. B. 1984. Transformações demográficas numa economia extrativista Pará (1872 -1920). Dissertação de Mestrado, Departamento de História, Universidade Federal do Paraná.
- Morrison, R. & R. Boyd. Química Orgânica. Trad: Silva, M. A. 12a ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1995
- Nabbefeld, B.; Grice, K.; Summons, R. E; Hays, L. E.; Changqun, C. 2010. Significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Permian/Triassic boundary sections. *Applied Gechemistry*, 25: 1374-1382.

- Neff, J.M., 2002, Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water: Amsterdam, Elsevier Science Publishers, p. -452.
- Neves, P. A.; Colabuono F. I.; Ferreira P. A. L.; Kawakami S. K.; Taniguchi S.; Figueira R. C. L., Mahiques M. M.; Montone R. C.; Bícego M. C. 2018. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary during the last century. *Science of the Total Environment*, 615: 1262-1270.
- Nishimura, Ixjgu, e Earl W Baker. 1985. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 5: 299–305.
- Oliveira, M. 2015. A estrada para o progresso: política, cultura e natureza em Bragança, Pará (1976-1996). Dissertação (Mestrado em História da Amazônia) – Instituto de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal do Pará, PA, p. 167
- Ometo, J. P. B; Flanagan, L. B., Martinelli, L. A., Moreira, M. Z.; Higuchi, N.; Ehleringer, J. R. 2002. Carbon isotope discrimination in forest and pasture ecosystems of the Amazon Basin, Brazil. *Global Biogeochemical cycles*, 16(4): 1109
- Ometto, J; P. B.; Ehleringer, J. R.; Thomas, F. D.; Berry, J. A.; Ishida, F. Y.; Mazzi, E., Higuchi, N; Flanagan, L. B.; Nardoto; Martinelli, L. A. 2006. The stable carbon and nitrogen isotopic composition of vegetation in tropical forests of the Amazon Basin, Brazil. *Biogeochemistry* 79: 251-274.
- Pancost, R.D. and Pagani, M., 2006, Controls on the Carbon Isotopic Compositions of Lipids in Marine Environments: Environmental Chemistry, v. 2, p. 209-249. Peters et al., 2005
- Penteado, A.R., 1968, Belém - Estudo da Geografia Urbana: Universidade Federal do Pará, p. -448.
- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Luoma, S.N., van Geen, A., Fuller, C.C., and Anima, R.J., 1999, Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California: Marine Chemistry, v. 64, p. 99-113.
- Peres, A. C. 2011. Estudo antropológico de uma comunidade na abrangência da reserva extrativista marinha Caeté-Taperaçu (Bragança-Pará-Brasil). Tese do Programa de Ciências Sociais da Universidade Federal do Pará.
- Peters, K. E., Sweeney, E. R., Kaplan, I. R. 1978. Correlation of carbon and nitrogen stable isotope ratios in sedimentary organic matter. *Limnology and Oceanography*, 23(4): 598-604.

- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M. 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, Cambridge University Press, New York, v. 1, 2 ed.
- Prates, R.C. and Bacha, C.J., 2011, Os processos de desenvolvimento e desmatamento da Amazônia: Economia e Sociedade, v. 20, p. 601-626.
- Ravindra, K., Sokhi, R., and Van Grieken, R., 2008, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation: Atmospheric Environment, v. 42, p. 2895-2921 Robinson et al 2012
- Readman, J W et al., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin* 44: 48–62.
- Ribani, M.; Bottoli, C. B. G.; Collins, C. H.; Jardim, C. S. F. 2004. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova* 27(5): 771-780.
- Routh, Joyanto et al., 2004. Sedimentary geochemical record of human-induced environmental changes in the Lake Brunnsviken watershed, Sweden. *Limnology and Oceanography* 49(5): 1560–69.
- Robinson et al. 2012. A review of nitrogen isotopic alteration in marine sediments, *Paleoceanography*, 27: 1-13.
- Santos, F. S., Nunes, F. A. 2017. Imigração, propaganda e legislação: a marginalização do trabalhador nacional nos programas de colonização no Pará (1880 – 1900). *Revista Manduarisawa*, 1: 16-37.
- Schubert, C.J. and Calvert, S.E., 2001, Nitrogen and carbon isotopic composition of marine and terrestrial organic matter in Arctic Ocean sediments: implications for nutrient utilization and organic matter composition: Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, v. 48, p. 789-810
- Schefuß, E.; Schouten, S.; Jansen, J. H. F.; Damsté, J. S. 2003. African vegetation controlled by tropical sea surface temperatures in the mid-Pleistocene period. *Nature* 422(6930): 418-421.
- Sifeddine, Abdelfettah et al., 2011. Delivery and deposition of organic matter in surface sediments of Lagoa do Caçó (Brazil). *Journal of Paleolimnology* 45(3): 385–96.
- Silva, D. B. R. N. 2006. Os donos de São Benedito: Convenções e rebeldias na luta entre o catolicismo tradicional e o devocional na cultura de Bragança, século XX. Dissertação de Mestrado do Programa de História da Universidade Federal do Pará (DEHIS/UFPA).
- Simoneit, B.R.T., 1977, Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, p. 463-476.

- Smith, C.B.; Cohen M. C. L.; Pessenda, L.C.R.; França, M.C.; Guimarães, J.T.F. 2012. Holocene proxies of sedimentary organic matter and the evolution of Lake Arari-Amazon Region. *Catena* 90: 26-39.
- Souza Filho, P.W.M., Sales, M.E.C., Prost, M.T.C., Costa, F.R., and Souza, L.F.M.O. 2005. Zona Costeira Amazônica: O cenário regional e os indicadores bibliométricos em C&T, *in* Souza Filho, P.W.M., Cunha, E.R.S.P., Sales, M.E.C., Souza, L.F.M.O., and Costa, F.R., eds., *Bibliografia da zona costeira Amazônica*: Belém, Museu Paraense Emilio Goeldi/Universidade Federal do Pará/Petrobrás, p. -401.
- Souza-Filho, P. W. M; Lessa, G. C.; Cohen, M. C. L.; Costa, F. R.; Lara, R. 2009. The Subsiding Macrotidal Barrier Estuarine System of the Eastern Amazon Coast, Northern Brazil. *Geology of Brazilian Coastal Barriers* 107: 1-11.
- Stojanovic, K., Zivotic, D. 2013. Comparative study of Serbian Miocene coals — Insights from biomarker composition. *International Journal of Coal Geology*, 107: 3-23.
- Stout, S.A., Uhler, A.D., Maccarthy, K.J., and Emsbo-Mattingly, S.D., 2002, Chemical fingerprinting of hydrocarbons, *in* Murphy, B.L. and Morrisson, R.D., eds., *Introduction to Environmental Forensics*: San Diego, California, EUA, Academic Press. Tan and Heit et al
- Stout, S.A. e Wang, Z. 2007. Chemical fingerprinting of spilled or discharged petroleum methods and factors affecting petroleum fingerprints in the environment, *Oil spill Environmental Forencics - Fingerprinting and Souce Identification*: San Diego, CA, EUA, Academic Press Elsevier.
- Sun, Z.; Mou, X.; Li, X.; Wang, L; Song H.; Jiang H. 2011. Application of Stable Isotope Techniques in Studies of Carbon and Nitrogen Biogeochemical Cycles of Ecosystem. *Chin Geography Sceince*, 21(2): 129-148.
- Takada, H.; Onda, T.; Harada, M.; Ogura, N. 1991. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. *The Science of the Total Environment*, 107: 45–69.
- Takada, H., Eganhouse, R. P. 1998. Molecular markers of anthropogenic waste. *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation* 694: 2883-2940
- Tan, Y.L. and Heit, M., 1981, Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 445, p. 2267-2279.
- Tarozo, R., Frena, M., Madureira, L. A. S. 2010. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21(12): 2308–18.

- UNEP, 1992, Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments: UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, p. 97
- Vieira, I., C. G.; Toledo, P. M.; Almeida, A. 2007. Análise das modificações da paisagem da região Bragantina, no Pará, integrando diferentes escalas de tempo. *Ciência e Cultura*, 59(3): 27-30
- Volkman, J K, D G Holdsworth, G P Neill, e H J Bavor. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the total environment* 112(2-3): 203-19.
- Volkman, John K. 2006. Lipid markers for marine organic matter. *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 2: Reactions and Processes* 2 N: 27-70.
- Volvoikar, Samida P., G. N. Nayak, Aninda Mazumdar, e Aditya Peketi. 2014. Reconstruction of depositional environment of a tropical estuary and response of 13Corg and TOC/TN signatures to changing environmental conditions. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 139: 137-47.
- Wade, T. L., Cantillo, A. Y. 1996. Use of Standards and Reference Materials in the Measurement of Chlorinated Hydrocarbon Residues. IGOS Plan and Implementation Programme 1996-2003, IOC Technical Series 43, UNESCO
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., and Giger, W., 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 415-429.
- Wang, Zhendi, Merv Fingas, e David S. Page. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843(1-2): 369-411.
- Wang, X., Yang, H., Gong, P., Zhao, X., Wu, G., Turner, S., and Yao, T., 2010, One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. *Environmental Pollution* 158 :3065-3070.
- Weijers, Johan W H et al., 2014. Constraints on the sources of branched tetraether membrane lipids in distal marine sediments. *Organic Geochemistry* 72: 14-22.
- Welte, Dietrich H., e Götz Ebhardt. 1968. Distribution of long n-paraffins and n-fatty acids in sediments from the Persian Gulf. *Geochimica notes* 32: 465-66.
- Wilcke, Wolfgang et al., 2000. Biological Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163: 27-30.
- Wilcke, W., Amelung, W., Krauss, M., Martius, C., Bandeira, A., and Garcia, M.V.B. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) patterns in climatically different ecological zones in Brazil. *Organic Geochemistry*, 34, 1405-1417.

- Yunker, Mark B. et al., 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489–515.
- Zaghden, Hatem et al., 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 105(1–2): 70–89.
- Zerkle A. L., Pouton, S. W., Newton, R. J., Mettan, C., Claire, M. W., Bekker, A., Junium, C. K. 2016. Onset of the aerobic nitrogen cycle during the Great Oxidation Event. *Nature*, 542: 465-467.

9. APÊNDICE

Tabela 1. Concentrações dos parâmetros de caracterização da matéria orgânica sedimentar do testemunho CAT1

Amostras	% CaCO ₃	% COT	$\delta^{13}\text{C}$	% NT	$\delta^{15}\text{N}$	C / N
0	6,62	0,78	-26,15	0,10	3,61	7,89
2	4,83	0,90	-25,71	0,09	3,35	9,59
4	8,06	1,08	-25,71	0,05	2,88	22,04
6	6,88	0,95	-25,79	0,07	2,84	14,60
8	5,56	0,84	-25,35	0,05	3,03	18,52
10	5,12	0,50	-24,83	0,05	3,16	9,82
12	5,42	0,80	-25,12	0,07	3,77	10,68
14	5,69	0,83	-27,14	0,08	4,64	10,85
16	5,63	0,99	-27,86	0,08	3,58	12,70
18	6,24	0,72	-25,81	0,07	3,06	10,33
20	6,10	0,66	-26,20	0,06	3,45	10,76
22	5,42	0,71	-26,34	0,07	3,37	9,89
24	6,56	1,35	-26,54	0,10	3,67	12,97
26	7,62	2,33	-27,00	0,12	3,29	19,31
28	7,74	2,56	-27,18	0,13	3,45	20,41
30	6,69	3,14	-27,35	0,15	2,91	21,63
32	5,72	3,30	-27,07	0,16	2,83	21,17
34	6,19	3,71	-27,84	0,15	3,39	24,25
36	5,00	2,47	-26,90	0,14	3,87	17,43
38	2,51	1,77	-26,64	0,11	3,51	15,43
40	3,32	2,07	-27,05	0,12	3,75	16,89
42	5,70	2,30	-27,21	0,13	2,96	17,42
44	4,31	2,07	-26,75	0,12	2,54	16,92
46	5,56	1,75	-26,86	0,11	2,89	15,62
48	4,11	0,89	-26,37	0,07	2,70	12,54
50	4,03	1,36	-26,36	0,10	3,75	13,46
52	4,68	1,56	-26,32	0,12	4,16	13,37
54	0,96	1,68	-26,41	0,12	4,02	13,88
56	3,47	0,75	-26,16	0,06	3,39	12,14
58	6,17	1,16	-26,23	0,09	4,93	12,18
60	9,88	1,22	-25,92	0,10	4,10	12,56
62	0,87	2,09	-27,01	0,13	3,83	16,04
64	8,56	1,69	-26,88	0,12	2,93	14,45
66	3,97	1,77	-26,40	0,14	2,64	12,82
68	1,57	1,22	-26,77	0,10	3,38	12,34
70	3,81	1,03	-26,11	0,10	2,61	10,30
72	3,42	1,40	-26,98	0,11	3,24	13,17
74	2,91	1,26	-26,79	0,10	3,57	12,47
76	4,45	2,14	-26,87	0,16	4,05	13,38

Tabela 1. Continuação

Amostras	% CaCO ₃	% COT	δ ¹³ C	% NT	δ ¹⁵ N	C / N
78	4,81	1,34	-26,56	0,11	4,45	11,88
80	4,67	1,24	-26,19	0,12	4,24	10,70
82	5,08	2,34	-26,91	0,13	3,24	18,72
84	0,72	1,70	-26,58	0,16	4,47	10,88
86	4,14	1,13	-26,66	0,11	3,73	10,64
88	2,69	0,73	-26,72	0,07	4,60	11,16
90	4,01	1,33	-26,66	0,10	2,71	13,84
92	3,23	1,62	-26,61	0,09	3,97	17,74
94	3,48	1,20	-26,70	0,10	4,21	11,96
96	3,84	1,49	-26,84	0,11	3,67	14,17
98	2,00	1,91	-26,55	0,16	3,71	12,25
100	3,53	2,64	-26,97	0,18	3,87	14,97
102	4,31	2,50	-27,06	0,16	3,72	15,73
104	2,24	2,17	-26,89	0,16	3,05	13,89
106	23,61	1,43	-26,83	0,13	3,40	10,65
108	3,41	2,13	-26,65	0,17	3,80	12,73
110	3,11	2,38	-26,90	0,14	3,92	16,48
112	3,45	2,20	-26,96	0,14	3,97	15,48
114	0,07	2,18	-26,71	0,14	3,86	15,41
116	3,29	1,84	-26,35	0,10	4,02	19,01
118	0,82	1,83	-26,41	0,13	3,70	14,58
120	1,67	2,02	-26,35	0,14	4,17	14,70
122	2,29	2,15	-26,55	0,15	4,19	14,74
124	3,92	2,26	-26,43	0,16	4,21	14,09
126	2,02	2,56	-26,61	0,19	2,91	13,44
128	3,17	3,51	-27,65	0,19	3,23	18,08
130	4,40	2,31	-26,46	0,15	3,23	15,30
132	1,56	2,43	-26,54	0,16	3,80	15,59
134	1,41	2,19	-26,24	0,17	2,45	12,94
136	1,44	2,45	-26,57	0,18	3,36	13,31
138	1,90	2,62	-26,36	0,18	3,38	14,72
140	0,33	2,23	-26,32	0,15	4,17	14,90
142	2,81	2,10	-26,33	0,14	3,55	14,55
144	1,79	2,37	-26,23	0,16	2,84	14,90
146	0,09	1,96	-26,18	0,16	3,89	12,00

Tabela 2. Tabela das concentrações dos parâmetros de caracterização da matéria orgânica sedimentar do testemunho CAT2. Sendo <LD valores menores do que o limite de detecção.

Amostras	% CaCO ₃	% COT	δ ¹³ C	% NT	δ ¹⁵ N	C / N
0	3,05	0,92	-26,62	0,06	4,68	16,54
2	4,32	0,63	-26,45	0,07	4,43	9,49
4	3,81	0,96	-25,81	0,07	4,08	13,81
6	3,66	1,04	-25,92	0,08	1,20	13,33
8	3,23	1,30	-26,11	0,05	5,08	24,43
10	4,63	0,32	-26,27	0,04	7,80	7,70
12	4,16	1,26	-26,20	0,05	3,81	27,92
14	4,84	0,36	-26,75	0,03	5,12	11,19
16	3,88	<LD	<LD	0,04	3,55	<LD
18	4,72	0,61	-25,92	0,04	5,70	15,45
20	4,85	0,48	-25,37	0,05	4,92	9,86
22	4,21	0,41	-25,89	0,04	5,43	9,89
24	3,85	0,52	-25,69	0,04	5,54	11,87
26	3,51	0,57	-25,31	0,04	2,50	14,86
28	4,29	0,61	-25,84	0,05	6,57	12,71
30	4,73	0,69	-26,22	0,06	6,47	11,71
32	8,21	1,68	-26,10	0,10	4,03	17,61
34	6,53	1,20	-25,88	0,09	3,84	12,78
36	5,26	1,70	-26,17	0,12	3,01	14,39
38	4,08	1,76	-26,36	0,09	3,95	19,70
40	4,06	1,59	-26,09	0,10	3,14	16,54
42	1,99	0,78	-26,02	0,05	5,10	16,15
44	3,72	0,68	-25,88	0,05	6,84	14,59
46	3,57	0,44	-26,67	0,06	4,99	7,14
48	3,18	0,89	-25,98	0,07	3,99	13,34
50	2,72	0,35	-26,42	0,05	2,18	7,06
52	3,17	0,62	-26,11	0,04	5,83	14,13
54	3,13	1,18	-26,10	0,09	5,63	13,28
56	4,63	0,75	-26,40	0,05	5,16	13,95
58	2,83	0,61	-26,15	0,04	6,87	13,91
60	3,39	0,37	-25,62	0,03	6,88	12,11
62	2,21	0,64	-25,96	0,05	4,89	11,89
64	3,10	1,23	-26,04	0,08	3,96	14,90
66	3,57	1,35	-26,01	0,08	6,20	16,38
68	3,39	1,27	-26,20	0,09	3,92	13,83
70	2,21	1,46	-26,14	0,09	3,63	16,10
72	2,34	0,98	-26,18	0,06	4,78	15,56
74	1,79	0,68	-25,98	0,04	7,03	18,21
76	5,68	0,30	-26,23	0,04	5,84	6,90
78	3,35	0,60	-26,15	0,06	4,84	9,51

Tabela 2. Continuação

Amostras	% CaCO ₃	% COT	δ ¹³ C	% NT	δ ¹⁵ N	C / N
80	4,81	0,89	-26,25	0,06	4,10	15,63
82	4,87	0,53	-25,67	0,04	6,10	14,73
84	3,15	0,25	-26,02	0,03	5,70	8,42
86	2,50	0,36	-26,33	0,05	-0,91	7,04
88	5,75	0,59	-26,06	0,04	5,33	15,66
90	7,34	0,91	-26,10	0,06	5,52	15,05
92	2,91	0,74	-25,99	0,04	8,45	17,51
94	4,48	1,52	-25,99	0,10	3,27	15,54
96	3,72	0,81	-25,79	0,07	4,32	11,46
98	3,38	1,03	-26,28	0,07	4,42	14,63
100	3,85	0,74	-26,25	0,04	6,98	17,77
102	3,92	0,38	-25,69	0,03	8,05	12,81
104	3,19	0,94	-25,55	0,04	4,95	22,18
106	2,29	0,93	-25,51	0,04	3,86	22,26
108	3,51	1,43	-25,83	0,08	4,65	16,91
110	1,86	1,25	-25,63	0,10	2,41	13,11
112	6,00	1,53	-25,48	0,13	3,12	12,00
114	3,28	1,56	-25,86	0,11	1,71	14,11
116	5,64	1,23	-25,89	0,10	2,61	12,06
118	1,71	1,37	-25,93	0,07	3,54	18,28
120	1,27	1,25	-26,17	0,06	4,43	22,38
122	1,72	0,39	-25,39	0,03	7,27	11,79
124	4,31	0,21	-27,44	0,04	-4,00	4,62
126	1,14	<LD	<LD	0,03	2,34	<LD
128	1,76	<LD	<LD	0,03	4,46	<LD
130	0,84	0,42	-25,44	0,05	0,73	8,06
132	7,32	0,65	-26,07	0,06	-0,12	10,83
134	5,33	<LD	<LD	0,05	-2,52	<LD
136	5,89	0,30	-26,26	0,02	4,36	12,02
138	3,78	<LD	<LD	0,03	4,23	<LD
140	1,69	0,24	-27,12	0,02	5,28	11,17
142	1,45	<LD	<LD	0,02	7,10	<LD
144	0,88	0,23	-25,55	0,02	5,06	9,65
146	2,62	<LD	<LD	0,03	1,16	<LD
148	4,67	0,27	-25,50	0,03	-1,45	10,39
150	2,37	1,17	-25,82	<LD	5,73	<LD
152	7,44	0,54	-26,17	<LD	6,16	<LD
154	0,91	0,42	-25,44	<LD	8,39	<LD
156	1,92	0,45	-25,71	0,04	-1,59	11,63
158	3,24	0,51	-25,37	0,04	7,74	13,90

Tabela 2. Continuação

Amostras	% CaCO ₃	% COT	δ ¹³ C	% NT	δ ¹⁵ N	C / N
160	1,94	1,00	-26,06	0,04	7,28	25,19
162	4,06	1,33	-25,53	0,07	3,78	18,73
164	3,56	1,03	-26,22	0,03	8,82	35,69
166	2,30	0,55	-25,82	0,03	3,42	16,60
168	4,87	1,22	-26,03	0,06	5,67	21,09
170	1,91	1,27	-25,63	0,06	4,77	20,48
172	1,69	1,85	-26,22	0,09	1,62	20,51
174	2,06	1,54	-25,90	0,10	3,78	15,73
176	1,96	1,71	-26,02	0,09	3,71	18,37
178	2,60	1,34	-25,98	0,10	3,14	13,57
180	2,02	1,80	-26,10	0,11	3,08	15,69
182	2,49	1,91	-25,99	0,08	2,71	23,75
184	4,79	0,71	-25,99	0,05	4,98	14,40
186	2,09	0,92	-25,91	0,04	3,79	21,39
188	5,40	0,47	-25,29	<LD	<LD	<LD
190	1,09	0,19	-25,99	<LD	<LD	<LD
192	2,33	0,38	-26,28	0,03	6,18	12,17
194	2,40	1,00	-25,77	0,03	7,70	29,34
196	2,97	0,80	-25,80	0,04	3,99	21,98
198	1,43	1,24	-25,63	0,07	4,65	17,65
200	3,30	1,14	-25,65	0,04	6,00	25,45

Tabela 3. Tabela de concentração dos HAs ($\mu\text{g g}^{-1}$) no CAT1.

	0	2	4	6	8	10	12	16	18	20
C12	0,045	0,042	0,023	0,016	0,015	0,028	0,021	0,016	0,021	0,029
C13	0,017	0,019	0,016	0,009	0,009	0,020	0,013	0,023	0,021	0,023
C14	0,027	0,048	0,063	0,032	0,033	0,045	0,047	0,029	0,039	0,036
C15	0,023	0,025	0,022	0,015	0,015	0,024	0,021	0,025	0,026	0,015
C16	0,049	0,089	0,112	0,063	0,034	0,050	0,057	0,049	0,044	0,063
C17	0,065	0,073	0,060	0,035	0,036	0,049	0,041	0,073	0,057	0,022
C18	0,027	0,025	0,059	0,018	0,022	0,057	0,041	0,062	0,063	0,021
C19	0,024	0,023	0,015	0,014	0,014	0,014	0,031	0,035	0,019	0,007
C20	0,040	0,048	0,057	0,033	0,045	<0.002	0,033	0,116	<0.002	0,042
C21	0,026	0,030	0,019	0,022	0,017	0,020	0,021	0,051	<0.002	0,013
C22	0,041	0,063	0,027	0,022	0,018	0,024	0,018	0,057	0,019	0,015
C23	0,113	0,133	0,088	0,136	0,107	0,099	0,081	0,247	0,087	0,067
C24	0,062	0,061	0,051	0,058	0,053	0,124	0,032	0,104	0,097	0,036
C25	0,471	0,522	0,352	0,535	0,441	0,403	0,294	1,055	0,344	0,251
C26	0,099	0,128	0,079	0,109	0,086	0,073	0,083	0,250	0,065	0,069
C27	0,739	0,861	0,507	0,787	0,653	0,564	0,447	1,487	0,495	0,339
C28	0,190	0,227	0,120	0,183	0,133	0,101	0,100	0,296	0,106	0,089
C29	1,439	1,803	0,952	1,378	1,067	0,843	0,792	2,519	0,850	0,649
C30	0,230	0,287	0,124	0,178	0,154	0,107	0,113	0,407	0,126	0,137
C31	1,052	1,368	0,660	0,901	0,705	0,578	0,554	1,720	0,623	0,498
C32	0,180	0,213	0,101	0,137	0,102	0,073	0,083	0,249	0,070	0,084
C33	0,451	0,537	0,247	0,343	0,268	0,225	0,206	0,669	0,243	0,205
C34	0,080	0,080	<0.026	0,034	<0.026	<0.026	<0.026	0,073	<0.026	<0.026
C35	0,179	0,160	0,060	0,094	0,061	0,048	0,049	0,151	0,052	0,052
pristano	0,028	0,029	0,033	0,017	0,018	0,025	0,018	0,039	0,028	<0.012
fitano	0,028	0,027	0,016	0,017	0,017	0,019	0,022	0,049	0,026	0,012
crocetano	0,012	0,021	0,025	<0.012	<0.012	0,016	0,018	0,028	<0.012	0,013

Tabela 3. Continuação

	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
C12	<0.003	0,017	0,005	0,015	0,097	0,017	0,040	0,120	<0.003	0,027
C13	0,010	0,013	0,012	0,015	0,077	0,020	0,038	0,116	0,020	0,035
C14	0,030	0,033	0,022	0,049	0,150	<0.002	<0.002	0,369	<0.002	0,070
C15	0,018	0,014	0,024	0,023	0,078	0,024	0,131	0,408	0,049	0,044
C16	0,038	0,040	0,027	0,078	0,172	0,057	0,130	0,371	0,114	0,137
C17	0,058	0,034	0,073	0,057	0,111	<0.005	<0.005	0,154	0,092	0,078
C18	0,082	0,021	0,089	0,047	0,114	0,076	0,092	0,281	0,105	0,094
C19	0,024	0,013	0,029	0,025	0,045	0,030	0,059	0,176	0,032	0,028
C20	<0.002	0,021	0,011	0,040	0,048	0,046	0,061	0,148	0,032	0,025
C21	<0.002	0,018	0,050	0,052	0,063	0,062	0,053	0,158	0,033	0,040
C22	0,018	0,018	0,048	0,041	0,066	<0.005	<0.005	0,133	0,040	0,051
C23	0,071	0,101	0,336	0,330	0,454	0,408	0,294	0,930	0,184	0,260
C24	0,093	0,048	0,329	0,149	0,429	0,349	0,239	0,712	0,364	0,345
C25	0,272	0,414	1,554	1,375	2,017	1,820	1,242	3,726	0,749	1,064
C26	0,048	0,090	0,233	0,173	0,316	0,243	0,165	0,500	0,127	0,188
C27	0,395	0,574	2,073	1,781	2,723	2,302	1,603	4,815	1,030	1,594
C28	0,067	0,116	0,273	0,238	0,439	0,280	0,229	0,691	0,197	0,319
C29	0,694	0,961	2,516	2,274	4,089	2,948	2,562	7,687	1,797	3,185
C30	0,104	0,140	0,256	0,253	0,462	0,493	0,230	0,688	0,254	0,820
C31	0,509	0,639	1,364	1,271	2,596	1,575	1,582	4,747	1,330	2,174
C32	0,065	0,100	0,157	0,133	0,255	0,159	0,130	0,396	0,146	0,241
C33	0,208	0,251	0,501	0,461	0,853	0,506	0,416	1,255	0,490	0,805
C34	<0.026	0,029	0,043	0,044	0,089	0,035	<0.026	0,044	0,037	0,088
C35	<0.026	0,056	0,108	0,098	0,170	0,092	0,072	0,224	0,105	0,178
pristano	0,026	0,021	0,047	0,031	0,032	0,033	0,081	0,265	0,039	0,042
fitano	0,035	0,014	0,045	0,027	0,030	0,031	0,053	0,159	0,030	0,034
crocetano	<0.012	0,013	<0.012	0,018	0,043	<0.012	0,025	0,091	0,041	0,025

Tabela 3. Continuação

	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
C12	0,032	0,060	0,010	0,039	0,013	0,046	0,036	<LD	0,013	0,042
C13	0,037	0,048	0,014	0,031	0,014	0,036	0,032	0,016	0,019	0,024
C14	0,067	0,123	0,033	0,069	0,022	0,064	0,076	0,446	0,050	0,056
C15	0,045	0,033	0,030	0,035	0,016	0,050	0,018	0,027	0,037	0,024
C16	0,069	0,115	0,044	0,064	0,018	0,088	0,055	0,309	0,118	0,062
C17	0,063	0,065	0,061	0,056	0,039	0,084	0,048	0,032	0,113	0,076
C18	0,041	0,063	0,044	0,059	0,031	0,078	0,032	0,023	0,134	0,110
C19	0,026	0,021	0,028	0,017	0,015	0,026	0,018	0,011	0,040	0,107
C20	0,009	0,047	<LD	<LD	<LD	0,018	0,041	<LD	0,039	0,073
C21	0,047	0,033	0,040	0,027	0,024	0,028	0,025	0,015	0,030	0,041
C22	0,041	0,037	0,030	0,032	0,026	0,034	0,021	0,013	0,040	0,020
C23	0,302	0,275	0,281	0,109	0,111	<LD	0,129	0,079	0,118	0,077
C24	0,339	0,109	0,332	0,174	0,161	0,131	0,056	0,121	0,165	0,136
C25	1,090	1,062	1,183	0,392	0,462	0,206	0,495	0,325	0,408	0,309
C26	0,162	0,133	0,174	0,094	0,089	0,521	0,070	0,062	0,099	0,062
C27	1,519	1,322	1,610	0,551	0,713	0,093	0,742	0,501	0,592	0,466
C28	0,301	0,981	0,274	<LD	0,163	0,751	0,175	0,102	0,139	0,116
C29	2,978	2,101	2,601	0,921	1,280	0,164	1,390	0,862	1,082	0,921
C30	0,379	0,246	0,372	0,167	0,187	1,337	0,214	0,120	0,192	0,146
C31	2,160	1,523	1,991	0,686	0,924	0,195	1,047	0,664	0,409	0,777
C32	0,231	0,169	0,211	0,109	0,113	1,067	0,153	0,090	0,110	0,084
C33	0,756	0,566	0,657	0,276	0,366	0,128	0,422	0,249	0,332	0,290
C34	0,065	0,065	0,042	0,066	0,035	0,402	0,036	<LD	0,029	<LD
C35	0,167	0,124	0,122	0,081	0,088	0,033	0,093	0,063	0,084	0,068
pristano	0,040	0,035	0,023	0,078	0,018	0,058	0,027	0,016	0,106	0,032
fitano	0,034	0,028	0,027	0,064	0,031	0,038	0,021	0,016	0,071	0,053
crocetano	0,016	0,028	0,018	0,025	0,012	0,017	<LD	<LD	0,033	0,022

Tabela 3. Continuação

	62	64	66	70	72	74	76	78	80	82
C12	0,035	0,030	0,037	0,090	0,029	0,013	0,134	0,011	0,050	0,028
C13	0,037	0,029	0,035	0,098	0,023	0,014	0,141	0,013	0,044	0,008
C14	0,140	0,066	0,041	0,185	0,060	0,059	0,232	<LD	0,086	0,027
C15	0,044	0,024	0,040	0,095	0,030	0,025	0,099	0,029	0,042	0,013
C16	0,068	0,079	0,065	0,121	0,051	0,094	0,295	0,037	0,067	0,036
C17	0,079	0,069	0,100	0,119	0,067	0,059	0,145	0,101	0,088	0,081
C18	0,055	0,044	0,032	0,057	0,070	0,054	0,054	0,097	0,063	0,065
C19	0,029	0,027	0,038	0,038	0,024	0,021	0,047	0,042	0,030	0,039
C20	0,013	0,041	0,023	0,035	<LD	0,061	0,080	<LD	0,008	0,025
C21	0,033	0,034	0,049	0,057	0,021	0,024	0,046	0,040	0,036	0,047
C22	0,029	0,030	0,035	0,077	0,020	0,024	0,060	0,043	0,037	0,027
C23	0,144	0,210	0,209	0,150	0,073	0,104	0,203	0,157	0,125	0,161
C24	0,207	0,085	0,213	0,149	0,115	0,045	0,264	0,178	0,179	0,212
C25	0,558	0,856	0,713	0,378	0,276	0,414	0,782	0,541	0,402	0,627
C26	0,109	0,136	0,132	0,131	0,060	0,061	0,160	0,134	0,130	0,119
C27	0,850	1,225	1,033	0,636	0,441	0,657	1,175	0,891	0,742	1,050
C28	0,192	0,099	0,236	0,233	0,108	0,154	0,270	0,247	0,246	0,249
C29	1,567	1,925	1,884	1,411	0,859	1,393	2,122	1,768	1,501	2,057
C30	0,253	0,239	0,310	0,335	0,132	0,192	0,344	0,321	0,265	0,508
C31	1,301	1,263	1,428	1,356	0,735	1,052	1,690	1,499	1,212	1,897
C32	0,185	0,185	0,195	0,249	0,086	0,150	0,203	0,206	0,155	0,157
C33	0,449	0,484	0,531	0,616	0,295	0,435	0,703	0,629	0,491	0,756
C34	0,038	0,048	0,055	0,135	<LD	0,038	0,061	0,059	0,044	0,061
C35	0,117	0,102	0,127	0,210	0,074	0,091	0,172	0,162	0,135	0,224
pristano	0,055	0,043	0,046	0,204	0,046	0,035	0,099	0,055	0,097	0,039
fitano	0,052	0,035	0,042	0,167	0,042	0,026	0,071	0,051	0,066	0,028
crocetano	0,028	0,013	0,023	0,039	0,016	0,014	0,053	<0,012	0,022	0,018

Tabela 3. Continuação

	84	86	88	90	92	94	96	98	100	102
C12	0,073	0,038	0,066	0,051	0,022	0,080	0,088	0,030	0,053	0,043
C13	0,058	0,026	0,045	0,043	0,005	0,058	0,060	0,024	0,051	0,019
C14	0,143	<0.002	0,100	0,101	0,016	0,120	0,135	0,065	0,073	0,025
C15	0,048	0,022	0,032	0,033	<LD	0,047	0,040	0,028	0,033	0,009
C16	0,149	0,097	0,142	0,113	0,033	0,174	0,178	0,080	0,064	0,049
C17	0,115	0,062	0,066	0,087	0,055	0,096	0,105	0,118	0,094	0,119
C18	0,108	0,043	0,092	0,059	0,049	0,128	0,165	0,090	0,040	0,103
C19	0,055	0,024	0,024	0,033	0,029	0,029	0,036	0,033	0,026	0,033
C20	0,079	0,022	0,032	0,024	0,023	0,032	0,057	0,019	0,035	0,019
C21	0,095	0,029	0,024	0,031	0,037	0,033	0,038	0,048	0,038	0,039
C22	0,147	0,010	0,011	0,013	0,023	0,026	0,031	0,027	0,036	0,023
C23	0,334	0,098	0,078	0,125	0,142	0,113	0,143	0,190	0,192	0,195
C24	0,240	0,134	0,118	0,193	0,195	0,170	0,210	0,258	0,091	0,268
C25	0,852	0,373	0,309	0,456	0,510	0,440	0,591	0,691	0,704	0,802
C26	0,258	0,064	0,046	0,085	0,100	0,079	0,102	0,146	0,135	0,145
C27	1,222	0,618	0,494	0,754	0,825	0,689	0,957	1,168	1,288	1,417
C28	0,399	0,156	0,104	0,176	0,207	0,231	0,214	0,317	0,360	0,333
C29	2,498	1,248	0,897	1,513	1,716	1,291	1,695	2,303	2,746	2,718
C30	0,521	0,314	0,133	0,232	0,298	0,225	0,279	0,413	0,506	0,458
C31	2,045	1,097	0,746	1,247	1,499	1,124	1,484	2,083	2,381	2,318
C32	0,421	0,063	0,030	0,081	0,129	0,063	0,139	0,223	0,332	0,205
C33	0,912	0,391	0,296	0,511	0,581	0,427	0,554	0,883	1,041	0,957
C34	0,167	0,034	<0.026	0,038	0,063	0,038	0,041	0,067	0,086	0,055
C35	0,250	0,105	0,086	0,127	0,158	0,114	0,155	0,242	0,245	0,247
pristano	0,079	0,021	0,019	0,036	<LD	0,046	0,044	0,052	0,049	0,026
fitano	0,061	<0.012	<0.012	0,022	<LD	0,030	0,034	0,029	0,040	0,015
crocetano	0,025	0,035	0,035	0,035	<LD	0,038	0,053	0,033	0,034	0,013

Tabela 3. Continuação

	104	106	108	110	112	114	116	118	120	122	124
C12	0,093	0,057	0,040	0,055	0,013	0,029	0,062	0,071	0,051	0,132	0,041
C13	0,088	0,035	0,026	0,059	0,013	0,033	0,040	0,051	0,043	0,119	0,035
C14	0,190	0,075	0,070	0,128	0,029	0,065	0,079	0,113	0,101	0,216	0,068
C15	0,075	0,013	0,026	0,038	0,009	0,035	0,047	0,041	0,039	0,072	0,029
C16	0,273	0,147	0,145	0,172	0,057	0,073	0,075	0,111	0,159	0,234	0,067
C17	0,129	0,113	0,129	0,119	0,096	0,087	0,134	0,124	0,121	0,132	0,096
C18	0,172	0,182	0,173	0,122	0,092	0,079	0,088	0,097	0,167	0,156	0,071
C19	0,033	0,036	0,038	0,028	0,028	0,024	0,029	0,028	0,034	0,047	0,024
C20	0,074	0,065	0,054	0,073	0,011	0,027	0,038	0,041	0,115	0,085	0,031
C21	0,044	0,048	0,088	0,035	0,050	0,040	0,050	0,039	0,035	0,073	0,045
C22	0,032	0,036	0,102	0,040	0,058	0,034	0,048	0,040	0,049	0,104	0,040
C23	0,152	0,170	0,264	0,165	0,199	0,174	0,210	0,186	0,178	0,248	0,203
C24	0,217	0,243	0,323	0,069	0,270	0,236	0,279	0,238	0,073	0,300	0,217
C25	0,653	0,875	0,832	0,643	0,685	0,683	0,810	0,752	0,698	0,811	0,752
C26	0,106	0,138	0,218	0,113	0,158	0,146	0,177	0,150	0,119	0,216	0,172
C27	1,155	1,732	1,598	1,144	1,132	1,222	1,436	1,286	1,303	1,373	1,391
C28	0,260	0,336	0,432	0,286	0,305	0,309	0,362	0,303	0,299	0,365	0,380
C29	2,068	2,801	2,888	2,370	2,270	2,332	2,793	2,388	2,495	2,540	2,982
C30	0,334	0,437	0,598	0,395	0,431	0,411	0,477	0,394	0,346	0,475	0,522
C31	1,663	2,203	2,471	1,928	1,975	1,998	2,295	1,892	1,899	2,133	2,525
C32	0,121	0,220	0,344	0,281	0,239	0,242	0,281	0,237	0,272	0,333	0,313
C33	0,685	0,927	1,152	0,866	0,894	0,848	0,905	0,770	0,806	1,031	1,049
C34	0,039	0,071	0,160	0,067	0,097	0,084	0,080	0,071	0,066	0,133	0,078
C35	0,204	0,236	0,313	0,193	0,219	0,201	0,223	0,208	0,199	0,292	0,267
pristano	0,025	<LD	0,016	0,059	0,020	0,038	0,060	0,064	0,053	0,065	0,030
fitano	0,031	<LD	0,014	0,038	0,015	0,032	0,045	0,039	0,065	0,059	0,029
crocetano	0,051	0,038	0,035	0,039	0,021	<0,012	0,021	0,018	0,037	0,043	0,014

Tabela 3. Continuação

	126	128	130	132	134	136	138	140	142	144	146
C12	0,040	0,093	0,065	0,067	0,011	0,071	0,094	0,069	0,085	0,065	0,006
C13	0,046	0,068	0,066	0,057	0,025	0,050	0,120	0,068	0,061	0,063	0,005
C14	0,102	0,175	0,156	0,140	<LD	<0.002	0,234	0,149	<0.002	0,169	0,055
C15	0,053	0,105	0,056	0,081	0,043	0,108	0,187	0,056	0,053	0,086	0,009
C16	0,151	0,337	0,156	0,251	0,153	0,145	0,479	0,190	0,129	0,330	0,138
C17	0,128	0,198	0,111	0,177	<LD	<LD	0,284	0,114	0,127	0,439	0,090
C18	0,116	0,252	0,073	0,250	0,098	0,137	0,271	0,121	0,059	0,276	0,109
C19	0,024	0,042	0,026	0,042	0,028	0,079	0,046	0,030	0,034	0,046	0,019
C20	0,049	0,101	0,043	0,079	0,049	0,041	0,052	0,091	0,052	0,070	0,021
C21	0,037	0,058	0,040	0,048	0,037	0,017	0,055	0,030	0,044	0,034	0,030
C22	0,046	0,072	0,038	0,056	<LD	0,763	0,059	0,054	0,063	0,059	0,047
C23	0,161	0,244	0,176	0,220	0,150	1,253	0,186	0,132	0,185	0,146	0,155
C24	0,217	0,624	0,079	0,302	0,166	0,071	0,192	0,059	0,209	0,069	0,066
C25	0,626	1,031	0,754	0,962	0,611	0,022	0,670	0,490	0,702	0,498	0,544
C26	0,129	0,193	0,138	0,200	0,124	0,006	0,171	0,109	0,154	0,117	0,108
C27	1,213	2,130	1,491	1,772	1,152	1,728	1,221	0,811	1,198	0,810	0,875
C28	0,285	0,430	0,300	0,388	0,248	1,093	0,339	0,223	0,319	0,221	0,228
C29	2,222	3,515	2,588	3,190	1,961	2,585	2,564	1,627	2,405	1,574	1,670
C30	0,374	0,518	0,352	0,539	0,310	1,322	0,493	0,263	0,439	0,390	0,366
C31	1,821	2,563	1,664	2,554	1,546	2,579	2,402	1,329	2,098	1,366	1,312
C32	0,244	0,339	0,246	0,309	0,190	1,279	0,297	0,195	0,271	0,170	0,202
C33	0,865	1,060	0,717	1,002	0,592	1,565	1,026	0,570	0,866	0,560	0,604
C34	0,062	0,096	0,066	0,078	0,039	0,730	0,089	0,067	0,072	0,048	0,089
C35	0,208	0,272	0,175	0,247	0,148	0,671	0,272	0,140	0,232	0,159	0,174
pristano	0,063	0,093	0,040	0,068	0,049	0,062	0,117	0,033	0,045	0,306	<LD
fitano	0,043	0,080	0,043	0,052	0,047	0,067	0,095	0,035	0,040	0,102	0,014
crocetano	0,024	0,062	0,027	0,049	0,267	0,025	0,062	0,040	0,017	0,042	0,032

Tabela 4. Tabela com valores das razões diagnósticas dos HAs no CAT1

	0	2	4	6	8	10	12	16	18	20
HAs Totais	5,667	6,863	3,838	5,152	4,108	3,595	3,202	9,763	3,486	2,779
Cadeia curta par	0,120	0,178	0,198	0,111	0,082	0,123	0,125	0,094	0,104	0,128
Cadeia Curta ímpar	0,112	0,122	0,097	0,064	0,065	0,087	0,093	0,133	0,102	0,044
Cadeia mediana par	0,130	0,133	0,167	0,109	0,120	0,180	0,106	0,282	0,161	0,098
Cadeia mediana ímpar	0,609	0,685	0,458	0,693	0,565	0,522	0,396	1,353	0,431	0,331
Cadeia longa par	0,508	0,628	0,304	0,424	0,342	0,253	0,279	0,906	0,261	0,290
Cadeia longa ímpar	3,229	4,032	2,119	3,066	2,426	1,985	1,793	5,726	1,968	1,486
pristano/fitano	1,029	1,094	2,068	0,951	1,071	1,321	0,856	0,787	1,069	0,942

Tabela 4. Continuação

	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
HAs Totais	2,805	3,761	10,134	9,021	15,914	11,542	9,379	28,852	7,326	11,889
Cadeia curta par	0,068	0,090	0,054	0,143	0,419	0,074	0,169	0,861	0,114	0,233
Cadeia Curta ímpar	0,101	0,061	0,126	0,104	0,235	0,053	0,190	0,739	0,174	0,150
Cadeia mediana par	0,175	0,090	0,429	0,236	0,591	0,472	0,391	1,141	0,501	0,464
Cadeia mediana ímpar	0,343	0,533	1,940	1,757	2,534	2,290	1,589	4,814	0,966	1,363
Cadeia longa par	0,217	0,330	0,647	0,559	1,033	0,895	0,525	1,585	0,527	1,248
Cadeia longa ímpar	1,598	2,174	5,953	5,326	9,409	6,825	5,747	17,250	4,156	6,954
pristano/fitano	0,736	1,427	1,047	1,144	1,076	1,075	1,541	1,667	1,305	1,227

Tabela 4. Continuação

	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60
HAs Totais	10,925	9,322	10,184	4,054	4,910	5,583	5,425	4,155	4,023	4,108
Cadeia curta par	0,168	0,299	0,087	0,172	0,054	0,199	0,167	0,756	0,181	0,160
Cadeia Curta ímpar	0,134	0,119	0,119	0,107	0,070	0,160	0,084	0,069	0,190	0,207
Cadeia mediana par	0,389	0,219	0,377	0,233	0,192	0,227	0,130	0,144	0,338	0,319
Cadeia mediana ímpar	1,439	1,369	1,504	0,528	0,597	0,234	0,649	0,419	0,556	0,427
Cadeia longa par	0,772	0,549	0,757	0,370	0,389	2,926	0,437	0,273	0,401	0,292
Cadeia longa ímpar	6,657	4,946	6,202	2,159	2,917	0,452	3,180	2,027	2,083	2,164
pristano/fitano	1,188	1,253	0,826	1,226	0,583	1,552	1,320	1,001	1,494	0,609

Tabela 4. Continuação

	62	64	66	70	72	74	76	78	80	82
HAs Totais	6,532	7,330	7,560	6,960	3,672	5,234	9,482	7,206	6,179	8,476
Cadeia curta par	0,243	0,175	0,143	0,396	0,140	0,166	0,661	0,048	0,203	0,091
Cadeia Curta ímpar	0,152	0,120	0,178	0,251	0,121	0,105	0,291	0,172	0,160	0,133
Cadeia mediana par	0,274	0,171	0,268	0,241	0,185	0,160	0,397	0,275	0,251	0,301
Cadeia mediana ímpar	0,736	1,100	0,970	0,585	0,370	0,542	1,031	0,738	0,563	0,835
Cadeia longa par	0,547	0,559	0,636	0,715	0,278	0,404	0,707	0,661	0,550	0,785
Cadeia longa ímpar	3,718	4,413	4,344	3,402	2,035	3,102	4,987	4,158	3,455	5,004
pristano/fitano	1,072	1,252	1,107	1,225	1,088	1,374	1,404	1,082	1,459	1,413

Tabela 4. Continuação

	84	86	88	90	92	94	96	98	100	102
HAs Totais	11,186	5,070	3,994	6,127	6,713	5,829	7,497	9,548	10,648	10,600
Cadeia curta par	0,366	0,135	0,307	0,265	0,070	0,375	0,401	0,174	0,190	0,117
Cadeia Curta ímpar	0,218	0,109	0,123	0,154		0,172	0,180	0,179	0,153	0,161
Cadeia mediana par	0,426	0,199	0,241	0,277	0,267	0,330	0,432	0,368	0,166	0,390
Cadeia mediana ímpar	1,281	0,500	0,412	0,612	0,689	0,587	0,772	0,930	0,934	1,037
Cadeia longa par	1,200	0,441	0,208	0,398	0,527	0,367	0,521	0,783	0,973	0,808
Cadeia longa ímpar	5,765	2,963	2,137	3,513	4,040	3,104	4,136	5,553	6,414	6,454
pristano/fitano	1,292	2,037	2,884	1,631	#DIV/0!	1,499	1,305	1,835	1,232	1,740

Tabela 4. Continuação

	104	106	108	110	112	114	116	118	120	122	124
HAs Totais	8,861	11,197	12,482	9,390	9,330	9,412	11,017	9,632	9,668	11,621	11,398
Cadeia curta par	0,556	0,279	0,255	0,355	0,099	0,168	0,216	0,295	0,311	0,582	0,177
Cadeia Curta ímpar	0,237	0,162	0,193	0,185	0,133	0,145	0,209	0,193	0,193	0,251	0,150
Cadeia mediana par	0,463	0,491	0,550	0,264	0,373	0,341	0,405	0,376	0,356	0,541	0,319
Cadeia mediana ímpar	0,849	1,094	1,184	0,843	0,934	0,897	1,070	0,977	0,911	1,131	1,000
Cadeia longa par	0,561	0,795	1,160	0,789	0,827	0,798	0,935	0,782	0,737	1,023	1,006
Cadeia longa ímpar	4,886	6,736	6,956	5,442	5,377	5,552	6,525	5,567	5,697	6,047	6,898
pristano/fitano	0,790	0,000	1,176	1,545	1,360	1,194	1,342	1,629	0,822	1,115	1,041

Tabela 4. Continuação

	126	128	130	132	134	136	138	140	142	144	146
HAs Totais	9,217	14,515	9,577	13,011	7,681	16,316	11,804	6,987	9,858	7,765	6,924
Cadeia curta par	0,292	0,605	0,377	0,458	0,164	0,216	0,808	0,408	0,214	0,564	0,200
Cadeia Curta ímpar	0,205	0,344	0,193	0,300	0,071	0,187	0,517	0,200	0,214	0,571	0,118
Cadeia mediana par	0,382	0,978	0,195	0,630	0,312	0,250	0,515	0,272	0,321	0,415	0,197
Cadeia mediana ímpar	0,824	1,332	0,970	1,230	0,799	1,292	0,911	0,653	0,931	0,679	0,729
Cadeia longa par	0,747	1,050	0,736	1,048	0,623	2,607	0,961	0,567	0,864	0,677	0,676
Cadeia longa ímpar	5,255	8,208	5,744	7,517	4,660	6,893	6,187	3,767	5,701	3,750	3,858
pristano/fitano	1,446	1,161	0,942	1,303	1,036	0,928	1,234	0,960	1,151	3,019	0,667

Tabela 5. Tabela de concentração dos HAs ($\mu\text{g g}^{-1}$) no CAT2. Sendo <LD valores abaixo do limite de detecção

	0	2	4	6	12	18	22	26	30	34
C12	0,015	0,020	0,023	0,027	0,009	0,008	0,004	0,008	0,008	0,028
C13	0,004	0,018	0,016	0,023	0,011	0,007	0,003	0,007	0,008	0,030
C14	0,003	0,084	0,054	0,064	0,014	0,033	0,004	0,022	0,028	0,100
C15	0,015	0,046	0,025	0,027	0,021	0,013	0,012	0,017	0,022	0,052
C16	0,015	0,150	0,070	0,108	0,086	0,070	0,040	0,068	0,086	0,175
C17	0,047	0,060	0,040	0,047	0,032	0,021	0,019	0,033	0,032	0,066
C18	0,050	0,075	0,041	0,060	0,021	0,017	0,016	0,019	0,017	0,072
C19	0,078	0,016	0,011	0,013	0,008	0,009	0,019	0,008	0,010	0,011
C20	0,073	0,020	0,009	0,014	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C21	0,043	0,014	<LD	<LD	0,012	0,012	0,015	<0.011	0,011	0,017
C22	0,031	0,015	0,010	0,008	0,013	0,015	0,018	0,012	0,010	0,019
C23	0,113	0,081	0,048	0,044	0,061	0,065	0,051	0,036	0,062	0,099
C24	0,091	0,034	0,018	0,016	0,022	0,022	0,030	0,007	0,017	0,032
C25	0,419	0,386	0,220	0,208	0,301	0,311	0,193	0,172	0,291	0,497
C26	0,084	0,066	0,041	0,031	0,060	0,049	0,048	0,055	0,056	0,100
C27	0,571	0,579	0,354	0,344	0,461	0,439	0,260	0,260	0,399	0,788
C28	0,084	0,105	<LD	0,075	0,096	0,088	0,067	0,052	0,063	0,174
C29	0,738	1,060	0,625	0,637	0,772	0,635	0,444	<LD	<LD	1,590
C30	0,112	0,200	0,137	0,118	0,140	0,122	0,077	0,103	0,164	0,252
C31	0,442	0,624	0,078	0,445	0,563	0,422	0,321	0,326	0,562	1,112
C32	0,049	0,071	0,045	0,048	0,075	0,047	0,040	0,040	0,065	0,125
C33	0,172	0,220	0,163	0,165	0,226	0,159	0,125	0,137	0,232	0,463
C34	0,028	0,016	<LD	<LD	0,041	0,018	0,019	0,016	0,020	0,046
C35	0,061	0,049	0,037	0,036	0,052	0,045	0,041	0,031	0,055	0,105
pristano	0,016	0,028	0,018	0,020	0,013	<LD	<LD	0,015	0,012	0,026
fitano	0,025	0,045	0,016	0,018	0,009	0,012	0,009	0,018	0,010	0,031
crocetano	0,003	0,039	0,017	0,027	0,006	0,014	<LD	0,014	0,018	0,030

Tabela 5. Continuação.

	44	54	64	74	84	94	104	114	124	132
C12	0,014	0,018	0,019	0,011	0,008	0,035	0,004	0,027	0,037	0,012
C13	0,012	0,017	<LD	0,012	0,008	0,032	0,021	0,038	0,010	0,039
C14	0,044	0,067	0,025	0,024	0,032	0,110	0,048	0,060	0,025	0,035
C15	0,022	0,033	0,027	0,015	0,023	0,045	0,021	0,046	0,018	0,022
C16	0,101	0,125	0,085	0,063	0,084	0,175	0,096	0,161	0,091	0,075
C17	0,035	0,044	0,047	0,034	0,035	0,052	0,029	0,063	0,024	0,022
C18	0,018	0,031	0,015	0,024	0,022	0,047	0,064	0,083	0,040	0,031
C19	0,015	0,012	0,018	0,010	0,050	0,022	<0.005	0,006	0,007	<0.005
C20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,065	0,043	0,029	0,031
C21	0,014	0,012	0,015	<LD	0,015	0,022	0,021	<LD	<LD	<LD
C22	0,013	0,011	0,015	0,016	0,008	0,018	0,017	0,023	0,009	0,012
C23	0,067	0,052	0,070	0,064	0,037	0,089	0,043	0,103	0,016	0,047
C24	0,020	0,014	0,023	0,018	<LD	0,034	0,031	0,019	<LD	0,027
C25	0,299	0,222	0,307	0,290	0,154	0,407	<LD	0,454	0,082	0,221
C26	0,047	0,053	0,067	0,061	0,032	0,085	0,037	0,089	0,012	0,040
C27	0,372	0,386	0,493	0,422	0,200	0,668	0,329	0,719	0,123	0,347
C28	0,086	<LD	0,122	0,092	0,047	0,129	0,121	0,173	<LD	0,074
C29	0,588	0,824	1,001	0,746	0,357	1,328	0,641	1,402	<LD	0,590
C30	0,131	0,199	0,238	0,143	0,082	0,307	0,167	0,331	0,054	0,137
C31	0,392	0,680	0,794	0,559	<LD	1,054	0,554	1,121	0,176	0,448
C32	0,050	0,077	0,095	0,067	<LD	0,126	0,085	0,157	0,030	0,067
C33	0,165	0,273	0,312	0,225	0,098	0,446	0,244	0,467	0,076	0,201
C34	0,019	0,027	0,028	0,023	<<LD	0,036	0,031	0,037	<LD	0,028
C35	0,040	0,064	0,069	0,053	0,023	0,108	0,063	0,115	0,023	0,053
pristano	0,018	0,030	0,022	0,023	0,021	0,028	0,015	0,043	0,015	0,014
fitano	0,016	0,020	0,018	0,020	0,026	0,031	0,025	0,034	0,016	0,009
crocetano	0,029	0,035	0,015	0,025	0,028	0,049	0,029	0,039	0,026	0,022

Tabela 5. Continuação.

	144	154	164	174	184	194	200
C12	0,035	0,030	0,045	0,024	0,090	0,037	0,054
C13	0,042	0,034	0,022	0,047	0,045	0,064	0,047
C14	0,036	0,060	0,031	0,047	0,032	0,088	0,072
C15	0,042	0,025	0,025	0,033	0,027	0,055	0,048
C16	0,082	0,102	0,095	0,078	0,056	0,132	0,154
C17	0,039	0,027	0,036	0,028	0,033	0,057	0,054
C18	0,035	0,038	0,058	0,024	0,026	0,071	0,090
C19	<LD	0,009	0,046	0,011	0,013	0,015	0,020
C20	0,018	0,031	0,049	0,025	0,024	0,032	0,042
C21	<LD	<LD	0,016	0,014	<LD	0,011	<LD
C22	0,014	0,011	0,011	0,016	0,010	0,011	0,018
C23	0,015	0,023	0,038	0,061	0,045	0,049	0,055
C24	0,036	0,018	0,021	0,018	0,021	0,027	0,029
C25	0,049	0,101	0,182	<LD	<LD	0,230	0,219
C26	<LD	0,020	0,041	0,061	0,047	0,039	0,049
C27	0,078	0,175	0,315	0,493	0,395	0,346	0,392
C28	<LD	0,053	0,075	0,147	0,088	0,075	<LD
C29	0,153	0,371	0,624	1,116	0,753	0,595	0,890
C30	0,052	0,097	0,157	0,275	0,176	0,144	0,219
C31	0,140	0,330	0,514	0,961	0,607	0,468	0,769
C32	0,030	0,051	0,068	0,133	0,080	0,064	0,102
C33	0,068	0,143	0,211	0,418	0,251	0,194	0,319
C34	<LD	0,015	0,019	0,040	0,023	0,015	0,029
C35	0,025	0,031	0,044	0,110	0,054	0,045	0,077
pristano	0,052	0,014	0,021	0,019	0,025	0,050	0,043
fitano	0,043	0,019	0,027	0,012	0,014	0,036	0,041
crocetano	0,020	0,023	0,029	0,017	0,012	0,028	0,036

Tabela 6. Tabela com valores das razões diagnósticas dos HAS no CAT2. Sendo <LD valores abaixo do limite de detecção.

	0	4	6	8	12	18	22	26	30	34
HAs Totais	3,338	4,008	2,065	2,559	3,095	2,628	1,866	1,429	2,218	5,952
Cadeia curta par	0,033	0,254	0,147	0,200	0,108	0,111	0,048	0,097	0,122	0,303
Cadeia Curta ímpar	0,140	0,122	0,076	0,088	0,061	0,043	0,050	0,058	0,064	0,129
Cadeia mediana par	0,155	0,110	0,060	0,082	0,034	0,032	0,034	0,031	0,027	0,091
Cadeia mediana ímpar	0,576	0,481	0,268	0,252	0,373	0,389	0,260	0,208	0,364	0,613
Cadeia longa par	0,245	0,336	0,223	0,197	0,275	0,219	0,164	0,198	0,286	0,477
Cadeia longa ímpar	1,750	2,263	1,057	1,426	1,795	1,496	1,024	0,586	0,961	3,490
pristano/fitano	0,662	0,621	1,118	1,095	1,507	0,000	0,000	0,832	1,152	0,831

Tabela 6. Continuação

	44	54	64	74	84	94	104	114	124	132
HAs Totais	2,562	3,239	3,886	2,973	1,318	5,374	2,731	5,737	0,884	2,561
Cadeia curta par	0,159	0,209	0,129	0,098	0,124	0,319	0,148	0,248	0,153	0,122
Cadeia Curta ímpar	0,072	0,089	0,092	0,060	0,108	0,120	0,050	0,115	0,049	0,044
Cadeia mediana par	0,031	0,041	0,030	0,040	0,031	0,064	0,146	0,149	0,079	0,074
Cadeia mediana ímpar	0,379	0,285	0,393	0,354	0,206	0,518	0,064	0,557	0,098	0,268
Cadeia longa par	0,228	0,329	0,400	0,271	0,115	0,518	0,289	0,578	0,096	0,245
Cadeia longa ímpar	1,352	1,890	2,288	1,727	0,558	3,049	1,524	3,242	0,299	1,386
pristano/fitano	1,070	1,479	1,210	1,145	0,783	0,915	0,597	1,272	0,964	1,556

Tabela 6. Continuação

	144	154	164	174	184	194	200
HAs Totais	0,989	1,795	2,746	4,181	2,899	2,865	3,748
Cadeia curta par	0,153	0,192	0,172	0,149	0,178	0,257	0,279
Cadeia Curta ímpar	0,082	0,061	0,108	0,072	0,073	0,126	0,122
Cadeia mediana par	0,066	0,080	0,119	0,066	0,061	0,113	0,151
Cadeia mediana ímpar	0,064	0,124	0,236	0,075	0,045	0,290	0,274
Cadeia longa par	0,082	0,168	0,267	0,470	0,303	0,247	0,370
Cadeia longa ímpar	0,371	0,876	1,453	2,570	1,755	1,409	2,052
pristano/fitano	1,215	0,757	0,754	1,597	1,775	1,407	1,044

Tabela 7. Tabela de concentração dos HPAs (ng g⁻¹) no CAT1. Sendo <LD valores abaixo do limite de detecção

	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
naftaleno	6,700	4,460	10,410	<LD	2,430	3,790	2,650	3,720	2,010	2,030
bifenil	7,430	1,590	0,700	<LD	<LD	3,500	0,840	<LD	<LD	0,900
acenaftileno	5,660	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	3,300	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzotiofeno	3,100	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	14,280	0,850	2,440	<LD	2,190	<LD	0,870	2,760	3,250	1,380
antraceno	16,530	<LD	<LD	<LD	<LD	2,940	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	11,960	0,740	1,390	<LD	2,040	2,800	1,130	4,610	4,220	<LD
pireno	8,540	1,560	2,190	<LD	1,760	0,970	1,400	3,860	3,750	1,060
benzo[a]antraceno	2,430	2,140	1,210	<LD	<LD	<LD	0,920	2,140	1,740	<LD
criseno	2,770	<LD	<LD	<LD	0,890	<LD	<LD	2,030	1,430	<LD
benzo[b+j+k]fluoranteno	5,610	4,280	4,060	<LD	4,470	0,750	4,140	5,730	4,730	3,910
benzo[e]pireno	4,840	4,140	4,250	<LD	4,540	0,760	4,170	4,870	4,340	4,020
benzo[a]pireno	0,740	<LD	<LD	<LD	<LD	6,730	<LD	1,100	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,880	<LD	1,020	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	4,340	4,310	<LD	4,350	1,450	4,310	5,320	4,320	4,600
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,110	<LD	1,020	<LD	<LD
etilnaftaleno	11,680	<LD	<LD	<LD	1,030	3,790	1,030	<LD	0,820	<LD
metilnaftaleno	10,410	2,700	1,620	<LD	2,600	3,810	2,990	1,720	1,330	1,530
dimetilnaftaleno	36,650	6,130	4,000	<LD	8,410	3,570	8,780	3,040	7,050	2,360
trimetilnaftaleno	14,250	6,920	7,470	<LD	8,300	<LD	6,310	5,520	11,090	4,570
metilfluoreno	1,370	3,620	1,110	<LD	1,100	<LD	0,000	3,770	1,740	3,580
dimetilfluoreno	1,020	1,900	1,260	<LD	1,110	2,800	1,020	0,910	1,360	0,800
metildibenzotiofeno	1,450	<LD	<LD	<LD	0,750	2,800	0,000	0,000	0,910	<LD
dimetildibenzotiofeno	2,410	<LD	<LD	<LD	1,120	2,800	0,000	<LD	1,320	<LD
metilfenantreno	3,250	4,140	3,320	<LD	3,310	2,800	3,940	3,070	4,400	2,440
dimetilfenantreno	4,470	5,330	4,560	<LD	3,640	2,950	3,140	2,930	4,770	3,230
metilfluoranteno	<LD	1,710	<LD	<LD	<LD	85,020	0,000	1,200	0,860	<LD
metilpireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	0,680	<LD	<LD	<LD	<LD	0,000	<LD	<LD	<LD
dimetilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	0,820	<LD	0,000	0,760	<LD	<LD
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	12,470	9,360	7,340	<LD	9,450	8<LD4	5,910	8,980	6,620	4,520

Tabela 7. Continuação

	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38
naftaleno	1,800	1,700	2,180	2,310	5,280	3,290	8,590	<LD	<LD	2,480
bifenil	<LD	<LD	<LD	0,780	1,310	1,830	2,600	<LD	<LD	1,810
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,770
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,000	<LD	<LD	<LD
fluoreno	0,850	<LD	<LD	<LD	<LD	0,900	0,750	<LD	<LD	1,120
dibenzotiofeno	0,810	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	4,290	1,310	<LD	1,880	1,980	3,190	2,680	<LD	<LD	2,230
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	3,070	<LD	<LD	5,880	1,280	1,500	2,210	<LD	<LD	3,770
pireno	2,150	0,820	<LD	5,070	1,960	2,050	3,930	<LD	<LD	3,260
benzo[a]antraceno	1,000	<LD	<LD	3,850	2,990	7,560	2,380	<LD	<LD	2,350
criseno	0,790	<LD	<LD	2,540	0,000	1,040	11,720	<LD	<LD	2,230
benzo[b+j+k]fluoranteno	4,270	3,860	4,000	6,790	4,160	4,350	6,310	<LD	<LD	5,490
benzo[e]pireno	4,280	4,010	4,150	5,490	4,140	4,260	5,340	<LD	<LD	4,850
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	1,780	<LD	<LD	1,330	<LD	<LD	1,000
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	2,960	<LD	1,000	11,600	<LD	<LD	1,770
dibenzo[a,h]antraceno	4,360	4,790	4,470	6,220	4,470	8,740	11,330	<LD	<LD	6,880
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	2,970	<LD	1,730	12,520	<LD	<LD	1,830
etilnaftaleno	1,870	<LD	<LD	<LD	1,040	0,690	1,460	<LD	<LD	<LD
metilnaftaleno	2,770	1,280	1,250	2,050	3,360	3,160	4,790	<LD	<LD	1,970
dimetilnaftaleno	19,440	2,770	3,660	4,150	8,870	5,420	11,030	<LD	<LD	4,060
trimetilnaftaleno	19,430	5,050	6,330	6,220	6,660	10,000	9,490	<LD	<LD	7,070
metilfluoreno	1,350	4,140	<LD	3,390	1,200	7,030	1,430	<LD	<LD	4,990
dimetilfluoreno	2,030	0,720	1,050	<LD	1,110	1,140	2,290	<LD	<LD	0,840
metildibenzotiofeno	1,290	<LD	0,000	<LD	0,870	<LD	1,320	<LD	<LD	<LD
dimetildibenzotiofeno	1,770	<LD	0,000	<LD	1,390	<LD	1,530	<LD	<LD	<LD
metilfenantreno	4,630	1,840	2,170	3,870	3,990	5,350	9,200	<LD	<LD	2,980
dimetilfenantreno	4,030	2,130	2,020	3,840	4,680	6,650	10,440	<LD	<LD	3,970
metilfluoranteno	0,000	<LD	<LD	2,030	<LD	1,230	1,070	<LD	<LD	1,420
metilpireno	<LD	<LD	<LD	<LD	1,050	<LD	2,520	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	1,390	<LD	5,470	<LD	<LD	<LD
dimetilcriseno	<LD	<LD	<LD	0,800	0,740	1,960	3,220	<LD	<LD	1,350
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	5,300	9,540	1,520	31,990	1,520	31,800	68,300	0,790	<LD	20,92

Tabela 7. Continuação

	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58
naftaleno	2,370	3,000	3,530	<LD	2,770	1,730	4,250	3,370	1,900	1,830
bifenil	0,840	1,240	2,100	<LD	<LD	<LD	1,460	1,400	<LD	0,730
acenaftileno	<LD	<LD	1,010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	<LD	0,790	1,550	<LD	<LD	<LD	1,040	0,000	<LD	0,730
dibenzotiofeno	<LD	<LD	1,320	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	1,550	2,280	8,050	<LD	1,290	1,170	1,860	1,380	<LD	2,080
antraceno	<LD	<LD	0,680	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	1,180	1,140	5,740	<LD	2,060	0,980	1,200	0,740	<LD	1,740
pireno	1,760	1,300	4,850	<LD	1,980	0,820	1,230	1,200	<LD	5,100
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	2,130	<LD	1,980	0,940	1,190	<LD	1,150	0,880
criseno	<LD	<LD	1,460	<LD	2,220	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[b+j+k]fluoranteno	4,020	3,980	5,110	<LD	6,650	4,000	4,220	4,190	4,090	4,090
benzo[e]pireno	4,090	4,040	4,770	<LD	5,260	4,080	4,170	4,210	4,130	4,170
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	1,340	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	3,800	0,950	1,050	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	8,050	4,720	4,460	<LD	6,410	6,100	6,200	4,350	5,150	4,460
benzo[g,h,i]perileno	<LD	2,030	<LD	<LD	3,520	1,020	1,250	<LD	<LD	<LD
etilnaftaleno	<LD	0,840	2,790	<LD	<LD	<LD	0,920	0,000	<LD	<LD
metilnaftaleno	1,630	2,930	4,620	<LD	1,820	1,280	3,400	2,010	1,370	2,080
dimetilnaftaleno	3,080	6,540	25,170	<LD	2,500	3,810	8,440	4,480	3,140	4,320
trimetilnaftaleno	10,290	11,840	29,580	<LD	5,820	8,780	31,850	4,800	4,960	10,120
metilfluoreno	4,460	5,330	3,200	<LD	3,720	4,690	6,950	1,190	1,980	6,410
dimetilfluoreno	2,460	1,870	3,510	<LD	<LD	0,830	0,780	<LD	<LD	0,690
metildibenzotiofeno	<LD	<LD	2,490	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dimetildibenzotiofeno	<LD	<LD	3,600	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,030
metilfenantreno	4,980	3,250	7,500	<LD	1,840	2,090	2,820	2,290	1,490	2,760
dimetilfenantreno	8,380	4,350	9,750	<LD	1,930	2,850	3,520	2,960	1,580	3,150
metilfluoranteno	1,170	0,800	0,740	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilpireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,900	<LD	<LD	<LD
dimetilcriseno	3,150	1,380	1,140	<LD	<LD	0,870	1,190	<LD	0,680	<LD
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,88	<LD	<LD	0,84
perileno	20,2	17,93	1,14	<LD	15,67	18,51	22,27	0,8	11,75	12,12

Tabela 7. Continuação

	60	62	64	66	68	70	72	74	76	78
naftaleno	2,200	2,690	5,470	2,250	<LD	2,250	1,870	4,830	4,790	3,800
bifenil	<LD	<LD	2,230	1,040	<LD	1,040	<LD	2,800	1,690	1,260
acenaftileno	<LD	<LD	0,930	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	0,750	0,680	1,640	0,800	<LD	0,800	<LD	<LD	0,850	<LD
dibenzotiofeno	<LD	<LD	1,290	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	1,940	2,120	7,550	1,400	<LD	1,400	1,100	1,550	2,830	0,860
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	<LD	0,880	5,580	<LD	<LD	<LD	<LD	1,460	1,500	1,900
pireno	0,740	0,980	5,020	<LD	<LD	<LD	<LD	1,900	2,330	1,780
benzo[a]antraceno	0,950	1,420	1,060	<LD	<LD	<LD	<LD	0,000	1,450	1,550
criseno	<LD	<LD	1,520	<LD	<LD	<LD	<LD	1,340	0,940	1,600
benzo[b+j+k]fluoranteno	3,840	4,190	4,960	3,950	<LD	3,950	3,820	5,420	4,400	5,620
benzo[e]pireno	4,010	4,210	4,470	4,050	<LD	4,050	3,980	4,800	4,330	4,860
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,870	<LD	1,040
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,780	0,850	1,860
dibenzo[a,h]antraceno	4,970	5,960	4,420	4,770	<LD	4,770	5,060	4,380	5,600	5,540
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,730	1,140	1,870
etilnaftaleno	<LD	<LD	4,150	<LD	<LD	<LD	<LD	1,220	0,990	0,700
metilnaftaleno	1,610	2,350	3,450	3,000	<LD	3,000	1,900	4,350	4,610	3,090
dimetilnaftaleno	2,300	3,040	26,460	4,030	<LD	4,030	3,060	14,340	6,590	5,250
trimetilnaftaleno	9,330	5,410	25,960	6,260	<LD	6,260	5,540	7,210	9,620	6,030
metilfluoreno	4,840	4,950	3,390	4,900	<LD	4,900	3,270	1,160	4,710	4,600
dimetilfluoreno	<LD	0,700	2,850	<LD	<LD	<LD	0,930	1,290	1,150	0,710
metildibenzotiofeno	<LD	<LD	2,130	<LD	<LD	<LD	<LD	0,000	1,330	<LD
dimetildibenzotiofeno	<LD	<LD	2,060	<LD	<LD	<LD	<LD	0,710	<LD	<LD
metilfenantreno	2,310	2,770	7,770	1,840	<LD	1,840	2,020	2,730	5,120	2,240
dimetilfenantreno	2,350	2,190	7,220	2,380	<LD	2,380	2,380	4,080	6,790	3,290
metilfluoranteno	<LD	<LD	0,750	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilpireno	<LD	<LD	1,290	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	0,890	1,400	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,700	0,820
dimetilcriseno	<LD	0,870	0,910	<LD	<LD	<LD	0,860	<LD	1,150	0,930
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,91	<LD	0,73	3,05
perileno	11,27	22,67	1,66	13,14	<LD	13,14	12,62	<LD	27,08	21,99

Tabela 7. Continuação

	80	82	84	86	88	90	92	98	100	102
naftaleno	3,810	4,130	6,200	2,790	3,690	2,790	1,850	<LD	<LD	5,630
bifenil	1,160	1,290	3,570	1,570	1,940	1,270	1,520	<LD	<LD	2,290
acenaftileno	<LD	<LD	2,510	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	1,050	0,720	1,150	9,120	5,970	<LD	<LD	<LD	<LD	0,950
dibenzotiofeno	<LD	<LD	0,700	4,590	3,380	<LD	<LD	<LD	<LD	0,690
fenantreno	3,120	2,460	6,370	<LD	<LD	5,990	2,100	<LD	<LD	3,720
antraceno	<LD	<LD	1,130	<LD	<LD	2,500	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	1,810	2,880	11,200	0,820	<LD	1,250	1,460	<LD	<LD	1,660
pireno	1,660	2,730	10,690	3,790	2,880	3,100	1,540	<LD	<LD	2,130
benzo[a]antraceno	0,680	2,080	6,380	<LD	<LD	6,880	1,310	<LD	<LD	<LD
criseno	<LD	1,610	5,120	<LD	<LD	8,790	1,010	<LD	<LD	1,170
benzo[b+j+k]fluoranteno	4,180	5,000	1<LD1	33,350	33,350	12,590	4,540	<LD	<LD	4,370
benzo[e]pireno	4,160	4,680	6,860	<LD	<LD	8,010	4,400	<LD	<LD	4,270
benzo[a]pireno	<LD	0,730	2,930	<LD	<LD	4,450	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,710	1,370	2,310	3,950	4,160	8,510	0,870	<LD	<LD	1,140
dibenzo[a,h]antraceno	5,970	7,840	4,490	4,030	4,120	7,120	5,650	<LD	<LD	7,750
benzo[g,h,i]perileno	0,810	1,620	2,120	<LD	<LD	7,430	1,050	<LD	<LD	1,430
etilnaftaleno	0,720	<LD	1,610	0,810	0,710	<LD	<LD	<LD	<LD	0,780
metilnaftaleno	2,650	2,930	5,680	2,630	3,200	2,650	1,530	<LD	<LD	2,940
dimetilnaftaleno	5,610	4,540	15,270	5,840	5,150	4,660	5,150	<LD	<LD	7,010
trimetilnaftaleno	11,100	6,560	11,910	<LD	<LD	6,250	9,050	<LD	<LD	12,230
metilfluoreno	5,100	3,700	3,520	0,840	<LD	1,870	3,290	<LD	<LD	8,060
dimetilfluoreno	0,730	<LD	2,580	3,900	2,110	0,830	0,860	<LD	<LD	1,160
metildibenzotiofeno	<LD	<LD	1,260	<LD	<LD	2,390	<LD	<LD	<LD	0,800
dimetildibenzotiofeno	0,730	0,990	2,250	<LD	<LD	2,800	0,790	<LD	<LD	1,360
metilfenantreno	3,340	3,660	7,790	1,010	0,790	3,860	2,730	<LD	<LD	4,010
dimetilfenantreno	3,730	4,860	10,970	3,470	2,690	2,910	3,340	<LD	<LD	4,940
metilfluoranteno	<LD	1,260	2,630	1,240	1,140	1,670	0,730	<LD	<LD	0,980
metilpireno	<LD	<LD	0,710	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	2,920	1,590	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,730
dimetilcriseno	0,910	1,280	1,240	0,930	1,010	1,220	0,950	<LD	<LD	1,500
reteno	<LD	<LD	<LD	1,56	1,48	<LD	<LD	<LD	<LD	0,73
perileno	18,12	26,95	0,86	<LD	0,91	25,52	21,08	<LD	<LD	75,48

Tabela 7. Continuação

	104	106	108	110	112	114	116	118	120	122
naftaleno	6,380	5,680	5,720	6,330	4,110	4,080	6,050	6,520	8,270	5,790
bifenil	2,950	7,010	1,940	2,770	1,340	2,720	2,800	1,920	5,980	2,430
acenaftileno	<LD	0,690	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	0,840	1,560	0,780	1,090	0,700	<LD	0,850	0,790	1,130	1,220
dibenzotiofeno	0,790	1,320	<LD	1,120	<LD	<LD	0,720		0,920	0,900
fenantreno	3,060	2,230	2,660	3,390	2,390	1,430	2,880	2,900	2,950	4,830
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	1,120	1,090	1,640	2,450	3,070	2,000	1,270	1,890	1,040	1,110
pireno	1,880	1,910	2,140	3,380	2,960	2,010	2,050	2,660	2,240	2,000
benzo[a]antraceno	<LD	0,690	<LD	1,050	2,380	0,770	<LD	1,110	<LD	<LD
criseno	1,090	0,810	1,170	1,190	1,360	0,750	1,190	1,850	0,830	1,140
benzo[b+j+k]fluoranteno	4,300	4,250	4,590	5,110	4,990	<LD	4,870	5,480	4,310	4,320
benzo[e]pireno	4,280	4,230	4,370	4,560	4,590	<LD	4,590	4,750	4,390	4,230
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	0,700	0,680	<LD	<LD	1,070	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,140	<LD	0,800	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	6,580	5,340	4,390	6,090	<LD	5,940	4,480	4,350	6,400
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	0,770	<LD	<LD	<LD	0,840	<LD	<LD
etilnaftaleno	0,830	1,540	0,720	1,290	<LD	1,020	1,100	<LD	3,410	<LD
metilnaftaleno	4,020	5,050	3,340	4,800	3,070	5,330	4,480	3,420	10,100	3,240
dimetilnaftaleno	5,090	18,930	5,040	4,150	4,310	4,200	8,230	4,600	37,080	3,670
trimetilnaftaleno	5,970	17,740	6,540	6,130	6,300	2,620	10,360	9,330	20,140	5,890
metilfluoreno	6,370	12,630	4,890	5,400	4,040	<LD	6,350	7,210	5,960	6,810
dimetilfluoreno	2,250	2,370	1,860	2,260	2,520	<LD	2,420	1,930	2,550	2,270
metildibenzotiofeno	1,060	0,780	1,480	1,300	<LD	<LD	1,040	1,100	1,680	1,550
dimetildibenzotiofeno	1,350	<LD	1,680	2,840	0,950	<LD	2,060	2,270	2,670	2,670
metilfenantreno	4,340	3,990	4,260	5,050	3,880	<LD	4,230	4,170	4,590	5,410
dimetilfenantreno	6,100	4,990	5,530	7,540	5,240	<LD	6,890	6,320	7,900	6,990
metilfluoranteno	1,080	1,200	1,100	2,150	1,360	<LD	1,530	2,080	0,000	1,530
metilpireno	<LD	<LD	<LD	1,510	<LD	<LD	<LD	0,730	0,000	<LD
metilcriseno	<LD	2,040	1,750	1,430	5,050	<LD	1,820	0,730	1,090	2,010
dimetilcriseno	1,620	1,260	1,480	1,080	1,230	<LD	1,500	1,610	0,790	1,820
reteno	0,82	1,33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	38,29	22,79	53,6	4,7	9,97	47,76	38,87	33,55	3,19	41,75

Tabela 7. Continuação

	124	126	130	132	134	138	140	142	144	146
naftaleno	6,320	0,130	<LD	7,300	5,480	0,130	<LD	0,310	7,050	6,640
bifenil	1,900	<LD	<LD	3,640	2,390	<LD	<LD	<LD	2,580	3,160
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	0,720	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	0,000	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	<LD	<LD	<LD	1,280	0,830	<LD	<LD	<LD	1,270	1,440
dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	0,990	<LD	<LD	<LD	<LD	1,100	1,070
fenantreno	1,680	<LD	<LD	3,870	3,230	<LD	<LD	<LD	5,790	3,410
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	0,770	<LD	<LD	4,010	2,210	<LD	<LD	<LD	3,040	1,140
pireno	1,610	<LD	<LD	5,250	3,180	<LD	<LD	<LD	4,090	2,410
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	1,950	0,980	<LD	<LD	<LD	0,740	<LD
criseno	1,010	<LD	<LD	2,160	1,670	<LD	<LD	<LD	1,340	0,960
benzo[b+j+k]fluoranteno	4,320	<LD	<LD	6,270	5,040	<LD	<LD	<LD	4,680	4,370
benzo[e]pireno	4,200	<LD	<LD	5,130	4,570	<LD	<LD	<LD	4,290	4,200
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	1,380	0,680	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	0,920	0,800	<LD	<LD	<LD	2,040	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	6,480	<LD	<LD	4,430	6,500	<LD	<LD	<LD	6,500	6,360
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	0,980	0,750	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
etilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	1,150	<LD	<LD	<LD	<LD	1,700	0,830
metilnaftaleno	2,830	<LD	<LD	4,850	2,790	<LD	<LD	<LD	5,430	4,260
dimetilnaftaleno	3,550	<LD	<LD	8,990	5,880	<LD	<LD	<LD	14,030	4,820
trimetilnaftaleno	4,550	<LD	<LD	6,060	14,630	<LD	<LD	<LD	16,390	5,490
metilfluoreno	6,400	<LD	<LD	3,190	6,130	<LD	<LD	<LD	1,770	7,660
dimetilfluoreno	1,920	<LD	<LD	1,550	3,360	<LD	<LD	<LD	1,790	1,760
metildibenzotiofeno	0,980	<LD	<LD	1,170	1,690	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dimetildibenzotiofeno	2,230	<LD	<LD	2,220	2,370	<LD	<LD	<LD	3,270	4,340
metilfenantreno	3,410	<LD	<LD	5,350	5,450	<LD	<LD	<LD	6,280	5,100
dimetilfenantreno	5,930	<LD	<LD	8,550	9,020	<LD	<LD	<LD	11,040	8,690
metilfluoranteno	1,740	<LD	<LD	2,560	2,370	<LD	<LD	<LD	2,020	1,860
metilpireno	0,690	<LD	<LD	2,340	0,840	<LD	<LD	<LD	2,000	<LD
metilcriseno	1,730	<LD	<LD	2,210	2,070	<LD	<LD	<LD	1,250	1,660
dimetilcriseno	1,650	<LD	<LD	1,940	2,650	<LD	<LD	<LD	0,910	1,390
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,68
perileno	44,31	1,17	<LD	1,83	36,44	0,96	<LD	1,34	1,89	51,17

Tabela 8. Tabela razões diagnósticas HPAs no CAT1. Sendo <LD valores abaixo do limite de detecção e nc valores não calculados.

	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Σ HPAs	180,850	57,230	54,300	54,860	51,850	47,640	61,100	66,280	36,410	180,850
Σ HPAs com perileno)	193,320	66,590	61,640	64,310	131,890	53,550	70,080	72,900	40,930	193,320
HPAs (2-3 anéis)	57,000	6,900	13,550	4,620	10,230	4,360	6,480	5,260	4,310	57,000
HPAs (4-6 anéis)	36,890	17,200	17,410	18,050	15,450	16,070	31,700	24,530	13,590	36,890
HPAs alquilados	86,960	33,130	23,340	32,190	26,170	27,210	22,920	36,490	18,510	86,960
%HPAs (2-3 anéis)	31,518	12,057	24,954	8,421	19,730	9,152	10,606	7,936	11,837	31,518
%HPAs (4-6 anéis)	20,398	30,054	32,063	32,902	29,797	33,732	51,882	37,010	37,325	20,398
%HPAs alquilados	48,084	57,889	42,983	58,677	50,473	57,116	37,512	55,054	50,838	48,084
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	52,705	42,315	36,774	41,429	88,335	31,894	33,235	33,083	26,510	52,705
FI / FI + Py	0,583	0,322	0,388	0,537	0,743	0,447	0,544	0,529	nc	0,583
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	1,545	0,401	0,778	0,256	0,662	0,271	0,204	0,214	0,317	1,545
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	0,442	nc	0,500	nc	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	0,467	nc	nc	nc	nc	nc	0,513	0,549	nc	0,467
pireno/perileno	0,685	0,167	0,298	0,186	0,012	0,237	0,430	0,566	0,235	0,685

Tabela 8. Continuação

	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38
Σ HPAs	86,280	34,420	31,280	74,870	63,920	84,070	148,550	<LD	<LD	70,490
Σ HPAs com perileno)	91,580	43,960	47,800	106,860	79,120	115,870	216,850	<LD	<LD	91,410
HPAs (2-3 anéis)	7,750	3,010	2,180	4,970	8,570	9,210	14,620	<LD	<LD	8,410
HPAs (4-6 anéis)	19,920	13,480	12,620	43,550	19,000	32,230	68,670	<LD	<LD	33,430
HPAs alquilados	58,610	17,930	16,480	26,350	36,350	42,630	65,260	<LD	<LD	28,650
%HPAs (2-3 anéis)	8,982	8,745	6,969	6,638	13,407	10,955	9,842	<LD	<LD	11,931
%HPAs (4-6 anéis)	23,088	39,163	40,345	58,167	29,725	38,337	46,227	<LD	<LD	47,425
%HPAs alquilados	67,930	52,092	52,685	35,194	56,868	50,708	43,931	<LD	<LD	40,644
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	29,105	42,973	56,692	57,921	54,344	63,410	65,541	nc	nc	51,137
FI / FI + Py	0,588	nc	nc	0,537	0,395	0,423	0,360	nc	nc	0,536
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	0,389	0,223	0,173	0,114	0,451	0,286	0,213	nc	nc	0,252
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	0,499	nc	0,366	0,481	nc	nc	0,492
BzA/(BzA+Cri)	0,559	nc	nc	0,603	nc	0,879	0,169	nc	nc	0,513
pireno/perileno	0,406	0,086	0,000	0,158	0,129	0,064	0,058	nc	nc	0,156

Tabela 8. Continuação

	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58
Σ HPAs	63,460	63,650	140,850	<LD	56,910	46,990	89,890	38,570	31,620	56,370
Σ HPAs com perileno)	83,660	81,580	152,250	<LD	72,580	65,500	113,040	66,670	43,370	69,330
HPAs (2-3 anéis)	4,760	7,310	18,240	<LD	4,060	2,900	8,610	6,150	1,900	5,370
HPAs (4-6 anéis)	19,100	17,210	28,520	<LD	35,220	18,890	20,510	14,690	14,520	20,440
HPAs alugados	39,600	39,130	94,090	<LD	17,630	25,200	60,770	17,730	15,200	30,560
%HPAs (2-3 anéis)	7,501	11,485	12,950	<LD	7,134	6,172	9,578	15,945	6,009	9,526
%HPAs (4-6 anéis)	30,098	27,038	20,248	<LD	61,887	40,200	22,817	38,087	45,920	36,260
%HPAs alugados	62,402	61,477	66,802	<LD	30,979	53,628	67,605	45,968	48,071	54,213
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	55,556	58,461	44,289	nc	40,046	55,024	58,744	68,788	46,775	48,792
FI / FI + Py	0,401	0,467	0,542	nc	0,510	0,544	0,494	0,381	nc	0,254
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	0,249	0,425	0,640	nc	0,115	0,154	0,420	0,419	0,131	0,263
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	0,519	0,482	0,457	nc	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	0,593	nc	0,471	nc	nc	nc	nc	nc
pireno/perileno	0,087	0,073	0,425	nc	0,126	0,044	0,055	0,043	nc	0,421

Tabela 5. Continuação

	60	62	64	66	68	70	72	74	76	78
Σ HPAs	42,140	46,280	135,930	40,670	<LD	40,670	35,790	67,950	76,460	61,200
Σ HPAs com perileno)	53,410	68,950	152,530	53,810	<LD	53,810	49,320	67,950	104,270	86,240
HPAs (2-3 anéis)	4,890	5,490	19,110	5,490	<LD	5,490	2,970	9,180	10,160	5,920
HPAs (4-6 anéis)	14,510	17,640	27,030	12,770	<LD	12,770	12,860	21,680	22,540	27,620
HPAs alugados	22,740	23,150	89,790	22,410	<LD	22,410	19,960	37,090	43,760	27,660
%HPAs (2-3 anéis)	11,604	11,863	14,059	13,499	<LD	13,499	8,298	13,510	13,288	9,673
%HPAs (4-6 anéis)	34,433	38,116	19,885	31,399	<LD	31,399	35,932	31,906	29,479	45,131
%HPAs alugados	53,963	50,022	66,056	55,102	<LD	55,102	55,770	54,584	57,233	45,196
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	46,783	61,221	54,516	50,714	nc	50,714	49,529	0,000	64,080	53,752
FI / FI + Py	nc	0,473	0,526	nc	nc	nc	nc	0,435	0,392	0,516
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	0,337	0,311	0,707	0,430	nc	0,430	0,231	0,423	0,451	0,214
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,517	0,427	0,499
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,607	0,492
pireno/perileno	0,066	0,043	0,302	nc	nc	nc	nc	nc	0,086	0,081

Tabela 8. Continuação

	80	82	84	86	88	90	92	98	100	102
Σ HPAs	63,740	71,840	152,750	51,330	42,940	111,790	55,720	<LD	<LD	83,700
Σ HPAs com perileno)	81,860	98,790	161,350	52,890	53,520	137,310	76,800	<LD	<LD	159,910
HPAs (2-3 anéis)	9,140	8,600	21,630	18,070	14,980	12,550	5,470	<LD	<LD	13,280
HPAs (4-6 anéis)	19,980	30,540	62,110	12,590	11,160	68,130	21,830	<LD	<LD	23,920
HPAs alugilados	34,620	32,700	69,010	20,670	16,800	31,110	28,420	<LD	<LD	46,500
%HPAs (2-3 anéis)	14,340	11,971	14,160	35,204	34,886	11,226	9,817	<LD	<LD	15,866
%HPAs (4-6 anéis)	31,346	42,511	40,661	24,528	25,990	60,945	39,178	<LD	<LD	28,578
%HPAs alugilados	54,314	45,518	45,178	40,269	39,124	27,829	51,005	<LD	<LD	55,556
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	54,677	57,870	24,432	nc	52,359	38,550	57,690	nc	nc	81,153
FI / FI + Py	0,522	0,513	0,512	0,178	nc	0,287	0,487	nc	nc	0,438
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	0,457	0,282	0,348	1,435	1,342	0,184	0,251	nc	nc	0,555
Ind/Ind+Bghi	0,467	0,458	0,521	nc	nc	0,534	0,453	nc	nc	0,444
BzA/(BzA+Cri)	nc	0,564	0,555	nc	nc	0,439	0,565	nc	nc	nc
pireno/perileno	0,092	0,101	1,243	nc	0,316	0,121	0,073	nc	nc	0,028

Tabela 8. Continuação

	104	106	108	110	112	114	116	118	120	122
Σ HPAs	66,770	110,570	70,020	85,230	72,610	28,070	85,220	82,560	134,370	78,230
Σ HPAs com perileno)	105,880	134,690	123,620	132,230	82,580	75,830	124,090	116,110	166,270	119,980
HPAs (2-3 anéis)	14,020	18,490	11,100	14,700	8,540	8,230	13,300	12,130	19,250	15,170
HPAs (4-6 anéis)	12,670	19,560	19,250	23,600	26,120	6,670	19,910	24,930	17,160	19,200
HPAs alugilados	40,080	72,520	39,670	46,930	37,950	13,170	52,010	45,500	97,960	43,860
%HPAs (2-3 anéis)	20,997	16,722	15,853	17,247	11,761	29,320	15,607	14,692	14,326	19,392
%HPAs (4-6 anéis)	18,976	17,690	27,492	27,690	35,973	23,762	23,363	30,196	12,771	24,543
%HPAs alugilados	60,027	65,587	56,655	55,063	52,266	46,918	61,030	55,111	72,903	56,065
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	81,694	60,211	78,940	76,101	37,880	97,669	71,623	66,926	70,968	73,633
FI / FI + Py	0,373	0,363	0,434	0,420	0,509	0,499	0,383	0,415	0,317	0,357
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	1,107	0,945	0,577	0,623	0,327	1,234	0,668	0,487	1,122	0,790
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,488	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	nc	0,469	0,636	0,507	nc	0,375	nc	nc
pireno/perileno	0,049	0,084	0,040	0,072	0,297	0,042	0,053	0,079	0,070	0,048

Tabela 8. Continuação

	124	126	130	132	134	138	140	142	144	146
Σ HPAs	65,900	<LD	<LD	102,410	97,560	<LD	<LD	<LD	112,390	83,020
Σ HPAs com perileno)	110,210	<LD	<LD	120,710	134,000	<LD	<LD	<LD	123,280	134,870
HPAs (2-3 anéis)	9,900	<LD	<LD	17,800	11,930	<LD	<LD	<LD	17,790	15,720
HPAs (4-6 anéis)	18,390	<LD	<LD	32,480	26,380	<LD	<LD	<LD	26,720	19,440
HPAs alquilados	37,610	<LD	<LD	52,130	59,250	<LD	<LD	<LD	67,880	47,860
%HPAs (2-3 anéis)	15,023	<LD	<LD	17,381	12,228	<LD	<LD	<LD	15,829	18,935
%HPAs (4-6 anéis)	27,906	<LD	<LD	31,716	27,040	<LD	<LD	<LD	23,774	23,416
%HPAs alquilados	57,071	<LD	<LD	50,903	60,732	<LD	<LD	<LD	60,397	57,649
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	74,709	nc	nc	50,233	67,444	nc	nc	nc	38,345	77,413
FI / FI + Py	0,324	nc	nc	0,433	0,410	nc	nc	nc	0,426	0,321
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	0,538	nc	nc	0,548	0,452	nc	nc	nc	0,666	0,809
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	0,484	0,516	nc	nc	nc	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	nc	0,474	0,370	nc	nc	nc	0,356	nc
pireno/perileno	0,036	nc	nc	0,287	0,087	nc	nc	nc	0,376	0,047

Tabela 9. Tabela de concentração dos HPAs (ng g⁻¹) no CAT2. Sendo <LD valores abaixo do limite de detecção

	0	2	4	6	12	18	22	26	30	34
naftaleno	3,500	4,310	3,030	3,330	3,790	3,700	2,660	2,650	3,660	8,150
bifenil	1,020	1,620	1,160	1,150	1,350	0,780	0,810	1,290	0,980	3,630
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	7,150	0,840	<LD	<LD	<LD	<LD	2,180	<LD	<LD	<LD
dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	8,210	<LD	<LD	<LD	0,870	1,210	2,370	1,700	1,490	3,100
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	<LD	0,900	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,100
pireno	0,760	1,510	0,710	1,130	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,580
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[b+j+k]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	3,660	3,750	3,680	3,730	<LD	3,780
benzo[e]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	4,240	4,240	4,240	4,230	4,090	4,240	4,050	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
etilnaftaleno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilnaftaleno	1,730	2,490	0,800	0,990	1,750	1,220	0,850	1,170	1,500	1,950
dimetilnaftaleno	3,410	2,590	1,280	1,440	3,330	2,800	1,380	4,200	2,860	4,100
trimetilnaftaleno	3,080	2,970	1,090	3,400	3,120	2,840	1,490	4,490	2,780	3,670
metilfluoreno	1,730	1,190	2,100	3,180	0,820	0,000	0,000	1,330	0,000	1,120
dimetilfluoreno	1,110	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metildibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dimetildibenzotiofeno	1,300	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,720
metilfenantreno	3,460	2,390	1,370	1,990	0,780	2,530	0,990	1,220	1,120	2,870
dimetilfenantreno	2,440	1,640	0,000	1,470	0,000	1,000	0,790	0,730	0,000	1,560
metilfluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilpireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dimetilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
reteno	2,000	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,410
perileno	4,440	4,580	2,630	2,170	4,160	2,130	4,660	2,220	3,210	4,990

Tabela 9. Continuação

	44	54	64	74	84	94	104	114	124	132
naftaleno	3,520	7,250	7,210	5,150	4,380	8,620	2,870	<LD	<LD	1,390
bifenil	0,700	2,320	0,990	1,980	1,340	2,060	1,580	<LD	<LD	<LD
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	<LD	1,030	<LD	<LD	1,160	1,030	0,680	<LD	<LD	<LD
dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	2,560	3,440	2,310	1,950	2,090	4,680	1,980	<LD	1,700	1,140
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	<LD	0,680	<LD	<LD	<LD	0,770	<LD	<LD	0,880	<LD
pireno	<LD	1,100	<LD	0,770	<LD	0,910	<LD	<LD	2,810	<LD
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[b+j+k]fluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,890	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[e]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
etilnaftaleno	<LD	1,410	0,000	0,710	0,990	0,910	0,880	<LD	<LD	<LD
metilnaftaleno	1,470	4,740	2,390	2,920	2,780	3,600	3,560	<LD	0,860	1,370
dimetilnaftaleno	3,320	14,200	3,430	6,570	11,900	6,100	10,610	<LD	2,930	2,660
trimetilnaftaleno	9,700	20,740	6,210	4,980	29,390	4,590	11,440	<LD	5,700	2,980
metilfluoreno	1,170	2,190	1,050	1,790	2,960	3,930	2,080	<LD	<LD	<LD
dimetilfluoreno	<LD	<LD	<LD	0,840	0,000	1,700	0,000	<LD	<LD	<LD
metildibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,930	1,110	<LD	<LD	<LD
dimetildibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilfenantreno	1,780	2,610	1,620	1,810	1,220	3,190	1,930	<LD	1,560	1,320
dimetilfenantreno	1,020	1,180	0,710	1,460	0,740	1,870	1,280	<LD	0,750	0,750
metilfluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilpireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dimetilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
reteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	3,010	4,630	8,890	2,050	1,440	13,440	3,030	<LD	1,270	2,590

Tabela 9. Continuação

	144	154	164	174	184	194	200
naftaleno	<LD	1,370	3,050	5,170	3,120	4,060	4,060
bifenil	0,680	0,710	1,100	0,880	0,780	1,370	1,010
acenaftileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
acenafteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoreno	0,910	<LD	0,720	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzotiofeno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fenantreno	3,390	1,080	3,350	1,630	1,850	2,430	2,230
antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
fluoranteno	1,670	<LD	<LD	<LD	<LD	1,100	0,680
pireno	1,540	<LD	1,100	<LD	<LD	2,130	1,100
benzo[a]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
criseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[b+j+k]fluoranteno	3,790	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[e]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[a]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
indeno[1,2,3-c,d]pireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dibenzo[a,h]antraceno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
benzo[g,h,i]perileno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
etilnaftaleno	0,960	<LD	1,040	<LD	<LD	0,760	0,730
metilnaftaleno	1,710	1,970	3,310	2,070	1,720	3,230	2,760
dimetilnaftaleno	9,240	4,800	11,880	4,980	3,980	8,220	6,210
trimetilnaftaleno	27,770	4,840	16,070	7,150	5,690	9,000	6,250
metilfluoreno	1,390	0,840	1,290	0,840	0,880	1,860	0,850
dimetilfluoreno	1,150	<LD	0,920	<LD	<LD	0,920	0,720
metildibenzotiofeno	<LD	<LD	1,010	<LD	<LD	0,690	0,000
dimetildibenzotiofeno	1,150	<LD	0,870	<LD	<LD	0,770	0,960
metilfenantreno	2,870	1,020	2,770	1,620	1,430	2,910	2,630
dimetilfenantreno	2,450	<LD	1,820	0,860	<LD	1,880	1,730
metilfluoranteno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilpireno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
metilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
dimetilcriseno	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
reteno	<LD	<LD	0,680	<LD	<LD	<LD	<LD
perileno	1,530	2,120	3,670	5,280	4,700	3,620	7,030

Tabela 10. Tabela razões diagnósticas HPAs no CAT2. Sendo <LD valores abaixo do limite de detecção e nc valores não calculados

	0	2	4	6	12	18	22	26	30	34
ΣHPAs	43,140	26,690	15,780	22,310	23,560	24,070	21,250	22,510	14,390	38,280
ΣHPAs com perileno)	49,580	31,270	18,410	24,480	27,720	26,200	25,910	24,730	17,600	44,680
HPAs (2-3 anéis)	19,880	6,770	4,190	4,480	6,010	5,690	8,020	5,640	6,130	14,880
HPAs (4-6 anéis)	46,083	25,365	26,553	20,081	25,509	23,639	37,741	25,056	42,599	38,871
HPAs alquilados	5,000	6,650	4,950	5,360	7,750	7,990	7,730	3,730	0,000	6,460
%HPAs (2-3 anéis)	11,590	24,916	31,369	24,025	32,895	33,195	36,376	16,570	0,000	16,876
%HPAs (4-6 anéis)	18,260	13,270	6,640	12,470	9,800	10,390	5,500	13,140	8,260	16,940
%HPAs alquilados	42,327	49,719	42,079	55,894	41,596	43,166	25,882	58,374	57,401	44,253
%per/Σ(HPAs 5 anéis)	51,152	51,927	38,282	33,906	34,929	21,047	37,611	37,311	100,000	56,899
FI / FI + Py	nc	0,373	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	0,410
Σ(2-3)/Σ(4-6)	3,976	1,018	0,846	0,836	0,775	0,712	1,038	1,512	nc	2,303
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
pireno/perileno	0,171	0,330	0,270	0,521	0,000	nc	nc	nc	nc	0,317

Tabela 10. Continuação

	44	54	64	74	84	94	104	114	124	132
ΣHPAs	25,240	62,890	25,920	30,930	58,950	48,780	40,000	<LD	21,420	11,610
ΣHPAs com perileno)	28,250	67,520	34,810	32,980	60,390	62,220	43,030	<LD	22,690	14,200
HPAs (2-3 anéis)	6,780	14,040	10,510	9,080	8,970	16,390	7,110	<LD	1,700	2,530
HPAs (4-6 anéis)	26,862	22,325	40,548	29,357	15,216	33,600	17,775	<LD	7,937	21,792
HPAs alquilados	0,000	1,780	0,000	0,770	0,000	5,570	0,000	<LD	7,920	0,000
%HPAs (2-3 anéis)	0,000	2,830	0,000	2,489	0,000	11,419	0,000	<LD	36,975	0,000
%HPAs (4-6 anéis)	18,460	47,070	15,410	21,080	49,980	26,820	32,890	<LD	11,800	9,080
%HPAs alquilados	73,138	74,845	59,452	68,154	84,784	54,982	82,225	<LD	55,089	78,208
%per/Σ(HPAs 5 anéis)	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	77,553	100,000	nc	23,091	100,000
FI / FI + Py	nc	0,382	nc	nc	nc	0,458	nc	nc	0,238	nc
Σ(2-3)/Σ(4-6)	nc	7,888	nc	11,792	nc	2,943	nc	nc	0,215	nc
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
pireno/perileno	nc	0,238	nc	0,376	nc	0,068	nc	nc	2,213	nc

Tabela 10. Continuação.

	144	154	164	174	184	194	200
Σ HPAs	60,670	16,630	50,300	25,200	19,450	41,330	31,920
Σ HPAs com perileno)	62,200	18,750	54,650	30,480	24,150	44,950	38,950
HPAs (2-3 anéis)	4,980	3,160	8,220	7,680	5,750	7,860	7,300
HPAs (4-6 anéis)	8,208	19,002	16,342	30,476	29,563	19,018	22,870
HPAs alugilados	7,000	0,000	1,100	0,000	0,000	3,230	1,780
%HPAs (2-3 anéis)	11,538	0,000	2,187	0,000	0,000	7,815	5,576
%HPAs (4-6 anéis)	48,690	13,470	40,980	17,520	13,700	30,240	22,840
%HPAs alugilados	80,254	80,998	81,471	69,524	70,437	73,167	71,554
%per/ Σ (HPAs 5 anéis)	28,759	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
FI / FI + Py	0,520	nc	nc	nc	nc	0,341	0,382
$\Sigma(2-3)/\Sigma(4-6)$	0,711	nc	7,473	nc	nc	2,433	4,101
Ind/Ind+Bghi	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
BzA/(BzA+Cri)	nc	nc	nc	nc	nc	nc	nc
pireno/perileno	1,007	nc	0,300	nc	nc	0,588	0,156