

0

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Jorge Frián Dias Junior**

**Fontes de matéria orgânica de manguezais  
da Amazônia: utilização de proxies  
geoquímicos.**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós graduação em Química, do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Carlos German Massone

Rio de Janeiro  
Abril de 2024



**Jorge Frián Dias Junior**

**Fontes de matéria orgânica de manguezais  
da Amazônia: utilização de proxies  
geoquímicos.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós graduação em Química. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo:

**Prof. Carlos German Massone**

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Claudia Hamacher**

Faculdade de Oceanografia – UERJ

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof.<sup>a</sup> Michelle Passos Araujo**

Instituto Marés

Rio de Janeiro, 26 de Abril de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

## **Jorge Frián Dias Junior**

Graduou-se como bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas na UFRJ em 2017, concluiu o técnico em Química Industrial pelo IFRJ em 2007. Dedicou-se desde 2023 como servidor técnico no laboratório de Oceanografia química marinha (LAGOM) na UERJ.

### Ficha Catalográfica

Dias Junior, Jorge Frián

Fontes de matéria orgânica de manguezais da Amazônia : utilização de proxies geoquímicos / Jorge Frián Dias Junior ; orientador: Carlos German Massone. – 2024.

100 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Manguezais. 3. Poluentes orgânicos. 4. Hidrocarbonetos 5. HPA I. Massone, Carlos German. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

*Dedico à minha família e amigos por todo amor e suporte. Minha Esposa Camila e filha Ana Clara, aos meus pais, Sônia e Jorge e Minha irmã Suelem.*

## Agradecimentos

Muitas pessoas foram importantes e contribuíram para a conclusão deste trabalho, eu especialmente agradeço:

Ao meu orientador Professor Carlos Massone pelas conversas, instruções, por ter tido paciência e pela parceria para a realização desta dissertação me deu atenção até nos fins de semana, obrigado por tudo.

A toda equipe LAGOM da Faculdade de Oceanografia da UERJ que possibilitou eu concluir esta dissertação de mestrado, principalmente para as professoras pela compreensão, em especial a Cássia que realizou análises de CG-EM no laboratório sem o apoio de vocês eu não teria conseguido concluir o mestrado obrigado!

Aos meus amigos e colegas de trabalho da Fiocruz que possibilitaram eu assistir algumas aulas presenciais e remotas. Aos meus colegas do LabMAM que me ajudaram tanto no projeto. Em especial ao Renato Fortes, Sofia, Otoniel, Beatriz e Kamilla.

Aos professores e professoras que participaram da Comissão examinadora. A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio pelo ensino de qualidade e suporte nessa jornada.

À CAPES, CNPq, FAPERJ e PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradecemos a muitos estudantes e moradores locais pelo apoio no trabalho de campo, ao ICMBio pelas licenças de pesquisa. O trabalho foi realizado com o suporte da National Geographic Society and Rolex Perpetual Planet Amazon Expedition (PFA-21-PP031).

Ao Cristian Sanders, professor de biogeoquímica marinha do laboratório *National Marine Science Centre* da universidade *Southern Cross University*, Austrália, pelas análises realizadas das amostras dos manguezais.

Muito obrigado!

## Resumo

Dias Junior, Jorge Friar; Massone, Carlos German. **Fontes de matéria orgânica de manguezais da Amazônia: utilização de proxies geoquímicos.** Rio de Janeiro, 2024, 100f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os manguezais, conhecidos como berçários da vida marinha, merecem atenção especial devido a sua elevada importância ecológica, econômica e social. Entretanto, os manguezais são vulneráveis a uma série de atividades antrópicas, estima-se que metade da cobertura global de mangue já foi perdida. Este trabalho faz parte de um projeto maior que busca entender as mudanças ambientais ocorridas na bacia Amazônica. Neste contexto esta dissertação busca avaliar as fontes biogênicas de hidrocarbonetos extraídos de sedimentos dos manguezais na região da foz do rio Amazonas. Para isso se faz necessário determinar as concentrações dos poluentes orgânicos: hidrocarbonetos alifáticos (HAs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) parentais e seus homólogos alquilados utilizando extração acelerada por solvente (ASE), cromatografia em coluna e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) e com detector de ionização por chama (CG-DIC). Além disso, a interpretação de análises geoquímicas realizadas proporciona um suporte fundamental para alcançar o objetivo proposto. Os testemunhos de sedimentos amazônicos analisados, foram coletados na costa do estado do Amapá, mais especificamente em manguezais da foz dos rios Amazonas. A concentração dos HPAs totais no manguezal do rio Araguari variou de 22,29 a 66,59  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  e de HAs entre 0,763 – 64,8  $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ . Foram determinadas as menores concentrações de hidrocarbonetos no manguezal do rio Sucuriçu. Os HPAs totais ficaram entre 17,52 e 38,99  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  e os HAs 0,200 – 1,63  $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ . No testemunho do Bailique os HPAs totais variaram entre 45,35 a 110,6  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  e os HAs na faixa de 0,0660 a 4,94  $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$  esse apresentou as concentrações mais altas de HPAs, provenientes da queima de árvores, em comparação aos outros manguezais, apesar de ainda indicar níveis de contaminação baixa para os HPAs.

## Palavras-Chave

Manguezais; poluentes orgânicos; hidrocarbonetos; HPA.

## Abstract

Dias Junior, Jorge Frián; Massone, Carlos German. **Sources of organic matter in Amazonian mangroves: uses of geochemical proxies.** Rio de Janeiro, 2024, 100s. Master's Dissertation – Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Mangroves, known as nurseries of marine life, deserve special attention due to their high ecological, economic, and social importance. However, mangroves are vulnerable to a range of anthropogenic activities, and it is estimated that half of the global mangrove cover has already been lost. This work is part of a larger project aimed at understanding the environmental changes occurring in the Amazon Basin. In this context, this thesis seeks to assess the geochronology of hydrocarbons extracted from mangrove sediments in the Amazon River mouth region. It is necessary to determine the concentrations of organic pollutants: aliphatic hydrocarbons (AHs), parental polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their alkylated homologues using accelerated solvent extraction (ASE), column chromatography, and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Additionally, the interpretation of geochemical analyses performed and sediment dating by  $^{210}\text{Pb}$  provide essential support to achieve the proposed objective. The Amazonian cores analyzed are located on the coast of Amapá state, specifically in mangroves at the mouths of the Amazon, Araguari, and Sucuriçu rivers. PAHs concentrations in the Araguari River mangrove varied from 22.29 to 66.50  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and AHs from 0.763 to 64.8  $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ . The Sucuriçu River mangrove had the lowest hydrocarbon concentrations, with PAHs between 17.52 and 38.99  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and AHs from 0.200 to 1.63  $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ . In the Bailique core, PAHs ranged from 45.35 to 110.6  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  and AHs from 0.0660 to 4.91  $\text{ug}\cdot\text{g}^{-1}$ , showing the highest PAH concentrations and greater anthropogenic contamination, resulting from tree burning, compared to other mangroves, although still indicating low contamination levels for PAHs.

## Keywords

Mangroves; organic pollutants; hydrocarbons; PHA.

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	13
2. Objetivos .....	15
3. Manguezais .....	16
3.1 Manguezais no Brasil .....	17
4. Indicadores geoquímicos das fontes de matéria orgânica .....	20
4.1. Matéria Orgânica .....	20
4.2. Composição elementar .....	21
4.3. Razão Isotópica de Carbono e Nitrogênio .....	22
4.4. Marcadores moleculares - Os Hidrocarbonetos .....	25
4.5.1. Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs) .....	26
4.5.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) .....	29
5. Área de Estudo .....	35
5.1. Rio Araguari .....	37
5.2. Rio Sucuriju .....	39
5.3. Rio Amazonas .....	42
5.4. Arquipélago do Bailique .....	42
6. Materiais e métodos analíticos .....	45
6.1. Padrões analíticos .....	45
6.2. Solventes e reagentes .....	45
6.3. Limpeza e descontaminação de materiais .....	46
6.4. Análises Geoquímicas .....	46
6.4.1. Determinação de marcadores moleculares – Hidrocarbonetos .....	46
6.4.2. Purificação do extrato e separação das frações por cromatografia .....	48
6.4.3. Determinação qualitativa e quantitativa .....	50
6.4.4. Controle de qualidade analítico .....	52
6.4.5. Determinação de Carbono Orgânico, Nitrogênio total, Razão C/N e razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) .....	55
7 Resultados e discussão .....	56
7.1. Determinação de Carbono Orgânico, Nitrogênio total, Razão C/N e razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ) .....	56
7.2 Hidrocarbonetos Alifáticos .....	62
7.2.1. ACL - Comprimento médio da cadeia de n-alcanos .....	70
7.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) .....	74

8. Conclusões.....	81
Referências bibliográficas.....	82
Apêndice.....	92

## Listas de Figuras

Figura 1. Distribuição dos manguezais no Brasil.....	18
Figura 2. Valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para diferentes fontes de matéria orgânica em áreas costeiras. COD (carbono orgânico dissolvido), COP (carbono orgânico particulado) .....	23
Figura 3. Valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ para diferentes fontes de matéria orgânica.....	24
Figura 4. Exemplo de cromatograma de CG-MS da distribuição dos n-alcenos em plantas vasculares .....	27
Figura 5. Estrutura química dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA.	311
Figura 6. Pontos de coleta deste trabalho .....	36
Figura 7. Extensão do curso do rio Araguari da sua nascente até a foz no oceano Atlântico .....	38
Figura 8. Ponto de coleta do testemunho no manguezal do rio Araguari.....	38
Figura 9. Em 2020, a vegetação já havia ocupado a antiga foz do rio Araguari .....	39
Figura 10. Mapa da localização e extensão do rio Sucuriçu .....	41
Figura 11. Ponto de coleta do testemunho no manguezal do rio Sucuriçu	41
Figura 12. Campo inundado, caracterizado pela presença de aves migratórias como o guará e as garças, no Arquipélago do Bailique .....	43
Figura 13. Manguezais e Floresta de várzea nas margens do Rio Amazonas .....	44
Figura 14. Ponto de coleta do testemunho no manguezal do Bailique .....	44
Figura 15. Equipamento Dionex ASE® 200 e esquema utilizado na montagem das células de extração.....	47
Figura 16. Separação das frações do extrato por cromatografia líquida de coluna aberta.....	48
Figura 17. Fluxograma das principais etapas para determinação de hidrocarbonetos de amostras de sedimentos.....	49
Figura 18. Gráfico da razão isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ pela razão C/N .....	59
Figura 19. Gráfico das razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ por $\delta^{15}\text{N}$ .....	60

Figura 20. Razões isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ dos testemunhos por profundidade.....	61
Figura 21. Variação da concentração de HAs pela profundidade nos manguezais analisados.....	63
Figura 22. Índice preferencial de carbono (IPC) para os manguezais analisados.....	64
Figura 23. Influência de vegetais superiores terrestres em relação com o total de n-alcenos.....	65
Figura 24. Influência de biotas e bactérias marinhas em comparação com o total de n-alcenos.....	66
Figura 25. Cromatograma dos n-alcenos para o manguezal do Bailique	68
Figura 26. Cromatograma dos n-alcenos para o manguezal do Sucuriju	68
Figura 27. Cromatograma dos n-alcenos para o manguezal do Araguari .....	69
Figura 28. Índice ACL para os manguezais deste trabalho .....	70
Figura 29. Somatório das concentrações dos 37 HPAs dos sedimentos analisados em função da profundidade, no 2º gráfico foi retirada a contribuição do HPA Perileno.....	76
Figura 30. Somatório das concentrações dos 36 HPAs dos sedimentos analisados em função da profundidade, foi retirada a contribuição do HPA Perileno.....	75
Figura 31. Concentração do HPA perileno nos sedimentos de manguezais analisados pela profundidade.....	76
Figura 32: Somatório das concentrações dos 36 HPAs.....	77
Figura 33: Teor de HMW sobre o total de 36 HPAs dos sedimentos de manguezais.....	78

*“E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria”.*

*1 Coríntios 13:2*

# 1.

## Introdução

Os manguezais, conhecidos como berçários da vida marinha, são um dos ecossistemas mais produtivos do planeta, se formam principalmente em ambiente estuarino, onde os rios se encontram com o mar, sujeitos à influência da maré. Esse ecossistema merece atenção especial devido a sua elevada importância ecológica, econômica e social (ARAÚJO, 2018; ESCOBAR, 2024).

Esses ecossistemas são importantes sequestradores de carbono na biomassa e no solo. Estimativas indicam que um hectare de manguezal no Brasil pode armazenar entre duas a quatro vezes mais carbono do que um mesmo hectare de qualquer outro bioma. Esses biomas ainda contribuem com a redução da vulnerabilidade da zona costeira às mudanças climáticas que nos últimos anos tem mostrado uma intensificação de seus efeitos (ESCOBAR, 2024; ICMBIO, 2018).

Apesar de sua importância e riqueza, os manguezais são vulneráveis a uma série de ameaças antrópicas. Ainda que o Brasil tenha construído e implementado uma legislação que visa assegurar a conservação dos manguezais por meio de uma abordagem de áreas protegidas, problemas institucionais, operacionais e interesses privados impedem a efetiva proteção desse ecossistema. Esses obstáculos se traduzem na perda de habitats e na diminuição da oferta de recursos dos quais muitas comunidades locais e setores dependem. Os manguezais e outros ecossistemas costeiros ainda têm sentido significativamente o impacto do desenvolvimento costeiro inadequado e outras conversões de habitats, além da carcinicultura, poluição e descarga de sedimentos (ICMBIO, 2018).

Em regiões de manguezais há o predomínio de sedimentos argilosos e ricos em matéria orgânica, protegidos da ação das ondas, são zonas de preferencial acumulação de poluentes orgânicos, quando comparadas com locais de granulometria grosseira e sob a ação direta das ondas. A natureza dos sedimentos (granulometria, conteúdo de matéria orgânica e mineralogia), bem como a dinâmica das ondas influenciam a acumulação de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos (LE DRÉAU, 1997).

Entre os poluentes orgânicos se destacam os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Compostos oriundos de fontes biogênicas, petrogênicas e pirogênicas. Apesar de ocorrerem naturalmente, as fontes antropogênicas são as principais fontes e causam a poluição no meio ambiente. Esses poluentes são derivados, principalmente, da queima incompleta de biomassa e de combustíveis fósseis, além da liberação direta de petróleo e derivados (GRAMLICH, 2023).

Frequentemente, esses compostos são os principais alvos de monitoramento ambiental por serem tóxicos, persistentes e com potencial mutagênicos e carcinogênicos. Pelo seu caráter lipofílico podem ser incorporados nos tecidos adiposos com efeitos adversos na saúde de organismos do meio ambiente (PINHEIRO *et al.*, 2021; PINTO *et al.*, 2022).

Em abril de 2022, a *National Geographic Society* anunciou o início do projeto da Expedição *Perpetual Planet* à Amazônia, uma série de estudos científicos, composta por sete equipes de cientistas multidisciplinares e de exploradores com duração de dois anos, sobre a bacia do rio Amazonas. Conhecida como o “Coração do Planeta”, a área é muito rica em biodiversidade, seu sistema fluvial canaliza o maior volume de chuvas da Terra. Além de alimentar a paisagem local, o ciclo hidrológico do rio Amazonas e de seus afluentes afeta o mundo inteiro, sendo esse o maior rio do planeta. Essas pesquisas propõem respostas às principais questões científicas sobre como a floresta tropical está sendo afetada pelas mudanças climáticas, pelo desmatamento e pela perda da biodiversidade (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2022).

Há dentre as equipes uma especializada no ecossistema manguezal composta de exploradores da *National Geographic* e cientistas que tem como objetivo estudar o ecossistema manguezal na foz do rio Amazonas, na costa do Atlântico, para avaliar as mudanças em sua capacidade de sequestro de carbono, conduzir a primeira avaliação de mapeamento dos serviços ecossistêmicos fornecidos pelos manguezais nesta região, estudar o manguezal em rio de água doce e entre estes, o foco deste trabalho, entender as mudanças ambientais ocorridas na bacia Amazônica a partir da geocronologia de hidrocarbonetos extraídos de sedimentos dos manguezais localizados na foz do rio Amazonas (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2022).

## 2.

### Objetivos

Este trabalho faz parte de um projeto maior que busca entender as mudanças ambientais ocorridas na bacia Amazônica. Neste contexto esta dissertação busca avaliar as fontes de hidrocarbonetos extraídos de sedimentos dos manguezais na região da foz do rio Amazonas. As etapas deste trabalho são:

- 1) Determinar as concentrações de HAs e HPAs parentais e seus homólogos alquilados de três testemunhos coletados nos mangues da Amazônia.
- 2) Determinar as concentrações de carbono orgânico (Corg), nitrogênio total (NT) e da razão isotópica de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ .
- 3) Interpretar os resultados obtidos comparando os manguezais e suas variabilidades.

### 3.

## Manguezais

O manguezal é um ecossistema costeiro, uma ponte natural entre ambiente terrestre e marinho, típico de regiões tropicais e subtropicais, que estão sujeitos ao regime de marés. Os manguezais crescem e são mais desenvolvidos em locais onde a temperatura média mínima anual do mês mais frio é maior do que 20°C, a amplitude térmica anual é menor do que 5°C e precipitação pluvial acima de 150 mm por ano, sem longos períodos de seca (SOARES *et al.*, 2017; WALSH, 1974).

Este ecossistema ocorre em regiões costeiras abrigadas e apresenta condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies de animais, e é considerado importante transformador de nutrientes em matéria orgânica e gerador de bens e serviços (SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

Segundo a Convenção Ramsar (Convenção sobre as áreas úmidas de importância Internacional), os manguezais são únicos, raros e extremamente ricos em biodiversidade. Com espécies da flora, fauna e até solo exclusivos, esse ambiente, quando gerenciado de forma sustentável, tem um papel importante na mitigação das mudanças climáticas, na proteção de zonas costeiras e na subsistência de milhões de pessoas. Entretanto, pelos dados da UNESCO, os manguezais estão desaparecendo três a cinco vezes mais rápido do que as florestas em geral, trazendo sérios impactos ecológicos e socioeconômicos. O órgão estima que a cobertura global de mangue foi reduzida à metade da área original nos últimos 40 anos (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2022).

A alta produtividade primária, os abundantes detritos de matéria orgânica, o alto teor de carbono orgânico, aliados aos sedimentos argilosos, finos e anóxicos (ausência de oxigênio devido ao consumo pela degradação da MO) de zonas de manguezal protegidas das ações das ondas, fazem com que estas sejam locais preferenciais para depósito e preservação de HPAs, os HPAs petrogênicos podem permanecer por dezenas de anos até sua completa degradação. (DUKE, 2016).

### 3.1

#### Manguezais no Brasil

O Brasil abriga uma das maiores áreas de manguezal do planeta: aproximadamente 13 mil quilômetros quadrados, cerca de 80% desses ecossistemas estão concentrados em três Estados (Maranhão, Pará e Amapá) e 87% estão inseridos em alguma unidade de conservação, como parques, reservas ou áreas de proteção ambiental (APAs) (ESCOBAR, 2022; LE DRÉAU, 1997).

O país de dimensões continentais, é detentor de mais uma impressionante marca por possuir a maior floresta contínua de manguezais em todo o mundo, os mangues da Amazônia, apresentam cerca de 8 mil quilômetros quadrados de vegetação nativa na zona costeira do Maranhão, Pará e Amapá. (ICMBIO, 2018; LE DRÉAU, 1997).

No Brasil, com uma zona costeira de cerca de 8.500 km de extensão, os manguezais existem desde a foz do rio Oiapoque, no estado do Amapá (4° 30' latitude Norte), até o estado de Santa Catarina, tendo como limite sul o município de Laguna (28° 30' latitude Sul). Ocorrem sete espécies na costa brasileira: *Rhizophora mangle* L., *R. harrisonii* Leechm, *R. racemosa* (G. Mey.) Engl., *Avicennia schaueriana* Stapf e Leechm ex Moldenke, *A. germinans* (L.) L., *Laguncularia racemosa* L. e *Conocarpus erecta* L Esta última, no entanto, é considerada espécie associada. *Rhizophora mangle* e *Laguncularia racemosa* são as únicas que se distribuem do Amapá até Santa Catarina. Na região sudeste, apenas as espécies *R. mangle*, *A. germinans*, *A. schaueriana* e *L. racemosa* são encontradas. (ARAÚJO, 2018; SCHAEFFER-NOVELLI, 1995).

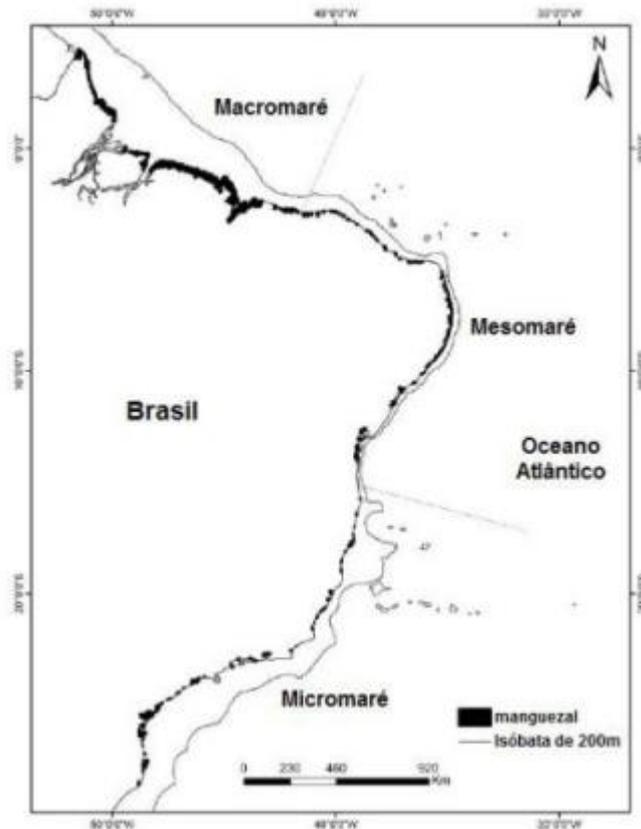


Figura 1: Distribuição dos manguezais no Brasil [17].

Entre as principais atividades econômicas das comunidades tradicionais costeiras, estão as atividades de pesca em manguezais, o turismo de base comunitária e a apicultura. Todas essas atividades apresentam alto potencial de geração de renda em bases sustentáveis. Embora os dados de pesca em manguezais sejam limitados, estima-se que, em alguns estados brasileiros, a contribuição desses ecossistemas atinja quase 50% da produção total da pesca artesanal (ICMBIO, 2018).

Embora a extensão original dos manguezais brasileiros não seja conhecida, estima-se que aproximadamente 25% desse ecossistema já tenha se perdido no país, devido principalmente à carcinicultura, e ao desenvolvimento costeiro inadequado. Estudos indicam que a criação de camarão em áreas de manguezais foi responsável por 38% a 50% da destruição global de áreas de manguezal no Brasil (ICMBIO, 2018).

O Brasil possui centenas de estuários e baías costeiras nas quais os manguezais se desenvolvem, ocupando a faixa litorânea conhecida como entre marés, alagada diariamente pela subida e descida do nível do mar. É comum encontrarmos manguezais próximos ou dentro de zonas urbanas costeiras, onde milhões de pessoas residem. Cidades como Belém (PA), Rio de Janeiro (RJ), Vitória (ES), Santos (SP) e Recife (PE) são exemplos de grandes centros urbanos e portuários que se desenvolveram em regiões inicialmente rodeadas por manguezais, hoje reduzidos a uns poucos remanescentes (BERNARDINO, 2021).

Na Amazônia, os manguezais, berço da biodiversidade marinha e fonte de renda pela pesca e extrativismo, estão em bom nível de conservação comparativamente aos do Nordeste e Sudeste. No entanto, apesar da sua importância e riqueza, esse ecossistema corre riscos: A retirada de madeira sem critérios ambientais, a captura predatória do caranguejo-uçá, que é uma das fontes de renda mais importante para as populações tradicionais da costa amazônica brasileira; as queimadas e pressão do desmatamento em terra firme do entorno e a contaminação por efluentes domésticos e industriais (ICMBIO, 2018).

## 4.

### **Indicadores geoquímicos das fontes de matéria orgânica**

#### 4.1

#### **Matéria Orgânica**

Os principais elementos que compõe a matéria orgânica são: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre e fósforo. Tal composição reflete os compostos essenciais encontrados nos tecidos e detritos de organismos (STUMM, 1981).

Em ambientes aquáticos, a matéria orgânica sedimentar pode ser originada de fontes autóctones e alóctones. A produção autóctone é proveniente da sua própria produção primária. No caso dos manguezais, está principalmente associada à serapilheira e raízes subsuperficiais. A produção alóctone, por sua vez, está relacionada à matéria orgânica proveniente de fontes externas. Ela é transportada para o manguezal através da descarga fluvial, correntes de maré, deposição atmosférica e drenagem continental (ALONGI, 2002).

O material transportado pode ter origem terrestre ou antropogênica. Quanto às fontes terrestres, a matéria orgânica natural está geralmente vinculada a produtos de decomposição de organismos vivos, excretas de animais e produtores primários. Além da contribuição natural, as áreas costeiras também recebem o aporte de material proveniente de atividades antrópicas, geradas, por exemplo, pelo desmatamento, agricultura (associada à erosão e uso de fertilizantes), agropecuária e principalmente as descargas de efluentes domésticos e industriais, que contribuem para o aporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos, sintéticos ou naturais (WEBER, 1992).

A matéria orgânica que se deposita no sedimento, portanto, é uma mistura complexa de substâncias naturais e antrópicas e que está em constante transformação, com possibilidade de formação de diferentes compostos de acordo com sua velocidade de degradação e das variáveis bióticas e abióticas locais (COLOMBO, 1996).

A matéria orgânica sedimentar preserva informações sobre o histórico de mudanças ambientais e climáticas de um determinado ecossistema. A análise quantitativa e qualitativa da matéria orgânica sedimentar, é uma poderosa ferramenta nas análises geoquímicas e indica as principais fontes e alterações ambientais de determinado ecossistema assim como seu nível de contaminação (MEYERS, 1997).

## 4.2

### Composição elementar

A razão molar entre o carbono orgânico total (Corg) e o nitrogênio total (NT), é utilizada como um indicador da origem da matéria orgânica, visto que, dependendo da fonte terá uma proporção entre esses elementos diferente, a razão molar entre carbono e nitrogênio (razão C/N) é um indicador amplamente utilizado em geoquímica orgânica. Esta distinção é possível em função da ausência de celulose e lignina, mas abundância de proteínas (alto teor de nitrogênio) no zooplâncton e fitoplâncton, em detrimento das plantas terrestres que são abundantes em celulose e lignina (compostos estruturais ricos em carbono) (MEYERS, 1997, RUMOLO, 2011).

Através disto, MEYERS (1997) estabeleceu que valores entre 4 e 10 para a razão (C/N) são relacionados à matéria orgânica essencialmente derivada de plâncton, enquanto valores em torno de 20 são característicos de matéria orgânica de origem terrestre, a qual é produzida principalmente por vegetais superiores, que são representadas pelas árvores das florestas do mangue e da floresta amazônica neste estudo. Já a matéria orgânica sintetizada por bactérias aquáticas possui razões C/N tipicamente inferiores a 6.

A avaliação da razão molar C/N como determinante da fonte de matéria orgânica tem que ser feita com cuidado e necessita ser analisada em conjunto com outros indicadores geoquímicos, visto a existência de divergências entre os autores com relação aos valores que representam cada grupo. Para os vegetais superiores, por exemplo, MEYERS (2003) propõe que as razões C/N seriam maiores que 20 e para CASTRO *et al.* (2010) maiores que 12.

### 4.3

#### Razão Isotópica de Carbono e Nitrogênio

A análise de isótopos estáveis de carbono permite a caracterização da matéria orgânica quanto à sua origem. A composição isotópica do carbono na matéria orgânica reflete a dinâmica de assimilação do carbono durante a fotossíntese e a composição isotópica do carbono que foi utilizado no processo fotossintético (HAYES, 1993).

As plantas fotossintetizantes podem trabalhar em campos metabólicos distintos. A composição do  $\delta^{13}\text{C}$  tem auxiliado na diferenciação das plantas fotossintéticas C3, que pertence a maior parte das plantas fotossintetizantes, além de ser o metabolismo típico das florestas de manguezais, (-32‰ a -20‰) e C4 (-17‰ a -9‰) preservadas na matéria orgânica do sedimento. O carbono tende a sofrer pouca alteração na sua composição isotópica durante a deposição da matéria orgânica, mesmo sob condições de diagênese precoce ou soterramento em função de suas características conservativas (RUMOLO, 2011).

Deste modo, a razão entre os isótopos de determinado elemento pode ser utilizada para a indicação da fonte da matéria orgânica. Esta razão é calculada entre os isótopos menos abundante e o mais abundante. A abundância desses isótopos é definida pelas diferenças que ocorrem na natureza e são frutos de reações físico-químicas e/ou biológicas, possibilitando, deste modo, a discriminação de um dos isótopos. Tal fracionamento pode ocorrer através das reações de troca de isótopos (como na fotossíntese), dos processos cinéticos (como nos processos bacterianos), da difusão, além de outros fatores como temperatura e composição química. Essas reações liberam mais isótopos leves do que pesados, visto que os leves formam ligações covalentes mais fracas que os isótopos pesados. Dessa forma, o isótopo pesado é mais resistente aos processos de degradação da matéria orgânica na natureza (BIANCHI, 2011).

O carbono possui dois isótopos estáveis,  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , cujas abundâncias na natureza estão em torno de 98,89% e 1,11%, respectivamente. Da mesma forma o nitrogênio possui dois isótopos  $^{14}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}$  com a proporção na natureza de 99,63% e 0,37% respectivamente (BIANCHI, 2011).

Muitos estudos ecológicos expressam a composição isotópica em termos da notação delta, que representam partes por mil (‰) que leva em consideração a razão

entre os isótopos encontrados na amostra investigada e os isótopos existentes em um padrão de referência internacional dado pela equação 1 abaixo:

$$\delta X = \frac{[(R_{amostra} - R_{padr\tilde{a}o})] \times 1000}{R_{padr\tilde{a}o}} \quad (\text{Equa\c{c}\~{a}o 1})$$

Onde X é  $^{13}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}$ , e R é a raz\~{a}o correspondente  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ou  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ . Aumentos nesses valores denotam incremento do montante de is\~{o}topos pesados, o valor de  $\delta$  de todas as refer\~{e}ncias por padr\~{a}o \u00e9 por defini\c{c}\~{a}o 0‰ (PEREIRA, 2007).

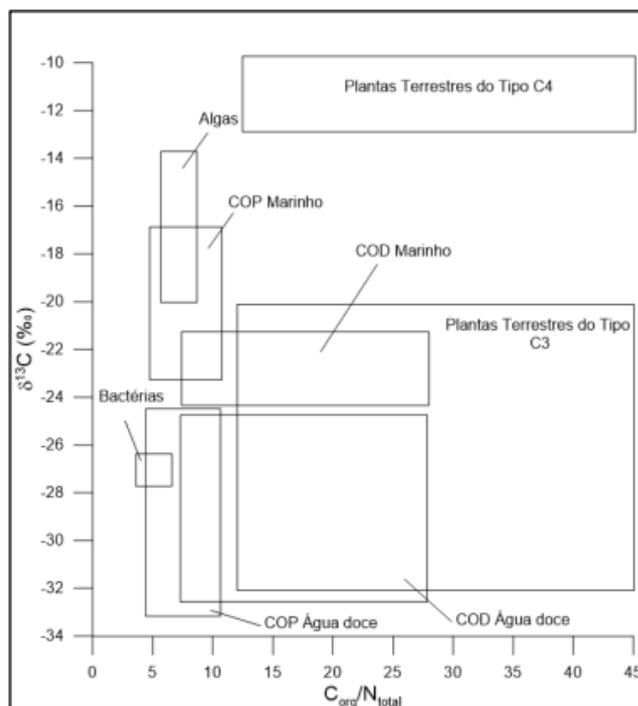


Figura 2: Valores t\u00edpicos de  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N para diferentes fontes de mat\u00e9ria org\u00e2nica em \u00e1reas costeiras. COD (carbono org\u00e2nico dissolvido), COP (carbono org\u00e2nico particulado).

Fonte: ABUCHACRA, 2018.

As vegeta\c{c}\~{o}es de manguezais que prosperam na zona intermar\u00e9 s\u00e3o plantas do tipo C3, o que permite atribuir intervalos de valores dos prox\u00edes  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ , e da raz\~{a}o C/N, para detec\c{c}\~{a}o deste ambiente em amostras sedimentares.

Utilizam-se os resultados da raz\~{a}o C/N para corroborar e completar a interpreta\c{c}\~{a}o dos resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  e vice-versa assim, valores  $\geq 12$  da raz\~{a}o C/N representariam as plantas terrestres C3 e C4 e, aproximadamente, entre 5 e 9 dessa

razão os fitoplanctons marinhos. Além disso, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  não são muito influenciados pela granulometria, diferentemente da razão C/N, o que pode auxiliar na reconstrução das fontes de matéria orgânica a partir de diferentes condições deposicionais (MEYERS, 1997). A Figura 2 apresenta a relação estabelecida entre  $\delta^{13}\text{C}$  e a razão C/N em que é possível observar ampla faixas de valores típicos de  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N para diferentes fontes de matéria orgânica em áreas costeiras.

Para a identificação de depósitos sedimentares e na distinção entre matéria orgânica de plantas terrestres e de algas, o valor do  $\delta^{15}\text{N}$  também é utilizado em conjunto com o  $\delta^{13}\text{C}$ , como pode ser observado na Figura 3. Em função da fonte de nitrogênio das plantas terrestres ser o nitrogênio atmosférico (padrão de nitrogênio), a composição do  $\delta^{15}\text{N}$  gira em torno de 0‰, enquanto nas algas os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  são  $\geq 7\%$  devido a fonte de  $\delta^{15}\text{N}$  ser o nitrato que se encontra dissolvido na água (MIDDELBURG, 1998; RUMOLO, 2011).

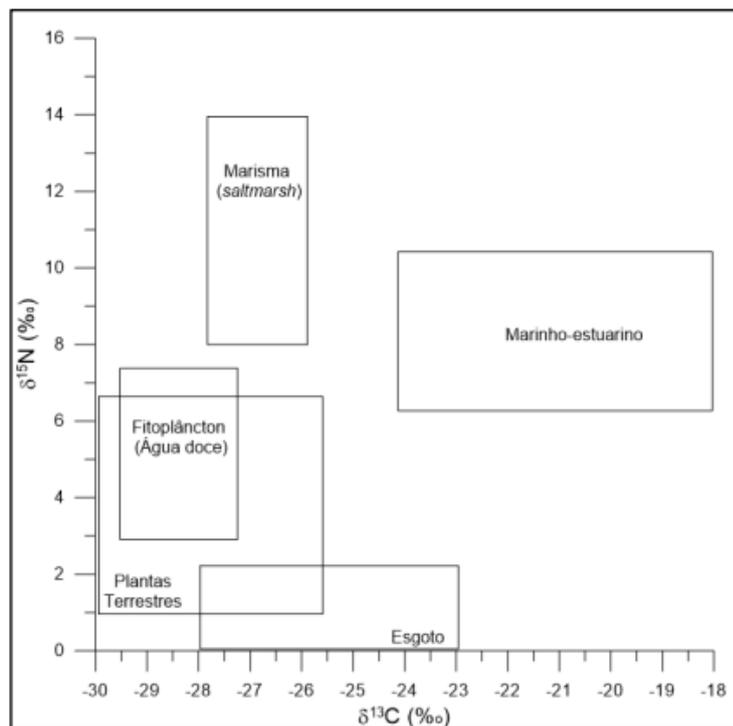


Figura 3: Valores típicos de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  para diferentes fontes de matéria orgânica.

Fonte: ABUCHACRA, 2018.

#### 4.4

#### **Marcadores moleculares – Os Hidrocarbonetos**

Os hidrocarbonetos são uma classe de compostos orgânicos, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio, apesar da simplicidade de sua composição elementar, esses compostos apresentam muitas classes com propriedades e origens diferentes, devido à grande variação estrutural que podem assumir. Possuem uma boa estabilidade química em sedimentos e na água e têm sido muito usados como marcadores moleculares pois podem ser diretamente relacionados a sua origem. São compostos muito comuns no ambiente, incluindo os ecossistemas costeiros e marinhos, onde estão associados principalmente à fração orgânica dos sedimentos, devido as suas características hidrofóbicas. (EGANHOUSE, 1997; GARCIA, 2019).

As fontes de hidrocarbonetos para os ecossistemas costeiros e marinhos se dividem em naturais e antropogênicas. O primeiro grupo inclui: biossíntese de plantas terrestres, bactérias e do fitoplâncton; Percolação natural de petróleo a partir do assoalho oceânico; Erosão de sedimentos continentais e fluviais; Incêndios naturais sucedidos em florestas e diagênese recente da matéria orgânica. Fontes antrópicas estão associadas à descarga de efluentes domésticos e industriais; Produção offshore de petróleo, transporte marítimo, combustão de produtos fósseis, queimadas florestais, lixiviação de áreas urbanas e alguns acidentes associados à exploração e transporte de petróleo (NRC, 2003; THOMAZELLI, 2005).

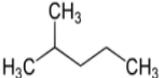
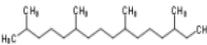
Quimicamente falando, o petróleo apresenta milhares de compostos diferentes, entre os principais componentes estão os hidrocarbonetos que chegam a atingir 98% da composição total e são utilizados como marcadores desse tipo de poluição (COIMBRA, 2006).

As principais classes de hidrocarbonetos são os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). A análise das contribuições dos diferentes compostos dessas duas classes permite identificar os tipos de fontes (naturais e antrópicas) e indicar se a contaminação sedimentar ocorre através de aportes petrogênicos e/ou pirolíticos (LEOPOLDO, 2018).

### 4.5.1 Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

Os HAs são compostos de cadeia aberta ou cíclica não aromática, podendo ser saturados ou insaturados. Os saturados são representados pelos n-alcanos, alcanos ramificados, isoprenóides e compostos cíclicos (Tabela 1). Os HAs insaturados, devido a sua baixa estabilidade, são encontrados em baixas concentrações ou são ausentes no meio ambiente (COLOMBO, 1989).

Tabela 1 – Classificações de HAs saturados e exemplos de suas estruturas moleculares.

Classificação	Estrutura química	Nomenclatura
n-Alcano		Tetradecano
Alcano ramificado		2-Metilpentano
Isoprenóides		Fitano
Compostos Cíclicos		Ciclopentano

O petróleo possui em sua composição cerca de 60% de hidrocarbonetos alifáticos e, devido a isso, é possível utilizar esses compostos como indicadores de contaminação por petróleo. Entretanto, hidrocarbonetos também podem ser sintetizados por plantas, animais e bactérias. Por essa razão, é importante utilizar diversos índices, que levam em consideração a distribuição relativa dos hidrocarbonetos, para se verificar a origem da matéria orgânica no sedimento.

Os n-alcanos são hidrocarbonetos de cadeia linear, saturados, também conhecidos como parafinas. Os estudos desses compostos têm sido frequentemente realizados com a finalidade de se avaliar a principal contribuição, biogênica ou petrogênica de hidrocarbonetos no ambiente marinho (KILLOPS & KILLOPS, 1993).

As principais fontes naturais de n-alcanos são: plantas terrestres, fitoplâncton, bactérias, algas e animais. Os organismos sintetizam hidrocarbonetos

discretos, com funções biológicas específicas, enquanto o petróleo é uma mistura complexa de compostos (WANG, 1999).

Os n-alcenos de origem continental são derivados principalmente de ceras cuticulares de plantas superiores, possuem predominância de n-alcenos de cadeias longas com número ímpar de átomos de carbono e com alto peso molecular, entre n-C<sub>23</sub> e n-C<sub>35</sub> com n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub>, e n-C<sub>31</sub> geralmente predominando (Figura 5).

O fitoplâncton e as algas bentônicas, por sua vez, apresentam n-alcenos com cadeias com número ímpar de átomos de carbono relativamente mais curtas e leves, variando de n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>21</sub> com predomínio do n-C<sub>15</sub> e o n-C<sub>17</sub>. (TOLOSA, 1996; WANG, 1999; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

De maneira geral, as bactérias marinhas sintetizam n-alcenos com cadeia que possuem de 13 a 31 átomos de carbono, entretanto a faixa preferencial está entre 17 e 20 átomos de carbono, não existindo um predomínio entre as cadeias pares ou ímpares (SALIOT, 1981).

Os n-alcenos de origem fóssil podem ser derivados do petróleo bruto ou de seus derivados. Na composição desses produtos podem existir n-alcenos na faixa de 10 a 40 átomos de carbono (considerando-se a faixa de peso molecular em geral analisada por cromatografia gasosa) sem predomínio de cadeias ímpares ou pares de átomos de carbono, os cromatogramas são representados com uma distribuição de praticamente todos esses n-alcenos. (LEOPOLDO, 2018; MASSONE, 2004; UNEP, 1991).

Uma vez no ambiente, o intemperismo provoca a perda preferencial de compostos leves (principalmente aqueles menores que o n-C<sub>14</sub>) através da evaporação e de compostos intermediários e pesados principalmente pela biodegradação(UNEP,1991).

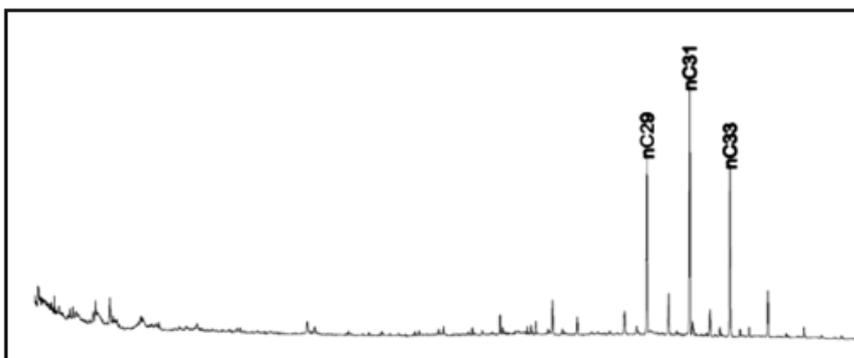


Figura 4 - Análise de n-alcenos em amostra de sedimento coletada na Foz do Rio Paraíba do Sul (MASSONE, 2004).

Segundo CLARK & BLUMER (1967) podemos calcular o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação as cadeias pares através do Índice de Preferência de Carbono (IPC), o IPC é obtido pela fórmula:

$$IPC_{a \rightarrow b} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^b \text{pares}} \right]$$

(Equação 2)

Onde: a e b são n-alcanos de cadeia carbônica par.

A partir desta fórmula a origem da maior parte dos n-alcanos presentes em uma amostra ambiental pode ser avaliada da seguinte forma:

Se  $IPC = 4$  a  $7$  – há predomínio de n-alcanos de origem biogênica cuja origem continental ou marinha pode ser inferida a partir do número de carbonos do conjunto de n-alcanos utilizados no cálculo.

Se  $IPC = 1$  – ocorre predomínio de n-alcanos de origem petrogênica

Vale ressaltar que o IPC pode ser calculado separadamente para faixas de diferentes massas moleculares. (CLARK & BLUMER 1967; FARIAS, 2006).

Outro importante indicador da contaminação por petróleo nas amostras de água ou sedimento é a presença da mistura complexa não resolvida (MCNR), que é caracterizada como uma elevação da linha de base nos cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos, determinados por cromatografia gasosa. A MCNR é constituída normalmente por uma mistura de hidrocarbonetos estruturalmente complexos, ramificados ou cíclicos, que não podem ser resolvidos pela coluna capilar (READMAN, 2002; VOLKMAN, 1992).

A altura máxima da MCNR ocorre normalmente entre os n-alcanos n-C<sub>18</sub> e n-C<sub>35</sub>, como uma rampa unimodal, cuja ocorrência é relacionada à presença de resíduos de óleo bruto intemperizado e/ou degradado por microrganismos. No entanto, uma segunda rampa, menos pronunciada pode ocorrer entre o n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>22</sub>, que pode ser atribuída à degradação bacteriana da matéria orgânica (MASUREK & SIMONEIT, 1984; VOLKMAN *et al.*, 1992).

Alguns autores adotam uma razão diagnóstica utilizando essa mistura de hidrocarbonetos, ela consiste em utilizar a relação da MCNR com os resolvidos, que são todos os compostos que se encontram na fração alifática e são resolvidos pela coluna capilar, para avaliar a origem da contaminação. Valores de MCNR/Resolvidos maiores que 4 são indicativos de contaminação petrogênica. (MASUREK & SIMONEIT 1984).

#### 4.5.2

#### **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)**

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) compõe um grupo amplo de moléculas orgânicas formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados na sua estrutura química. Alguns ainda podem apresentar grupos alquilados ligados a um ou mais carbonos pertencentes aos anéis aromáticos denominados de homólogos alquilados. Os HPAs são compostos que possuem uma baixa tendência de sofrerem degradação microbiana, o que aumenta sua persistência no ambiente e permite seu uso como marcadores moleculares (ARAÚJO, 2018; SCHWARZENBACK, 1991; NRC, 2003).

As propriedades mutagênicas e carcinogênicas de alguns HPAs conferem a esses contaminantes a razão para a sua inclusão na maioria dos programas de monitoramento ambiental e saúde humana em diferentes países no mundo. Estes compostos estão presentes na atmosfera, corpos hídricos, sedimentos, solos, tecidos e fluidos de animais (FERNANDES *et al.*, 2022; MORADO, 2008; NEFF, 2002).

Os HPAs são originados de fontes naturais a partir da síntese de bactérias, fungos e plantas (aporte biogênicos e diagenéticos), além da combustão espontânea de biomassa, erosão de rochas e emanações naturais de petróleo do fundo dos oceanos para os ambientes costeiros (MORADO, 2008).

Acredita-se que a síntese de HPAs por micro-organismos e plantas seja uma fonte considerável em áreas remotas ou isoladas de fontes antropogênicas de contaminação. Uma dessas evidências estaria na predominância e alta concentração de HPAs individuais como perileno, composto considerado importante indicador da síntese natural de HPAs em regiões tropicais (OLIVEIRA, 2007).

As principais fontes de HPAs em ambientes costeiros e marinhos são antropogênicas, entre as quais se destacam: combustão parcial de combustíveis fósseis, derramamento de petróleo e seus derivados, e descarte de efluentes industriais e domésticos (NEFF, 2002).

Das mais de 100 estruturas de HPA conhecidas, 16 delas são recomendadas pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) como HPAs prioritários para estudos de monitoramento ambiental. Naftaleno (**N**); Acenaftileno (**Acf**); Acenafteno (**Ace**); Fluoreno (**F**); Fenantreno (**Ph**); Antraceno (**A**); Fluoranteno (**Fl**); Pireno (**Py**); Benz[a]antraceno (**BaA**); Criseno (**Ch**); Benz[b]fluoranteno (**BbFl**); Benz[k]fluoranteno (**BkFl**); Benzo[a]pireno (**BaPy**); Indeno[1,2,3-cd]pireno (**I-Py**); Dibenzo[a,h]antraceno (**DBahA**); Benzo[ghi]perileno (**BghiPer**). As estruturas desses compostos estão dispostas na Figura 6 e algumas delas são classificadas como carcinogênicas ou possivelmente carcinogênicas pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) (USEPA, 1986; YAMADA, 2006).

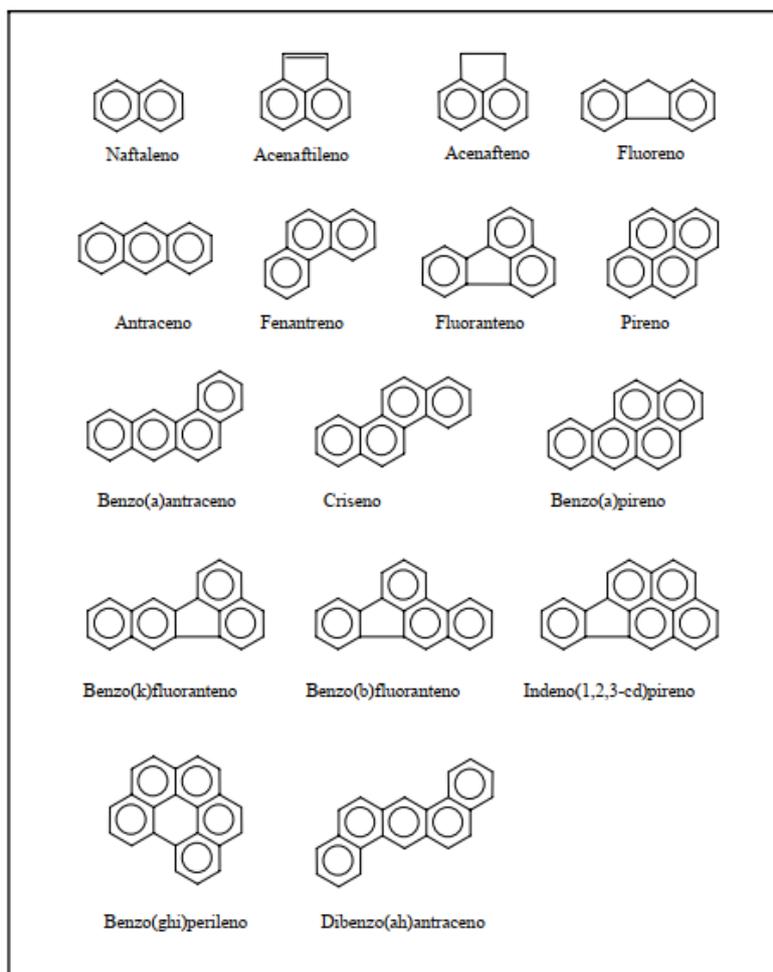


Figura 5: Estrutura química dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA (YAMADA, 2006).

Os HPAs de origem petrogênica apresentam principalmente dois ou três anéis aromáticos em sua estrutura, sendo comum a presença de compostos alquilados em altas concentrações e compostos contendo heteroátomos como oxigênio e enxofre em sua estrutura. No petróleo bruto os principais HPAs presentes são os de baixo peso molecular e seus derivados alquilados (MASSONE, 2004).

Os HPAs pirogênicos apresentam em geral quatro, cinco ou seis anéis aromáticos em sua estrutura, são persistentes e difíceis de sofrerem degradação comparando-se com o primeiro grupo, esses compostos possuem alto potencial carcinogênico. Os mais abundantes são o fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indenol(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno (LOURENÇO, 2003).

À temperatura ambiente, os HPAs são sólidos com características gerais compartilhadas por todos os compostos: alto ponto de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor que tende a aumentar com a diminuição do peso molecular, desta forma os compostos de baixa massa molecular são os mais voláteis, consequentemente possuem ampla dispersão ambiental (SINGH, 2016).

Os HPAs apresentam características lipofílicas, a massa molecular destes compostos está inversamente relacionada com a sua correspondente solubilidade em água. Observa-se que com o aumento da massa molecular há o aumento do coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), que indica o grau de hidrofobicidade do composto, este coeficiente é inversamente proporcional à solubilidade do composto em água (Tabela 2). Dessa maneira, com o aumento de  $K_{ow}$  os hidrocarbonetos tendem fortemente se distribuir no ambiente associados a partículas em suspensão e a matéria orgânica do sedimento, diminuindo sua biodisponibilidade aos organismos presentes na coluna de água (MEIRE 2007; NETTO, 2000).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários (SILVA, 2002).

PAH	Massa Molecular (g mol <sup>-1</sup> )	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de Vapor (Pa a 25°C)	Constante de Henry (kPa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> a 25°C)	Solubilidade em água a 25°C (mg L <sup>-1</sup> )	Coefficiente de partição octanol-água (log K <sub>ow</sub> )	Coefficiente de partição com o carbono (log K <sub>oc</sub> )
<b>Naftaleno</b>	128	81	217	10,4	4,89.10 <sup>-2</sup>	30	3,42	3,11
<b>Acenaftileno</b>	152	92-93	265-275	8,9.10 <sup>-1</sup>	1,14.10 <sup>-3</sup>	3,93	4,07	1,40
<b>Acenafteno</b>	154	95	279	2,9.10 <sup>-1</sup>	1,48.10 <sup>-2</sup>	3,47	3,92	3,66
<b>Fluoreno</b>	166	115-116	295	8,0.10 <sup>-2</sup>	1,01.10 <sup>-2</sup>	1,98	4,18	3,86
<b>Antraceno</b>	178	216,4	342	8,0.10 <sup>-4</sup>	7,3.10 <sup>-2</sup>	7.10 <sup>-2</sup>	4,51	4,15
<b>Fenantreno</b>	178	100,5	340	1,6.10 <sup>-2</sup>	3,98.10 <sup>-3</sup>	1,29	4,60	4,15
<b>Fluoranteno</b>	202	108,8	375	1,2.10 <sup>-3</sup>	6,5.10 <sup>-4</sup>	2,6.10 <sup>-1</sup>	5,22	4,58
<b>Pireno</b>	202	150,4	393	6,0.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>	1,4.10 <sup>-1</sup>	5,18	4,58
<b>Benzo(a)antraceno</b>	228	160,7	400	2,8.10 <sup>-5</sup>	1,0.10 <sup>-4</sup>	1,4.10 <sup>-2</sup>	5,61	5,30
<b>Criseno</b>	228	253,8	448	8,4.10 <sup>-5</sup> (20°C)	1,1.10 <sup>-4</sup>	2.10 <sup>-3</sup>	5,91	5,30
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	252	168,3	481	6,7.10 <sup>-5</sup> (20°C)	5,1.10 <sup>-5</sup>	1,2.10 <sup>-3</sup>	6,12	5,74
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	252	215,7	480	1,3.10 <sup>-8</sup> (20°C)	4,4.10 <sup>-5</sup> (20°C)	5,5.10 <sup>-4</sup>	6,84	5,74
<b>Benzo(a)pireno</b>	252	178,1	496	7,3.10 <sup>-7</sup> (20°C)	3,4.10 <sup>-5</sup>	3,8.10 <sup>-3</sup>	6,52	6,74
<b>Benzo(g,h,i)perileno</b>	276	278,3	545	1,4.10 <sup>-8</sup>	2,7.10 <sup>-5</sup> (20°C)	2,6.10 <sup>-4</sup>	7,15	6,20
<b>Indeno(1,2,3-cd)pireno</b>	276	163,6	536	1,3.10 <sup>-8</sup> (20°C)	2,9.10 <sup>-5</sup> (20°C)	6,2.10 <sup>-2</sup>	6,58	6,20
<b>Dibenzo(a,h)antraceno</b>	278	266,6	524	1,3.10 <sup>-8</sup> (20°C)	7,0.10 <sup>-6</sup>	5,0.10 <sup>-3</sup>	6,51	6,52

O processo de sedimentação depende da adsorção das moléculas orgânicas ao material particulado em suspensão. Como poucos óleos e derivados possuem densidade maior que a da água do mar (em média  $1,03\text{g/cm}^3$ ), poucos compostos sedimentariam naturalmente sem estarem associados ao material particulado. O coeficiente de partição com o carbono ( $K_{oc}$ ), que indica o potencial do composto em se associar ao carbono do sedimento, para HPAs de alta massa molecular com 4 a 6 anéis, os valores deste coeficiente são da ordem de  $10^5$  a  $10^6$ , indicando forte tendência de se aderirem ao carbono orgânico (ITOPF, 2024).

Diferentes estudos vêm utilizando razões entre HPAs com o intuito de identificar e calcular possíveis fontes desses contaminantes para o ambiente. (READMAN *et al* 2002; WANG *et al* 1999; YUNKER *et al* 2002). Utiliza-se para este fim razões entre compostos homólogos não substituídos e alquilados, ou entre homólogos de mesma massa molecular (MEIRE, 2007).

YUNKER *et al* 2002 estudou algumas razões diagnósticas utilizando o fluoranteno, por exemplo a razão fluoranteno/(fluoranteno + pireno), essa razão caso apresente valores maiores que 0,5 indicam uma provável introdução de HPAs pirogênicos enquanto valores menores que 0,5 indicam introdução de fontes petrogênicas. Essas indicações também são observadas pela razão LMW/HMW (*low molecular weight/high molecular weight*), que representa a soma dos compostos parentais de menor peso molecular (Fen, A, F, Pi) sobre a soma dos compostos de maior peso molecular (BaA, Cri, BbFl, BkFl, BaPi, IPi, DbahA, BghiPe), valores menores que 1 indicam predomínio de fontes pirogênicas e maiores que 1 predomínio de fontes petrogênicas (MEIRE, 2007; YUNKER *et al* 2002).

## 5.

### Área de Estudo

O estado do Amapá (AP) apresenta uma considerável malha hídrica, uma das mais ricas da Amazônia. A região costeira amapaense apresenta uma elevada hidrodinâmica devido à ação de diversas forças na região, tais como o regime de ventos (predominância de alísios de nordeste), alta precipitação, o sistema de circulação geral do oceano Atlântico (Corrente Norte Equatorial e reflexão da Corrente Norte Brasileira) e a descarga do Rio Amazonas. Além disso apresenta macromarés e em certos locais com episódios de pororoca que consiste em ondas de até 6m no encontro do rio com o mar. O nome do fenômeno vem do tupi-guarani, uma das línguas dos povos nativos da região, e significa “grande rugido”, descrevendo o som alto e forte que as ondas do afluente fazem (SILVEIRA, 2006).

Por apresentar elevados índices térmicos, a costa amapaense apresenta em toda sua extensão um clima do tipo Megatérmico, caracterizado por temperaturas elevadas em qualquer época do ano, com médias térmicas anuais oscilando entre 26°C e 28°C. As médias anuais das máximas temperaturas apresentam valores entre 30°C e 33°C e as mínimas entre 21°C e 25°C. Segundo os mesmos autores a região possui índices de precipitação elevados com totais anuais de chuvas variando entre 1500 a 3500 mm, aumentando para o norte. (BEZERRA, 1990; CUNHA, 2003; SILVEIRA 1998; SILVEIRA, 2006).

Os testemunhos sedimentares foram coletados em manguezais da costa leste do Amapá no período de 14 a 25 de abril de 2022 a partir de um testemunhador cilíndrico de 100cm, de boca aberta com 6,4 cm de raio. Os pontos de coletas ficam próximos da foz do rio Amazonas, mais especificamente na foz dos rios Sucuriju, Araguari e na ilha do Bailique mais ao sul (Figura 7).

Na conjuntura das pesquisas da expedição à Amazônia, foi realizado o planejamento amostral em que foi priorizado a avaliação dos manguezais pela sua capacidade de captura de carbono, o projeto *blue carbon*, portanto, testemunhos com uma segmentação foram utilizados para as análises de Corg. e NT, incluindo seus respectivos isótopos  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  em intervalos de profundidade de 0–15 cm, 15–30 cm, 30–50 cm, 50–100 cm e >100 cm).

Para os testemunhos utilizados nas determinações dos hidrocarbonetos foram seccionados diferentemente, cada testemunho de 50 cm foi dividido em 10 amostras foram extrudidos e seccionados, desde o topo, em intervalos de 2 cm até a profundidade de 10 cm. Após esta profundidade, as camadas foram seccionadas em intervalos de 5 cm até a profundidade de 20 cm, já o final do testemunho foi dividido em intervalos de 10cm até a profundidade de 50 cm. As 10 amostras de cada testemunho para determinação dos hidrocarbonetos foram assim classificadas: 0-2cm; 2-4cm; 4-6cm; 6-8cm; 8-10cm; 10-15cm; 15-20cm; 20-30cm; 30-40cm e 40-50cm.



Figura 6: Pontos de coleta deste trabalho (BERNARDINO; 2024).

## 5.1

### Rio Araguari

A bacia hidrográfica do rio Araguari é a maior e mais importante do estado do Amapá, sua área total é de 45.262 km<sup>2</sup>, ocupa cerca de um terço da área total do estado, e a extensão do rio é de aproximadamente 618 km, desde sua nascente, na Serra do Tumucumaque, até a sua foz, no oceano Atlântico (delimitada pelas latitudes 0°30'N e 1°30'N e longitudes 51°00'O e 52°30'O) ao norte do arquipélago do Bailique, a poucos quilômetros da foz do rio Amazonas, ao sul (Figura 8). O rio Araguari, recebe a ação direta da ação das marés e correntes costeiras, região de baixo gradiente submetida ao regime de macromarés semi-diurna, com fortes correntes de maré e ventos alísios. Sua linha de costa é bordejada por manguezais, tanto na porção continental quanto insular (CUNHA, 2003; JÚNIOR, 2021; SILVEIRA, 1998).

Desde 2014, entretanto, o rio Araguari deixou de desaguar no oceano Atlântico e virou um afluente do rio Amazonas, os rios se conectam desde 2011 através do canal Urucurituba que se formou com o passar dos anos, mas provavelmente é uma consequência da ação humana, fazendo com que o Araguari direcionasse parte do seu fluxo para o Amazonas. Esse canal, foi aumentando de tamanho até que, em 2014, passou a receber praticamente todo o fluxo do Araguari, dessa maneira, o Araguari passou a desembocar inteiramente no Amazonas, A antiga foz do Araguari secou, tendo sido tomada pela vegetação desde então, conforme ilustrado pela Figura 10. Essa alteração pode ter ampliado a salinização no arquipélago do Bailique, que recentemente levou muitos moradores a ficarem sem água potável. (BEZERRA, 1990; SILVEIRA, 2006).

As causas dessa mudança de curso do Araguari estão associadas principalmente à bubalinocultura (a criação de búfalos chega a 202 mil animais em toda bacia hidrográfica do Araguari) e à construção de hidrelétricas que no curso total do rio conta com três hidrelétricas, sendo uma que iniciou suas operações em 1976 e duas mais novas que começaram a funcionar em 2014 e 2017. Por causa dessa mudança, o fenômeno da pororoca, pelo qual o Araguari era famoso internacionalmente, deixou de ocorrer. Isso porque a pororoca se forma a partir do choque entre o fluxo do rio e a maré, gerando uma onda que avança continente adentro (BERNARDINO, 2024; JÚNIOR, 2021).

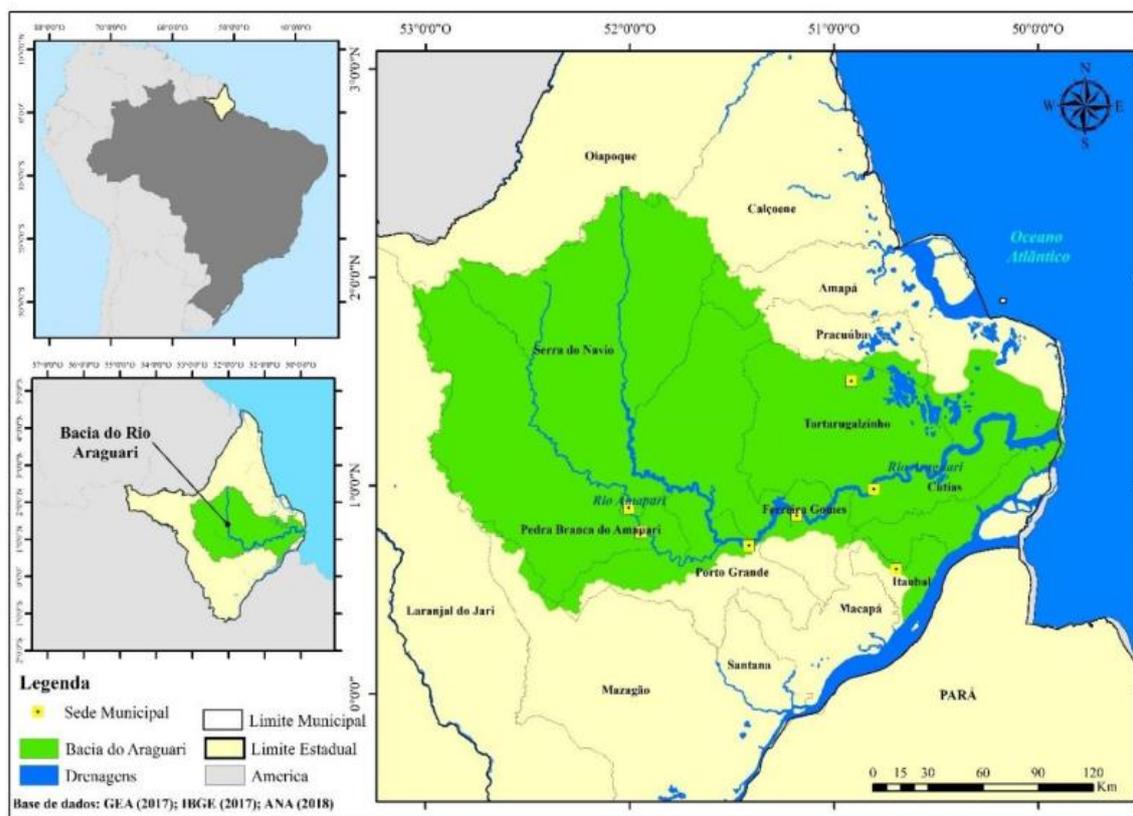


Figura 7: Extensão do curso do rio Araguari da sua nascente até a foz no oceano Atlântico (ANA, 2019).

O primeiro ponto de coleta está situado a 4km ao sul da foz do rio Araguari nas coordenadas de latitude  $01^{\circ}10'00,1''N$  e longitude  $49^{\circ}53'31,1''O$  (Figura 9).

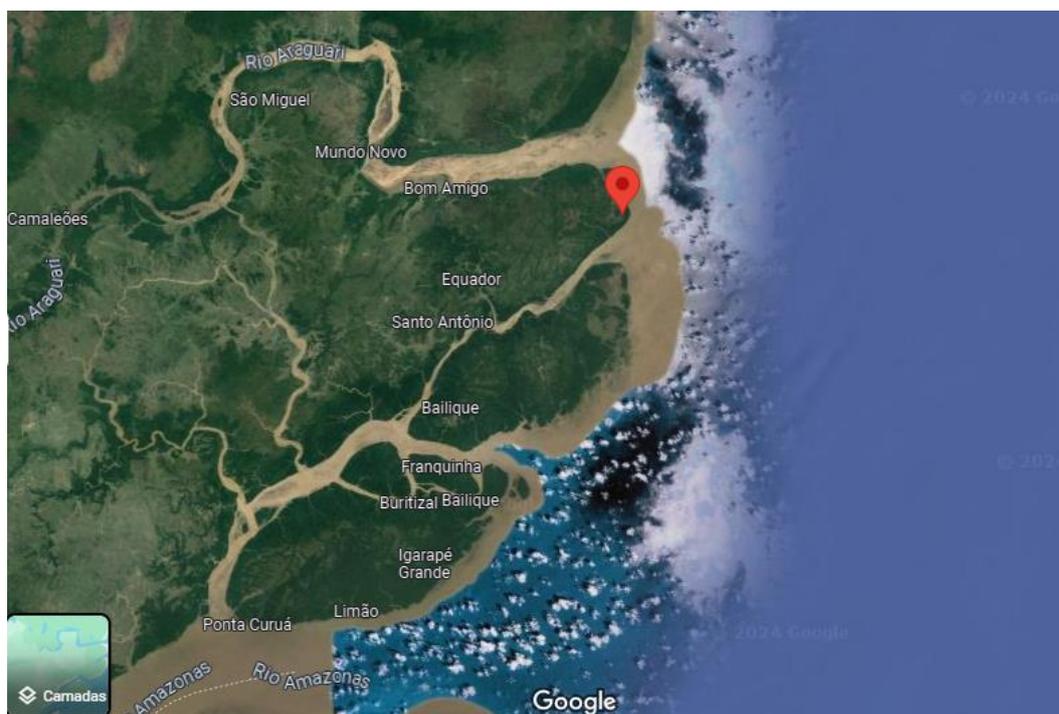


Figura 8: Ponto de coleta do testemunho no manguezal do rio Araguari (GOOGLE; 2024).



Figura 9: Em 2020, a vegetação já havia ocupado a antiga foz do rio Araguari (BBC BRASIL, 2021).

Na região próxima da foz do rio Araguari, onde era o curso natural do rio, atualmente com nível de água próximo ao solo, é possível encontrar demarcação de terras privadas com estacas de madeira, uma cerca de uma margem a outra do rio, essa área pública será usada no futuro provavelmente para a bubalinocultura, atividade particular (BBC BRASIL, 2021).

## 5.2

### Rio Sucuriçu

A costa do estado do Amapá, apresenta uma região altamente hidrodinâmica denominada de Cabo Norte e nela tem-se como um dos destaques da região o rio Sucuriçu que está localizado no extremo leste do estado do Amapá, inserido na Reserva Biológica Piratuba, uma unidade de proteção integral de biota e demais atributos naturais existentes em seus limites. Essa região está sob influência do clima equatorial quente e úmido, com chuvas em torno de 3000 mm por ano (BERREDO *et al.*, 2008).

O rio Sucuriçu tem extensão de 16,44 km e a foz apresenta largura de 590 metros, faz conexão com o lago Piratuba, e sua vazão dependem dos rios Jaburu, Urubu e do Igarapé Piratuba e do índice pluviométrico. O rio se apresenta em forma

de funil com morfologia de fundo raso, sofre influência de macromaré semi-diurna e em períodos de vazante (aproximadamente 8 horas) maior que os de enchente (aproximadamente 3 horas). Nos meses de março e setembro tem-se o registro de pororoca, causando a erosão e a remobilização dos sedimentos presente nas margens e no fundo (BERREDO *et al.*, 2008; TAKIYAMA, 2008).

O Distrito de Sucuriju está localizado entre os paralelos 01°39'49"N e 49°55'43"O, possui extensão de 16.700 ha, localizada na margem direita do rio Sucuriju, próximo a sua foz está a vila Sucuriju, na qual vivem atualmente 102 famílias, em torno de 500 pessoas, que fazem da pesca a sua principal atividade. A vila teve origem através da chegada de antigos pescadores vindos do município de Vigia, no Pará, que para salgar e secar o peixe construiu feitorias na foz deste rio, e aos poucos foram se fixando. O local é caracterizado por uma planície inundável fluviomarinha, com sedimentos fixados predominantemente por manguezais e dista 120km em linha reta da sede do município e 220 km da capital do estado Macapá. Há duas formas para chegar na vila Sucuriju a mais rápida é através do barco regional a partir de Cutias do Araguari o trajeto leva 18h, no entanto, em caso de emergências médicas é usado helicóptero para o transporte, portanto é uma área bem isolada das cidades em que a luz elétrica funciona apenas durante algumas horas por dia (BERREDO *et al.*, 2008; SANTOS, 2006; TAKIYAMA, 2008).

A vegetação de manguezal é predominante na região costeira do Cabo Norte, com predomínio de bosques jovens, com árvores em torno de 10 metros de altura no entorno da planície costeira, apresentando-se mais altos em direção ao continente, com característica de bosques mistos até o encontro da vegetação de terra firme. A cobertura vegetal é caracterizada por sete tipos de bosques de mangue, que sofrem influência da topografia e dos períodos de inundações, e na foz do rio ocorrem bosques mistos, drenados por canais de maré com sedimentos recentes, denominados pelos gêneros *Rhizophora sp.* e *Avicennia sp.* (COSTA NETO; 2006; VIEIRA, 2002; XAVIER, 2012).

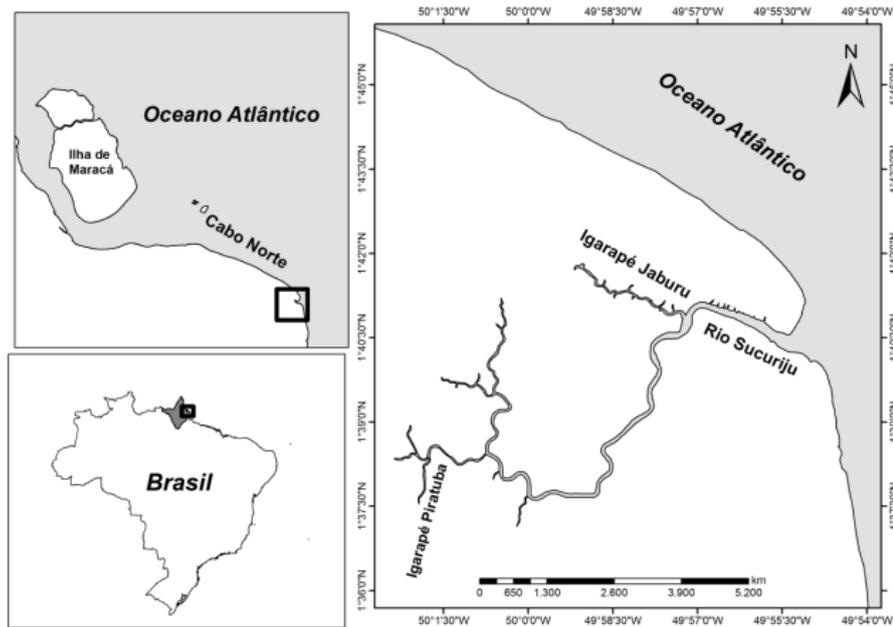


Figura 10: Mapa da localização e extensão do rio Sucuriju (XAVIER, 2012).

O testemunho sedimentar do rio Sucuriju foi coletado em floresta madura de *Rizophora mangle* e *Avicennia germinans* de frente para a vila Sucuriju nas coordenadas de latitude  $01^{\circ}40'52,4''\text{N}$  e  $49^{\circ}56'04,1''\text{O}$  de longitude (Figura 12).

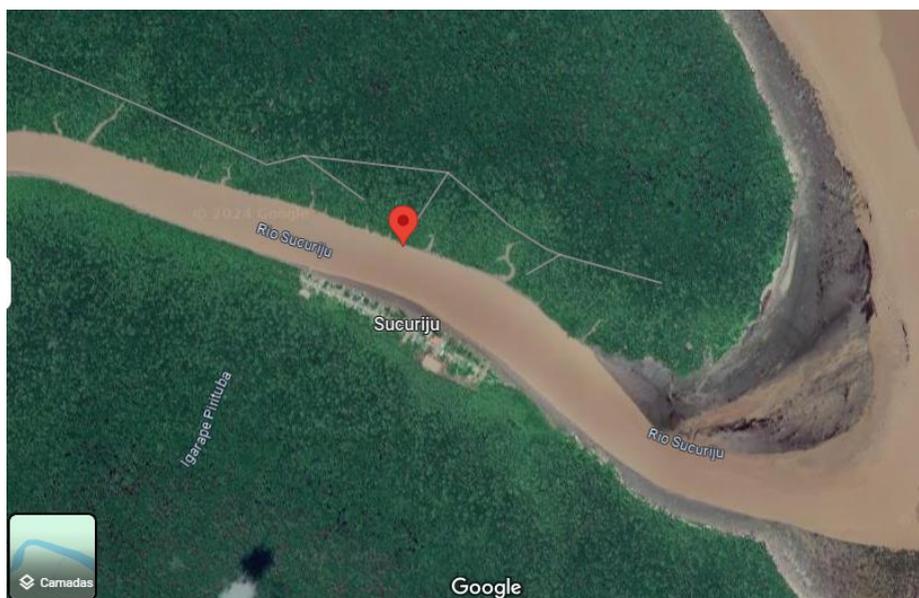


Figura 11: Ponto de coleta do testemunho no manguezal do rio Sucuriju (GOOGLE; 2024).

### 5.3

#### Rio Amazonas

O rio Amazonas nasce no lago andino de nome Lauri, no Peru, em altitude de 5.597 metros e suas águas percorrem 6.992 km até desaguar no Oceano Atlântico. Além de ser o mais extenso do mundo superando o Nilo em quase 140 quilômetros, o Amazonas também detém o título de rio com o maior volume de água do planeta, com vazão média de 210 milhões de litros por segundo. A bacia Amazônica é a mais vasta do mundo; com cerca de 6 milhões de km<sup>2</sup>, e se estende por 9 territórios da América do Sul, sendo eles Brasil, Bolívia, Colômbia, Equador, Guiana, Guiana Francesa, Peru, Suriname e Venezuela. A bacia do Amazonas é rica em biodiversidade, abrigando três milhões de espécies de plantas e animais, além de 40 milhões de pessoas. Possui a maior diversidade de animais de água doce no mundo. Foram catalogadas 2.500 espécies diferentes, entre elas enguias elétricas, como o poraquê, as piranhas, o temido candiru e o pirarucu, um dos maiores peixes de água doce do mundo que pode atingir 2 a 3m de comprimento. Isso sem mencionar as diversas espécies de tartarugas de rio, peixes-boi e o famoso boto cor de rosa, animal característico da região (NATIONAL GEOGRAPHIC, 2023).

### 5.4

#### Arquipélago do Bailique

O Bailique é um território de populações tradicionais, distribuídas em um arquipélago de oito ilhas estuarinas e uma área continental, conhecida como baixo Araguari, localizado na foz do rio Amazonas, onde florestas de várzea, campos inundados e manguezais compõem um mosaico de paisagens naturais com beleza e riqueza inigualáveis. Nessa região equatorial, bordejada pelo Oceano Atlântico, deságua 20% de toda água doce do mundo e a grande quantidade de sedimentos trazidos pelo rio Amazonas em seu curso desde os Andes até sua foz, com o passar do tempo fez com que se formasse essas ilhas e florestas estuarinas. Nesse ambiente singular, a 12 horas de barco da capital Macapá, vivem cerca de 10 mil pessoas distribuídas em 51 comunidades caracterizadas por núcleos familiares extremamente adaptados ao convívio com a natureza, com reflexo no seu modo de produção, atividades culturais e sociais que definem uma identidade praticamente única para essa gente e região (EULER, 2019; QUEIROZ, 2008).

No arquipélago do Bailique, ainda hoje, milhares de pessoas vivem da pesca e dos recursos que a floresta de várzea proporciona, com grande destaque para os frutos da palmeira açai. Em razão do elevado número de açazeiros existentes nas várzeas do estuário amazônico, pela importância que o fruto e o palmito têm para a socioeconomia do estado do Amapá e por sua participação efetiva na dieta dos habitantes locais, a vegetação tem sido denominada, pelos ribeirinhos, de açazal (EULER, 2019; QUEIROZ, 2008).



Figura 12: Campo inundado, caracterizado pela presença de aves migratórias como o guará e as garças, no Arquipélago do Bailique.



Figura 13: Manguezais e Floresta de várzea nas margens do Rio Amazonas (QUEIROZ, 2008).

O Testemunho do Bailique foi coletado no arquipélago do Bailique no manguezal de coordenadas de latitude  $00^{\circ}53'06.5''\text{N}$  e longitude  $50^{\circ}05'18.1''\text{O}$ .



Figura 14: Ponto de coleta do testemunho no manguezal do Bailique (GOOGLE; 2024).

## 6.

### **Materiais e métodos analíticos**

#### **6.1**

##### **Padrões analíticos**

. Como padrão subrogado foi utilizado o p-terfenil-d<sub>14</sub> para os HPAs e n-C<sub>30</sub>D<sub>62</sub> para os HAs. Os seguintes compostos deuterados foram utilizados como padrão interno (PI) para HPAs: naftaleno-d<sub>8</sub>, acenafteno-d<sub>10</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub> e perileno-d<sub>12</sub>, já para os HAs foi utilizado o n-C<sub>24</sub>d. Os padrões de HPAs, surrogate, padrão interno, descritos neste trabalho foram obtidos da Accustandard® (New Haven, EUA).

#### **6.2**

##### **Solventes e reagentes**

Os solventes utilizados nesse estudo foram: diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), *n*-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) e acetona (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O). Todos os solventes foram da marca Merck®, com grau de pureza adequado para determinação de resíduos orgânicos (grau HPLC).

Os materiais adsorventes utilizados para cromatografia em coluna foram sílica-gel 60 (0,063-0,200mm) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de alumínio 90, ativo neutro. A sílica-gel foi descontaminada previamente por extração em Soxhlet (mínimo 12h) utilizando diclorometano, seguida de evaporação do solvente à temperatura ambiente e seca/ativada em estufa a 180°C por no mínimo 6h, sendo posteriormente armazenada em dessecador até sua utilização. Para este trabalho a sílica-gel e a alumina não foram desativadas. O óxido de alumínio (alumina) foi previamente calcinado por 12h a 450°C em forno mufla e armazenado em dessecador até sua utilização.

O reagente sulfato de sódio anidro P.A. (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) da marca J.T.Baker®: descontaminado em mufla a 450 °C durante 8 h. Mantido em estufa a 200°C e resfriado em dessecador antes de ser utilizado.

### 6.3

#### Limpeza e descontaminação de materiais

Todas as vidrarias, espátulas, células do ASE e demais materiais utilizados que entraram em contato com as amostras foram previamente lavados com solução de Extran 10% (faixa neutra) e água Mili-Q, foram descontaminadas com diclorometano. As vidrarias passíveis de calcinação, como o béquer, foram lavadas e passaram pelo procedimento durante 12h a temperatura máxima de 450°C em forno mufla e foram armazenadas protegidas de contaminantes externos utilizando papel alumínio limpo. Para aquelas volumétricas ou não passíveis de calcinação, foi realizada uma limpeza extra utilizando acetona antes do diclorometano para remoção de possíveis gotículas de água e outros contaminantes. Os filtros de papel das células do ASE foram descontaminados por lavagem com diclorometano.

### 6.4

#### Análises Geoquímicas

##### 6.4.1

#### Determinação de marcadores moleculares – Hidrocarbonetos

##### Extração dos hidrocarbonetos

A extração dos analitos foi realizada por extração acelerada por solvente (*Accelerated Solvent Extraction, ASE*), utilizando o equipamento Dionex ASE® 200. Esse equipamento usa uma combinação de elevada temperatura e pressão com solventes orgânicos comuns para aumentar a eficiência do processo de extração, resultando em tempo de extração curtos, em torno de 30 minutos por amostra, e uma significativa redução do gasto de solvente (THERMO SCIENTIFIC, 2011).

As amostras de sedimentos chegaram no laboratório refrigeradas, foram secas a 60°C em estufa e estocadas em potes de alumínio. Logo depois o testemunho sedimentar escolhido para análise foi separado e suas amostras foram previamente maceradas com grau e pistilo com a finalidade de obter o sedimento finamente dividido, proporcionando a melhor interação com o solvente e consequentemente a melhor extração possível. Cada testemunho, conforme já elucidado, foi dividido em 10 camadas entre 0 e 50cm, de cada camada foi retirada uma amostra para extração, pesou-se aproximadamente 5g de sedimento, em um béquer descontaminado, na balança analítica (4 casas decimais).

As células do ASE foram montadas utilizando filtros de papel em suas bases, preenchida com quantidade de sulfato de sódio suficiente para preencher em torno de 33% do volume da célula, depois se adicionou a amostra e junto dela os padrões surrogates 50ng de (p-terphenil-d14), e 2500ng de (n-C<sub>30</sub>D<sub>62</sub>), após a célula foi completada até o topo com sulfato de sódio, conforme o esquema da Figura 10 abaixo. Cada testemunho teve um branco analítico, que foi constituído apenas de sulfato de sódio e padrões, sem amostra. Dessa forma cada um dos 3 testemunhos analisados gerou 11 amostras no total.

Para a obtenção do extrato bruto foram utilizados 36 mL de diclorometano para cada uma das amostras. As células foram aquecidas até 40°C no forno do equipamento a uma pressão de 1500 psi onde foram realizados 3 ciclos de extração estática por 5 minutos, com 60s de purga após cada uma e volume de *rinse* (“solvente de enxágue”) correspondente a 60% do volume vazio da célula de extração, para garantir que não houvesse contaminação cruzada entre as extrações (GRAMLICH, 2023).

O extrato obtido foi transferido quantitativamente para o frasco de vidro tubular específico do equipamento Syncore® Analyst e nele o extrato foi concentrado até cerca de 1 mL com a evaporação do diclorometano, logo após hexano P.A. foi adicionado em cada frasco até cerca de 5mL, esse processo de troca de solvente foi repetido três vezes. Por fim as amostras foram transferidas quantitativamente para vials de 4 mL que foram armazenados em geladeira de 6 a 8°C até a realização da etapa de purificação.

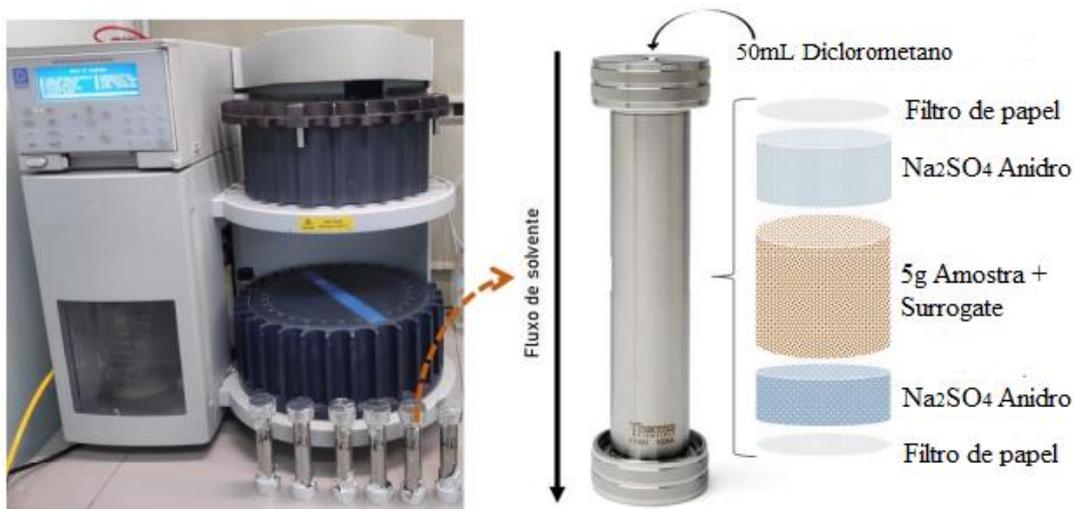


Figura 15 - Equipamento Dionex ASE® 200 e esquema utilizado na montagem das células de extração, adaptado de (GRAMLICH, 2023).

#### 6.4.2

##### **Purificação do extrato e separação das frações por cromatografia**

A separação das frações dos hidrocarbonetos (F1 – HAs, F2 – HPAs) foi feita por cromatografia líquida em coluna aberta de sílica/alumina em hexano: foi adicionado 1 g de alumina e 2 g de sílica ativadas, além de 0,5g de cobre metálico descontaminado (com a finalidade de capturar o sulfeto que causa interferência nos picos cromatográficos) em coluna de vidro de 20 cm de comprimento e 8mm de diâmetro interno). Após a introdução das amostras no topo da coluna, foram feitas eluições sucessivas com solventes de polaridade crescente: 6 mL de n-hexano grau cromatográfico, para a separação da fração dos HAs (F1) seguida de 20 mL de mistura hexano:diclorometano (1:1; v/v), para a separação da fração dos HPAs (F2). Os eluatos foram recolhidos em frascos pequenos de diferentes capacidades 10mL (F1) e 40mL (F2) e concentrados até cerca de 1 mL sob fluxo de N<sub>2</sub>. Nas frações de F2, o solvente foi trocado para hexano, a seguir nas frações correspondentes foram adicionados 250ng de padrão interno (PI) de F1 e 100 ng de PI nos frascos de F2. As amostras de F1 seguiram para a análise por cromatografia em fase gasosa acoplada ao detector de ionização de chama (CG-DIC) e as amostras de F2 seguiram para o cromatógrafo gasoso associado a espectrômetro de massas (CG-EM).



Figura 16 – Separação das frações do extrato por cromatografia líquida de coluna aberta

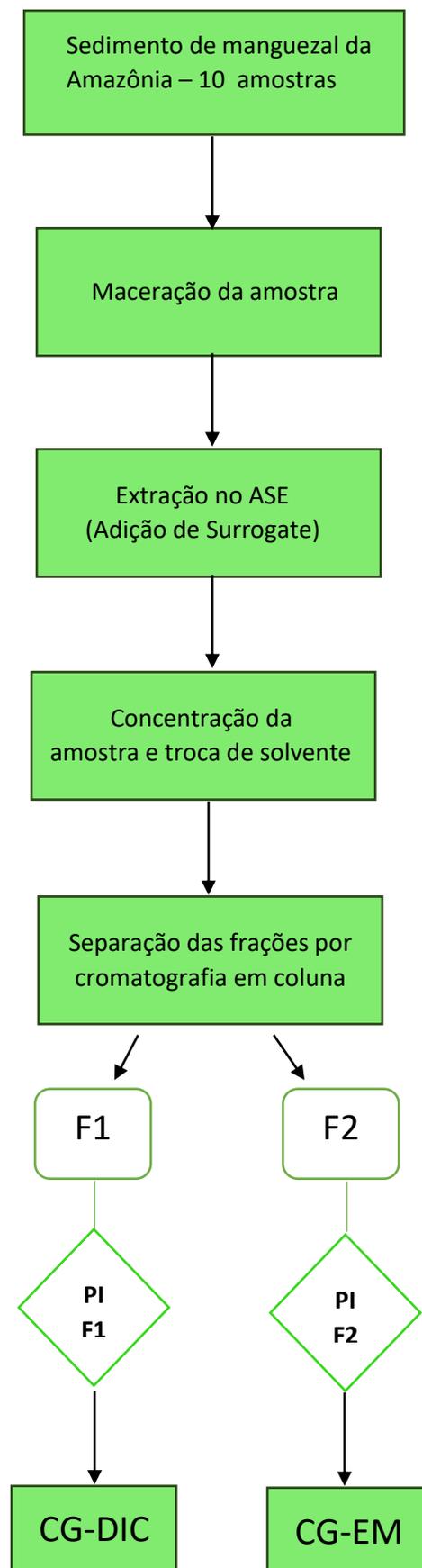


Figura 17: Fluxograma das principais etapas para determinação de hidrocarbonetos de amostras de sedimentos.

### 6.4.3

#### Determinação qualitativa e quantitativa

- **Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)**

A determinação qualitativa e quantitativa dos HAs foi realizada seguindo o método EPA-8015B, por cromatografia em fase gasosa com detecção de ionização por chama (CG-DIC), seguindo condições listadas na Tabela 3. Foram quantificados os *n*-alcanos individuais (*n*-C10 ao *n*-C40), fitano, pristano, os picos resolvidos e a mistura complexa não resolvida (MCNR).

A identificação e quantificação dos HAs se deram através da confecção de uma curva de calibração para *n*-alcanos do *n*-C10 ao *n*-C40, incluindo os isoprenóides pristano e fitano, com as seguintes concentrações de 50, 100, 1000, 2500, 5000, 10000 e 50000 ng·mL<sup>-1</sup>. Os hidrocarbonetos alifáticos foram quantificados através do método de padronização interna, utilizando-se como padrão interno o tetracosano deuterado (*n*-C24d - 2500 ng), bem como considerando a curva de calibração na faixa apresentada acima.

Tabela 3: Condições cromatográficas para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos.

Equipamento	CG-DIC Thermo Scientific® Trace 1300
Coluna	J&W DB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm)
Programa de temperatura	50°C durante 2 min 24°C·min <sup>-1</sup> até 100 °C 19°C·min <sup>-1</sup> de 100 °C a 190°C 25°C·min <sup>-1</sup> de 190 °C a 320°C 320°C durante 15 minutos
Gás de arraste	Hélio 1,2 mL·min <sup>-1</sup>
Volume de Injeção	1 μL

- **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)**

Os HPAs foram determinados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) em equipamento da marca Thermo Scientific®, modelo Trace 1310, seguindo o método 8270D da Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) com algumas modificações. A quantificação foi baseada em padronização interna, a partir da adição de um conjunto de padrões deuterados, listados abaixo. A Tabela 4 resume as condições instrumentais utilizadas na determinação dos HPAs individuais.

Tabela 4: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

Equipamento	CG-Thermo Scientific® modelo Trace CG 1310 Com injetor AS1310
Coluna	DB-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm)
Programa de temperatura	50°C durante 5 min 50°C·min <sup>-1</sup> até 80 °C durante 0 min 6°C·min <sup>-1</sup> de 80 °C a 280°C durante 8 min 12°C·min <sup>-1</sup> de 280 °C a 305°C durante 7 minutos
Gás de arraste	Hélio 1,2 mL·min <sup>-1</sup>
Injeção	Splitless
Volume de Injeção	2 µL
Equipamento	EM Thermo Scientific® ISQ Quadrupolo
Modo de operação	Monitoramento seletivo de íons ( <i>SIM</i> )
Temperatura	Fonte de Íons: 250°C Interface: 300°C Impacto de elétrons: 70eV Corrente de emissão: 250 µA

Uma curva de calibração foi feita baseada no método de padronização interna, usa-se 100 ng de padrão interno, as concentrações da curva variaram de 1 a 1000 ng·mL<sup>-1</sup>, utilizando o mix contendo os 16 HPA prioritários estabelecidos pela EPA, acrescentando-se dibenzotiofeno, benzo[e]pireno e perileno.

Foram incluídos também os padrões internos deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12), cada um em concentração igual a 100 ng·mL<sup>-1</sup>. Todas as curvas com coeficiente de correlação de Pearson ( $R^2$ )  $\geq 0,99$  foram aceitas. Devido à dificuldade de obtenção de padrões de HPAs alquilados, estes foram determinados utilizando-se o fator de resposta do seu homólogo não alquilado.

Desta maneira, foram determinados 39 HPAs individualmente, entre parentais e seus homólogos alquilados, sendo eles:

- (i) Os 16 HPAs: Naftaleno, Acenafteno, Acenaftileno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Pireno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno e Benzo(ghi)pireno;
- (ii) O Dibenzotiofeno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, Benzo(e)pireno, Perileno;
- (iii) Homólogos Alquilados: C2-Naftaleno, C3-Naftaleno, C4-Naftaleno, C1-Fluoreno, C2-Fluoreno, C3-Fluoreno, C1-Dibenzotiofeno, C2-Dibenzotiofeno, C3-Dibenzotiofeno, C4-Dibenzotiofeno, C1-Fenantreno, C2-Fenantreno, C3-Fenantreno, C4-Fenantreno, C1-Pireno, C2-Pireno, C1-Criseno, C2-Criseno.

#### 6.4.4

##### Controle de qualidade analítico

O controle de qualidade analítico envolveu a determinação de brancos de todo o procedimento analítico e o cálculo do percentual de recuperação de padrões subrogados. Com relação ao percentual de recuperação dos padrões subrogados (50% a 100% para HAs, 50% a 120% para HPAs), foram considerados válidos aqueles compostos dentro dessas faixas caso contrário, as amostras eram reextraídas. O percentual de recuperação foi usado somente para avaliar a eficiência do processo de extração dos analitos e nenhuma correção foi aplicada aos dados.

Para a verificação e acompanhamento de eventuais contaminações durante as etapas analíticas foi realizado para cada um dos testemunhos, uma amostra em branco, em paralelo com as 10 amostras. O limite de detecção (LD) foi calculado com base no desvio padrão da resposta ( $S_y$ ) da curva e inclinação da curva de calibração ( $S$ ) em níveis que se aproximam do LD de acordo com a fórmula:  $LD = 3,3 (S_y/S)$ . O limite de quantificação (LQ) do método corresponde ao menor valor da curva de calibração dividido pela massa média de sedimento extraída (5,0000g).

Para os HAs analisados por CG-DIC que compreende a faixa do n-C<sub>10</sub> ao n-C<sub>40</sub>, O LD obtido foi de 0,005  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e o LQ 0,010  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Já para os HPAs analisados por CG-EM a tabela 5 apresenta os LD e LQ referentes a cada composto.

Por fim, para a obtenção da concentração de cada composto em  $\mu\text{g g}^{-1}$  (HAs) ou  $\text{ng g}^{-1}$  (HPAs) no sedimento divide-se a massa do composto de interesse pela massa de sedimento extraída em gramas (g).

Tabela 5: Limites de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) dos HPAs analisados nos sedimentos, expressos em  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  de peso seco.

Composto	LD	LQ
Naftaleno	0,033	0,20
1 Metil Naftaleno	0,033	0,20
2 Metil Naftaleno	0,033	0,20
C2 Naftaleno	0,033	0,20
C3 Naftaleno	0,033	0,20
C4 Naftaleno	0,033	0,20
Acenaftileno	0,033	0,20
Acenafteno	0,033	0,20
Fluoreno	0,033	0,20
C1 Fluoreno	0,033	0,20
C3 Fluoreno	0,033	0,20
Dibenzotiofeno	0,068	0,20
C1 Dibenzotiofeno	0,068	0,20
C2 Dibenzotiofeno	0,068	0,20
Fenantreno	0,068	0,20
C2 Fenantreno	0,068	0,20
C3 Fenantreno	0,068	0,20
C4 Fenantreno	0,068	0,20
Antraceno	0,033	0,20
Fluoranteno	0,033	0,20
Pireno	0,068	0,20
C1 Pireno	0,068	0,20
C2 Pireno	0,068	0,20
Benzo(a)antraceno	0,068	0,20
Criseno	0,068	0,20
C1 Criseno	0,068	0,20
C2 Criseno	0,068	0,20
Benzo(b)fluoranteno	0,068	0,20
Benzo(k)fluoranteno	0,068	0,20
Benzo(e)pireno	0,068	0,20
Benzo(a)pireno	0,068	0,20
Perileno	0,068	0,20
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,068	0,20
Dibenzo(a,h)antraceno	0,033	0,20
Benzo(g,h,i)perileno	0,068	0,20

#### 6.4.5

#### **Determinação de Carbono Orgânico, Nitrogênio total, Razão C/N e razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ).**

Essas análises laboratoriais foram realizadas em parceria com os colaboradores do *National Marine Science Centre* da Universidade *Southern Cross*, Austrália. E o resultado delas foi utilizado como base para as discussões do próximo capítulo.

Todas as amostras coletadas em campo foram secas a 60 °C até uma massa constante e, em seguida, pesadas para determinar a densidade aparente. A concentração de solo foi determinada usando um Analisador de Solo C-N da série Thermo Flash EA 1112.

Para as análises de isótopos estáveis de C e N, as amostras de solo foram secas, pesadas (0,5 mg) e acidificadas (HCl 50%) em cápsulas de estanho ou prata para remover o carbono inorgânico. As amostras foram para combustão em um analisador elemental Eurovector e os gases  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  resultantes foram separados por cromatografia gasosa e admitidos em um espectrômetro de massas IRMS para determinação das razões  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  (reprodutibilidade: 70,5% para  $\delta^{15}\text{N}$  e 70,2% para  $\delta^{13}\text{C}$ ). As razões isotópicas de carbono foram medidas em comparação com o padrão Pee Dee Belemnite (PDB) para  $\delta^{13}\text{C}$  e nitrogênio atmosférico para  $\delta^{15}\text{N}$ . Os resultados foram expressos como notação delta ( $\delta$ ). (BERNARDINO *et al.*, 2024).

## 7.

### Resultados e discussão

As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram determinadas, assim como os resultados das análises geoquímicas de Corg. NT e das razões isotópicas de carbono e nitrogênio com o intuito de descobrir a fonte de matéria orgânica por elas.

#### 7.1

##### **Carbono Orgânico, Nitrogênio total, Razão C/N e razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e nitrogênio ( $\delta^{15}\text{N}$ ).**

Como podemos observar na tabela 6 abaixo, no manguezal do Bailique as concentrações de carbono orgânico (Corg) variaram de 0,60 % a 2,68 % e o intervalo das concentrações de nitrogênio total (NT) ficaram entre 0,13 % a 0,24 %. Os dois analitos tiveram a máxima concentração na camada de 30 a 50 cm de profundidade e depois as concentrações diminuíram até chegar ao mínimo na camada de profundidade superior a 100cm.

No sedimento do manguezal do Sucuriju as concentrações de Corg. variaram de 0,45 % a 0,68 % e as concentrações de NT praticamente não variaram ficando entre 0,08 % e 0,09 %. Este foi o manguezal com as menores concentrações dos dois compostos. O ponto de coleta tem influência marinha na foz, apresentando alta hidrodinâmica local e conseqüentemente maior porcentagem de areia na composição do sedimento, logo a adsorção de matéria orgânica é menor em comparação com sedimentos com granulometria mais fina como o silte e a argila. (XAVIER, 2012).

No manguezal do Araguari as concentrações de Corg. variaram bastante de 0,34 % a 7,56 % e o intervalo das concentrações de NT variaram entre 0,10 % e 0,45 %. As duas últimas camadas não foram amostradas neste testemunho pois o solo começou a ficar endurecido.

Tabela 6: Resultados das análises geoquímicas: concentração de Corg e NT, razão C/N molar,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$ .

Manguezal	Camada	Corg. (%)	NT (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$
Araguari	0-15 cm	0,34	0,10	4,32	-27,9	1,7
Araguari	15-30 cm	7,56	0,45	12,72	-29,4	1,4
Araguari	30-50 cm	6,48	0,45	11,14	-28,7	0,6
Bailique	0-15 cm	1,16	0,14	10,06	-28,9	3,1
Bailique	15-30 cm	1,16	0,14	8,75	-29,1	1,5
Bailique	30-50 cm	2,68	0,24	11,48	-29,6	-1,2
Bailique	50-100 cm	1,56	0,14	11,57	-28,5	2,6
Bailique	>100 cm	0,60	0,13	5,45	-27,2	3,2
Sucuriju	0-15 cm	0,68	0,09	6,91	-27,3	2,9
Sucuriju	15-30 cm	0,59	0,09	7,88	-26,9	3,3
Sucuriju	30-50 cm	0,45	0,08	6,74	-26,4	3,6
Sucuriju	50-100 cm	0,55	0,09	6,01	-26,9	3,2
Sucuriju	>100 cm	0,62	0,09	6,17	-27,0	2,8

Nota-se que o teor de Corg. em Araguari, à exceção da camada superficial, pode alcançar cerca de 3 a 10 vezes maiores que dos sedimentos dos outros manguezais, possivelmente o aporte de matéria orgânica biogênica no local é muito alto e possui uma retenção dessa matéria orgânica eficaz neste local.

A razão molar C/N fornece informações acerca das fontes terrestre e marinha de matéria orgânica, MEYERS (1997) estabeleceu que valores entre 4 e 10 para esta razão entre carbono orgânico e nitrogênio total (C/N) são relacionados à matéria orgânica essencialmente derivada de fitoplâncton marinho. Segundo CASTRO (2010) plantas vasculares terrestres estão na faixa de 12 a 45 da razão C/N.

Quanto maior o número de indicadores geoquímicos analisados (abordagem multi-proxy) melhor será a reconstituição ambiental. Utilizam-se os resultados da razão C/N para corroborar e completar a interpretação dos resultados de  $\delta^{13}\text{C}$  e vice versa. Na figura 18, incluindo o carbono orgânico particulado (COP) e o carbono orgânico dissolvido (COD), pode-se observar que valores  $\leq -25\text{‰}$  de  $\delta^{13}\text{C}$  e valores  $\geq 12$  da razão C/N, são indicativos de matéria orgânica de origem terrestre. As próprias florestas de manguezais são uma importante fonte de carbono orgânico

dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP) para o meio aquático. Os manguezais estudados neste trabalho são banhados ou próximos dos rios de água doce: rio Amazonas, rio Araguari e rio Sucuriçu o que reforça positivamente a interpretação. Além disso a MO pode também ser proveniente de fitoplâncton e bactérias, especialmente no sedimento de Sucuriçu (BOUILLON *et al.*, 2008).

A avaliação da razão C/N como determinante da fonte de matéria orgânica tem que ser feita com cuidado e precisa ser analisada em conjunto com outros indicadores geoquímicos. A degradação da matéria orgânica pode diminuir o teor de nitrogênio e a granulometria do sedimento também pode influenciar no valor da razão, sedimentos grosseiros podem superestimar seu valor por conta da presença de resíduos intactos de plantas, e sedimentos finos podem adsorver amônia que por sua vez diminui a razão.

O carbono, por sua vez, tende a sofrer pouca alteração na sua composição isotópica durante a deposição da matéria orgânica, mesmo sob condições de diagênese precoce ou soterramento em função de suas características conservativas. Além disso, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  não são muito influenciados pela granulometria, o que pode auxiliar na reconstrução das fontes de matéria orgânica a partir de diferentes condições deposicionais. Nos manguezais a razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) variou de -29,60 a -26,4‰, este resultado aponta para a predominância de matéria orgânica de plantas terrestres do tipo C3, padrão fotossintético das árvores de mangue e da floresta amazônica. (MEYERS, 1997; RUMOLO 2011).

Conclui-se que na avaliação desses dois indicadores geoquímicos ilustrados no gráfico da figura 18, foram observadas algumas fontes de matéria orgânica. A razão C/N esperada era para ser maior que 12, o que indicaria a fonte de MO de plantas terrestres, fonte já confirmada pelos valores da razão isotópica de carbono, justamente pela mistura de fontes a razão C/N diminui, e essa razão pode ter alterações no seu valor conforme discutido acima. Para o testemunho do manguezal do Bailique foi identificado mistura de fontes de matéria orgânica entre plantas terrestres e fitoplâncton de água doce. Já para o testemunho Sucuriçu foi identificado predomínio de fitoplâncton de água doce e bactérias. No testemunho Araguari, no entanto há predomínio da fonte de plantas terrestres.

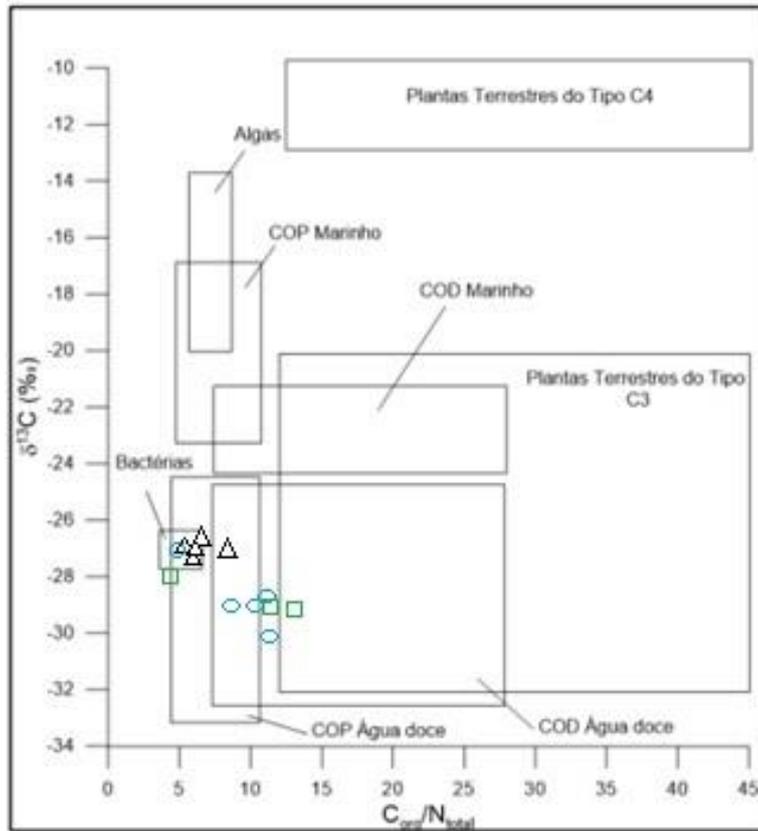


Figura 18: Gráfico da razão isotópica de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) pela razão C/N.

Fonte: ABUCHACRA, 2018. Legenda dos manguezais:  $\square$ - Araguari.  $\circ$ - Bailique.  $\Delta$  - Sucuriçu.

Em função da fonte de  $\delta^{15}\text{N}$  ser o nitrogênio atmosférico para as plantas terrestres, esta razão isotópica assume valores próximos a 0‰, nas algas os valores de  $\delta^{15}\text{N}$  são em geral superiores, maiores que 7‰ devido a fonte de  $\delta^{15}\text{N}$  ser o nitrato que se encontra dissolvido na água. Na Figura 19 abaixo, no gráfico das razões isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{15}\text{N}$ , é possível confirmar que a fonte majoritária da matéria orgânica dos sedimentos é proveniente das plantas terrestres do tipo C3, como já indicava pela razão isotópica de carbono (MEYERS 1997).

Levando-se em conta as análises geoquímicas realizadas pode-se concluir que nos testemunhos dos três manguezais a matéria orgânica tem origem em uma mistura de fontes de bactérias, fitoplâncton e plantas terrestres do tipo C3 característicos de árvores de mangue e da floresta amazônica. Sendo que a fonte de plantas terrestres superiores são a fonte de matéria orgânica principal e no manguezal Sucuriçu a proporção de fontes aquáticas (fitoplâncton de água doce e bactérias) são maiores do que nos outros manguezais.

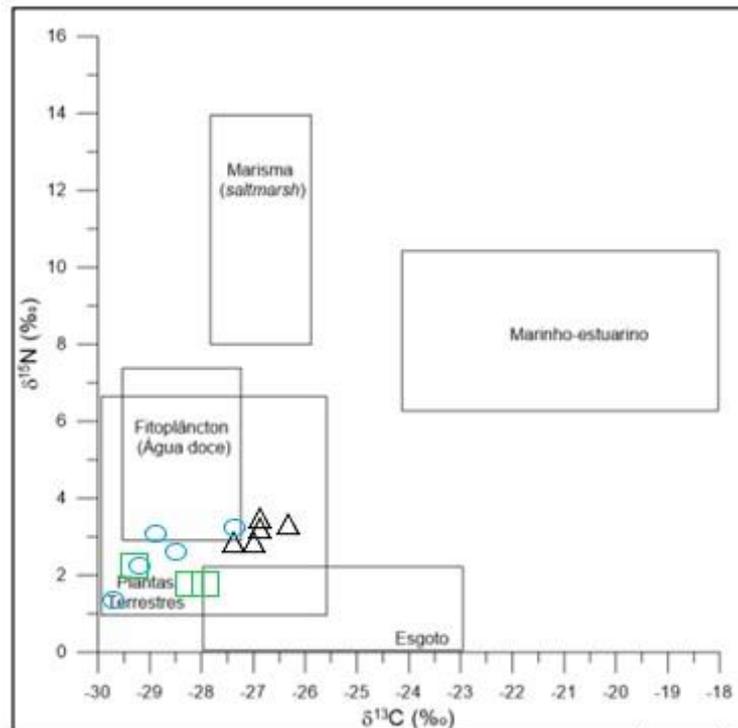


Figura 19: Gráfico das razões isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{15}\text{N}$ . Fonte: ABUCHACRA, 2018.

Legenda dos manguezais: □ - Araguari. ○ - Bailique. Δ - Sucuriju.

Podemos observar na figura 20 que o perfil de  $\delta^{13}\text{C}$  de Sucuriju foi o mais homogêneo (-27,30 ‰ a -26,40 ‰) do que os outros dois manguezais, possivelmente indicando pouca diversificação de fontes de matéria orgânica com o passar do tempo e a sobreposição das camadas.

Conforme mencionado na metodologia, o ideal de um ponto de vista da geoquímica orgânica com foco em contaminação, seria ter realizado essas análises de Corg, NT, e razões isotópicas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{15}\text{N}$  nos mesmos testemunhos usados para a determinação dos hidrocarbonetos.

Foi utilizado a profundidade em cm no eixo das ordenadas nos próximos gráficos apenas para elucidar, pois o ensaio de datação não apresentou bons resultados.

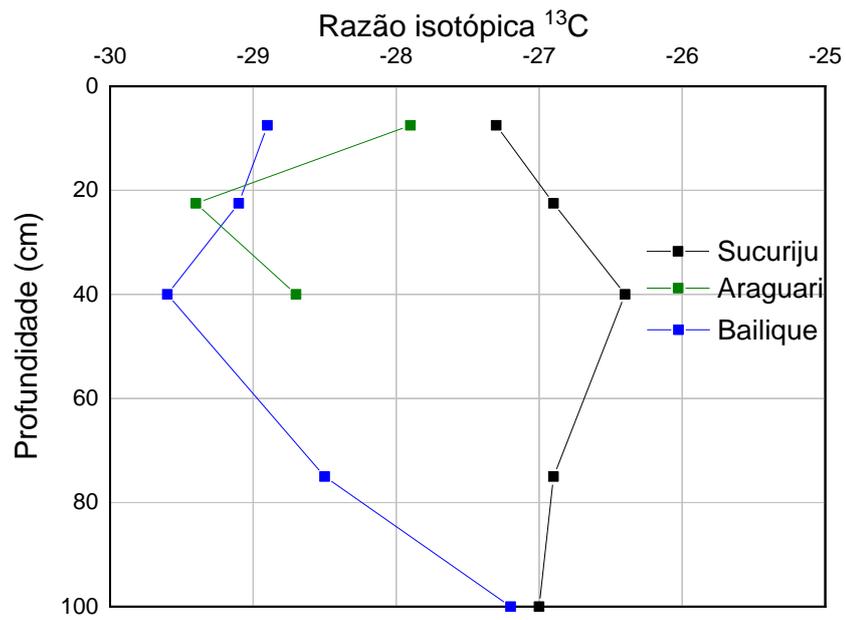


Figura 20: Razões isotópicas de carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) dos testemunhos por profundidade.

### 7.3

#### Hidrocarbonetos Alifáticos

Nas tabelas do apêndice são apresentados resumidamente os resultados das razões diagnósticas dos hidrocarbonetos alifáticos, o somatório da concentração de n-alcenos ( $\sum n$ -Alcanos), o somatório dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (HR), a concentração da MCNR (Mistura Complexa não Resolvida) e a concentração para os hidrocarbonetos alifáticos totais (HATs). Além disso, é possível encontrar no apêndice também as concentrações desses compostos individuais para as amostras dos testemunhos analisados.

De acordo com VOLKMAN *et al.* (1992), sedimentos com concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais menores ou iguais a  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  não possuem contaminação por esses compostos. Os autores ressaltam que em regiões com elevado aporte de hidrocarbonetos biogênicos, as concentrações podem ser próximas a  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e que concentrações superiores a  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e com a presença de MCNR, indicam contaminação por hidrocarbonetos petrogênicos.

As concentrações dos HATs nas amostras do testemunho do manguezal Araguari variaram de  $0,763 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $64,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , apresentando assim a maior concentração de hidrocarbonetos alifáticos entre os manguezais estudados, mesmo tendo a maior quantidade, como o valor de HATs é menor que  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , não indica que o sedimento possui contaminação petrogênica. Nos perfis sedimentares de Bailique e Sucuriçu as concentrações de HATs em todas as camadas ficaram abaixo de  $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , valor característico de regiões sem contaminação e com pouca influência humana o que já era esperado pois os manguezais desta pesquisa são locais bem isolados das grandes cidades (READMAN, 2002).

A distribuição do somatório de n-alcenos variou de  $0,763 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  a  $64,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  no manguezal do Araguari. Enquanto em Bailique a concentração máxima foi de  $4,910 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e no manguezal do Sucuriçu o valor máximo foi de apenas  $1,576 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  conforme a figura 21 abaixo.

Em Sucuriju as concentrações são muito baixas, possivelmente devido a uma hidrodinâmica mais elevada do que nos outros manguezais, há duas vezes por ano o fenômeno da pororoca no encontro deste rio com o mar, levando a uma baixa taxa de sedimentação, conseqüentemente é possível que a preservação da matéria orgânica não seja tão efetiva nos manguezais em Sucuriju.

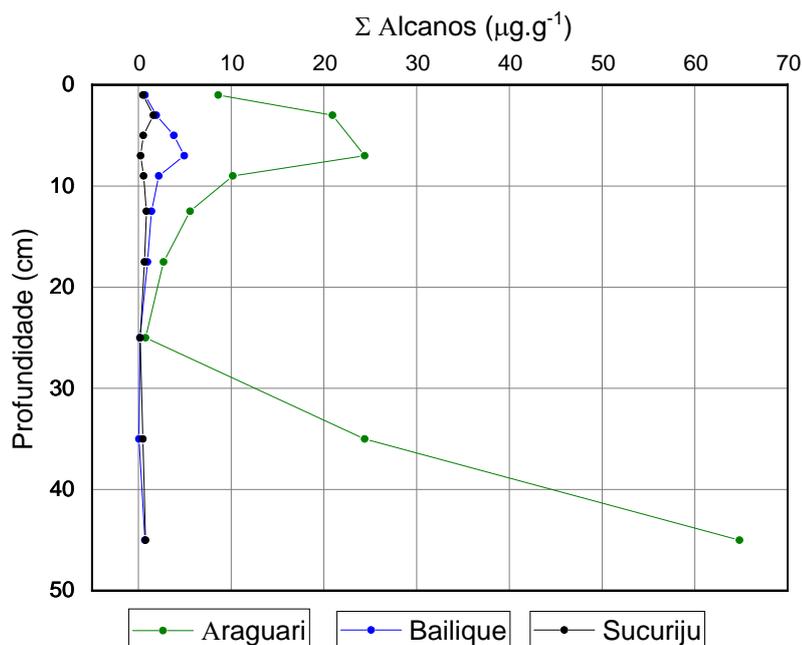


Figura 21: Variação da concentração de HAs pela profundidade nos manguezais analisados.

De acordo com TOLOSA; BAYONA; ALBAIGÉS (1996) os sedimentos costeiros que possuem concentrações da MCNR abaixo de  $10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  indicam que não há introdução de hidrocarbonetos de origem antrópica no ambiente. Desta forma, como todas as camadas sedimentares dos manguezais estudados a concentração de MCNR foi abaixo do limite de detecção, não há indício de contaminação antropogênica.

A origem da maior parte dos n-alcanos presentes em uma amostra ambiental pode ser avaliada a partir da razão, entre n-alcanos pares e ímpares, do índice preferencial de carbono (IPC). Valores maiores que 4 indicam contribuição natural e próximos a 1 petrogênica.

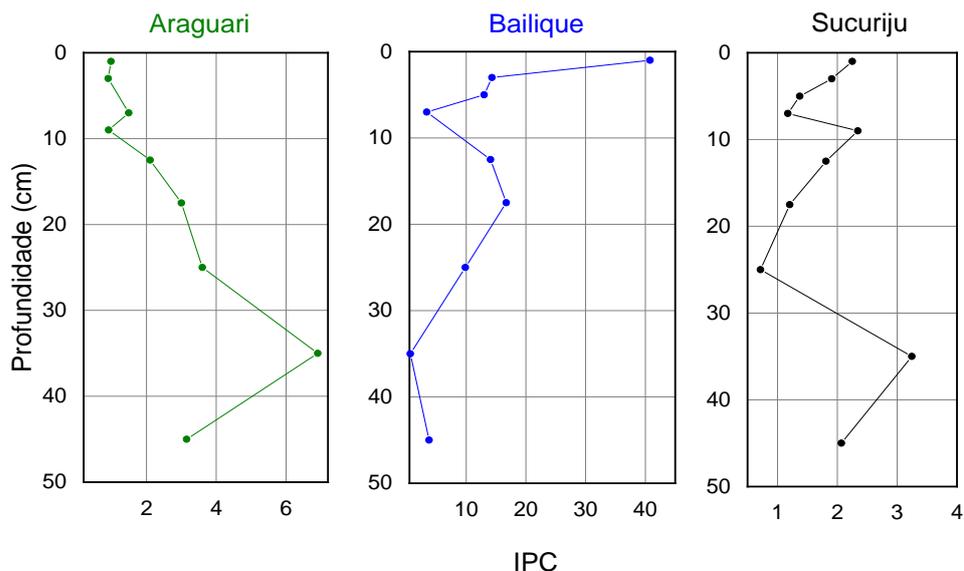


Figura 22: Índice preferencial de carbono ( $IPC_{n-C10 \text{ a } n-C40}$ ) para os manguezais analisados

Podemos observar na Figura 22, no manguezal Araguari desde a profundidade de 35 cm o  $IPC_{n-C10 \text{ a } n-C40}$  vem caindo vagarosamente até chegar próximo de 1 em camadas mais recentes (9 cm). Provavelmente neste local a introdução de matéria orgânica antropogênica tem aumentado de proporção gradativamente, desde a camada de 35 cm, apesar da quantidade ainda ser baixa não ultrapassando  $25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  do somatório de n-alcenos para a faixa de profundidade de 0 a 10 cm. A proporção de n-alcenos de origem biogênica, principalmente os de maiores concentrações oriundos da cera cuticular de plantas terrestres superiores, n-C27, n-C29 e n-C31 teve queda acentuada, na faixa de profundidade analisada, como podemos observar nas concentrações desses hidrocarbonetos para o perfil sedimentar do manguezal Araguari no apêndice.

Nos outros manguezais, entretanto, desde a camada 35 cm até chegar nas camadas mais recentes observa-se um aumento do IPC, intensificando com o passar do tempo a quantidade de n-alcenos de origem biogênica.

O valor calculado de  $IPC_{n-C24 \text{ a } n-C40}$  para algumas camadas, foi infinito, já que nessas amostras os n-alcenos pares estavam abaixo do limite de quantificação, considerou-se dessa forma o denominador igual a zero referente aos n-alcenos pares, para solucionar este problema construiu-se gráficos considerando a soma de alcanos ímpares sobre o valor total no qual são mais adequados.

O gráfico da figura 23 abaixo pode ser lido como proporção de n-alcenos de vegetais superiores terrestres em relação com o total de n-alcenos, quanto maior o índice maior a contribuição. Nos sedimentos do manguezal do Bailique, com exceção das duas últimas camadas, a contribuição terrestre de matéria orgânica é alta representa uma faixa entre 70 a 86% do total de n-alcenos, em Sucuriju essa contribuição varia com o passar do tempo de forma cíclica, nos sedimentos das camadas superiores a tendência é de aumento da contribuição terrestre. Ao contrário de Araguari em que a contribuição tem decrescido com o passar do tempo e a sobreposição de camadas a contribuição que já foi de 80% na profundidade de 35 cm, foi decrescendo e caiu pela metade (40%) para as camadas mais recentes.

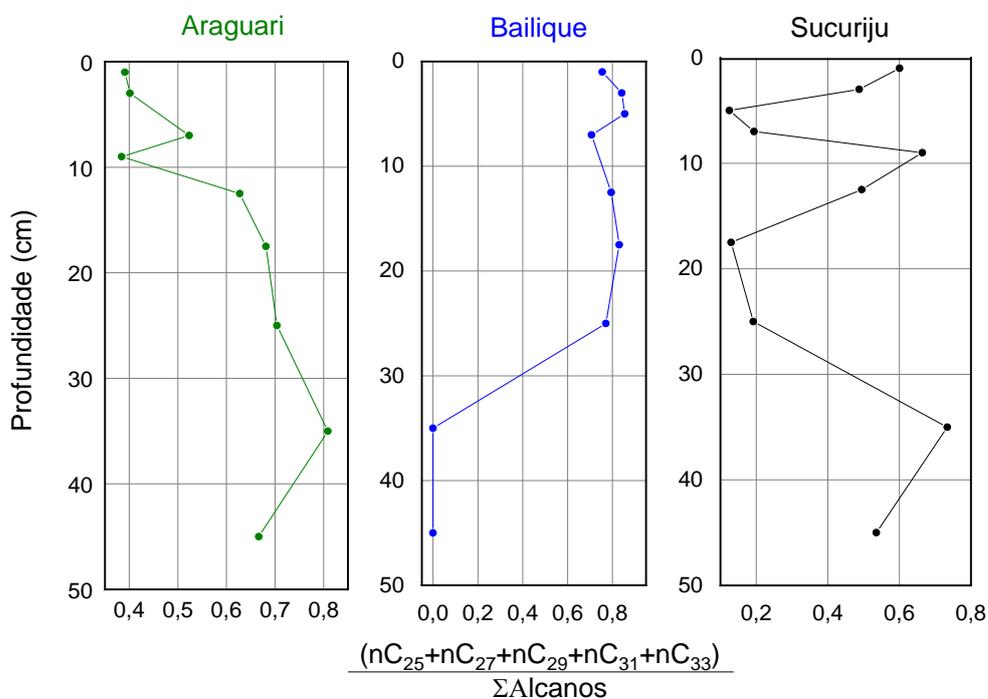


Figura 23: Influência de vegetais superiores terrestres em relação com o total de n-alcenos.

Nos perfis sedimentares dos manguezais analisados, a contribuição da fonte de matéria orgânica marinha chegou até próximo de 30% do total da quantidade de n-alcenos. No Bailique que foi o manguezal com maior contribuição terrestre de MO na faixa entre 70 a 86%, a contribuição de MO orgânica de origem marinha foi a mais baixa entre eles chegando até 15% do total de n-alcenos na camada mais recente.

Em Araguari que apresentou os menores valores de contribuição terrestre nas camadas superiores, pelo gráfico da figura 24, podemos observar que nessas camadas a contribuição marinha por sua vez apresentou grande influência no seu perfil sedimentar. Observa-se nas camadas das extremidades do gráfico que nesse manguezal quando uma fonte de matéria orgânica é bem elevada a outra é baixa e vice versa. Em Sucuriju como já foi discutido anteriormente e novamente reforçado foi o manguezal estudado que teve a maior influência de MO de origem marinha.

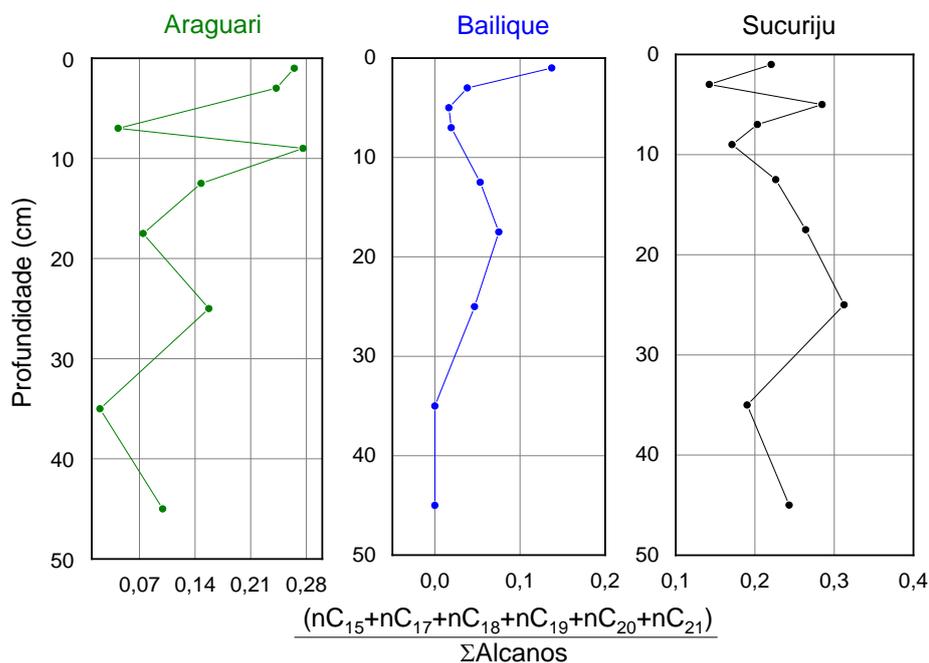


Figura 24: Influência de biotas e bactérias marinhas em relação com o total de n-alcenos.

Em cada testemunho dos manguezais foi analisado os n-alcenos com maiores concentrações. Em todos os manguezais estudados as moléculas de n-C27, n-C29 e n-C31 tiveram grande abundância comparativamente com os outros n-alcenos. Revelando a fonte de n-alcenos biogênicos de ceras cuticulares de vegetais superiores terrestres e a distinta composição das florestas dos mangues estudados compostas basicamente de *Rizophora mangle* e *Avicennia germinans*, além da floresta amazônica do entorno que logicamente contribui como fonte de matéria orgânica. As folhas das árvores, principais componentes da serrapilheira, que são depositadas no sedimento, apresentam composições diferentes de n-alcenos principais.

A produção de ceras cuticulares, de n-alcenos de cadeias longas, dessas árvores é um mecanismo de defesa e tem como função principal evitar a perda de água em climas mais quentes característico dos trópicos (KOZLOWSKI; PALLARDY, 1997).

No testemunho sedimentar do rio Araguari nas camadas mais superficiais o alcano n-C<sub>20</sub> aparece com maior concentração, sua origem provável é proveniente de bactérias marinhas, já nas camadas mais profundas o n-C<sub>29</sub> proveniente de vegetais superiores terrestres aparece em maior concentração, na média a ordem de concentração dos n-alcenos neste local ficou: n-C<sub>29</sub> > n-C<sub>27</sub> > n-C<sub>25</sub>.

No testemunho do Sucuriçu nota-se uma mistura de fontes de matéria orgânica em todas as camadas do testemunho, os alcenos n-C<sub>29</sub>, n-C<sub>27</sub> e n-C<sub>25</sub> também tiveram as maiores concentrações médias n-C<sub>29</sub> > n-C<sub>27</sub> > n-C<sub>25</sub>, conforme já elucidado são provenientes de vegetais superiores terrestres. Além disso o alcano n-C<sub>17</sub>, teve alta concentração, esse n-alceno é característico de fitoplâncton e algas. No testemunho do Bailique, em todas as camadas o predomínio foi estabelecido com os n-alcenos de origem de vegetais superiores terrestres n-C<sub>31</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>33</sub> as maiores concentrações ficaram nesta ordem: n-C<sub>31</sub> > n-C<sub>29</sub> > n-C<sub>33</sub>.

Os dois n-alcenos encontrados em maiores concentrações nos sedimentos dos manguezais amazônicos no presente estudo, com alternância de dominância entre os alcenos n-C<sub>31</sub> e n-C<sub>29</sub>, foram da mesma forma os n-alcenos também encontrados em maiores concentrações segundo OLIVEIRA, 2007, na análise de 10 amostras de sedimentos da Amazônia central no trecho Coari-Manaus.

Por possuírem a mesma configuração de abundância de n-alcenos principais, é possível concluir que as florestas ao redor dos manguezais Araguari e Sucuriçu sejam semelhantes formadas pelas espécies de mangue *Rizophora mangle* e *Avicennia germinans*. devido a proximidade entre elas, já no manguezal do Bailique por ser uma floresta de várzea e possuírem outras espécies de árvores como a do açaí que é predominante na região, a configuração dos n-alcenos em maiores concentrações foram diferentes em comparação a dos outros manguezais. Os cromatogramas dos sedimentos dos manguezais estão ilustrados pelas figuras 25, 26 e 27 abaixo.

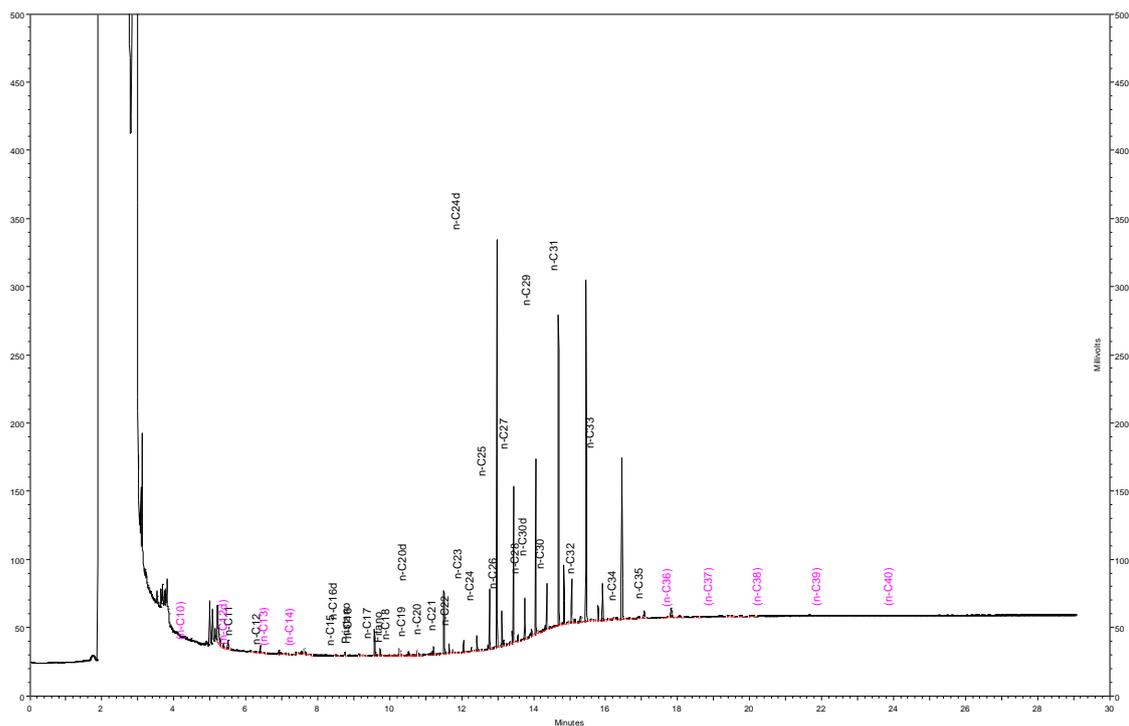


Figura 25: Cromatograma dos n-alcenos para o manguezal do Bailique, camada 30-40 cm.

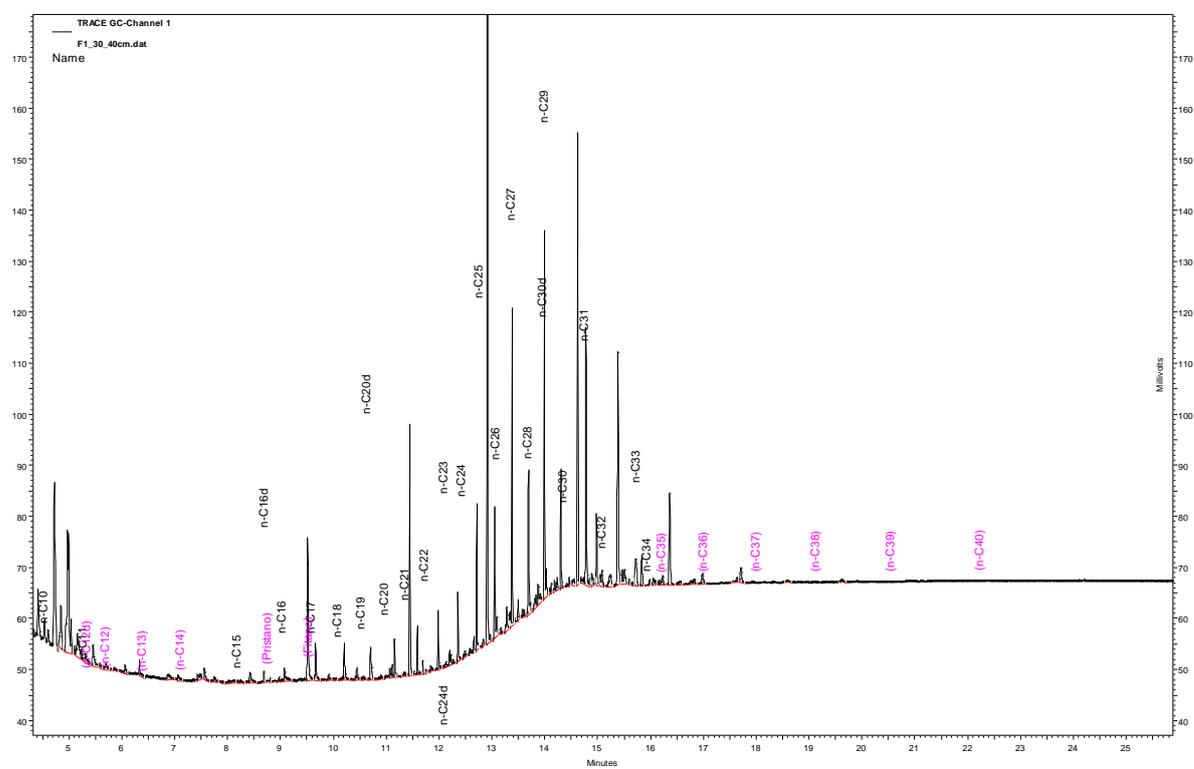


Figura 26: Cromatograma dos n-alcenos para o manguezal do Sucuriju, camada 30-40 cm.

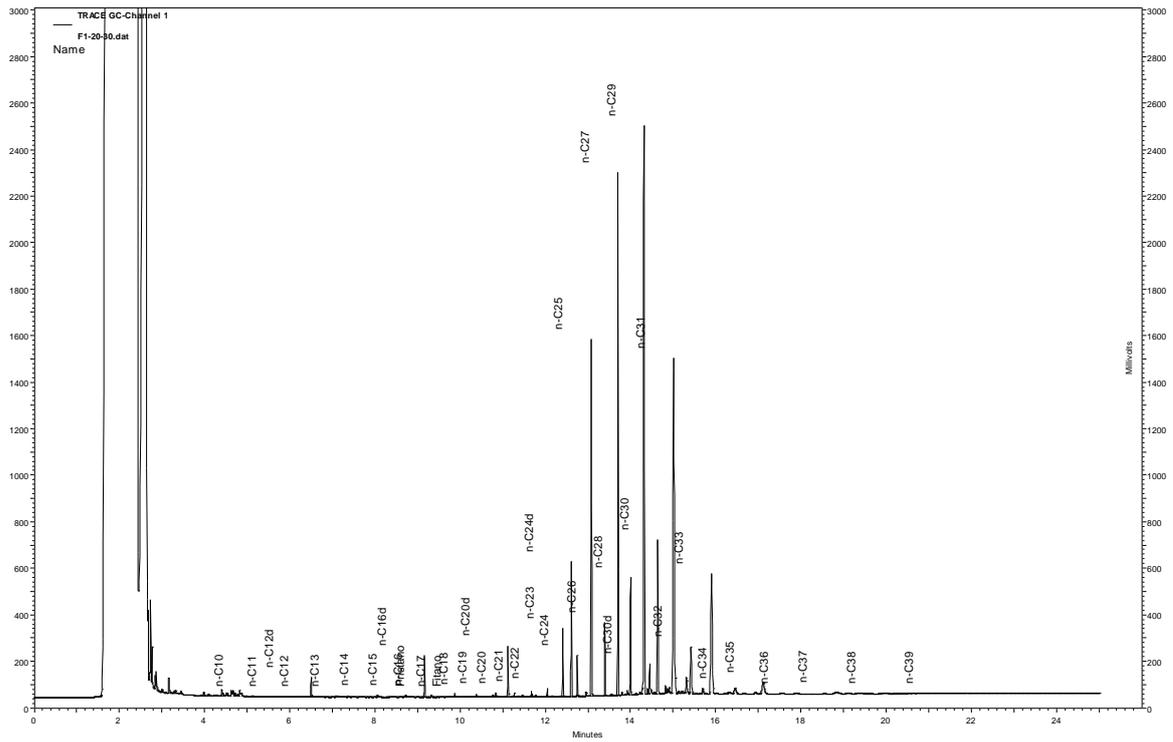


Figura 27: Cromatograma dos n-alcenos para o manguezal do Araguari camada 30-40 cm

### 7.3.1

#### ACL - Comprimento médio da cadeia de n-alcenos

O ACL do inglês (*average chain length*) significa o comprimento médio da cadeia de n-alcenos de vegetais superiores, compreendido na faixa entre n-C<sub>25</sub> a n-C<sub>33</sub>, é outro indicador que descreve o número médio de átomos de carbono por molécula baseado na abundância de n-alcenos dos vegetais superiores (EGLINTON; POYNTER 1990.)

O ACL pode decrescer caso tenha contaminação ambiental por hidrocarbonetos de origem petrogênica em sedimentos contendo apenas hidrocarbonetos de origem biogênica (WATER RESOURCES BUREAU, 1998).

$$ACL = \frac{25(nC_{25}) + 27(nC_{27}) + 29(nC_{29}) + 31(nC_{31}) + 33(nC_{33})}{nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33}}$$

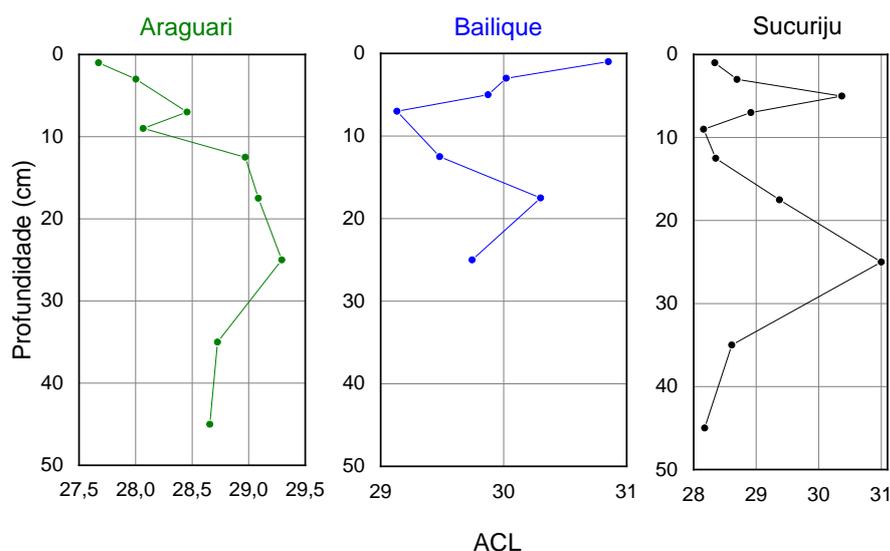


Figura 28: Índice ACL para os manguezais deste trabalho.

No manguezal do Bailique o ACL variou de 29,13 a 30,85 com média de 29,91 o resultado da média era esperado pois os dois n-alcenos majoritários em Bailique são os alcanos n-C<sub>31</sub> e n-C<sub>29</sub>. Em Sucuriju o ACL variou de 28,16 a 31 com média de 29,00. O número médio de 29 átomos de carbono já era esperado pois é o n-alcano mais abundante neste manguezal.

No manguezal do Araguari o ACL variou na faixa de 27,67 a 29,29 com média de 28,55 essa média reflete a maior abundância do n-alceno n-C29 em todas as camadas sedimentares, exceto nas duas primeiras camadas em que o n-C27 é o n-alceno mais abundante, fato que explica a diminuição de ACL nesses pontos do gráfico. Pode ser observado na figura 28 que desde a camada de 25cm o ACL, neste ano era de 29,29 vem decrescendo com o passar do tempo e o mínimo valor (27,67) foi registrado na camada de 1cm.

Sedimentos marinhos, apresentam faixas de ACL menores comparando-se a faixa de ACL dos sedimentos de rios. Podemos ver pelos mapas que o manguezal Araguari está bem próximo do mar, já os outros manguezais estudados estão localizados nas margens de rios. Além disso, essa diminuição de ACL pode ser atribuída a uma maior contribuição de fontes marinhas nas camadas superiores e diminuição da contribuição terrestre em relação as camadas mais profundas que a contribuição terrestre é elevada. Outra possível causa pode ser a variação do índice ACL em função da variação das espécies de plantas vasculares superiores terrestres em maior quantidade com o passar do tempo, e a sobreposição de camadas, isso explica também a ampla faixa de ACL nos manguezais estudados. (JENG, 2006).

Em condições naturais o ACL varia em torno de uma unidade para um mesmo local e sua variação é bem menor que o índice IPC, funcionando como uma base de dados daquele ambiente no qual se mostra importante ao analisar derramamento de petróleo em um ecossistema. (JENG *et al.*, 2003.)

Na tabela 7 abaixo podemos comparar os valores da Concentração de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (HATs), do somatório de n-alcenos ( $\Sigma$ n-Alcanos) e do índice IPC dos sedimentos dos manguezais pesquisados, comparados com outros estudos na costa brasileira.

Tabela 7: Concentração de Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (HATs), do somatório de n-alcenos ( $\Sigma$ n-Alcanos) e do índice IPC dos sedimentos dos manguezais pesquisados, comparados com outros estudos na costa brasileira (ARAÚJO, 2018; LEOPOLDO, 2018).

Autor(a)	Local	HATs ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\Sigma$ n-Alcanos ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	IPC
Este Trabalho	Manguezal do rio Araguari (AP)	0,76 – 64,81	0,76 – 64,81	0,90 – 6,91
	Manguezal do Arquipélago do Bailique (AP)	0,07 – 4,94	0,07 – 4,91	0,65 – 40,79
	Manguezal do rio Sucuriçu (AP)	0,20 – 1,63	0,20 – 1,58	0,71 – 3,25
ARAÚJO, 2018	Manguezal de São Caetano de Odivelas, PA	1,90 – 13,41	0,98 – 3,83	2,28 – 4,60
	Manguezal de Extremoz, RN	5,13 – 10,03	2,32 – 3,94	2,48 – 5,52
	Manguezal de Natal, RN	3,77 – 59,95	1,13 – 6,90	1,31 – 4,88
	Manguezal de Barra de São Miguel, AL	0,77 – 5,91	0,22 – 2,22	0,61 – 3,06
	Manguezal de Caravelas, BA	5,14 – 16,83	2,22 – 7,51	2,89 – 6,39
	Manguezal do Magé/Suruí, RJ	9,29 – 344,30	2,65 – 18,64	4,96 – 11,19
LEOPOLDO, 2018	Manguezal de Guaratiba, RJ	3,36 – 516,56	1,34 – 45,95	2,44 – 9,50
	Manguezal de Macaé, RJ	8,87 – 61,18	3,37 – 15,30	1,35 – 7,73
BARBOSA <i>et al.</i> , 2016	Estuário de Vaza Barris, SE	–	0,19 – 8,50	1,05 – 5,25

Ao comparar este trabalho com pesquisas realizadas em manguezais de outras regiões da costa brasileira percebe-se que o testemunho sedimentar do manguezal do rio Sucuriçu apresenta as menores concentrações do  $\Sigma$ n-alcanos quando comparados com os manguezais listados, inclusive com o manguezal de Barra de São Miguel - AL que possui mesma ordem de grandeza. Essas regiões com concentrações muito baixas de n-alcanos são locais onde há baixa densidade demográfica, preservação ambiental e estão situadas dentro ou nas proximidades de reservas biológicas, que são de proteção integral, no qual o maior impacto causado pela atividade humana é realizado pela população ribeirinha, que compõe as comunidades tradicionais, que fazem da pesca e da catação de caranguejos dos manguezais sua subsistência, seu modo de vida e sua cultura.

Ao mesmo tempo o perfil sedimentar do manguezal Araguari apresentou o maior somatório da concentração de n-alcanos entre todos os sedimentos comparados da costa brasileira, nota-se que a grande concentração de n-alcanos tem relação direta com o alto teor de carbono orgânico total encontrado para o mesmo manguezal. Observando os gráficos do manguezal Araguari nas figuras 25, 27 e 28 para a camada de 40-50cm em que foi encontrado a maior concentração do somatório de n-alcanos ( $64,81\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) observa-se que em torno de 70% desses n-alcanos são de origem de plantas terrestres, principalmente oriundos da serrapilheira depositada das florestas no entorno do manguezal, e pelo menos 10% são de fonte biogênica marinha, 80% no mínimo por tanto dessa elevada quantidade de n-alcanos são provenientes do alto aporte biogênico de matéria orgânica deste manguezal. A localização do manguezal Araguari por ser mais resguardada da água do mar e não ser tão próximo da margem do rio como os outros manguezais, influencia positivamente para a acumulação, preservação e adsorção eficaz de matéria orgânica no sedimento.

Por outro lado, nota-se as maiores concentrações de HATs em Guaratiba e Suruí, a primeira situada na Baía de Sepetiba, RJ região com muitas indústrias de grande porte próximas e com crescimento urbano desordenado na proximidade, com a ocupação de áreas clandestinas e inclusive de manguezais. O manguezal do Suruí além de ter sido alvo de um derramamento de petróleo no ano 2000, está situado na baía de Guanabara, região metropolitana do Rio que recebe efluentes domésticos, industriais e possui contaminação petrogênica crônica.

## 7.4

### Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os sedimentos dos manguezais analisados apresentaram uma pequena faixa de valores para o total de HPAs, somatório de 37 compostos ( $\Sigma 37\text{HPAs}$ ). O manguezal do Bailique apresentou os sedimentos com maiores concentrações totais  $\Sigma 37\text{HPAs}$  na faixa de 45,35 – 116,5  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os sedimentos do manguezal Araguari ficaram na faixa intermediária 22,29 – 66,59  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , enquanto em Sucuriju as concentrações de HPAs foram as menores 17,52 – 38,99  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Figura 29).

As concentrações individuais dos HPAs, assim como os somatórios dos 16 HPAs prioritários ( $\Sigma 16\text{HPAs}$ ), o somatório total de HPAs ( $\Sigma 37\text{HPAs}$ ) e outros indicadores se encontram no Apêndice tabelas 15 a 18.

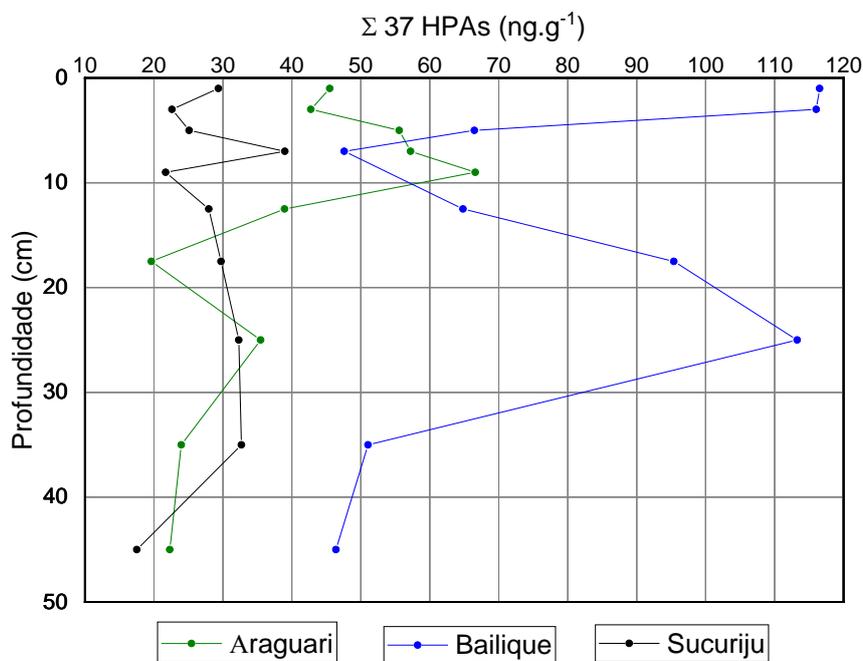


Figura 29: Somatório das concentrações dos 37 HPAs dos sedimentos analisados em função da profundidade, no 2º gráfico foi retirada a contribuição do HPA Perileno.

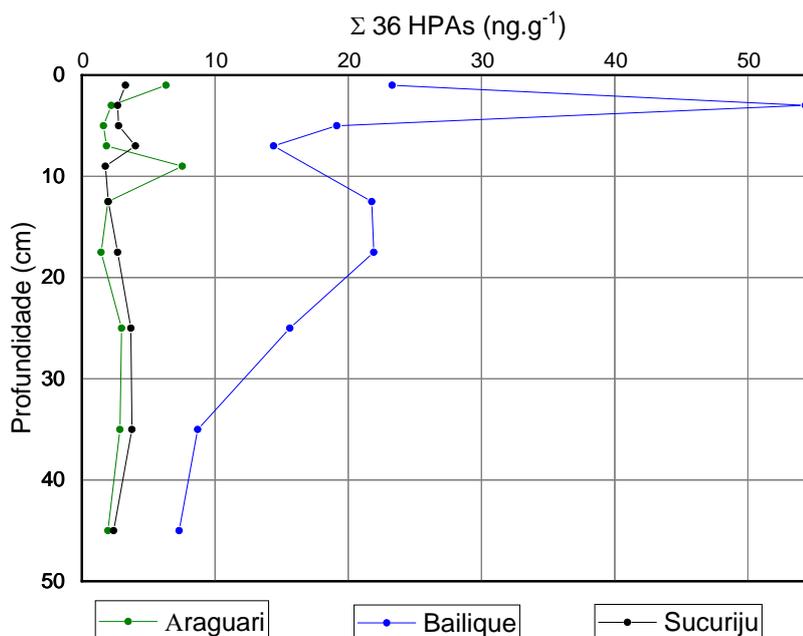


Figura 30: Somatório das concentrações dos 36 HPAs dos sedimentos analisados em função da profundidade, foi retirada a contribuição do HPA Perileno.

O somatório total das concentrações de HPAs tem alta contribuição de fontes de matéria orgânica biogênicas, da mesma forma que os HAs, a maior parte dos hidrocarbonetos possui origem natural. Mesma conclusão encontrada por OLIVEIRA, 2007 em sua pesquisa de sedimentos de manguezais Amazônicos.

Observa-se que o HPA em maior concentração em todas as camadas do testemunho dos manguezais é o perileno, sua contribuição ao somatório total da concentração dos HPAs está na faixa entre 53 a 86% em Bailique; 86 a 97% em Araguari e 86 a 92% em Sucuriçu do somatório total dos 37 HPAs. Segundo OLIVEIRA, 2007; Toda a intensidade do perileno apresentada nos sedimentos pode estar relacionada com várias fontes biogênicas, bastante atuantes no cenário Amazônico como pigmentos de folhas da vegetação terrestre e aquática, além de pigmentos de insetos.

Observa-se que retirando a contribuição do perileno de origem natural, na figura 29, o somatório da concentração dos 36 HPAs restantes é bem reduzida. Após remover a influência do perileno, nota-se claramente em Bailique as maiores concentrações entre os sedimentos de manguezais estudados.

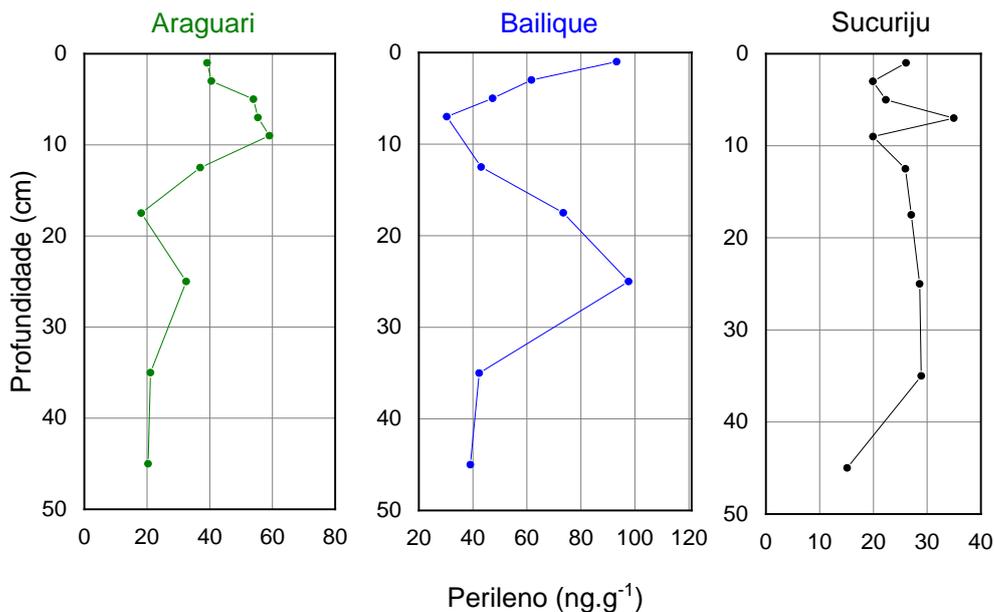


Figura 31: Concentração do HPA perileno nos sedimentos de manguezais analisados pela profundidade.

O maior somatório das concentrações de  $\Sigma 16\text{HPAs}$  foi obtido no manguezal de Bailique  $50,97 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . Enquanto considerando os outros dois manguezais o máximo foi de  $6,73 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  em Araguari. Os três manguezais apresentaram sedimentos com contaminação baixa para HPAs segundo a classificação de BAUMARD (1998), amostras com  $\Sigma 16\text{HPAs}$  até  $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  indicam amostras com baixa contaminação, enquanto acima desse valor é considerado contaminação moderada, já um sedimento com alta contaminação por HPAs pode ser considerado acima dos  $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (BAUMARD, 1998).

Uma das formas de se diferenciar o tipo de fonte dos HPAs é a abundância relativa entre os compostos de baixo peso molecular e os de alto peso molecular. Compostos com 4 a 6 anéis (HMW) aromáticos são geralmente formados por fontes pirolíticas, enquanto compostos com 2 a 4 anéis aromáticos são originados por fontes petrogênicas (LMW). Dessa maneira, observando as figuras 30 e 31 abaixo, em que foi retirada a contribuição do perileno, podemos concluir que os HPAs dos sedimentos dos manguezais são provenientes de fontes pirolíticas, nos manguezais já que compostos (HMW) correspondem no mínimo 70% da composição total, considerando as camadas superiores que retratam um passado recente.

Além disso, como o somatório da concentração de LMW é muito pequena em comparação ao de HMW, podemos ser mais específicos e dizer que os HPAs possuem sua origem das queimadas de árvores (combustão de biomassa). Para confirmar essa informação foi utilizado as razão diagnósticas LMW/HMW com resultados muito menores que 1 indicando fonte pirogênica, outra razão usada de Flu/(Flu+Pi) em todas as camadas dos perfis sedimentares dos manguezais foi encontrado valor maior que 1, sendo que valores >0,5 para essa razão representa fonte de combustão de biomassa (YUNKER et al, 2002).

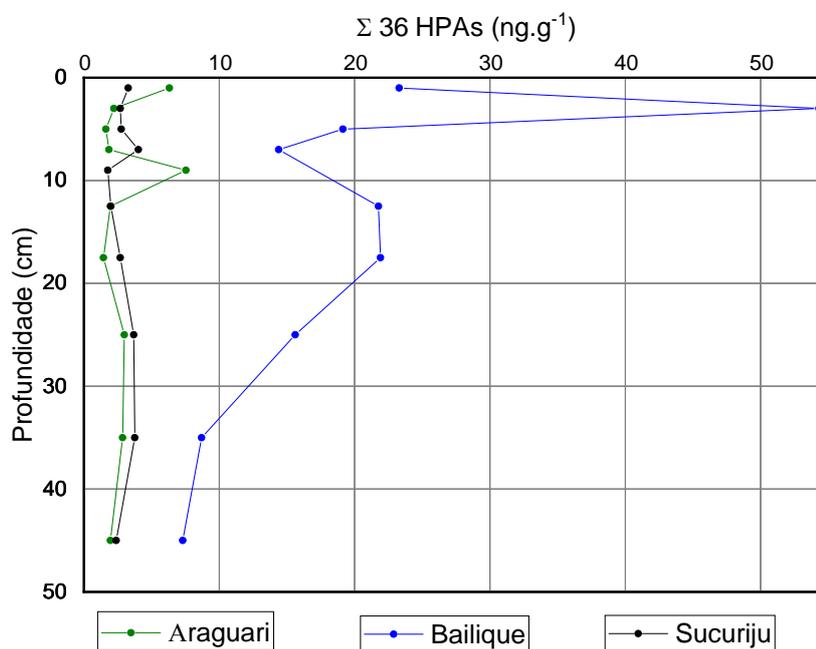


Figura 32: Somatório das concentrações dos 36 HPAs.

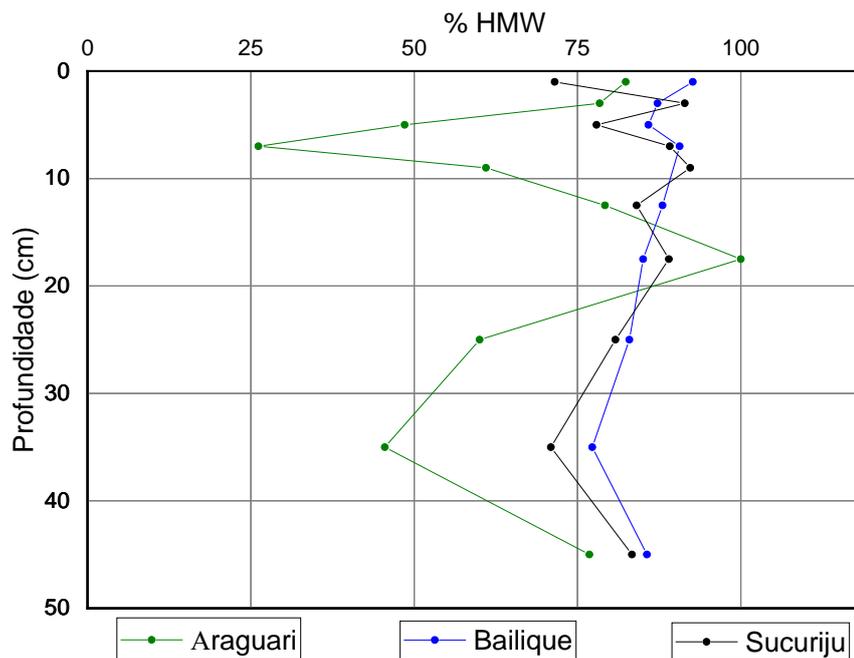


Figura 33: Teor de HMW sobre o total de 36 HPAs dos sedimentos de manguezais.

Observa-se pela tabela 10 abaixo que os manguezais deste trabalho possuem as menores concentrações do somatório dos 16 HPAs prioritários pela USEPA ( $\sum 16\text{HPAs}$ ) comparando com outras pesquisas de manguezais da costa brasileira, reflexo de quanto esses manguezais amazônicos são preservados, principalmente pela baixa densidade demográfica nessas regiões e por estarem próximos de reservas biológicas ou extrativistas. O  $\sum 16\text{HPAs}$  do sedimento do manguezal do arquipélago do Bailique ( $6,94 - 50,97 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) ficou bem próximo dos resultados encontrados nos sedimentos da Amazônia central do trecho Coari-Manaus ( $3,10 - 66,10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) por OLIVEIRA, 2007.

O manguezal do Sucuriju novamente mostrou possuir as menores concentrações entre todos os manguezais comparados, Em Sucuriju as concentrações são muito baixas, provavelmente a preservação de matéria orgânica não seja tão efetiva conforme já elucidado.

As concentrações do manguezal do Bailique foram as mais altas entre os manguezais deste trabalho, e seu limite máximo ficou cerca de quatro vezes a concentração máxima do manguezal do município de São Caetano de Odivelas, também da região norte do Brasil, no estado do Pará, que faz parte também assim como os outros manguezais pesquisados aqui do Amapá, do maior cinturão contínuo de manguezais do mundo (679km de costa do Amapá ao Maranhão). Esse município é conhecido como “Terra do caranguejo” pois as áreas estuarinas se destacam por possuir um predomínio de manguezais. Os manguezais correspondem a 44,7% da área do município e são muito pouco afetados pelas atividades antrópicas. Constituem uma das maiores áreas de florestas bem preservadas da costa brasileira. As atividades econômicas da catação de crustáceos, moluscos e a pesca são as principais atividades do município (ARAÚJO, 2018).

No manguezal do Bailique constatou-se contaminação antrópica pelas queimadas florestais que atingem todo o estado do Amapá, e especialmente a Amazônia. O desmatamento acelerado é impulsionado pela expansão da criação de búfalos, cultivo de soja, atividades de garimpo, exploração ilegal de madeira e a apropriação indevida de terras públicas (GREEN PEACE, 2024).

Tabela 10: Concentração do somatório dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dos sedimentos de manguezais pesquisados, comparados com outros estudos na costa brasileira. (ARAÚJO, 2018; LEOPOLDO, 2018).

Autor(a)	Localização	$\Sigma$ HPAs (ng·g <sup>-1</sup> )	$\Sigma$ 16HPAs (ng·g <sup>-1</sup> )
Este Trabalho	Manguezal do rio Araguari (AP)	22,29 – 66,59	1,29 – 6,73
	Manguezal do Arquipélago do Bailique (AP)	45,35 – 110,60	6,94 – 50,97
	Manguezal do rio Sucuriçu (AP)	17,52 – 38,99	1,47 – 3,57
OLIVEIRA, 2007	Manguezais de Coari-Manaus, AM	64,20 – 215,00	3,10 – 66,10
ARAÚJO, 2018	Manguezal de São Caetano de Odivelas, PA	6,73 – 27,59	2,29 – 12,36
	Manguezal de Extremoz, RN	4,17 – 24,09	6,47 – 76,43
	Manguezal de Natal, RN	19,36 – 105,47	2,27 – 19,76
	Manguezal de Barra de São Miguel, AL	5,16 – 74,17	4,2 – 67,39
	Manguezal de Caravelas, BA	14,21 – 88,21	7,82 – 70,51
	Manguezal de Magé/Suruí, RJ	61,17 – 4877,47	19,38 – 603,43
LEOPOLDO, 2018	Manguezal de Guaratiba, RJ	14,07 – 2606,38	3,27 – 1049,65
	Manguezal de Macaé, RJ	17,67 – 228,51	13,84 – 201,15

## 8.

### Conclusões

Os indicadores geoquímicos permitiram identificar e mensurar as principais fontes de matéria orgânica depositada nos sedimentos dos manguezais amazônicos deste trabalho, sejam elas de origem biogênica ou possivelmente antrópica, bem como conhecer o nível de contribuição de cada fonte biogênica seja de origem terrestre ou aquática desse rico ecossistema.

Foi facilmente observada a fonte predominante dos hidrocarbonetos, com características do aporte biogênico originado da floresta, tais como: compostos saturados, principalmente de origem das plantas terrestres com predominância dos n-alcenos ímpares, principalmente n-C29 e n-C31 que alternavam nas maiores concentrações encontradas nas amostras. sem qualquer presença significativa de MCNR. As fontes terrestres variaram de 40 a 80% do total de n-alcenos, nos sedimentos dos manguezais, enquanto as fontes aquáticas variaram entre 5 a 30% desse total. Notou-se que quando uma fonte estava perto do limite máximo a outra estava perto do limite mínimo e vice versa. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são constituídos por compostos de origem natural e, também há grande intensidade do perileno, que se repete em todas as camadas dos sedimentos.

Constatou-se na avaliação dos compostos não biogênicos, a forte indicação de fonte pirogênica, pois, foi observada a predominância de HPAs de alta massa molecular (HMW), geralmente encontrados em resíduos de queima de matéria orgânica, além da própria indicação com alguns índices de diagnóstico, em destaque para a razão LMW/HMW muito menor que 1 indica fonte pirogênica e FI/(FI+Pi) muito maior que 0,5 que indica combustão de biomassa.

Felizmente, os manguezais amazônicos apresentaram níveis bem baixos de contaminação por hidrocarbonetos, sendo sempre as fontes autóctones majoritárias em relação as fontes alóctones. No manguezal de Sucuriju notou-se as menores concentrações dos hidrocarbonetos estudados, em Araguari observou-se as maiores concentrações de HAs e em Bailique o maior aporte de HPAs ambos de origem natural ainda que sejam de baixa magnitude e em Bailique, principalmente, parte dos HPAs possivelmente sejam oriundos das queimadas de árvores.

## Referências Bibliográficas

- ABUCHACRA, P. F. F. **Reconstituição ambiental da planície costeira do nordeste da baía de Guanabara (RJ) a partir do Holoceno Médio e novas contribuições ao debate do Antropoceno.** [s.l.] UFF, 2018.
- ALONGI, D. M. Present state and future of the world's mangrove forests. **Environmental Conservation**, v. 29, n. 03, p. 331–349, 2002.
- AMAPÁ. Ministério Público Federal. Procuradoria da República do Amapá. Recomendação. 19/2015. Disponível em: [https://www.mpf.mp.br/ap/atuacao/recomendacoes/recomendacoes-2015/019\\_2015.pdf](https://www.mpf.mp.br/ap/atuacao/recomendacoes/recomendacoes-2015/019_2015.pdf) acesso em Março/2024.
- ANA. Agência Nacional de Águas, 2019a. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019: informe anual / Agência Nacional de Águas. Brasília: ANA, 2019. 96p.
- APPLEBY, P.G., OLDFIELD, F., 1983. The assessment of  $^{210}\text{Pb}$  data from sites with varying sediment accumulation rates. **Hydrobiology** 103, 29–35. doi:10.1007/BF00028424.
- ARAÚJO, M. P. **Testemunhos de lama - Conhecer o passado, compreender o presente e pensar o futuro: reconstituição da contaminação nos manguezais da costa brasileira e dimensões socioeconômicas de seu entorno.** [s.l.] UERJ, fevereiro de 2018.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. **Environmental Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 765-776, 1998.
- BBC Brasil, A Crise que está salgando a foz do Amazonas. Disponível em: <https://www.outraspalavras.net/outrasmidias/a-crise-que-esta-salgando-a-foz-do-amazonas/> Acesso em março/2024.
- BERNADINO; A. F.; **Rico é o país que protege seus manguezais.** Disponível em: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2021/02/rico-e-o-pais-que-protege-seus-manguezais>. Acesso em 30 de jan. 2024
- BERNARD, D.; PASCALINE, H.; JEREMIE, J – J (1996) – Distribution and origin of hydrocarbon in sediments from lagoons with fringing mangrove communities – **Marine Pollution Bulletin** vol.32 (10) p. 734 – 739.
- BERNARDINO, A.F., MAZZUCO, A.C.A., COSTA, R.F. *et al.* The inclusion of Amazon mangroves in Brazil's REDD+ program. *Nat Commun* **15**, 1549 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-45459-w>.

BERREDO, J. F.; COSTA, M. L.; PROGNE, M. P. S.; Efeito das variações sazonais do clima tropical úmido sobre as águas e sedimentos de manguezais do estuário do rio Marapanim, costa nordeste do Estado do Pará. **Acta Amazonica**. 38. 3. 473-482. 2008.

BEZERRA, P. E. L.; *et al.* **Amazônia Legal: zoneamento das potencialidades e dos recursos naturais**. In: INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA & SUDAM. Projeto zoneamento das potencialidades dos recursos naturais da Amazônia Legal: geologia, solos e vegetação. Rio de Janeiro, 1990.

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

BLAIS, J.M.; ROSEN, M.; SMOL, J.P. **Environmental Contaminants: Using Natural Archives to Track Sources and Long-term Trends of Pollution**. Springer, Dordrecht. 509 p. 2015.

BORGES, A.C., SANDERS, C.J., SANTOS, H.L.R., ARARIPE, D.R., MACHADO, W., PATCHINEELAM, S.R., 2009. Eutrophication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. **Mar. Pollut. Bull.** 58, 1750–1754.

BOUILLON, S., BORGES, A. V, CASTAÑEDA-MOYA, E., DIELE, K., DITTMAR, T., DUKE, N.C., KRISTENSEN, E., LEE, S.Y., MARCHAND, C., MIDDELBURG, J.J., RIVERA-MONROY, V.H., SMITH, T.J., TWILLEY, R.R., 2008A. Mangrove production and carbon sinks: A revision of global budget estimates. **Global Biogeochem. Cycles** 22, n/a-n/a. doi:10.1029/2007GB003052.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAAH). **Ocean. Acta**, v.16, n.2, p.145-161, 1993.

CASTRO, D.F. de, Rossetti, D. de F., Ruiz Pessenda, L.C., 2010. Facies,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$  and C/N analyses in a late Quaternary compound estuarine fill, northern Brazil and relation to sea level. **Mar. Geol.** 274, 135–150. doi:10.1016/j.margeo.2010.03.011

CLARK, R. C., JR.; BLUMER, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, v.12, p. 79- 87, 1967.

COIMBRA, M. A. C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: mangue de Bertioiga**. [s.l.] USP, 2006.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology**, v.23, n.7, p.888-894, 1989.

COLOMBO, J.C.; SILVERBERG, N.; GEARING, J.N. Biogeochemistry of organic matter in the Laurentian Through, II. Bulk composition of the sediments and relative reactivity of major components during early diagenesis. **Marine Chemistry**, v.51,p.295-314, 1996.

COSTA NETO, S.V.; SENNA, C.S.F.; COUTINHO, R.S. **Vegetação das áreas Sucuriju e Região dos Lagos no Amapá**. In: PROJETO de conservação e utilização sustentável da diversidade biológica brasileira – PROBIO. *Macapá, AP*. Relatório Técnico-Científico Meio Físico. 2006.

CUNHA A. C. *et al.* – Determinação do coeficiente de reaeração com uso do Modelo QUAL2E para estudos de impactos ambientais do Rio Araguari-AP. Projeto de Pesquisa CPAQ/IEPA e SETEC/CNPq. Projeto de Pesquisa. IEPA – AP. 40 p. 2003.

DE OLIVEIRA FARIAS, C. **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ**. [s.l.] PUC-Rio, jul. 2006.

DE QUEIROZ, J. A. L. **Estrutura e dinâmica em uma floresta de várzea do rio Amazonas no estado do Amapá**. [s.l.] UFPR, 2008.

DUKE, N.C. Oil spill impacts on mangroves: Recommendations for operational planning and action based on a global review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, p. 700-715, 2016.

EGANHOUSE, R. P.; KAPLAN, I. R. Extractable organic matter in municipal wastewaters. 2-Hydrocarbons: molecular characterization. **Environ. Sci. Technol.**, v.16, p.541-551, 1982.

EGANHOUSE, R.P. Molecular Markers and Environmental Organic Geochemistry: An Overview. **Molecular Markers in Environmental Geochemistry**, v. 671, n. 671, p. 1–20, 1997.

ESCOBAR, H. **Recheados de “carbono azul”, manguezais ganham destaque no combate às mudanças climáticas**. Disponível em: <<https://jornal.usp.br/ciencias/recheados-de-carbono-azul-manguezais-ganham-destaque-no-combate-as-mudancas-climaticas/>>. Acesso em: 15 jan. 2024.

EULER, A. M. C. *et al.* Paisagem, territorialidade e conhecimento tradicional associado à agro biodiversidade em comunidades da Amazônia: o caso da comunidade Arraiol do Bailique, Amapá / Macapá: Embrapa Amapá, 2019.

G. M. Fernandes *et al.*, “Levels, source appointment, and ecological risk of petroleum hydrocarbons in tropical coastal ecosystems (northeast Brazil): Baseline for future monitoring programmes of an oil spill area”, *Environmental Pollution*, vol. 296, p. 118709, mar. 2022.

GAGOSIAN, R. B. PELTZER E. T. The importance of atmospheric input of organic material to deep seas sediments. *Organic Geochemistry*, v.10, p. 661-669, 1986.

GARCIA, M. R. D. **Hidrocarbonetos nos manguezais do Complexo Estuarino de Paranaguá.** [s.l.] UFPR, 2019.

GOLDMAN, J.C.; CARON, D.A.; DENNET, M.R. Regulation of Gross growth efficiency in bacteria by substrate C:N ratio. *Limnology and Oceanography*, v.32, n.1239, p.14, 1987.

GOOGLE; INC. **Google Maps.** Disponível <https://www.google.com/maps>

GRAMLICH, K. C. **Mexilhões Perna perna (Linnaeus, 1758) como biomonitores de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (RJ).** [s.l.] PUC-Rio, 21 de março de 2023.

GREEN PEACE; **Desmatamento na Amazônia: saiba seus impactos e como evitá-lo.** Disponível em: Acesso em Abril/2024 <https://www.greenpeace.org/brasil/blog/desmatamento-na-amazonia/>

HAYES, J. M. Factors controlling  $^{13}\text{C}$  contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology*, v.113, p.111-125, 1993.

ICMbio. **Atlas dos Manguezais do Brasil.** Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade. – Brasília: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade, 176 p. 2018.

ITOPF-International Taker Owner Pollution Federation. **Fate e Effects.** Disponível em: <<http://www.itopf.org/#menu>> Acesso em fevereiro, 2024.

JENG, W.L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. Taiwan. *Marine Chemistry* 102 (2006) 242–251.

JENG, W.L., LIN, S., KAO, S.J Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep-Sea Research II* 50, 1179–1201, 2003.

JÚNIOR, O. M.; et al. **Comitê da bacia Hidrográfica do rio Araguari como instrumento de gestão dos Recursos Hídricos no Estado do Amapá** Revista Brasileira de Geografia Física v.14, n.05 (2021) 2771-2789.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. An introduction to organic geochemistry. Essex, UK: Longman Scientific & Technical. **Longman Geochemistry Series**, 265 p. 1993.

KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. **An introduction to organic geochemistry**. Blackwell Publishing. 2<sup>a</sup> ed. 406 p. 2005.

KOZLOWSKI, T. T.; PALLARDY, S. G. **Physiology of Woody Plants**, 2<sup>nd</sup> ed. San Diego: Academic, 1997.

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; CHRISTOPHER, M.; ADELMAR, G. B.; MARCOS, V.B.G. & WULF, A. 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. **Environmental Pollution**, 135: 143–154.

LE DRÉAU, Y. et al. (1997) – Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992) – **Marine Pollution Bulletin** vol.34 (6) p. 456 – 468.

LEOPOLDO, R. V. S. **Identificação histórica de fonte de matéria orgânica em sedimentos de dois manguezais fluminenses**. [s.l.] UERJ, 2018.

LOURENÇO, R.A. **Metodologia para Determinação de Biomarcadores Geoquímicos Orgânicos em Sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. São Paulo, Instituto Oceanográfico – USP, 2003. Dissertação de Mestrado, 101 p.

MAGRIS R. A.; BARRETO R. Mapping and assessment of protection of mangrove habitats in Brazil. **Pan-American Journal of Aquatic Sciences**, v. 5, p. 546-556, 2010.

MASSONE. 2004. **Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, Estação de Tratamento de Efluentes de Cabiunas e Emissário de Ipanema, RJ**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense. 138p.

MASUREK, M.A.; SIMONEIT, B.R.T. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: KEITH, L.H. (Ed.). **Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air**. Boston: Ann. Arbor Science, 1984. p. 353-370.

MEIRE, R.O. *et al.* aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos **Oecologia Brasiliensis.**, 11 (2): p. 188-201, 2007.

MEYERS, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5/6, p.213-250. 1997.

MIDDELBURG, J.J.; NIEUWENHUIZE, J. 1998. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. **Mar. Chem.** 60, 217–225. doi:10.1016/S0304-4203(97)00104-7.

MORADO C.N. **Avaliação da qualidade ambiental da bacia do rio Paraíba do Sul e reservatório do Funil, sudeste, Brasil, utilizando biomarcadores e bioindicadores em peixes.** [dissertação de mestrado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro; 2008.

National Geographic, **As 5 curiosidades sobre o maior rio do mundo** Disponível: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/viagem/2023/05/as-5-curiosidades-sobre-o-maior-rio-do-mundo>. Acesso em Março/2024.

*National Geographic, National Geographic Society Launches Groundbreaking Multi-year Expedition of the Amazon River Basin with the Support of the Rolex Perpetual Planet Initiative.*

Disponível em: <https://blog.nationalgeographic.org/2022/04/12/national-geographic-society-launches-groundbreaking-multi-year-expedition-of-the-amazon-river-basin-with-the-support-of-the-rolex-perpetual-planet-initiative/>. Acesso em Março/2024.

NEFF, J. M.; Bioaccumulation in marine organism effect of contaminants from oil well produced water: [S.I]: **Elsevier**, 2002.

NETTO, A.D.P.; DIAS, J.C.M.; ARBILLA, G.; OLIVEIRA, L.F. & BAREK, J. 2000. **Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica**, Química Nova, 23(6): 765-773p.

NOLLER, J.S., 2000. Lead-210 geochronology, em: **Quaternary Geochronology**. pp. 115–120. doi:10.1029/RF004p0115.

NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). **Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects**. Washington, D.C., National Academies Press, 2003. 280p.

OLIVEIRA, T. C. S. **Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus)**. [s.l.] PUC-Rio, mar. 2007.

ONU Brasil, **Dia Internacional para Conservação dos Manguezais**. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/240340-dia-internacional-para-conservacao-dos-manguezais>. Acesso em 25 de jan. 2024.

PEREIRA, A. L. *et al.*, Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas **Revista biociência**, Taubaté, v.13, n.1-2, p.16-27, jan/jun. 2007.

- PINHEIRO, C. V. G.; CARREIRA, R.; MASSONE, C. G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) Analyses in Marine Tissues Using Accelerated Solvent Extraction (ASE) in Tandem with In-Cell Purification and GC-MS. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 32, p. 2153–2159, 20 abr. 2021.
- PINTO, F. N. et al. Interferência da ocupação urbana na distribuição de poluentes orgânicos persistentes em manguezal. **Eng Sanit Ambient**, v. 27, n. 2, p. 395–402, mar. 2022.
- Poynter, J.G., Eglinton, G., Cochran, J.R., Stow, D.A.V. *et al.* **Molecular composition of three sediments from hole 717C: The Bengal Fan**. In:., et al. (Eds.), Proceedings of the Ocean Drilling Program Scientific Results, vol. 116, pp. 155–161. 1990.
- READMAN, J.W.; et al. – Petroleum and PAH contamination of the Black Sea – **Marine Pollution Bulletin**, vol. 44 (1) p. 48 – 62. 2002.
- Redação da National Geographic; **O que são os manguezais e por que é importante conservá-los?** Disponível em: <https://www.nationalgeographicbrasil.com/meio-ambiente/2022/07/o-que-sao-os-manguezais-e-por-que-e-importante-conserva-los>. Acesso em 20 de jan. 2024.
- REINIKAINEN, P., MERILÄINEN, J.J., VIRTANEN, A., VEIJOLA, H., ÄYSTÖ, J., 1997. Accuracy of  $^{210}\text{Pb}$  dating in two annually laminated lake sediments with high Cs background. **Appl. Radiat. Isot.** 48, 1009–1019. doi:10.1016/S0969-8043(96)00337-5.
- ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.39, p.285-304, 1975. SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. Dossiê Cantareira. 2008. 14p.
- ROVAI, A. S. et al. Brazilian Mangroves: Blue Carbon Hotspots of National and Global Relevance to Natural Climate Solutions. **Frontiers in Forests and Global Change**, v. 4, p. 11, 3 jan. 2022.
- RUMOLO, P.; BARRA, M.; GHERARDI, S.; MARSELLA, E.; SPROVIERI, M. Stable isotopes and C/N ratios in marine sediments as a tool for discriminating anthropogenic impact. **Journal of Environmental Monitoring**. v. 13. n. 12. p.3399- 3408. 2011.
- SALIOT, A. Natural hydrocarbons in seawater. In: DUURSMA, E.; DAWSON, R. (Ed.) **Marine Organic Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1981. p. 327-374.
- SANTOS, V. F. **Ambientes costeiros amazônicos: avaliação de modificações por sensoriamento remoto**. 2006. 306p. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense - UFF. Niterói - RJ.

- SCHAEFFER-NOVELLI, Y. (1995) Manguezal: Ecossistema entre a terra e o mar. 1a Ed. **Caribbean Ecological Research**, São Paulo. 64 p.
- SCHWARZENBACK, R. P. *et al.* **Environmental Organic Chemistry**. Nova Iorque, Wiley, 1991, p.681.
- SHUKLA, B. S.; JOSHI, S. R. An evaluation of the CIC model of <sup>210</sup>Pb dating of sediments. **Environmental Geological Water Science**, v.14, n.1, p.73-76, 1989.
- SILVA, S.M.T. **Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos do Mesolitoral na Baía de Todos os Santos**. Salvador, Instituto de Química-UFBA, 2002. Dissertação de mestrado, 105p.
- SILVEIRA, O. F. M. 1998. **A planície costeira do Amapá dinâmica de ambiente costeiro influenciado por grandes fontes fluviais quaternárias**. 1998. 100f. Tese (Doutorado em Geologia e Geoquímica – Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém.
- SILVEIRA, O. F. M; SANTOS, V.F. 2006. **Aspectos Geológicos e Geomorfológicos da Região Costeira entre o Rio Amapá Grande e a Região dos Lagos do Amapá**. In: PROJETO de conservação e utilização sustentável da diversidade biológica brasileira – PROBIO. Macapá - AP. Relatório Técnico-Científico Meio Físico.
- SINGH L. J.; VARSHNEY J. G.; AGARWAL E. T. “Polycyclic aromatic hydrocarbons’ formation and occurrence in processed food”, *Food Chem.* vol. 199, p. 768–781, maio 2016, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2015.12.074.
- SMOL, J. P. **Pollution of lakes and rivers - a paleoenvironmental perspective**. Oxford: Blackwell, 2008. 382p.
- SOARES, M. L. G. et al.: Mangrove forests associated with salt flats: a case study from southeast Brazil; **Brazilian journal of oceanography**, 65(2): 102-115; 2017.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. **Wiley-Interscience**, p.780, 1981.
- TAKIYAMA, L.R. 2008. **Caracterização espacial dos parâmetros de qualidade de água na região do lago Piratuba e vila do Sucuriju**. In: Petrorisco Rede 05/01: Sub-Projeto no Estado do Amapá. Relatório técnico. Macapá.
- Thermo Scientific. **Dionex ASE 350 Accelerated Solvent Extractor Operator's Manual**. Document No. 065220 Revision 04 December 2011.
- THOMAZELLI, F. F. **Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais em sedimentos da baía de Sepetiba/RJ**. [s.l.] UFF, ago. 2005.

TISSOT, B.; WELTE, D.H. **Petroleum Formation and Occurrence – A new approach to oil and gas exploration**. 2. Ed., Heidelberg: Springer 1984. 669p.

TOLOSA, I.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur / oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 2495–2503, 1996.

TOLOSA, I.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur / oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 2495–2503, 1996.

UNEP. **Draft Global Program of Action to Protect the Marine Environment from Land-based Activities**. Meeting of government designated experts to review and revise a global program of action to protect the marine environment from land-based activities. Washington DC, 1991.

US-EPA, “Quality Criteria for Water 1986”, EPA- Environmental Protection Agency, p. 395, 1986.

VEIGA, I. G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da baía de todos os santos / Bahia**. Macaé - RJ: UENF, dez. 2003.

VIEIRA, I. M. Comunidade pesqueira do manguezal do Sucuriju e a sustentabilidade de seus recursos naturais. In: CHAGAS, M. A. et al (Orgs.). *Sustentabilidade e gestão ambiental no Amapá: Saberes Tucujus*. Macapá: SEMA, 2002. p. 95-110.

VOLKMAN, J. K. et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Sci. Tot. Environ.*, v.112, p.203-219, 1992.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; MURRAY, A.P. In: **Molecular markers in environmental geochemistry**, ACS Symposium Series 671, American Chemical Society, Washington, DC, 426 p., cap. 8, 1997.

WALSH, G. E. Mangroves: a review. In: REIMOLD, R. J; QUEEN, W. H. (Eds.). *Ecology of halophytes*. New York: Academic Press, 1974. p. 51-174.

WANG, Z. et al. D.S. 1999. Oil spill identification. *J. Chromatog. A*, 843:369-411.

Water Resources Bureau, 1998. *Hydrological Year Book of Taiwan, Republic of China 1997*. Ministry of Economic Affairs, Taipei, Taiwan, Republic of China, p. 23.

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

XAVIER, D. **Características sedimentológicas e físico-químicas do rio Sucuriju, cabo norte, Amapá, Brasil**. CTG-Departamento de Oceanografia UFPE, 2012.

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos**. [s.l.] UFSCAR, abr. 2006.

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

ZHENG, G.J. et al. (2002) – Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub - tropical coastal wetland – **Water Research** – 36, p. 1457 – 1468.

## Apêndice

Tabela 11: Concentrações, indicadores e razões diagnósticas dos HAs

Manguezal	Camada	$\Sigma n$ -Alcanos	MCNR	HATs	IPC	IPC 10-22	IPC 24-40	ACL
Araguari	0-2 cm	8,598	<LD	8,598	0,983	0,272	1,608	27,672
Araguari	2-4 cm	20,920	<LD	20,920	0,904	0,118	1,563	28,003
Araguari	6-8 cm	24,397	<LD	24,397	1,494	0,286	1,661	28,455
Araguari	8-10 cm	10,183	<LD	10,183	0,919	0,203	1,738	28,067
Araguari	10-15 cm	5,571	<LD	5,571	2,104	0,187	3,728	28,970
Araguari	15-20 cm	2,667	<LD	2,715	3,003	0,648	3,910	29,085
Araguari	20-30 cm	0,763	<LD	0,763	3,601	1,000	5,076	29,293
Araguari	30-40 cm	24,397	<LD	24,397	1,494	0,286	1,661	28,455
Araguari	40-50 cm	64,807	<LD	64,807	3,154	0,127	5,118	28,656
Bailique	0-2 cm	0,702	<LD	0,702	40,786	9,250	-	30,851
Bailique	2-4 cm	1,929	<LD	1,929	13,097	4,212	16,949	30,057
Bailique	4-6cm	3,797	<LD	3,814	12,994	3,294	16,242	29,873
Bailique	6-8 cm	4,910	<LD	4,939	3,412	1,013	3,772	29,133
Bailique	8-10 cm	2,179	<LD	2,198	14,075	2,035	64,628	29,479
Bailique	10-15 cm	1,392	<LD	1,404	16,705	1,995	-	30,300
Bailique	15-20 cm	0,970	<LD	0,970	9,847	1,149	-	29,743
Bailique	20-30 cm	0,173	<LD	0,173	0,652	0,652	-	-
Bailique	30-40 cm	0,065	<LD	0,065	3,794	3,794	-	-
Bailique	40-50 cm	0,702	<LD	0,702	40,786	9,250	-	30,851
Sucuriyu	0-2 cm	0,433	<LD	0,486	2,252	1,817	2,455	28,337
Sucuriyu	2-4 cm	1,576	<LD	1,625	1,909	0,981	2,460	28,695
Sucuriyu	4-6cm	0,519	<LD	0,532	1,373	1,626	1,103	30,370
Sucuriyu	6-8 cm	0,243	<LD	0,243	1,175	0,946	1,387	28,915
Sucuriyu	8-10 cm	0,501	<LD	0,556	2,344	1,562	2,667	28,160
Sucuriyu	10-15 cm	0,815	<LD	0,870	1,811	1,111	2,373	28,353
Sucuriyu	15-20 cm	0,636	<LD	0,647	1,206	1,818	0,823	29,373
Sucuriyu	20-30 cm	0,196	<LD	0,196	0,715	0,622	0,997	31
Sucuriyu	30-40 cm	0,432	<LD	0,484	3,246	1,575	4,403	28,610
Sucuriyu	40-50 cm	0,718	<LD	0,765	2,069	1,550	2,496	28,177

Tabela 12: Concentrações dos HAs em ug.g<sup>-1</sup> nas camadas sedimentares do testemunho Araguari

Camada	n-C10	n-C11	n-C12	n-C13	n-C14	n-C15	n-C16	n-C17	Pristano	n-C18	Fitano	n-C19	n-C20	n-C21	n-C22	n-C23	n-C24
0-2 cm	<LD	<LD	<LD	0,128	<LD	0,087	<LD	0,204	<LD	0,043	<LD	<LD	1,808	0,134	0,181	0,347	0,515
2-4 cm	<LD	<LD	<LD	0,283	<LD	0,206	<LD	0,102	<LD	0,141	<LD	<LD	4,582	0,034	0,559	0,830	1,415
6-8 cm	<LD	0,000	<LD	<LD	<LD	<LD	0,698	0,358	0,551	1,492	1,449						
8-10 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	0,074	0,091	<LD	0,070	<LD	0,132	<LD	<LD	2,515	0,002	0,239	0,363	0,795
10-15 cm	<LD	<LD	<LD	0,069	<LD	0,063	0,069	0,023	<LD	0,028	<LD	<LD	0,706	0,002	0,039	0,124	0,375
15-20 cm	<LD	<LD	<LD	0,050	<LD	0,057	0,051	0,011	0,048	<LD	<LD	<LD	0,131	<LD	<LD	0,030	0,121
20-30 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,051	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD	0,060	<LD	<LD	<LD	0,086
30-40 cm	<LD	<LD	<LD	0,068	<LD	0,060	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,724	0,041	0,067	0,928	0,492
40-50 cm	<LD	<LD	<LD	0,227	<LD	0,179	<LD	<LD	<LD	0,053	<LD	0,129	5,819	0,252	0,347	1,775	1,322
Camada	n-C25	n-C26	n-C27	n-C28	n-C29	n-C30	n-C31	n-C32	n-C33	n-C34	n-C35	n-C36	n-C37	n-C38	n-C39	n-C40	
0-2 cm	0,894	0,868	1,099	0,622	0,837	0,285	0,409	0,012	0,123	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
2-4 cm	2,117	1,923	2,418	1,359	1,997	0,808	1,262	0,203	0,602	<LD	0,077	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
6-8 cm	2,387	2,528	2,905	3,106	4,333	0,948	2,086	0,500	1,056	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
8-10 cm	0,937	0,729	1,102	0,487	0,968	0,304	0,658	0,032	0,246	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
10-15 cm	0,402	0,159	0,789	<LD	1,118	0,342	0,830	0,077	0,356	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
15-20 cm	0,202	0,031	0,373	0,091	0,568	0,207	0,493	0,022	0,181	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
20-30 cm	0,069	<LD	0,092	0,002	0,147	0,019	0,152	<LD	0,078	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	-
30-40 cm	4,798	0,585	8,740	1,087	10,13	1,016	4,541	0,913	4,637	0,253	1,230	<LD	0,254	<LD	0,059	<LD	-
40-50 cm	7,004	1,614	12,08	2,397	12,92	1,271	3,730	1,445	7,466	0,932	3,002	0,027	0,200	<LD	0,000	0,615	-





Tabela 15: Concentrações e indicadores dos HPAs

Manguezal	Camada	$\Sigma 16$ HPAs	$\Sigma 37$ HPAs	LMW	HMW	LMW/HMW	(FI/FI+Pi)
Araguari	0-2 cm	5,96	45,49	1,11	6,32	0,18	2,99
Araguari	2-4 cm	2,22	42,76	0,48	2,22	0,22	15,13
Araguari	6-8 cm	1,29	55,57	0,84	1,63	0,74	2,62
Araguari	8-10 cm	1,85	57,22	1,37	1,85	0,39	1,97
Araguari	10-15 cm	6,73	66,59	2,94	7,54	0,21	1,54
Araguari	15-20 cm	1,96	38,95	0,41	1,96	0,00	1,83
Araguari	20-30 cm	1,45	19,62	0,00	1,45	0,40	1,40
Araguari	30-40 cm	2,99	35,47	1,20	2,99	0,54	1,34
Araguari	40-50 cm	2,53	23,96	1,56	2,86	0,23	1,21
Bailique	0-2 cm	22,50	116,52	1,71	23,30	0,18	-
Bailique	2-4 cm	50,97	116,04	6,92	54,32	0,07	-
Bailique	4-6cm	18,24	66,48	2,71	19,14	0,13	-
Bailique	6-8 cm	14,85	48,39	1,48	14,93	0,10	-
Bailique	10-15 cm	19,49	64,82	2,61	21,76	0,12	2,88
Bailique	15-20 cm	19,80	95,40	3,27	21,91	0,15	-
Bailique	20-30 cm	13,76	113,26	2,66	15,62	0,17	-
Bailique	30-40 cm	7,54	51,04	1,98	8,69	0,23	-
Bailique	40-50 cm	6,94	46,40	1,05	7,30	0,14	-
Sucuriju	0-2 cm	2,53	29,34	0,93	3,28	0,28	-
Sucuriju	2-4 cm	2,08	22,61	0,23	2,69	0,09	1,35
Sucuriju	4-6cm	2,13	25,10	0,61	2,77	0,22	1,33
Sucuriju	6-8 cm	3,57	38,99	0,44	4,03	0,11	1,32
Sucuriju	8-10 cm	1,47	21,70	0,14	1,77	0,08	1,74
Sucuriju	10-15 cm	1,68	27,95	0,32	2,00	0,16	1,21
Sucuriju	15-20 cm	2,24	29,73	0,30	2,69	0,11	1,25
Sucuriju	20-30 cm	3,18	32,30	0,71	3,68	0,19	1,35
Sucuriju	30-40 cm	2,96	32,68	1,09	3,76	0,29	1,58
Sucuriju	40-50 cm	2,10	17,52	0,40	2,39	0,17	1,55

Tabela 16: Concentrações dos HPAs em ng.g<sup>-1</sup> nas camadas sedimentares do testemunho Araguari .

Camada	N	1MN	2MN	C2N	C3N	C4N	Acf	Ace	F	C1F	C2F	C3F	DBT	C1DBT	C2DBT	C3DBT	C4DBT	Fe	C1Fe
Branco	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
0-2 cm	0,42	0,16	0,21	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	<LD
2-4 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	0,48	<LD
4-6 cm	0,34	0,14	0,19	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
6-8 cm	1,13	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
8-10 cm	0,55	<LD	0,47	0,18	<LQ	<LQ	<LD	<LD	0,27	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	1,32	<LD
10-15 cm	0,15	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	0,26	<LD
15-20 cm	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
20-30 cm	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	1,20	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
30-40 cm	0,50	<LQ	<LD	0,21	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	<LD	0,73	<LD
40-50 cm	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	36,36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Camada	C2Fe	C3Fe	C4Fe	An	Fl	Pi	C1Pi	C2Pi	BaA	Ch	C1Cri	C2Cri	BbFl	BkFl	BePi	BaPi	Per	IPi	DahAn	BghiPer
Branco	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0-2 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,76	<LD	<LD	1,81	1,35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,19	39,17	0,17	0,34	0,60
2-4 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,52	<LD	<LD	<LD	1,03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	40,54	<LD	<LQ	0,19
4-6 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,41	0,38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	53,94	<LD	<LQ	<LD
6-8 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,48	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	55,37	<LD	<LD	<LD
8-10 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	0,89	1,88	<LD	<LD	<LD	1,39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,29	59,05	<LD	<LD	0,15
10-15 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	36,99	<LQ	<LD	0,22
15-20 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	18,17	<LD	<LD	<LD
20-30 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	32,49	<LD	<LQ	0,30
30-40 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,89	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,13	21,10	<LQ	<LD	0,28
40-50 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,81	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	20,33	0,42	0,13	0,15

Tabela 17: Concentrações dos HPAs em ng.g<sup>-1</sup> nas camadas sedimentares do testemunho Bailique .

Camada	N	1MN	2MN	C2N	C3N	C4N	Acf	Ace	F	C1F	C2F	C3F	DBT	C1DBT	C2DBT	C3DBT	C4DBT	Fe	C1Fe
Branco	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0-2 cm	<LD	0,18	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,73	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,53	<LQ
2-4 cm	<LD	0,16	2,50	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	4,65	<LD	6,54	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4,27	<LQ
4-6 cm	<LD	<LD	0,34	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,91	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,77	<LQ
6-8cm	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	1,21	<LQ
10-15 cm	<LD	0,12	0,82	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	4,48	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,67	<LQ
15-20 cm	<LD	1,31	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,52	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,96	<LQ
20-30 cm	<LD	<LD	0,97	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,87	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,26	<LQ
30-40 cm	<LD	<LD	0,75	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,64	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,85	<LQ
40-50 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,45	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,05	<LQ

Camada	C2Fe	C3Fe	C4Fe	An	Fl	Pi	C1Pi	C2Pi	BaA	Ch	C1Cri	C2Cri	BbFl	BkFl	BePi	BaPi	Per	Ipi	DahAn	BghiPer
Branco	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
0-2 cm	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	13,48	1,99	<LQ	<LQ	3,40	<LD	<LQ	<LQ	1,21	<LD	0,62	0,90	93,22	<LD	<LD	<LD
2-4 cm	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	28,32	14,13	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	2,03	0,92	0,69	0,96	61,72	<LD	<LD	0,34
4-6 cm	<LQ	<LQ	<LQ	0,59	10,37	1,62	<LQ	<LQ	1,42	<LD	<LQ	<LQ	1,20	0,47	0,56	0,81	47,34	<LD	<LD	<LD
6-8cm	<LQ	<LQ	<LD	<LD	9,19	0,97	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,84	0,33	0,64	0,94	39,30	<LQ	<LQ	<LQ
10-15 cm	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	14,08	0,55	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	1,18	0,46	1,33	1,55	43,06	<LD	<LD	<LD
15-20 cm	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	11,87	0,83	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	2,46	1,20	0,80	1,05	73,48	<LD	<LD	0,43
20-30 cm	<LQ	<LQ	<LQ	0,43	5,88	0,40	<LQ	<LQ	2,04	<LD	<LQ	<LQ	1,58	0,60	0,89	1,14	97,64	<LD	<LD	0,43
30-40 cm	<LQ	<LQ	<LQ	0,37	4,14	0,34	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	0,86	0,28	0,40	0,70	42,35	<LD	<LD	<LD
40-50 cm	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	3,89	0,21	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	0,76	0,22	0,36	0,66	39,10	<LD	<LD	0,16

Tabela 18: Concentrações dos HPAs em ng.g<sup>-1</sup> nas camadas sedimentares do testemunho Sucuriçu .

Camada	N	1MN	2MN	C2N	C3N	C4N	Acf	Ace	F	C1F	C2F	C3F	DBT	C1DBT	C2DBT	C3DBT	C4DBT	Fe	C1Fe
Branco	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
0-2 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	0,10	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	0,35	<LD	<LD	<LD	<LD	0,48	<LD
2-4 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,23	<LD
4-6 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,32	<LD	<LD	<LD	<LD	0,29	<LD
6-8 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,44	<LD
8-10 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	<LD							
10-15 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,32	<LD
15-20 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	<LD
20-30 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,56	<LD
30-40 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	0,35	<LD	<LD	<LD	<LD	0,64	<LD
40-50 cm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,40	<LD

Camada	C2Fe	C3Fe	C4Fe	An	Fl	Pi	C1Pi	C2Pi	BaA	Ch	C1Cri	C2Cri	BbFl	BkFl	BePi	BaPi	Per	Ipi	DahAn	BghiPer
Branco	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,29	0,35	<LD	<LD	<LD	0,64	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	0,34	26,06	<LQ	<LQ	0,42
0-2 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,10	0,33	<LD	<LD	<LD	0,63	<LD	<LD	<LD	<LD	0,61	0,16	19,92	0,16	<LD	0,47
2-4 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,19	0,32	<LD	<LD	<LD	0,66	<LD	<LD	<LD	<LD	0,32	0,24	22,33	<LQ	<LQ	0,42
4-6 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,37	0,74	<LD	<LD	<LD	1,15	<LD	<LD	<LD	<LD	0,45	0,38	34,96	<LQ	<LQ	0,50
6-8 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,12	0,21	<LD	<LD	<LD	0,42	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	0,12	19,94	<LQ	<LD	0,46
8-10 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,16	0,25	<LD	<LD	<LD	0,34	<LD	<LD	<LD	<LD	0,31	0,16	25,95	<LQ	<LQ	0,46
10-15 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,21	0,35	<LD	<LD	<LD	0,52	<LD	<LD	<LD	<LD	0,45	0,37	27,04	<LQ	<LQ	0,49
15-20 cm	<LD	<LD	<LD	0,15	0,28	0,58	<LD	<LD	<LD	0,58	<LD	<LD	<LD	<LD	0,50	0,32	28,61	<LQ	<LQ	0,72
20-30 cm	<LD	<LD	<LD	0,10	0,28	0,55	<LD	<LD	<LD	0,60	<LD	<LD	<LD	<LD	0,45	0,27	28,92	<LQ	<LQ	0,52
30-40 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,13	0,34	<LD	<LD	<LD	0,46	<LD	<LD	<LD	<LD	0,29	0,18	15,13	0,14	<LQ	0,45
40-50 cm	<LD	<LD	<LD	<LQ	0,29	0,35	<LD	<LD	<LD	0,64	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	0,34	26,06	<LQ	<LQ	0,42

