

Carlos German Massone

Avaliação da distribuição de hidrocarbonetos em matrizes ambientais e avaliação crítica das ferramentas de diagnóstico de fontes

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Angela de Luca Rebello Wagener Coorientadora: Profa. Adriana Gioda

> Rio de Janeiro Setembro de 2013



Carlos German Massone

Avaliação da distribuição de hidrocarbonetos em matrizes ambientais e avaliação crítica das ferramentas de diagnóstico de fontes

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

> Profa. Angela de Luca Rebello Wagener Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Profa. Adriana Gioda Coorientadora Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Annibal Duarte Pereira Netto UFF

Profa. Graciela Arbilla de Klachquin UFRJ

Prof. Jose Marcus de Oliveira Godoy Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Arthur de Lemos Scofield Departamento de Química – PUC-Rio

> Prof. José Eugenio Leal Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 06 de setembro de 2013

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

Carlos German Massone

Oceanógrafo formado pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro com mestrado em Geociências (Geoquímica) pela Universidade Federal Fluminense. Participou de ativamente de programas de monitoramento ambiental e na análise de contaminantes.

Ficha Catalográfica

Massone, Carlos German

Avaliação da distribuição de hidrocarbonetos em matrizes ambientais e avaliação crítica das ferramentas de diagnóstico de fontes / Carlos German Massone ; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener ; coorientadora: Adriana Gioda. – 2013.

304 f. : il. (color.) ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2013. Inclui bibliografia

CDD: 540

A minha família, agora maior, pelo apoio incondicional. E as pessoas boas e ruins que cruzaram meu caminho, com seus respectivos exemplos, pois todos me ensinaram a ser um ser humano e profissional melhor.

Agradecimentos

A minha orientadora Angela de Luca Rebello Wagener, pelo apoio, orientação e pela coragem de assumir um trabalho imenso, tendo como único fomento sua infinita curiosidade e incansável vontade de aprender.

A minha coorientadora Adriana Gioda pelas dicas, objetividade, orientação e ajuda ao longo desta jornada.

A meus pais e irmão pelo apoio e carinho contínuo.

A Thaís Pedrete Massone, minha esposa, por tornar os momentos difíceis mais amenos com um simples gesto. Não poderia pedir esposa mais amável ou amiga mais fiel. Agradeço também o companheirismo em finais de semana de trabalho intenso no laboratório.

Aos meus sogros pelo carinho e ajuda em todos os momentos.

Ao estagiário e colega Henrique pela ajuda e dedicação ao trabalho.

A PUC-RIO, pelos auxílios concedidos.

Ao Arthur de Lemos Scofield, cujo conhecimento e humildade sempre me fazem pensar se tive mais sorte em conhecê-lo como pessoa ou como pesquisador.

Ao Instituto Estadual do Ambiente (INEA) por ceder as amostras e tornar este trabalho possível.

Ao Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Melo (CENPES) pelo apoio em ceder as amostras de petróleo e produtos de petróleo.

A equipe do Labmam por prestarem ajuda além das funções que lhe são atribuídas. Este trabalho existe graças ao comprometimento, dedicação e profissionalismo de todos. Não tenho como agradecer todo o empenho que tiveram com problemas que, na realidade, não eram seus.

Ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira por seu apoio na realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas de trabalho do IEAPM Pedro Paulo, Tereza e Fernanda pela amizade, ajuda nos momentos difíceis, e por sempre me lembrarem de que a vida não deve ser levada tão a sério e que somos capazes de rir de nossas próprias adversidades.

A Cláudia Hamacher, primeira orientadora e responsável pela minha ida ao mundo da oceanografia química.

A Cássia Farias, amiga de todas as horas, pela amizade e excelente convívio profissional que sempre carrego comigo como exemplo a ser seguido.

Aos eternos amigos do CENPES, Marcus, Gleidice, Rafael Encantado, Bruno, Fabiana, Gilson, Lili, Fabinho, André e todos os demais que não cabem nesta folha pelas lições profissionais e de vida, mas principalmente por provarem que trabalhar com alegria não é sinônimo de desordem, é uma benção.

A Fátima, pela inestimável ajuda na secretaria e por ouvir os problemas de cada aluno com o profissionalismo que lhe é característico, agregado a compreensão, bondade e acima de tudo a paciência de uma mãe.

Resumo

Massone, Carlos German; Wagener, Angela de Luca Rebello (orientadora). Avaliação da distribuição de hidrocarbonetos em matrizes ambientais e avaliação crítica das ferramentas de diagnóstico de fontes. Rio de Janeiro, 2013. 304p. Tese de Doutorado – Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A Baía de Guanabara é um ecossistema costeiro cujas alterações na bacia de drenagem ao longo dos anos levaram a sua condição atual de degradação ambiental. As razões diagnósticas e abordagens para a diferenciação de fontes de hidrocarbonetos baseiam-se em dados da literatura e a aplicação destas ao ambiente de estudo é de difícil extrapolação. Este estudo objetiva uma avaliação crítica destas ferramentas através da análise de dois tipos de aportes, o material particulado atmosférico (PM2.5) da Região Metropolitana do Rio de Janeiro e amostras de petróleo e seus produtos de origem brasileira, interpretando os resultados separadamente e relacionando-os aos dados obtidos em amostras de sedimentos desta mesma baía. A concentração de hidrocarbonetos na atmosfera é considerada baixa, onde a precipitação mostrou-se o principal fenômeno atmosférico a influenciar na concentração de material particulado e de hidrocarbonetos. As emissões veiculares, principalmente derivadas de veículos a gasolina, são a principal fonte de hidrocarbonetos para a atmosfera. A concentração de hidrocarbonetos em sedimentos corrobora o forte aporte crônico ao qual a baía está sujeita, sendo a fonte antrópica a principal responsável pelos níveis encontrados. Muitas das razões diagnósticas e seus limites estabelecidos em literatura não correspondem aos valores encontrados nas diferentes matrizes analisadas, existindo também sobreposição de valores entre estas. Os sedimentos da Baía de Guanabara encontram-se em um estado elevado de degradação que interfere na quantificação de fontes e avaliação de aportes. A análise de componentes principais realizada com a proporção relativa dos HPAs em relação aos compostos de mesma massa mostrou-se a metodologia mais adequada para a avaliação de aportes. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos normalmente não quantificados em estudos ambientais, especialmente os de massa 278 e 276, mostraram maior capacidade em discriminar e separar as amostras geograficamente em relação à origem da contaminação.

Palavras-Chave

Baía de Guanabara; matrizes ambientais; fontes de hidrocarbonetos; particulado atmosférico; sedimentos.

Abstract

Massone, Carlos German; Wagener, Angela de Luca Rebello (advisor). **Evaluation of hydrocarbons distribution in environmental matrices and critical appraisal of diagnostics source tools**. Rio de Janeiro, 2013. 304p. DSc. Thesis – Departamento de Química. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Guanabara Bay is a coastal ecosystem where changes in the drainage basin over the years led to its current condition of environmental degradation. The diagnostic reasons and approaches for differentiating hydrocarbon sources are based on literature data and their application in the environment is difficult to extrapolate. This study aims a critical evaluation of these tools by analyzing two types of contributions, the atmospheric particulate matter (PM_{2,5}) in the Metropolitan Region of Rio de Janeiro and samples of petroleum and their products of Brazilian origin, interpreting the results separately and linking them to data obtained in sediment samples from the same bay. The hydrocarbons concentration in the atmosphere is relatively low, where precipitation proved to be the main atmospheric phenomena to influence the concentration of particulate matter and hydrocarbons. The vehicular emissions, mainly derived from gasoline of vehicles, are the main source of hydrocarbons to the atmosphere. The concentration of hydrocarbons in sediments corroborates the intense chronic contribution which the bay is subject, presenting the anthropogenic source as the main cause of levels detected. Many of the diagnostic reasons and limits established in the literature do not correspond to the values found in different matrices analyzed, there is also overlap between these values. The sediments of Guanabara Bay are in a high state of degradation that interferes with the sources quantification and assessment of contributions. A principal component analysis performed with the PAHs relative proportion in relation to the compounds with the same molecular mass proved to be the most appropriate methodology for evaluating contributions. The polycyclic aromatic hydrocarbons not usually quantified in environmental studies, especially the ones with mass 278 and 276, demonstrated greater ability to discriminate and separate samples geographically regarding the contamination origin.

Keywords

Guanabara Bay; environmental matrices; hydrocarbons sources; atmospheric particulate; sediments

Sumário

1 Introdução	.24
2 Fundamentação Teórica	.27
3 Área de Estudo	.36
3.1 Clima e Atmosfera	.36
3.2 Corpo Hídrico	.39
4 Métodos	.44
4.1 Escolha das Estações de Coleta	.44
4.1.1. Particulado Atmosférico	.44
4.1.2 Sedimento da Baía de Guanabara	.45
4.1.3 Amostras de petróleo e produtos de petróleo	.46
4.2 Amostragem	.46
4.3 Aquisição e seleção de dados climatológicos e meteorológicos	.47
4.4 Análises Químicas	.51
4.4.1Extração das amostras	.51
4.4.2 Cromatografia líquida de coluna	.52
4.4.3Quantificação dos Hidrocarbonetos Alifáticos	.53
4.4.4Quantificação dos Hidrocarbonetos Aromáticos	.54
4.4.5 Análise de Carbono Orgânico nos sedimentos da Baía de Guanabara	.57
5 Resultados e Discussão	.58
5.1 Dados complementares – Clima e Meteorologia da área de estudo	.58
5.2 Caracterização das Amostras de Petróleo e Produtos de Petróleo	.63
5.3 Concentração de hidrocarbonetos em amostras de material particulado atmosférico (PM2,5)	.71
5.4 Relação entre a concentração de hidrocarbonetos em amostras de material particulado atmosférico (PM2,5) e variáveis complementares	. 80

5.5 Distribuição de hidrocarbonetos em particulado atmosférico e sua relação com fontes emissoras					
5.5	.1 Origem dos hidrocarbonetos alifáticos	100			
5.5.2 Origem dos hidrocarbonetos aromáticos					
5.6	Sedimentos	139			
5.6	.1 Carbono Orgânico	139			
5.6.2 Hidrocarbonetos alifáticos					
5.6	.3 Hidrocarbonetos aromáticos	148			
6 (Conclusões e Considerações	177			
7 I	Referências	179			
8 /	Anexos	208			

Lista de abreviaturas

- **ACP –** Análise de Componentes Principais
- AT Alifáticos Totais
- C Estação de coleta do Centro
- CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CE Estação de coleta de Campos Elíseos
- **CENPES -** Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello
- CP Estação de coleta de Copacabana
- GEO-RIO Fundação Instituto de Geotécnica do Município do Rio de Janeiro
- HPAs Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- HR Hidrocarbonetos Resolvidos
- INEA Instituto Estadual do Ambiente
- INFRAERO Empresa Brasileira de Infraestrutura Aeroportuária
- INMET Instituto Nacional de Meteorologia
- IPC índice de preferência de Carbono
- MCNR Mistura Complexa Não Resolvida
- NT Estação de coleta de Niterói
- **PM₁₀** Material Particulado atmosférico até 10µm.
- PM_{2,5} Material Particulado atmosférico até 2,5µm.
- SE Estação de coleta de Seropédica
- SJ Estação de coleta de São João de Meriti
- **UFF** Universidade Federal Fluminense

Lista de figuras

Figura 1 – Equação do Índice de Preferência de Carbono (IPC), onde a e b são n-alcanos com número par de carbonos (Cooper;Bary, 1963). 28

Figura 2 – Desenho esquemático de amostras de óleo cru (I), óleo intemperizado (II) e contribuição natural terrestre (III) (Massone, 2004).

Figura 11 – Localização das estações de coleta deste estudo e malha de amostragem disponível pelo INEA.......44

Figura 15 – Dados de direção (origem) e intensidade dos ventos para a estação do INMET de Copacabana para o mês de março de 2011......50

Figura 19 – Precipitação máxima acumulada para o período 25 a 27 de abril nas estações de monitoramento da Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro (GEO-RIO/DEP/GPE, 2012)......60

Figura 20 – Variação anual da velocidade média mensal dos ventos (m s ⁻¹) para os dados das estações de Copacabana, Seropédica,

Aeroporto Internacional Antonio Carlos Jobim (Galeão) e do Aeroporto Santos Dumont	. 61
Figura 21 – Variação anual média para os dados de Umidade Relativa (%)	. 62
Figura 22 - Variação anual média para os dados Radiação Global (KJ m ⁻²)	. 62
Figura 23 - Resultados para as análises em duplicata do produto de identificação FF nas quantificações de (a) hidrocarbonetos alifáticos e (b) hidrocarbonetos aromáticos	. 63
Figura 24 – Distribuição em Box-plot e percentual médio para as 32 amostras analisadas em duplicata da concentração de (a) n-alcanos, hidrocarbonetos resolvidos (HR) e Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) e (b) da concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	. 64
Figura 25 – Gráfico da razão C2Fe / C2DBT com a razão C3Fe / C3DBT	. 66
Figura 26 – Box-plot das razões diagnósticas de HPAs aplicadas às amostras de óleo, com a respectiva dispersão dos dados	. 68
Figura 27 – Histogramas do percentual de recuperação dos compostos subrogados adicionados às amostras de material particulado atmosférico - (a) nC30d ₆₂ - (b) p-terfenil-d ₁₄ .	.71
Figura 28 – Comparação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos entre as estações para amostras de material particulado atmosférico (PM _{2.5}) coletadas em 2011	. 74
Figura 29 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos entre as estações para amostras de material particulado atmosférico (PM _{2.5}) coletadas em 2011. Foram excluídos os dados extremos para melhor visualização.	.74

Figura 39 – Box-plot da concentração total de HPAs por mês e precipitação acumulada mensal para o ano de 2011 na estação de São João de Meriti......94

Figura 41 - Box-plot da distribuição de n-alcanos no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), sem ouliers, amostrado durante o ano de 2011 nas estações do Centro, Campos Elíseos e Copacabana. 101

Figura 43 – Resultados dos Índices de Preferência de Carbono, Cálculo da contribuição natural de vegetais superiores (WNA %) e da razão entre a Mistura Complexa Não Resolvida e os Hidrocarbonetos Resolvidos (MCNR/HR) para as estações de coleta no ano de 2011.... 105

Figura 45 – Box-plot da tipologia de HPAs no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), eliminados os outliers, amostrado durante o ano de 2011 nas estações do Centro, Campos Elíseos e Copacabana. 112

Figura 46 - Box-plot da tipologia de HPAs no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), eliminados os outliers, amostrado durante o ano de 2011 nas estações de Niterói, Seropédica e São João de Meriti. 113

Figura 47 – Box-plot das razões IPi/(IPi+BPe) e Fl/(FI+Pi) para o material particulado das estações de coleta
Figura 48 - Box-plot das razões BaA/(BaA+Cr) e BaPi/(BaPi+Cr) para o material particulado das estações de coleta
Figura 49 - Box-plot das razões BbFl/BkFl e BaPi/BPe para o material particulado das estações de coleta121
Figura 50 - Box-plot da razão CHPAs / 16 HPAs para o material particulado das estações de coleta122
Figura 51 – Box-plot das razões de BaPi/(BaPi+BePi) e A/(Fe+A) para as diferentes estações amostradas durante o ano de 2011
Figura 52 – Variação anual da razão BaPi/(BaPi+BePi) para as estações de Campos Elíseos e São João de Meriti
Figura 53 - Gráfico log-log da concentração da concentração de HPAs de 3 a 6 anéis e da soma das 5 séries de HPAs alquilados
Figura 54 – Distribuição dos Fatores para a ACP realizada com a concentração relativa das amostras de particulado atmosférico da Região Metropolitana do Rio de Janeiro
Figura 55 – Resultado da ACP para a distribuição relativa dos HPAs entre as estações
Figura 56 – Loadings dos 5 fatores extraídos da ACP para serem aplicado no Modelo Linear de Regressão Multipla
Figura 57 – Gráfico da concentração mensurada versus prevista;

Figura 59 – Razões diagnóstico de fontes baseadas em outros HPAs. 137

Figura 60 – Distrubuição espacial da concentração de Carbono Orgânico (%) em sedimentos da Baía de Guanabara.......140

Figura 65 – Distribuição dos HPAs em amostras de sedimento da Baía de Guanabara......150

Lista de tabelas

Tabela 2 – Escolha da base de dados disponíveis para interpretação dos resultados das estações de amostragem do material particulado48

Tabela 9 – Resultados obtidos da fração alifática para amostras desedimento da Baía de Guanabara......141

Tabela 10 – Resultados obtidos da fração aromática para amostras desedimento da Baía de Guanabara......148

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912339/CA

"Vivamos de tal forma que, quando morrermos, até o agente funerário sinta saudades." (Mark Twain)

1 Introdução

A Baía de Guanabara tem sido um dos ecossistemas costeiros mais estudados nos últimos anos (Christensen *et al.*, 2010; Wagener *et al.*, 2012; Wagener *et al.* 2010; Luz, 2007; Soares-Gomes *et al.*, 2010; Meniconi *et al.*, 2002, Meniconi, 2007; Brito *et al.*, 2006; Azevedo *et al.*, 2004; Carreira *et al.*, 2002). As alterações na bacia de drenagem iniciaram-se no início do século 19 levando a condição atual de elevada eutrofização, altas taxas de sedimentação e alterações das comunidades pelágicas e bênticas (Hamacher, 1996; Lima, 1996; Ribeiro, 1996; Amador, 1997; Feema, 1998; Valentin *et al.*, 1999). Desde a intensificação das atividades *offshore* no início dos anos 90 este ecossistema está sob maior influência das atividades inerentes a esta indústria.

Os hidrocarbonetos são compostos presentes em petróleo e resíduos de combustão. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos formados pela fusão de dois ou mais anéis aromáticos, recebem maior atenção dado seus reconhecidos efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Tais compostos encontram-se espalhados por todo o mundo, cuja distribuição em concentração reflete a proximidade a centros urbanos (Laflamme & Hites, 1978). A concentração destes compostos em registros sedimentares tem demonstrado a elevação de sua concentração ao longo do tempo em consequência da atividade humana (Silliman *et al.*, 2001), refletindo o aporte antropogênico crescente desde o século 19 (Pereira *et al.*, 1999, Borges *et al.*, 2009).

Os hidrocarbonetos produzidos por diferentes fontes possuem características próprias que podem ser usadas como ferramentas para determinar a origem destes compostos no ambiente (Cooper & Bray, 1963; Clark & Blumer, 1967; Blumer et al., 1971; Simoneit, 1985; Youngblood & Blumer, 1975; Wakeham et al., 1980a; Wakeham et al., 1980b; Wakeham et al., 1980c; Boehm e Farrington, 1984; Benner et al., 1990; Benner & Gordon, 1989; Prahl & Carpender, 1983; Gschwend & Hites, 1981; Sicre et al., 1987; Baumard et al., 1998). Entretanto a diversidade de fontes associada à complexidade natural do ambiente em diversas ocasiões não permitem um quadro claro para este tipo de avaliação.

O entendimento das ferramentas adequadas para determinar a origem dos hidrocarbonetos, especialmente os aromáticos, é essencial para a avaliação ambiental e propostas de manejo e utilização dos recursos. Embora o uso destas ferramentas seja amplamente difundido em literatura, sua aplicabilidade e capacidade discriminatória de fontes parecem incertas. Uma das premissas deste tipo de abordagem é considerar que cada razão diagnóstica tem um valor específico em cada tipo de fonte, e que este se mantém estável desde sua emissão ou origem até o destino final. Uma vez que este pressuposto não é robusto o suficiente a combinação de diversas razões é utilizada para uma avaliação mais acurada.

Dada a complexidade ambiental e incerteza de cada ferramenta diagnóstica de fontes diversos métodos multivariados tem sido aplicados como proposta suplementar as indicações obtidas pelas razões (Li *et al.*, 2012; Wagener *et al.*, 2012; Christensen *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2012; Barakat *et al.*, 2011). Os métodos mais frequentemente utilizados são a análise de componentes principais (ACP) e a análise hierárquica de agrupamento (AHA), ou *Cluster Analysis.*

O maior problema da aplicabilidade de todos os recursos encontrados na literatura é que os mesmos foram criados e estabelecidos a partir de estudos em zonas temperadas, cujas características dos produtos e condições ambientais são de difícil extrapolação ao ambiente encontrado na Baía de Guanabara. Esta discrepância existe desde a caracterização de petróleo e produtos de petróleo, e é especialmente preocupante na caracterização das emissões veiculares e queima de biomassa, cujas propriedades diferem das características encontradas no Brasil. Portanto os limites das razões diagnósticas de fontes merecem uma revisão crítica, assim como sua aplicação em ambientes costeiros.

Para tal finalidade foram analisadas amostras de petróleo e produtos derivados, assim como aerossóis (PM_{2,5}) de diferentes partes da Região Metropolitana do Rio de Janeiro ao longo de um ano, e amostras de sedimento marinho da Baía de Guanabara. As duas primeiras matrizes tratam de fontes distintas de hidrocarbonetos, produtos de petróleo e emissões atmosféricas, enquanto o sedimento é considerado o compartimento integrador de todas as fontes e processos atuantes no sistema. Além dos hidrocarbonetos usualmente utilizados em avaliações ambientais este estudo também avaliou outros compostos com potencial capacidade discriminatória de fontes nestas matrizes.

Apesar de existirem vários estudos sobre a distribuição de hidrocarbonetos em aerossóis na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (Fernandes *et al.*, 2002; Lima, 2006; Quitério *et al.*, 2005; Azevedo *et al.* 1999; Pereira Netto *et al.*, 2002, 2001; Machado *et al.*, 2009; Dayse *et al.*, 1987; Marques *et al.*, 2009; Lopes & Andrade, 1996) os mesmos foram realizados em períodos, locais, metodologias e tamanhos de partículas diferentes. Soma-se a isto a descontinuidade temporal das análises e as mudanças na frota, especificação e uso de combustíveis fósseis. Todos estes fatores tornaram necessária a coleta de amostras em uma área ampla a fim de comparar os dados aos estudos pretéritos e às demais matrizes analisadas.

Desta forma o objetivo geral do trabalho é relacionar as características das fontes de hidrocarbonetos à sua deposição final na Baía de Guanabara através da caracterização de três diferentes matrizes e suas respectivas razões diagnósticas, buscando novos compostos para auxiliar nesta tarefa.

Os objetivos específicos deste estudo são:

 caracterizar a distribuição de hidrocarbonetos em amostras de petróleo, produtos de petróleo, aerossóis (PM_{2,5}) e sedimentos;

 Avaliar o grau de contaminação e as principais fontes de hidrocarbonetos para a atmosfera do Rio de Janeiro e dos sedimentos da Baía de Guanabara;

 Verificar a aplicabilidade das razões diagnósticas de fontes as diferentes matrizes e a relação entre estas, assim como avaliar o uso das análises estatísticas normalmente aplicadas aos dados, e;

- Buscar novos marcadores com maior capacidade de discriminar as diversas fontes de hidrocarbonetos.

2 Fundamentação Teórica

A identificação da origem de hidrocarbonetos no meio ambiente não é trivial, pois além das diversas fontes antrópicas, há também contribuições de fontes naturais ao ambiente. De maneira geral a diferenciação de fontes baseiase em princípios simples, mas de complexa aplicação a situações reais de aportes múltiplos. A distribuição de n-parafinas em amostras sem aporte antropogênico, por exemplo, difere daquela reportada sob influência de petróleo e seus derivados. No primeiro existe predominância de n-parafinas com número ímpar de carbonos e no petróleo não há predomínio de pares ou ímpares (Cooper & Bray, 1963; Clark & Blumer, 1967; Laws, 1993).

Hidrocarbonetos naturais produzidos por plantas marinhas e terrestres são normalmente encontrados a níveis traço, com componentes característicos ou distribuição refletindo a sua origem (Sicre *et al.*, 1987). Blumer *et al.* (1971) analisaram o conteúdo de hidrocarbonetos de vinte e três algas pertencentes a nove classes diferentes constatando a predominância de hidrocarbonetos ímpares lineares, alcenos e alguns monometilalcanos. Estes autores constataram que algas são caracterizadas pela presença de relativamente poucos hidrocarbonetos, em pequena concentração.

Youngblood & Blumer (1973) confirmam a predominância de npentadecano em algas marrons e n-heptadecano em algas vermelhas. São antigos os registros da produção de hidrocarbonetos pelo fitoplâncton, zooplâncton e algas bênticas (Clark & Blumer, 1967; Avigan & Blumer, 1968; Youngblood & Blumer, 1973; Blumer *et al.*, 1971).

Amostras com contribuição terrestre também são evidenciadas pela presença de n-alcanos ímpares, mas ocupando outra faixa de distribuição. Neste tipo de aporte a distribuição dos n-alcanos ímpares ocorre na faixa de n-C23 a nC35, enquanto a contribuição marinha é caracterizada pela faixa de nC15-nC21 (Bouloubassi & Saliot, 1993; Volkman *et al.*, 1992; Kranz *et al.*, 1960; Cooper & Bray, 1963; Sicre *et al.*, 1987; Volkman *et al.*, 1980).

O aporte de petróleo, diferentemente das contribuições anteriores é caracterizado pela presença de n-alcanos abrangendo uma ampla faixa de peso

molecular sem preferência de números de carbonos pares ou ímpares (Farrington & Tripp, 1977).

Esta diferença na distribuição dos n-alcanos subordinada as suas origens pode ser utilizada para inferir fontes em amostras ambientais (Clark & Blumer, 1967). A relação entre compostos pares e ímpares é expressa pela equação do Índice de Preferência de Carbono (IPC), onde valores próximos a um indicam aporte por petróleo ou produtos de petróleo (Cooper & Bray, 1963; Laws, 1993). Valores elevados desta razão indicam aporte natural, tanto marinho quanto terrestre, dependendo da faixa de distribuição.

$$IPC_{a} \longrightarrow_{b} = 0,5x \left[\frac{\sum_{a+1}^{b-1} impares}{\sum_{a}^{b-2} pares} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} impares}{\sum_{a+2}^{b} pares} \right]$$

Figura 1 – Equação do Índice de Preferência de Carbono (IPC), onde a e b são n-alcanos com número par de carbonos (Cooper & Bray, 1963).

Outro componente dos hidrocarbonetos encontrado na fração saturada que auxilia na identificação de fontes é a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR). Esta é definida como uma variedade de compostos ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos por cromatografia. É um dos mais convincentes indicadores de contaminação por petróleo e é caracterizada pela elevação da linha base do cromatograma. (Volkman *et al.* 1992; Simoneit, 1986). Os componentes da Mistura Complexa Não Resolvida apresentam maior resistência à degradação e conseqüentemente se acumula em sedimentos marinhos (Volkman *et al.*, 1992).

O intemperismo do material petrogênico diminui a concentração de nalcanos, mais lábeis, enquanto a concentração de MCNR permanece praticamente inalterada (Figura 2). A relação entre a MCNR e a fração resolvida (HR) do cromatograma é utilizada como indicador de aporte petrogênico não recente (Mazurek & Simoneit, 1984) e intemperismo (Wang *et al.*, 1999).

Também são utilizados na diferenciação de fontes os compostos pristano e fitano. Fitano é um isoprenóide comum do óleo cru enquanto o Pristano, embora presente no petróleo, também tem origem biogênica, ocorrendo na biota e

sedimentos recentes como produto de degradação do Fitol (Steinhauer & Boehm, 1992; Steinhauer *et al.*, 1994).



Figura 2 – Representação de cromatogramas de óleo cru (I), óleo intemperizado (II) e contribuição natural terrestre (III) (Massone, 2004).

Quando utilizamos os dois compostos juntos obtemos a razão pristano/fitano. Em sedimentos considerados limpos valores maiores que 1, entre 3 e 5, são normalmente encontrados e esta razão também pode ter utilidade na verificação das condições redox em sedimentos durante a diagênese ou na diferenciação entre dois tipos de petróleos (Killops & Killops, 1993; Steinhauer *et al.*, 1994; Powell, 1998). A diagênese de Pristano ou Fitano depende das condições sobre as quais esta ocorre (Steinhauer & Boehm, 1992; Killops & Killops, 1993). Sobre condições óxidas, o fitol, um composto C20 encontrado na clorofila, pode originar, através de uma série de processos, o pristano, um composto C₁₉ (Figura 3). Entretanto, se o ambiente possui condições desfavoráveis de oxigênio teremos a formação do fitano, um composto C₂₀.

Os copépodos são também uma importante fonte de pristano para o ambiente marinho e servem de elo na cadeia trófica marinha, sendo a síntese de

pristano uma das mais importantes fontes de hidrocarboneto, tanto em tecido animal quanto em formações geológicas (Avigan & Blumer, 1968).



Figura 3 – Resumo do processo de diagênese do Fitol (Modificado de Killops & Killops, 1993)

Os isoprenóides também são mais resistentes à degradação, fazendo com que sua relação com os n-alcanos nC17 e nC18 possa ser utilizada como indicativo de degradação (Colombo *et al.*, 1989), uma vez que existe um crescimento relativo ao longo do tempo do composto menos degradável (Pristano e Fitano) em relação ao mais degradável (nC17 e nC18).

Apesar do uso de hidrocarbonetos saturados para inferência de aportes a classe de hidrocarbonetos mais utilizada para a diferenciação de aportes são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Sua aplicação como indicador baseia-se no fato de que sua distribuição reflete as condições ou processos nas quais são gerados. O petróleo dentro de sua constituição contém uma mistura bastante variada de HPAs decorrentes dos precursores que os originaram e das condições de maturação ao longo do tempo, cujas características diferem dos HPAs de origem pirolítica (Wakeham *et al.*, 1980a).

Pode-se afirmar que HPAs originários de combustíveis fósseis possuem (a) relativa abundância de naftalenos alquilados e (b) maior abundância relativa de alquilados de fenantreno quando comparados ao composto não-alquilado (Boehm *et al.*, 1984).

Compostos de 1 a 3 anéis aromáticos tendem a predominar no petróleo, assim como seus homólogos alquilados (Neff, 1979). Já os HPAs mais derivados de combustão abundantes são 0 fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e o benzo(ghi)perileno (Bouloubassi & Saliot, 1993). Através de estudo de emissões de HPAs durante a queima de combustível fóssil, Benner et al. (1990) observaram que a queima produz menos HPAs que o óleo cru. Estes autores observaram que 90% dos HPAs no produto original tinham 3 anéis enquanto o conteúdo de HPAs nas emissões foi distribuído igualmente entre compostos de 3 anéis e os demais de maior peso molecular. As concentrações de HPAs com 5 ou mais anéis, que incluem benzo(a)pireno, foram de 10 a 20 vezes maiores em amostras de fuligem que no óleo original.

Em contraste com as condições brandas durante a formação do petróleo, as quais tendem a gerar hidrocarbonetos aromáticos alquilados, processos de combustão a temperaturas relativamente altas favorecem a formação de hidrocarbonetos policíclicos não alquilados (GESAMP, 1993), como observado na Figura 4.



Figura 4 – Abundância relativa de compostos parentais e alquil-substituídos como influência da temperatura de formação. (Modificado de NRC, 1985)

Os compostos da combustão de combustível fóssil ou madeira, além de apresentarem preferencialmente anéis sem alquilação, mostram maior abundância de compostos mais pesados (maior número de anéis), característicos da alta temperatura de formação (Simoneit, 1985; Bouloubassi & Saliot, 1993, Benner & Gordon, 1989). Assim, uma maior abundância de

compostos mais pesados, ou seja, maior número de anéis, seria um indicativo de processos de combustão e pode ser usado para identificação de fontes.

Todos os processos de combustão produzem hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Benner & Gordon (1989) observaram que a concentração das espécies alquiladas aumenta relativamente em relação aos compostos não alquilados à medida que a temperatura de combustão decresce. Assim, índices baseados na abundância de alquilados, como a razão entre a soma dos fenantrenos alquilados e o fenantreno não alquilado (Prahl & Carpender, 1983) ou o "índice pirolítico" (Wang *et al.*, 1999a), são ferramentas para identificação de fontes de HPAs no ambiente. Este último se baseia na razão entre a soma da concentração de 14 HPAs não-alquilados e soma das 5 séries de HPAs alquilados.

Além do grau de alquilação dos compostos, existem outras propriedades que são utilizadas na diferenciação de fontes. Razões envolvendo compostos não-alquilados de mesma massa mas de diferente estabilidade termodinâmica, como fenantreno e antraceno (Gschwend & Hites, 1981), fluoranteno e pireno (Sicre *et al.*, 1987; Baumard *et al.*, 1998) e benzo(a)antraceno e criseno (Gschwend & Hites, 1981) também são ferramentas empregadas na distinção de fontes.

O uso destas razões decorre do fato de que a abundância relativa dos compostos de mesma massa reflete o mecanismo de controle da reação predominante, cinético ou termodinâmico, que os origina. Quando a reação de formação predominante destes compostos é controlada termodinamicamente, como na formação do petróleo, os compostos mais estáveis são mais abundantes. Quando o mecanismo de controle da reação é predominantemente cinético, como na combustão de materiais, é favorecida a formação de compostos menos estáveis. Para HPAs não alquilados de mesma massa, fontes de combustão são inferidas pelo aumento da proporção do menos estável, isômero "cinético", relativo ao mais estável, isômero "termodinâmico" (Yunker *et al.*, 2002, Yunker *et al.*, 2000).

A estabilidade dos HPAs de diferentes massas pode ser visualizada na Tabela 1. Dentro dos compostos de massa 178 o fenantreno é mais estável que o antraceno. Logo, em amostras de petróleo a proporção relativa de fenantreno para antraceno deve ser maior que em amostras de combustão, onde a formação do antraceno é mais favorecida. O mesmo princípio se aplica aos demais isômeros de diferentes massas. Assim, uma maior abundância de fluoranteno (massa 202), benzo(a)antraceno (massa 228) e indeno(1,2,3cd)pireno (massa 276) relativo aos isômeros de mesma massa é indicativo de contribuição de HPAs originados por combustão. Uma menor contribuição destes compostos é então característica de aporte de petróleo ou derivados.

Tabela 1 - Resultados do cálculo da estabilidade relativa para HPAs com múltiplos isômeros usando diferentes modelos. (Modificado de Yunker *et al.*, 2000)

2 4	Modelo AM1 H _f (kcal/mol)		Modelo PC H _f	
Composto	AM1 (H _f)	Diferença H _f	PC (H _f)	Diferença H _f
Massa 178				
Fenantreno	57,1	0	49,7	0
Antraceno	62,6	5,5	56,1	6,4
Massa 202				
Pireno	67,0	0	57,8	0
Fluoranteno	87,6	20,6	71,0	13,2
Acefenantrileno	95,6	28,6	77,6	19,8
Massa 228				
Trifenileno	75,1	0	67,8	1,1
Criseno	75,8	0,7	66,6	0
Benzo(a)Antraceno	77,9	2,8	68,6	2,0
Massa 252				
Benzo(e)Pireno	83,6	0	73,5	0
Benzo(a)Pireno	87,1	3,5	76,3	2,8
Perileno	88,9	5,3	80,0	6,5
Benzo(b)Fluoranteno	102,8	19,3	83,7	10,2
Benzo(j)Fluoranteno	104,7	21,1	86,6	13,1
Benzo(k)Fluoranteno	108,7	25,1	89,7	16,2
Massa 276				
Benzo(ghi)perileno	90,9	0	77,9	0
Antantreno	99,0	8,1	87,0	9,1
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	115,9	25,0	94,5	16,6
Indeno(7,1,2,3,-cdef)Criseno	131,2	40,3	104,1	26,2
Massa 278				
Dibenzo(a,h)Antraceno	93,7	0	81,9	0
Piceno	93,9	0,2	82,8	0,9
Dibenzo(a,j)Antraceno	93,9	0,2	82,3	0,4
Dibenzo(a,c)Antraceno	95,1	1,4	86,2	4,3
Benzo(b)Criseno	97,2	3,5	86,5	4,6
Pentafeno	97,9	4,2	86,6	5,0

Nota : A diferença H_f (Kcal/mol) é a diferença de energia para cada isômero relativo ao isômero mais estável de mesma massa

Outro processo importante na distribuição de HPAs em sedimento marinho é o intemperismo. Este processo inicia-se com a perda de compostos de baixo peso molecular por evaporação e dissolução, o predomínio de homólogos alquilados do fenantreno e dibenzotiofeno e o aumento da importância relativa de compostos naftênicos e nafteno-aromáticos (não resolvidos) (Bouloubassi & Saliot, 1993). A degradação microbiana e a foto-oxidação atuam sob os hidrocarbonetos alquil-substituídos em preferência aos compostos parentais (Davies & Tibbets, 1987; Ehrhardt *et al.*, 1992). Os efeitos combinados do intemperismo (dissolução, biodegradação, fotoxidação) em petróleo encontramse sumarizados na Figura 5.

As mudanças mais marcantes do intemperismo na distribuição de HPAs, de acordo Page *et al.* (1993), são:

- Decréscimo acentuados de naftalenos (N) relativo aos demais HPAs, que ocorre rapidamente nos primeiros dias.
- Desenvolvimento do perfil para cada grupo petrogênico de acordo com a distribuição: Parental (C0)<C1<C2<C3.
- Decréscimo gradual da abundancia relativa de fenantrenos, dibenzotiofenos e aumento gradual do criseno. Isto porque por sua baixa solubilidade em água, resistência à degradação biológica o criseno tem maior crescimento relativo dentro dos HPAs.

Compostos aromáticos formados naturalmente (diagênese) que recebem maior atenção são o reteno e o perileno. Os prováveis compostos precursores do perileno e a condições favoráveis à sua formação é uma discussão que gera controvérsias e pode ser encontrada sumarizada no trabalho de Venkatesan (1988). O perileno já foi encontrado associado à contribuição terrestre e posterior deposição em condições redutoras (Ainzenshat, 1973; Wakeham, 1977) sendo freqüentemente associado ao aporte de rios e estuários (La Flamme & Hites, 1978; Baumard, 1998; Venkatesan & Kaplan, 1982).

Apesar disto, concentrações reduzidas de perileno podem ser encontradas em sedimentos superficiais óxidos (Silliman *et al.*, 1998), associadas à matéria orgânica marinha (Wakeham *et al.*, 1979) e conseqüentemente a precursores aquáticos. Pode-se afirmar que os precursores deste composto estão presentes tanto em detritos terrestres quanto aquáticos (Venkatesan, 1988), além de serem encontrados no petróleo e em produtos de queima. Silliman *et al.* (1998)

sugerem que o controle dos processos microbiológicos *in situ* de materiais orgânicos é mais importante na formação do perileno do que a disponibilidade de materiais precursores. O composto reteno é reportado principalmente à contribuição de angiospermas, com pequena relevância para outros tipos de aportes (Simoneit, 2002; Bi *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2012).



Figura 5 – Demonstração do Intemperismo do óleo. (a) e (c) são amostras de óleo e (b) e (d) são os produtos degradados e (e) são razões alteradas ao longo do tempo. (Modificado de Page *et al.*, 1993)

3 Área de Estudo

3.1 Clima e Atmosfera

A região de estudo apresenta clima tropical úmido com temperatura média anual de 23,7 °C, estação seca entre junho e agosto e alto índice pluviométrico anual (1100 a 2100 mm) nas regiões próximas à Serra do Mar (Amador, 1997). Os meses mais chuvosos vão de dezembro a abril, com médias mensais acima de 100 mm, enquanto que os mais secos são junho, julho e principalmente agosto, com médias mensais em torno de 50 mm (Filippo, 1997).



Figura 6 – Normais climatológicas dos dados do INMET para o Rio de Janeiro no período de 1961 a 1990. Precipitação acumulada **(a)** e temperatura média mensal **(b)**. (INMET, 1992)

Segundo Barbiére & Kronemberger (1994), os ventos predominantes são de Sul com velocidade média de 4,7 m s⁻¹. Estes ventos apresentam maior freqüência na primavera e no verão. Nestas duas estações podem representar
até 28% da freqüência total. Os autores destacam, para o período analisado (1978-1987), a importância dos ventos de sudeste, sul e norte no outono e sul e norte no inverno.

Fillipo (1997) aponta padrões similares no período subsequente de 1989 a 1993. Os ventos mais freqüentes foram norte e o sul, com intensidade média mensal de 5,0 m s⁻¹. Em relação à direção, os ventos de sul predominam sobre os de norte na maior parte do ano, tanto em freqüência quanto em intensidade, existindo certo equilíbrio apenas durante o outono. O vento sul, além do sudoeste, também está associado à entrada de frentes frias na região. Nestes eventos a velocidade dos ventos pode chegar a valores superiores a 10 m s⁻¹, dependendo da intensidade da frente.

A qualidade do ar na região metropolitana do Rio de Janeiro é estudada desde 1967, quando foram instaladas as primeiras estações de monitoramento no então Estado da Guanabara. A rede atual de monitoramento do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) prioriza a avaliação de um grupo seleto de poluentes. São estes: dióxido de enxofre (SO₂), partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PI), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O₃), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Apesar das ações desenvolvidas para melhoria da qualidade do ar ao longo do tempo, alguns parâmetros obtidos ainda superam os limites da legislação (CONAMA 03) na maioria das áreas monitoradas (INEA, 2009).



Figura 7 – Malha atual de monitoramento do INEA.

Registros históricos de chumbo na atmosfera do Rio de Janeiro chegaram a estar diretamente relacionados à quantidade de aditivo chumbo tetraetila anteriormente agregado ao combustível (Trindade *et al.*, 1981; Trindade & Pfeiffer, 1982).

Souza *et al.* (2013) calculam que no Estado do Rio de Janeiro, veículos são responsáveis por 55% das emissões de CO, 61% das emissões de hidrocarbonetos totais e 91% das emissões de aldeídos. A gasolina contribui com 74% da emissão de CO e o diesel com 91% da emissão de material particulado. Os autores ressaltam que a emissão veicular de CO e material particulado nesta é 12% e 59 % menor, respectivamente, comparada a média nacional.

Godoy *et al.* (2009) observaram que as fontes antropogênicas das emissões veiculares constituem um alto percentual relativo da massa de aerossóis finos. Estas emissões são a principal via de entrada de hidrocarbonetos aromáticos para atmosfera das cidades do Rio de Janeiro (Fernandes *et al.*, 2002) e Niterói (Lima, 2006). Quitério *et al.* (2005) reporta altos valores para fatores de enriquecimento de metais diretamente associados às emissões antrópicas em sete distritos da baixada fluminense.

Há na região uma relação direta entre a intensidade do tráfego de veículos e a concentração de poluente. Azevedo *et al.* (1999) observaram o decréscimo de contaminação atmosférica por hidrocarbonetos desde áreas de maior fluxo de veículos até a Floresta da Tijuca. Fernandes *et al.* (2002) relacionam o nível de hidrocarbonetos em um determinado sítio à distância das rodovias. Carneiro *et al.* (2008), além de destacar a importância das emissões veiculares, enfatiza a poluição adicional causada pela deterioração de conversores catalíticos automotivos, caracterizada pelas concentrações de Mo, Pb e Rh.

Além da distância da fonte de emissão, outros estudos enfatizam a influencia das condições climáticas. No período de maio a setembro, devido à atuação dos sistemas de alta pressão que dominam a região, ocorrem com freqüência situações de estagnação atmosférica e elevados índices de poluição (INEA, 2009). A variação do material em suspensão já foi relacionada à variação climática, com maiores valores para o período seco (Trindade *et al.*, 1980; Trindade *et al.*,1981; Trindade & Pfeiffer, 1982). Zeri *et al.* (2011) verificaram o domínio de eventos de escala temporal entre 1-8 dias como, por exemplo, a passagem de frentes frias, sobre a variação da temperatura e concentração de PM₁₀. A concentração de espécies inorgânicas solúveis em água no material particulado atmosférico é quase duas vezes maior no período seco (Mariani &

Mello, 2007). Quitério *et al.* (2005) e Pereira Netto *et al.* (2001, 2002), entretanto, não conseguiram estabelecer uma relação clara entre a concentração de poluentes em particulado atmosférico e a sazonalidade.

3.2 Corpo Hídrico

A bacia da Guanabara esta localizada entre os paralelos 22°24` e 22°57` de latitude sul e entre os meridianos 42°33` e 43°19' de longitude oeste. A área de drenagem continental abrange aproximadamente 4080 km² e o espelho d'água 350 km² (Amador, 1997). Cerca de 55 rios e riachos deságuam na baía a uma taxa aproximada de 125 m³ s⁻¹ (Kjerfve *et al.*, 1997).

A entrada da Baía de Guanabara é estreita, com aproximadamente 1,6 km entre as pontas de São João e de Santa Cruz. A extensão em seu maior eixo, de direção norte-sul, corresponde a 30 Km. No fundo da baía ocorre um alargamento na direção leste-oeste, chegando a 28 Km em largura (Quaresma 1997, Kjerfve *et al.*, 1997). O perímetro da baía é de 153 km e sua área total é de 396 km² que, descontando-se as áreas das ilhas, fornece o espelho d'água supracitado de 350 km². Seu relevo é bastante irregular e a batimetria assemelha-se a uma concha em leque, mais profunda na porção mais estreita (Figura 8).

A baía pode ser classificada como um estuário tropical de águas parcialmente misturadas. Não apresenta, portanto, gradiente salino bem definido em duas camadas, uma menos salina (superior) e uma mais salina (inferior), com uma zona de mistura entre estas. O regime de marés é classificado como semi diurno, sendo de pequena amplitude e de tipo irregular.

O regime de micro marés tem uma altura média de 0,7m que, em conjunto com o aporte proveniente dos rios, resulta em valores de salinidade na ordem de 29,5 ± 4,8 (Quaresma, 1997). Esta baía é estruturalmente controlada por um canal central de maior profundidade com sedimentos arenosos próximos a entrada que refletem a ação das ondas e a forçante da maré (Kjerfve *et al.*, 1997). As correntes de maré seguem o alinhamento do canal central e seus canais secundários (Oliveira, 1996 *apud* Amador, 1997). As velocidades destas correntes são de 20 a 30 cm s⁻¹ na região mais interna, de 30 a 50 cm s⁻¹ no canal central próximo a Ilha de Paquetá, podendo alcançar 150 cm s⁻¹ na entrada da baía (Jica, 1994).



Figura 8 – **(a)** Relevo do fundo da Baia de Guanabara em 3 dimensões (Torres *et al.*, 2001 *apud* Guimarães, 2005) e **(b)** batimetria oficial (Modificado de Carta Náutica 1501-DHN)

Na região metropolitana do Rio de Janeiro há aproximadamente 11 milhões de habitantes, dos quais 7,8 milhões produzem esgotos domésticos que são lançados diretamente nas águas da baía. Esta região, tal como considerada pelo IBGE, ostenta um PIB em torno de R\$ 172 bilhões, constituindo o segundo maior pólo de riqueza nacional. Concentra 70% da força econômica do estado e 8% de todos os bens e serviços produzidos no país (INEA, 2009).

As alterações na bacia de drenagem iniciadas no início do século dezenove levaram a um quadro de alta eutrofização, altas taxas de sedimentação, concentração elevada de metais e hidrocarbonetos nos sedimentos e trocas nas comunidades pelágicas e bênticas (Villac *et al.*, 1991; Hamacher, 1996; Lima, 1996; Ribeiro, 1996; Amador, 1997; Feema, 1998; Valentin *et al.*, 1999; Wagener *et al.*, 2012; Meniconi, 2007).

A evolução do número de indústrias no Rio de Janeiro mostra que, em 1920, existia cerca de 2000 estabelecimentos. Este número evoluiu para 4000

em 1940 e atingiu, em 1960, a cifra de 5500 indústrias. Em 1980 existia de cerca de 10000 indústrias, principalmente nas áreas de construção naval, têxtil, petroquímica, farmacêutica e material elétrico e mecânico, sendo aproximadamente 5000 significativamente poluidoras (Feema, 1991).

Apesar de ser um dos ecossistemas costeiros com o maior número de informações no Brasil (Niencheski e Baumgarten, 1999) é difícil compreender e caracterizar detalhadamente as alterações ambientais ocorridas ao longo das décadas. É enorme a complexidade deste sistema, com um padrão de circulação de água diversificado e múltiplas fontes de contaminantes, distribuídas de forma irregular em sua bacia somado à falta de estudos contínuos de longa duração (Farias, 2006).

Entre as fontes potenciais de poluição para a baía se destacam as indústrias, lançamento de esgotos domésticos sem tratamento, terminais marítimos de petróleo, 2 portos comerciais, 32 estaleiros e mais de 1000 postos avançados de combustível, responsáveis pela introdução crônica de quantidades significativas de petróleo cru e derivados, além de outros contaminantes. Somam-se a isto introduções através de derrames de óleo, como o acidente de 18 de janeiro de 2000. As principais fontes pontuais de contaminação encontram-se na região noroeste da baía, a qual recebe aportes de rios contaminados por efluentes derivados de depósitos municipais de lixo, da indústria petroquímica, refino do petróleo, de curtumes, metalúrgicas, indústria alimentícia e de outras atividades industriais.

Pela classificação de Mayr *et al.* (1989) pode-se dividir a área de estudo em 5 seções segundo a qualidade de água. A região noroeste apresenta o pior quadro ambiental, com melhoria em direção a margem leste e, principalmente, em direção à entrada da barra. Na Figura 6 estão expostas as 5 divisões, assim caracterizadas:

- Canal principal de navegação onde são encontradas as melhores condições de qualidade de água em função da grande contribuição oceânica.
- Entrada da baía cidades do Rio de Janeiro e Niterói, com poluição doméstica.
- 3. Caracterizada por forte deterioração ambiental.
- Seção nordeste região de aporte de rios menos poluídos
- Seção noroeste área mais deteriorada em função das diversas fontes de poluição

41



Figura 9- Classificação de qualidade de água (Modificado de Mayr et al., 1989)

Azevedo (1998) e Hamacher (1996), seguindo as recomendações internacionais da FAO contidas no trabalho de Abdullah *et al.* (1994), consideraram a água superficial da Baía de Guanabara como não poluída por hidrocarbonetos poliaromáticos (concentração < 2 μ g L⁻¹) à exceção da área próxima ao Porto do Rio de Janeiro.

Godoy *et al.* (1998), pela datação de testemunhos por ²¹⁰Pb em cinco diferentes estações, determinaram a taxa de sedimentação para a baía entre 1 e 2 cm ano⁻¹ (Figura 10). Os autores destacam a elevação desta taxa nos 40-50 anos anteriores à realização do estudo, que era entre 0,14 e 0,2 cm ano⁻¹, e a correspondência entre os perfis de metais pesados e o histórico de ocupação urbana e industrial. As altas taxas de sedimentação obtidas para a porção noroeste da baía corroboram a estimativa anterior (2 cm ano⁻¹), de Wilken *et al.* (1986), e refletem o histórico de poluição crônica de seu entorno.

Borges *et al.* (2009) também relacionam o histórico de ocupação humana à uma acentuada elevação (9x) no fluxo de fósforo para testemunho de manguezal da Baía de Guanabara, comparando dados atuais à registros sedimentares de 1800.



Figura 10 – Taxa de sedimentação para diferentes áreas da Baía de Guanabara (Modificado de Godoy *et al.*, 1998) – Localização aproximada dos pontos.

A partir da avaliação geocronológica do aporte de HPAs, Lima (1996) evidencia o crescimento substancial da contaminação por hidrocarbonetos em sedimentos, principalmente a partir da década de 60. A autora observou o mesmo padrão para áreas consideradas menos alteradas, como as proximidades da Área de Proteção Ambiental (APA) de Guapimirim. Dados de Hamacher (1996), Meniconi (2007) e Wagener *et al.* (2012) para hidrocarbonetos em sedimentos superficiais corroboram o quadro de elevada contaminação da baía.

Meniconi (2007) e Wagener *et al.* (2012) utilizando de ferramentas para diferenciação de fontes tentaram estabelecer as principais contribuições de HPAs para a Baía de Guanabara. Todos os autores apontaram os sedimentos da região do Porto do Rio de Janeiro como severamente contaminados e relatam a complexidade em estabelecer claramente as fontes de HPAs devido às múltiplas entradas crônicas de contaminantes.

4 Métodos

4.1 Escolha das Estações de Coleta

4.1.1. Particulado Atmosférico

As estações de coleta foram definidas com base na malha amostral disponibilizada pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA) e exposta na Figura 11. Seis pontos de coleta de material particulado atmosférico fino (PM_{2,5}) que melhor representassem a distribuição atmosférica dos contaminantes foram selecionados, considerando as diferentes feições existentes no entorno da Baía. Foram definidas as seguintes estações: (1) Seropédica, considerada como ponto controle; (2) Centro da cidade do Rio de Janeiro; (3) Copacabana; (4) São João de Meriti; (5) Campos Elíseos e; (6) contemplando a parte leste da baía, a estação de Niterói. Ao todo, considerando ausências durante o período de amostragem, foram analisadas 236 englobando estas seis estações.



Figura 11 – Localização das estações de coleta deste estudo e malha de amostragem disponível pelo INEA.

4.1.2 Sedimento da Baía de Guanabara

A escolha das estações de coleta de sedimento buscou contemplar toda a área da baía com os diferentes usos do solo e atividades de seu entorno. Consideraram-se também as avaliações pretéritas existentes. Alguns destes dados são anteriores ao derrame de combustível marítimo (MF-380) em 18 de janeiro de 2000 (Hamacher, 1996; Lima, 1996). Outros, posteriores ao acidente, provém de avaliações pontuais (Meniconi *et al.*, 2002, Meniconi, 2007) e de dois anos de amostragem semestral em programa de monitoramento ambiental (Wagener *et al.*, 2012).

Desta forma, além de investigar a fonte de hidrocarbonetos para os sedimentos da Baía de Guanabara, contribui-se para a manutenção de uma série histórica de dados. (Figura 12).



Figura 12 – Localização das estações de coleta de Sedimento na Baía de Guanabara

4.1.3 Amostras de petróleo e produtos de petróleo

O Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), pertencente à empresa Petróleo Brasileiro SA (PETROBRAS), forneceu 31 amostras não identificadas de petróleo e produtos de petróleo de origem e ou uso no Brasil. Todas as amostras foram fornecidas em frascos de 250 mL e codificadas. A codificação das amostras foi acordada com a empresa para manter a sigilo requerido por esta quanto à origem dos produtos fornecidos.

4.2 Amostragem

As amostras de material particulado atmosférico (PM_{2.5}) foram coletadas e cedidas pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA). A amostragem ocorreu conforme a norma ABNT -NBR 13412/95, de janeiro a dezembro de 2011. O período médio de coleta é de 24 horas, realizado a cada 6 dias utilizando filtros de fibra de vidro (Millipore) e vazão média de 1,13 metros cúbicos (m³) por minuto.

As amostragens foram realizadas com Amostrador de Grande Volume (AGV MP 2,5) da marca Energética. O princípio de funcionando do aparelho é por impactação, onde a cabeça PM_{2,5} Andersen é dotada de um conjunto de 40 boqueiras que aceleram o ar de coleta para dentro de uma câmara. Esta, chamada de câmara de impactação, é onde as partículas maiores que 2,5 µm ficam retidas. A fração de ar com partículas menores que 2,5 µm (PM_{2,5}) é carreada para fora da câmara e dirigida para um filtro de coleta (fibra de vidro ou micro-quartzo).

Também foi de responsabilidade do INEA a pesagem dos filtros, calibração do equipamento de coleta e entrega das amostras ao laboratório. A massa do material particulado coletado sobre o filtro de fibra de vidro foi obtida por análise gravimétrica em balança analítica (Mettler, $\pm 0,0002$ g). As concentrações de PM_{2.5}, em µg m⁻³, foram determinadas considerando-se a diferença de massa, a vazão e o tempo de amostragem.

Os filtros chegaram ao Laboratório de Química Atmosférica (LQA) em pacotes com lacre e número de identificação. Uma fração destes, de aproximadamente um sexto (1/6), foi retirada para as análises deste trabalho e armazenada em freezer. A coleta de sedimento da Baía de Guanabara ocorreu no dia 13 de abril de 2012 com auxílio de uma lancha rápida. Utilizou-se uma draga tipo Van Veen de pequeno porte. Esta, ao retornar a embarcação após a amostragem, foi aberta sobre uma bandeja de alumínio e, com o auxílio de uma espátula, retirada a camada superficial do sedimento (aproximadamente 2 cm).

As amostras foram armazenadas em quentinhas de alumínio previamente descontaminadas e mantidas em gelo durante a coleta até a chegada ao laboratório. Os sedimentos foram então guardados em freezer para congelamento e preservação até a posterior etapa de liofilização.

4.3

Aquisição e seleção de dados climatológicos e meteorológicos

Para auxiliar na interpretação dos resultados utilizaram-se os dados meteorológicos e climatológicos compilados das redes de monitoramento do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), do Sistema Alerta Rio da Prefeitura do Rio de Janeiro (GEO-RIO) e os dados dos aeroportos Santos Dumont e Antonio Carlos Jobim (Galeão).

Os critérios para utilização dos dados neste estudo foram à proximidade com a estação de coleta de material particulado atmosférico e padrão climático e meteorológico condizente com a mesma. Pode ser visualizado na Figura 13 a localização das estações de amostragem e coleta de dados que subsidiaram estas escolhas. A Tabela 2 apresenta o resultado final deste processo de seleção.

Os dados meteorológicos dos aeroportos Santos Dumont e Galeão foram obtidos através da página da Empresa Brasileira de Infraestrutura Aeroportuária (INFRAERO). O download dos dados é possível através do link exposto na Figura 14, especificando o código do aeroporto e o período de interesse. Os dados surgem na tela do navegador como texto contínuo com o período desejado, divididos por dia e hora de cada observação. Neste texto as observações são separadas pelo caractere ponto-e-vírgula (;). Os dados foram copiados para um editor de texto e extraídas as informações de direção e velocidade dos ventos. A velocidade do vento é fornecida em nós e a direção em graus.

Estação	Dados meteorológicos	Dados climáticos	
Centro	Santos Dumont*	Saúde**	
Campos Elíseos	Antonio Carlos Jobim***	Irajá**	
Copacabana	Copacabana***	Copacabana***	
	Santos Dumont*		
Niterói	Santos Dumont*	Saúde**	
Seropédica	Ecologia Agrícola***	Ecologia Agrícola***	
São João de Meriti	Antonio Carlos Jobim***	lrajá**	

Tabela 2 – Escolha da base de dados disponíveis para interpretação dos resultados das estações de amostragem do material particulado

* Aeroportos; ** Sistema Alerta Rio; *** INMET



Figura 13 – Mapa das estações de coleta de Material Particulado (PM_{2.5}), estações meteorológicas do INMET, Aeroportos e estações do Sistema Alerta Rio.



Solicitou-se ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) os dados das estações de interesse localizadas no Estado do Rio de Janeiro. O mapa com a localização e o nome das estações de monitoramento disponíveis no Brasil pode ser consultado na página do Instituto (<u>http://www.inmet.gov.br/portal</u>). A solicitação foi realizada por e-mail ao departamento competente, a Seção de Armazenamento de Dados Meteorológicos - SADMET/INMET, conforme procedimento descrito no site. A entrega dos dados foi autorizada sem ônus pelo Coordenador-Geral de Agrometeorologia. A direção do vento é fornecida em graus, com maior precisão comparada aos dados dos aeroportos, e sua intensidade é indicada em m s⁻¹.

Outra fonte de dados disponível encontra-se na prefeitura da cidade do Rio de Janeiro através da Fundação Instituto de Geotécnica do Município do Rio de Janeiro (GEO-RIO). Esta disponibiliza através da internet as informações meteorológicas e climáticas das estações que compõem o Sistema Alerta Rio (<u>http://www0.rio.rj.gov.br/alertario/?page_id=796</u>). Embora existam três estações com dados meteorológicos para download, os mesmos não foram utilizados dada a melhor localização das estações do INMET em relação aos pontos de amostragem de material particulado. Soma-se a este fato a ausência de dados meteorológicos para as estações do Sistema Alerta Rio em alguns períodos do ano de 2011. Foi observado, por exemplo, a ausência de dados para os meses de janeiro e fevereiro na estação meteorológica de São Cristovão, alternativa próxima para a estação de coleta de material particulado do centro da cidade.

Utilizou-se apenas as informações climáticas das estações de Saúde e Irajá do Sistema Alerta Rio. A utilização destes dados decorre da maior precisão comparados aos dados disponíveis nos aeroportos. A chuva em aeroportos é indicada qualitativamente na linha de dados por um código demonstrando apenas a ocorrência da mesma.

Desta forma, os dados de ventos do Aeroporto Santos Dumont foram utilizados para as estações do Centro e de Niterói, associados aos dados de climatológicos da estação Saúde do Sistema Alerta Rio.

Os dados meteorológicos do Aeroporto Antonio Carlos Jobim, o Galeão, foram utilizados para as estações de São João de Meriti e Campos Elíseos. Para estas estações os dados climatológicos utilizados foram os da estação do Sistema Alerta Rio de Irajá. Apesar da estação do INMET localizada no Município de Xerém ser geograficamente mais próxima a estação de coleta de material particulado de Campos Elíseos, optou-se por não utilizar seus dados. A estação do INMET apresentou um padrão diferente das demais, possivelmente por sua localização no sistema da Serra do Mar. Optou-se, portanto, em utilizar os dados estação de Irajá, mais condizentes em relação á localização da estação de Campos Elíseos.

Os dados meteorológicos e climatológicos da Estação Agrícola do INMET, localizada em Seropédica, foram utilizados no ponto considerado controle. Os dados da estação do INMET de Copacabana foram utilizados na estação de amostragem de material particulado de Copacabana. Infelizmente nesta estação existe uma ausência de dados desde meados de setembro até o final do ano e, para este período, foram utilizados de maneira complementar os dados de ventos do Aeroporto Santos Dumont.

Soma-se a malha de dados demonstrada na Figura 13 a opção de download de dados do Sistema de Alerta de Cheias do Instituto Estadual do Ambiente (<u>http://inea.infoper.net/inea/?p=historico</u>). Apesar da malha do referido Instituto ser ampla e contemplar a porção leste da Baía de Guanabara, com duas estações em Niterói para download, os dados do ano de 2011 não se encontravam disponíveis. Esta base de dados não foi utilizada neste estudo, mas é uma opção complementar as demais bases de dados disponíveis em estudos futuros.

Após aquisição e seleção dos dados, os mesmos foram separados por mês e criados gráficos para melhor visualização e interpretação. Para os dados de ventos foram criados três gráficos mensais. São estes: (1) gráfico polar para distribuição da direção e intensidade dos ventos, utilizando o pacote plotrix do software R (Lemon, 2006); (2) freqüência da direção do vento para melhor visualização da direção predominante e; (3) velocidade média do vento por direção (Figura 15). Para os dados climatológicos foi calculada a média mensal da temperatura e a chuva acumulada para cada mês, demonstrando a variação anual de cada estação como exposto na Figura 16.



Figura 15 – Dados de direção (origem) e intensidade dos ventos para a estação do INMET de Copacabana para o mês de março de 2011.



Figura 16 – Dados de chuva acumulada (mm) e temperatura média pra a estação de Copacabana do INMET no ano de 2011.

Além das estações selecionadas para este estudo, quando necessário, dados de outras estações foram tratados e interpretados para corroborar as tendências observadas e os critérios de seleção utilizados.

4.4 Análises Químicas

4.4.1 Extração das amostras

Previamente a extração as amostras de sedimentos foram liofilizadas (liofilizador ModulyoD da Thermo) para retirada da umidade. As amostras de sedimento e os filtros de particulado atmosférico foram extraídos em Sohxlet por 24 horas em diclorometano, seguindo a metodologia EPA 3540. Optou-se em seguir a mesma metodologia nas duas matrizes para melhor comparação de resultados.

Cada amostra de sedimento foi extraída duas vezes. Para primeira extração pesou-se aproximadamente 5 g e, na segunda extração, 2 g. Este procedimento foi adotado para corroborar os resultados encontrados e verificar a variabilidade do método.

Para o controle da recuperação de todo o procedimento analítico utilizaram-se padrões deuterados, conhecidos como compostos subrogados, adicionados às amostras na etapa de extração. Para a determinação da recuperação nos hidrocarbonetos alifáticos utilizou-se os padrões deuterados

52

nC16d₃₄ e nC30d₆₂. Para a fração aromática o padrão deuterado utilizado foi o pterfenil-d₁₄.

Após a extração, o volume do extrato foi reduzido no concentrador de amostras TURBOVAP II, efetuando-se a troca de solvente para n-hexano, prérequisito para o fracionamento da amostra.

Para as amostras de petróleo e produtos de petróleo pesou-se aproximadamente 10mg de cada amostra em duplicata. Estas foram diluídas em n-hexano e diretamente inseridas no topo da coluna de vidro para fracionamento por cromatografia líquida em coluna aberta.

Todas as matrizes analisadas foram acompanhadas de análises em branco. Também foram realizados ensaios em branco com alguns filtros cedidos pelo INEA, utilizados para coleta de material particulado atmosférico.

4.4.2 Cromatografia líquida de coluna

A separação das frações alifática e aromática a partir do extrato bruto foi realizada por cromatografia em coluna aberta. Utilizou-se uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 1,3 cm de diâmetro interno, preenchida com alumina e sílica (7 g de alumina desativada a 2% e 10 g de sílica desativada a 5%). A fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) foi obtida por eluição com 35 mL de n-hexano. A fração contendo os HPAs (F2) foi eluída em seguida pela adição de 75 mL de uma solução n-hexano:diclorometano (1:1).

Tanto a F1 (alifáticos) como a F2 (aromáticos) para as amostras de material particulado e sedimento foram concentradas no TURBOVAP II a 1 mL, adicionados os respectivos padrões internos, e transferidas aos frascos correspondentes para injeção.

As amostras de petróleo e produtos de petróleo seguiram outro procedimento. Para estas, por apresentarem elevada concentração de hidrocarbonetos, o volume final de extrato foi de 50 mL, sendo retirado 1 mL para adição de padrão interno e posterior injeção.

4.4.3 Quantificação dos Hidrocarbonetos Alifáticos

Nos hidrocarbonetos alifáticos são quantificados os compostos resolvidos e não-resolvidos, cujo somatório representa os hidrocarbonetos alifáticos totais. Os alifáticos resolvidos incluem os n-alcanos individuais (n-C12 ao n-C34), os isoprenóides pristano e fitano e outros picos identificados no cromatograma, mas que não podem ser relacionados a um composto específico. Os compostos denominados não-resolvidos são identificados no cromatograma por uma elevação da linha base, compondo a mistura complexa não resolvida (MCNR).

A quantificação foi baseada no método EPA 8015B. Os hidrocarbonetos alifáticos contidos nesta fração (F1) foram identificados e quantificados por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (CG/DIC), utilizando as condições resumidas na Tabela 3.

A identificação dos n-alcanos individuais (n-C12 a n-C40) baseou-se no tempo de retenção de cada composto, verificado pela injeção de mistura-padrão (0,05, 0,25, 0,5, 1, 2 e 5 μ g mL⁻¹).

Tabela 3 - Condições cromatográficas para determinação de hidrocarbonetos alifáticos.

Equipamento	GC – Thermo Scientific modelo FOCUS Trace GC Ultra
Coluna:	HP – 5 (30m x 0,25mm x 0,25µm)
Gases:	
Carreador:	Hélio: 2 mL min ⁻¹ (pressão: 5 psi a 60 ºC)
Make-up:	Nitrogênio: 33 mL min ⁻¹
Detector:	Ar: 360 mL min ⁻¹ ; Hidrogênio: 33 mL min ⁻¹
Temperatura:	
Injetor:	290 °C
Detector:	310 °C
Coluna:	50 °C (0,75 min), 20 °C min ⁻¹ até 80 °C (0 min),
	taxa: 6 °C min ⁻¹ até 310 °C (20 min)

Os demais picos resolvidos presentes no cromatograma da amostra, mas sem padrão que torne possível sua identificação, foram somados aos compostos identificados para determinar o total de hidrocarbonetos resolvidos (HR). A quantificação baseou-se nos cálculos os fatores de resposta dos nalcanos individuais relativos ao n-C24d (FRR). Os FRRs foram determinados pela equação 1, após injeção da mistura-padrão usada para determinação do tempo de retenção de cada composto. A MCNR foi quantificada pelo FRR médio de todos os n-alcanos.

$$FRR = \frac{A_c}{A_{pi}} \times \frac{C_{pi}}{C_c}$$
(eq. 1)

onde:

Ac e Cc = área e concentração, respectivamente, do composto em questão. Api e Cpi = área e concentração, respectivamente, do padrão interno (n-C24d).

O limite de detecção do método já estabelecido no laboratório corresponde a 25 ng mL⁻¹. O limite de quantificação é considerado como igual à menor concentração utilizada na curva de calibração, ponderando-se a quantidade amostrada. Este limite nas amostras foi de 10 ng g⁻¹ para n-alcanos individuais no sedimento, aproximadamente 0,18 ng m⁻³ em particulado atmosférico e 250 µg g⁻¹ em amostras de petróleo e produtos de petróleo.

Os valores médios dos brancos analíticos expressos em massa de nalcanos e MCNR foram descontados dos valores obtidos para cada amostra.

4.4.4 Quantificação dos Hidrocarbonetos Aromáticos

A fração contendo os HPAs (F2) foi analisada por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), sob as condições resumidas na Tabela 4. Os hidrocarbonetos aromáticos considerados nesse trabalho são: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, dibenzotiofeno, perileno е benzo(e)pireno. Somam-se a estes compostos ainda a quantificação dos seguintes homólogos alquilados: C1 a C4 naftalenos, C1 a C3 fluorenos, C1 a C3 dibenzotiofenos, C1 a C4 fenantrenos, C1 e C2 pirenos, e C1 e C2 crisenos. O protocolo analítico utilizado baseou-se no método EPA-8270D.

Equipamento	EM - Thermo Scientific modelo ITQ – Ion Trap		
	GC – Finnigan modelo TraceGC		
Coluna	DB5-MS (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25		
	μm de filme)		
Programa de	50 °C durante 5 min		
temperatura	50 °C min ⁻¹ até 80 °C		
	6 °C min⁻¹ de 80 °C a 280 °C		
	280 °C durante 25 min		
Gás de arraste	hélio 1,2 mL min ⁻¹		
Volume de Injeção	1,4 μL		

Tabela 4 - Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

Para a quantificação dos HPAs utilizou-se como padrão interno uma mistura contendo naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂. O equipamento foi calibrado através de nove soluções-padrão (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng mL⁻¹) contendo todos os HPAs não alquilados, o padrão subrogado, e os padrões internos deuterados. Estes últimos, utilizados na quantificação, injetados na mesma concentração em todos os níveis da curva (100 ng mL⁻¹).

Na busca de novos indicadores que possam ser utilizados neste estudo foram identificados e quantificados de maneira complementar outros HPAs. São estes: acefenantrileno; benzo(c)fenantreno; dibenzo(a,j)antraceno; pentafeno; benzo(b)criseno; piceno e; indeno(7,1,2,3-cd)pireno.

A identificação dos compostos baseou-se no trabalho de Yunker *et al.* (2002) e nos trabalhos de Wise *et al.* (1988) e Wise *et al.* (1986) sobre o padrão de referência para queima de carvão (SEM 1597), utilizado na comparação dos cromatogramas. Estimou-se também o tempo de retenção de cada composto baseado em seu índice de retenção. A estimativa foi feita por comparação com os valores de tempo e índice de retenção dos compostos mais próximos existentes na curva de calibração. O resultado pode ser visualizado na Figura 17. A quantificação procedeu usando como base a curva do composto de mesma relação massa/carga (m/z) com o tempo de retenção mais próximo. Para a quantificação do Reteno, um C₄Fenantreno, além do espectro e do índice de retenção foi utilizado um padrão para verificação do tempo de retenção.



Figura 17 –HPAs complementares identificados e quantificados nas amostras de material particulado atmosférico, sedimentos da Baía de Guanabara e amostras de petróleo e produtos de petróleo.

Para a quantificação dos compostos alquilados, foram utilizadas as curvas de calibração de seus homólogos não alquilados. As curvas de calibração obtidas apresentaram coeficientes de correlação sempre superiores a 0,990 para todos os compostos.

O limite de quantificação do método foi considerado como igual à menor concentração utilizada na curva de calibração, ponderando-se a quantidade amostrada. Este limite para as amostras foi de 0,4 ng g⁻¹ em sedimentos, aproximadamente 0,007 ng m⁻³ em particulado atmosférico e 10 μ g g⁻¹ em amostras de petróleo e produtos de petróleo.

Em algumas amostras houve a necessidade de diluir o extrato. Este ajuste foi adotado quando o resultado da quantificação excedia o maior valor de concentração da curva. A concentração de sedimento reportada neste estudo refere-se, preferencialmente, à extração de maior massa (5 g) por apresentar menor interferência da matriz. Em determinadas amostras, entretanto, foi necessário diluir o extrato para adequação da faixa analítica. Nestes casos optou-se por utilizar o resultado da amostra de menor massa extraída (2 g), cujo extrato não precisou ser diluído ou requisitou menor diluição para adequação da curva.

4.4.5 Análise de Carbono Orgânico nos sedimentos da Baía de Guanabara

As análises de carbono orgânico foram realizadas em acordo com o Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF) dentro do Projeto PROMAR, financiado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). As amostras seguiram os procedimentos de descarbonatação e análise por analisador elementar.

Efetuou-se a descarbonatação através da adição de HCI 1,0 N diretamente nas amostras dentro dos frascos de análises. Este procedimento foi repetido por duas vezes sendo as amostras secas em estufa a 60 °C por 12 h. A determinação dos teores de carbono nos sedimentos foi realizada no Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II). Os valores foram expressos em percentual (%), sendo a precisão obtida com três repetições, realizadas a cada 20 amostras. O nível de reprodutibilidade analítica dentro da mesma amostra foi a partir de 90 %. Os testes de exatidão para C total e C orgânico realizados com padrão certificado marinho NIST 2702 foram realizados e revelaram recuperações acima de 95 %. O limite de detecção para C foi de 0,05%.

5 Resultados e Discussão

5.1 Dados complementares – Clima e Meteorologia da área de estudo

Neste subitem serão apresentadas as tendências gerais dos parâmetros climatológicos e meteorológicos obtidos no ano de 2011 nas estações de monitoramento escolhidas. Estes dados serão usados como subsídio à interpretação dos resultados analíticos. Em algumas ocasiões os dados de outras estações são apresentados, de maneira complementar, para corroborar as observações da estação de interesse. A utilização das informações, em média ou pontualmente a cada período de amostragem, será discutida durante a análise e interpretação de sua relação com os resultados analíticos.

As variações anuais da temperatura (°C) e da pluviosidade acumulada (mm) se encontram ilustrados na Figura 18. A oscilação dos dados seguiu o padrão esperado para a área de estudo, caracterizado por um clima tropical com as estações seca e chuvosa bem definidas.

Os maiores valores de precipitação acumulada, observados para o mês de abril advêm de um destacado evento pluviométrico. O registro da estação de Saúde entre os dias 24 e 27 de abril de 2011 para precipitação acumulada foi de 151,6 mm. Este valor corresponde a aproximadamente 81% da pluviosidade para o mês de abril e 19% do total anual desta estação. Altos valores de precipitação para o mesmo período foram obtidos nas estações de São Cristovão (211 mm) e Vila Militar (193 mm). Este evento é reportado com destaque entre os 23 eventos pluviométricos significativos em 2011 na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (GEO-RIO/DEP/GPE, 2012). Os valores de pluviosidade nas estações de Copacabana e Seropédica para o mesmo período não foram tão elevados.

A distribuição de chuvas ocorre de forma irregular na área, como pode ser observado no Relatório Anual de Chuvas de 2011 (GEO-RIO/DEP/GPE, 2012), exemplificado na Figura 19 para o evento descrito anteriormente. A distribuição irregular das chuvas, assim como a variabilidade dos demais parâmetros obtidos, pode ocasionar variações espaciais nos registros de poluente atmosféricos. Ressalta-se, portanto, a importância da estação de monitoramento ser o mais próximo possível da estação de coleta de material particulado. Uma das limitações deste trabalho foi à necessidade de extrapolar as informações das estações de Saúde e Santos Dumont para Niterói e das estações de Irajá e Galeão para os pontos de coleta de São João de Meriti e Campos Elíseos.



Figura 18 – Variação anual da temperatura média (°C) e da chuva acumulada (mm) para o ano de 2011 nas estações de suporte aos dados e estações complementares.



Figura 19 – Precipitação máxima acumulada para o período 25 a 27 de abril nas estações de monitoramento da Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro (GEO-RIO/DEP/GPE, 2012).

Os dados da estação de Seropédica, denominada pelo INMET de Ecologia Agrícola, apresentam uma distribuição bimodal da direção dos ventos, praticamente homogênea durante todo o ano. As maiores freqüência observadas são de ventos das direções leste-sudeste e oeste-sudoeste.

A estação de dados meteorológicos do Galeão apresentou maior freqüência de ventos de direções noroeste (NO) e oeste (O) durante todo o ano, principalmente noroeste. Uma maior incidência de ventos de sul (S) e sudeste (SE) surgiu no período de maio a setembro. Os dados do Santos Dumont também indicam a predominância dos ventos de NO e O. Nesta estação os ventos de S e SE aparecem com maior freqüência de abril a agosto.

Os dados meteorológicos da estação de Copacabana indicaram ventos mais freqüentes de N e NO de janeiro a maio, com aumento gradativo da influência de ventos de S e SE ao longo deste período. De junho a setembro a distribuição dos ventos se modifica, alternando a direção preferencial. Existem diferenças no padrão de ventos entre esta estação e a do Aeroporto Santos Dumont, além das já citadas para a precipitação. Estas diferenças são, provavelmente, relacionadas à localização das estações e feições geográficas associadas. O relevo da região é formado por maciços costeiros que funcionam

como barreiras e influenciam a dinâmica de ventos. A estação de Copacabana encontra-se de frente para o mar e a do Santos Dumont protegida dentro da baía. Este quadro não permite a utilização da série de dados do Aeroporto Santos Dumont para complementar a ausência de informações na estação de Copacabana, do período de meados de setembro a dezembro. Para este período a relação entre os dados obtidos e os resultados analíticos de Copacabana ficou restrita às variáveis climatológicas.

Apesar das particularidades observadas na direção dos ventos entre as estações, todas apresentaram variação similar na intensidade. Os ventos mais intensos foram medidos nos meses de setembro e outubro, seguindo o padrão sazonal descrito para a região (Filippo, 1996; Amador, 1997; Barbiére & Kronemberger, 1994). As menores intensidades médias foram observadas para os meses de maio e julho nos dois aeroportos e em Seropédica. Para a estação de Copacabana as menores intensidade foram observadas no mês de março (Figura 20).



Figura 20 – Variação anual da velocidade média mensal dos ventos (m s ⁻¹) para os dados das estações de Copacabana, Seropédica, Aeroporto Internacional Antonio Carlos Jobim (Galeão) e do Aeroporto Santos Dumont.

Os dados de umidade relativa do ar (%) e radiação global monitorados pelas estações do INMET encontram-se expostos na Figura 21 e na Figura 22.



Figura 21 – Variação anual média para os dados de Umidade Relativa (%).



Figura 22 - Variação anual média para os dados Radiação Global (KJ m⁻²)

Os maiores valores médios seguiram o padrão sazonal esperado com maiores valores no verão e menores no inverno. Os valores de umidade relativa variaram bastante entre as estações seguindo o mesmo comportamento observado para a pluviosidade acumulada.

5.2 Caracterização das Amostras de Petróleo e Produtos de Petróleo

As tabelas contendo os resultados das amostras de petróleo e produtos de petróleo encontram-se em anexo. A variação da concentração reportada entre as replicatas foi pequena, como pode ser visualizado no exemplo a seguir (Figura 23). A concentração dos ensaios em branco foi proporcionalmente menor que 0,01% da concentração total determinada nos extratos desta matriz.



Figura 23 - Resultados para as análises em duplicata do produto de identificação FF nas quantificações de **(a)** hidrocarbonetos alifáticos e **(b)** hidrocarbonetos aromáticos.

A distribuição dos compostos nas frações alifática e aromática, assim como a distribuição relativa média por classes, encontra-se exposta na Figura 24. Os dados da distribuição relativa dos compostos aromáticos e alifáticos variou dentro da faixa esperada (Page *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 1999a; Wang *et al.*, 1999b; Wang *et al.*, 2003; Readman *et al.*, 2002; Volkman *et al.*, 1992; Simoneit, 1986; NRC, 1985; Laws, 1993; Clark & Blumer, 1967; Farrigton & Tripp, 1997). Observa-se para os n-alcanos a contribuição mais significativa de compostos com menor peso molecular. Alguns dados considerados *outliers* no gráfico são derivados da mistura de produtos fornecidos. As amostras analisadas apresentam, em sua maioria, características de petróleo bruto. Algumas amostras têm uma distribuição de n-alcanos diferente que, ao agrupar-se no

gráfico, produzem os referidos dados fora da distribuição. Isto pode ocorrer pela presença, por exemplo, de amostras de óleo combustível ou diesel, caracterizada pela distribuição de outliers entre o C18 e o C31. Em quatro amostras fornecidas (H, I, A e EE) os n-alcanos quase não foram detectados e em outras duas (V e BB) a ausência destes compostos é total.



Figura 24 – Distribuição em *Box-plot* e percentual médio para as 32 amostras analisadas em duplicata da concentração de **(a)** n-alcanos, hidrocarbonetos resolvidos (HR) e Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) e **(b)** da concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

Os picos resolvidos constituem, em média, 51,9% do total da fração alifática sendo o restante (48,1%) caracterizado por uma elevação da linha de base do cromatograma, a Mistura Complexa Não Resolvida. Dentro da parcela

de picos resolvidos os n-alcanos contribuem com aproximadamente 34,8%, ou 19,7% considerando o total de alifáticos.

O valor médio da razão entre a Mistura Complexa Não Resolvida e os hidrocarbonetos resolvidos (HR) foi de 1,15 ± 0,90 (0,37 - 5,67). Apenas uma das réplicas da amostra BB apresentou razão superior a 4. Esta amostra, como discutido anteriormente, apresenta características distintas do petróleo, com ausência de n-alcanos. As discrepâncias observadas são normalmente decorrentes da variedade de produtos fornecidos.

Em geral, valores da razão MCNR/HR superiores a 4 são atribuídos a presença de material petrogênico degradado (Readman *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 1999a; Volkman *et al.*, 1992) e, conseqüentemente, indicam aporte de óleo ao ambiente. A presença da MCNR por si só já é considerada marcador de contaminação por petróleo (Volkman *et al.* 1992; Simoneit, 1986). Embora se considere que a presença desta mistura possa ocorrer naturalmente (Venkatesan & Kaplan, 1982), esta contribuição em ambientes costeiros é relativamente muito inferior à contribuição petrogênica (White *et al.*, 2013).

A média do índice de preferência de carbono para estas amostras foi de $1,17 \pm 0,37$ (0,84 - 2,84). Como esperado os valores mantiveram-se próximos a 1, com baixa dispersão, já que nesta matriz não existe predominância de compostos com número ímpar ou par de átomos de carbono (Clark & Blumer, 1967; Farrigton & Tripp, 1997; Wang *et al.*, 1999a).

A média da relação entre os compostos Pristano e Fitano foi de $1,52 \pm 0,30$ (0,68 - 2,31), da relação C17/Pristano foi de $1,24 \pm 0,71$ (0,24 - 3,25) e da relação C18/Fitano foi de $1,48 \pm 0,97$ (0,29 - 4,37). Embora as razões envolvendo os compostos pristano e fitano ainda sejam usadas para indicar a contaminação por petróleo e o grau de intemperização de uma amostra, estudos realizados há mais de duas décadas já questionavam seu uso dada a quantidade de fontes destes compostos na natureza (Colombo *et al.*, 1989; Powell, 1988).

No ambiente, as razões desenvolvidas para alcanos e isoprenóides mudam com o tempo. Por esta razão Wang *et al.* (2013) questionam a validade das mesmas para identificação de fontes oleosas e sugerem a utilização de biomarcadores e razão isotópica dos n-alcanos individuais.

Para os hidrocarbonetos aromáticos, assim como na fração alifática, existe um predomínio de compostos leves. A maior contribuição provém do naftaleno e seus homólogos alquilados, seguidos dos compostos de 3 anéis aromáticos. A contribuição de compostos de 2-3 anéis corresponde a 95,0% do total de HPAs nas amostras. Subtraídos os compostos parentais, o percentual de alquilados de 2-3 anéis sobre a concentração total é de 88,8%. A concentração dos 16 HPAs considerados pela agência ambiental americana (EPA) como prioritários contribuem apenas para 7,0% da concentração total destas amostras.

Estimativas próximas a estas são reportados por Wagener *et al.* (2012) na análise da constituição de óleos utilizados na área da Baía de Guanabara (Al1, Al2, diesel, Combustível Marítimo MF-380) e outras fontes petrogênicas (Bence *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1997; Page *et al.*, 1998). Os autores observaram que a soma das 5 séries de HPAs alquilados correspondem, em média, a 99,5% da concentração total de HPAs. Neste estudo a contribuição média das 5 séries de HPAs alquilados foi de 97,1%. A pequena diferença observada entre os trabalhos é provavelmente oriunda da maior número de produtos analisados neste estudo (31 amostras).

A variabilidade de amostras fornecidas fica evidenciada pela relação exposta na Figura 25. O gráfico das razões C2Fe / C2DBT e C3Fe / C3 DBT não é considerado uma ferramenta para diferenciação das fontes petrogênicas daquelas de combustão, ou naturais. A sua proposta é identificar se amostras de petróleo e produtos de petróleo apresentam ou não a mesma origem. Baseia-se no princípio que a proporção entre os compostos é única entre as amostras e, por possuírem propriedades químicas semelhantes, sua razão é praticamente constante ao longo do intemperismo (Douglas *et al.*, 1996). Este tipo de avaliação é muito utilizada em derrames (Wang *et al.*, 1999a, 1999b; Wang & Fingas, 2003; Bence *et al.*, 1996) quando a área atingida sofre aportes crônicos de hidrocarbonetos ou já foi objeto de liberações de outro tipo de petróleo ou produto.



Figura 25 – Gráfico da razão C2Fe / C2DBT com a razão C3Fe / C3DBT

O resultado das razões diagnósticas calculadas para os HPAs encontramse resumidas na Figura 26. Nesta figura também pode ser observado os limites determinados na literatura para estas razões.

Nem sempre foi possível realizar o cálculo das razões diagnósticas de fontes para as amostras. Compostos de maior peso molecular são menos abundantes nesta matriz e, na maioria das amostras, sua quantificação destes ocorreu próximo ao limite de detecção do método. Quando um dos compostos, ou ambos, apresentava-se abaixo do limite de detecção, a razão diagnóstica de fonte não pode ser calculada. Na razão IPi/(IPi+BPe) todos os compostos estiveram abaixo do limite de quantificação. O composto Benzo(k)Fluoranteno não foi detectado em nenhuma amostra, o que não permitiu o cálculo da razão BFI / (BFI + BePi).

Na relação BaA / (BaA + Cr), por exemplo, espera-se que entre os compostos de massa 228 o mais estável termodinamicamente (Cr) tenha maior abundância no petróleo em relação ao seu isômero menos estável (BaA) (Yunker *et al.*, 2002; Gschwend & Hites, 1981; Yunker *et al.*, 2000). A quantidade de Criseno nas amostras analisadas foi adequada à quantificação. Infelizmente o mesmo não ocorreu com o Benzo(a)Antraceno, que mostrou com frequência valores abaixo do limite de quantificação, comprometendo o cálculo. Este mesmo padrão foi observado na avaliação das razões A / (Fe + A), Fl / (Fl + Pi), BFl / (BFl + BePi) e C0 / (C0 + C1) Fe / A.

A maioria das razões só pode ser calculadas para menos de 50% das amostras analisadas. O problema no estabelecimento de índices nesta matriz, decorrente da escassez de determinados compostos, já foi observado por Wang *et al.* (1999b) e por Wagener *et al.* (2012) que propõem ferramentas alternativas para identificar e extrapolar a contribuição petrogênica a amostras ambientais.

O Índice Pirolítico, proposto por Wang *et al.* (1999a), foi o único a gerar resultados perfeitamente de acordo com os valores estabelecidos para esta matriz e foi calculado para todas as amostras. Segundo Wang *et al.* (1999a, 1999b) esta razão apresenta-se igual ou menor a 0,05 em materiais petrogênicos. A adequação para o cálculo, que constituiu em substituir os valores abaixo do limite de quantificação por zero, não comprometeu os resultados para o índice. Isto ocorre dada a grande diferença entre a concentração dos compostos de menor peso molecular e o limite de quantificação. Não se observa diferenças no gráfico que utiliza este índice ao optar por substituir o valor abaixo do limite de quantificação pelo valor do próprio limite.

67



Figura 26 – Box-plot das razões diagnósticas de HPAs aplicadas às amostras de óleo, com a respectiva dispersão dos dados.

Esse índice, diferente das demais razões diagnósticas de fontes, utiliza uma ampla gama de compostos e, segundo o autor (Wang *et al.*, 1998), maior exatidão e menor incerteza do que as razões que utilizam compostos individuais. O índice pirolítico estaria menos sujeito a erros por flutuações de concentrações de um único composto dentro da série de HPAs. Ressalta-se que resultados obtidos são de amostras de petróleo e produtos de petróleo, sem qualquer efeito do intemperismo ao qual as mesmas estariam sujeitas no ambiente. Considerações sobre a dinâmica dos hidrocarbonetos no meio ambiente devem ser efetuadas

A razão BaA/(BaA+Cr) para a maioria das amostras apresentou-se dentro do limite proposto por Yunker *et al.* (2002) para classificação de contribuição petrogênica (<0,2). Os autores, baseados em 37 trabalhos diferentes envolvendo petróleo, produtos de petróleo, amostras de combustão e amostras ambientais, ajustam alguns limites pré-estabelecidos para as razões diagnósticas de fontes. Segundo este critério, sete observações aqui registradas, encontram-se na faixa de mistura entre petróleo e combustão (entre 0,2 e 0,35). Valores maiores que 0,5 para a razão Fl/(Fl+Pi) são considerados como indicativos de resíduos de combustão (Sicre *et al.*, 1987; Baumard *et al.*, 1998; Budzinski *et al.*,1997). Yunker *et al.* (2002) adequaram a faixa indicadora de resíduos de combustão de petróleo para valores a partir de 0,4 enquanto valores superiores a 0,5 foram tomados como indicativos de combustão de madeira, vegetação e carvão. Os produtos analisados neste estudo apresentaram valores nas três classes possíveis. Apenas nove dentre 19 observações realizadas mostraram-se fora dos limites estabelecidos para contribuição petrogênica (<0,4).

A razão A/(A+Fe) apresentou valores superiores a 0,1, indicando combustão em 11 de 29 determinações. Razões envolvendo os compostos de massa 178 (Fenantreno e Antraceno) tendem a ser menos efetivas na determinação de fontes de HPAs dada a pequena diferença termodinâmica entre seus constituintes (Yunker *et al.*, 2000; Yunker *et al.*, 2002).

A relação C0/(C0 + C1) Fe/An mostrou 9 das 29 determinações abaixo do limite de 0,5, caracterizadas assim como petróleo. A razão 1,7/(1,7+2,6) dimetilfenantreno indica majoritariamente combustão de madeira para as amostras.

Encontra-se na literatura exemplos de discrepâncias entre os limites estabelecidos e a matriz de análise, inclusive no Brasil. Meniconi *et al.* (2002) reportam valores inferiores a dez para a razão Fenantreno/Antraceno (Fe/A) em combustível marítimo (MF-380), do derrame de janeiro de 2000 na Baía de

Guanabara. Os mesmos autores reportam valor maior que 1 para a razão Fluoranteno/Pireno (FI/Pi) em óleo cru colombiano. Segundo a literatura a razão Fenantreno/Antraceno deve ser maior que 15 e razão Fluoranteno/Pireno menor que 1 para refletir a origem petrogênica (Sicre *et al.*, 1987; Baumard *et al.*, 1998; Gschwend & Hites, 1981). Wang *et al.* (2001) reportaram em amostras de derrame valores para as razões de Fe/A e Benzo(a)Antraceno/Criseno que seriam erroneamente interpretados como provenientes de combustão. Calculando-se a razão Fl/(FI+Pi) nos dados do efluente da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) de Cabiúnas (Petrobras, 2002) obtêm-se valor superior a 0,5.

Ao extrapolar os limites das razões determinadas em petróleos e seus produtos derivados para o meio ambiente o problema se agrava. Os hidrocarbonetos podem ser introduzidos de várias maneiras e a assinatura de uma determinada fonte pode mascarar ou diluir outra (Wang *et al.*, 1999a). Somam-se a isto as alterações decorrentes do intemperismo, que ocorre de maneira diferenciada entre os compostos.

5.3 Concentração de hidrocarbonetos em amostras de material particulado atmosférico (PM_{2,5}).

Os resultados da quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos encontram-se detalhados em anexo. A recuperação média das extrações foi de 77,6 \pm 18,5% (40 – 143,8%) para o nC30d₆₂ e de 91,1 \pm 17,5% (51,5 – 148%) para o p-terfenil-d₁₄. Nos poucos casos em que houve recuperações abaixo de 40% o resultado foi descartado. Nas recuperações acima de 120% observou-se a coeluição do padrão subrogado com compostos provenientes da amostra.

Nestes casos, para a fração alifática verificou-se a recuperação pelo segundo padrão subrogado adicionado, o nC16d₃₄. Enquanto que para os HPAs foi verificado o espectro no tempo de retenção do composto subrogado, corroborando a coeluição. A variação da recuperação das amostras consideradas para este trabalho encontra-se na Figura 27. O percentual médio de hidrocarbonetos nos extratos dos ensaios em branco em relação ao extrato das amostras de particulado atmosférico foi de 1,08 ± 1,62%. Devido a problemas na amostragem em alguns períodos do ano, o número de amostras por estação não é exatamente o mesmo.



Figura 27 – Histogramas do percentual de recuperação dos compostos subrogados adicionados às amostras de material particulado atmosférico - (a) nC30d₆₂ - (b) p-terfenil-d₁₄.

A concentração média, desvio padrão, mediana e faixa de concentração dos parâmetros da fração alifática estão sumarizados na Tabela 5. Os dados encontrados estão dentro da faixa de outros estudos no Brasil. Azevedo *et al.* (1999) reportam valores de alifáticos totais para a atmosfera do Rio de Janeiro

entre 58 e 581 ng m⁻³, com maior contribuição da Mistura Complexa Não Resolvida. Souza (2006) descreve médias sazonais da soma de n-alcanos para a Região Metropolitana de São Paulo de 10,7 a 34,7 ng m⁻³. Vasconcellos *et al.* (2010) reporta, para cada um dos dois anos de amostragem, valores médios da soma de n-alcanos de 36,4 e 67,3 ng m⁻³ para a cidade de São Paulo, 67,8 e 35,1 ng m⁻³ para Piracicaba e 289 ng m⁻³ para estação localizada na Mata Atlântica amostrada em um único período. Azevedo *et al.* (2002) encontraram na área do Município de Campos dos Goytacazes concentrações de hidrocarbonetos alifáticos entre 7,33 e 180 ng m⁻³.

Tabela 5 - Concentração média, desvio padrão, mediana e faixa de concentração dos parâmetros da fração alifática, em ng m⁻³, para o particulado atmosférico (PM_{2,5}) da Região Metropolitana do Rio de Janeiro no ano de 2011.

	Média	Desvio Padrão	Mediana	Faixa
n-alcanos	27,8	60,34	12,4	nd – 697
HR	91,3	230	42,3	nd - 2935
MCNR	299	596	174	nd - 7935
Alifáticos Totais	390	769	225	0,4316 - 9413

Para comparação dos dados de diferentes localidades da América do Sul podem-se usar as concentrações médias de n-alcanos reportada por Vasconcellos *et al.* (2011) para a cidade de São Paulo (67,3 ± 40,2 ng m⁻³), Bogotá (37,6 ± 38,9 ng m⁻³) e Buenos Aires (229 ± 47,4 ng m⁻³). Cincinelli *et al.* (2007) obtiveram valores para a soma de n-alcanos entre 48,9 e 276 ng m⁻³ em amostras de Prato, Itália. Pietrogrande *et al.* (2011) reportam para Augsburg, Alemanha, a variação do total de n-alcanos de 0,65 a 82 ng m⁻³.

Locais que conhecidamente apresentam pior qualidade do ar contêm concentrações em outra ordem de grandeza. Li *et al.* (2013) encontraram médias sazonais para a soma de n-alcanos entre 543,9 e 851,7 ng m⁻³ em Pequim, China. Xie *et al.* (2009), também na China, reportam em Baoji concentração de n-alcanos na faixa de 232 a 3583 ng m⁻³ no inverno e, para a primavera, de 124 a 1160 ng m⁻³.

Há particularidades a considerar em qualquer comparação de dados, especialmente na matriz atmosférica. Um número de amostras maior, contemplando todo um ano de coleta, proporciona maior probabilidade de observação de um evento esporádico de maior concentração. Poucos estudos,
especialmente no Brasil, apresentam um número tão elevado de amostras distribuídas ao longo de um ano de coleta, como é o caso do presente trabalho.

Nem todos os trabalhos utilizados nas comparações seguiram a norma ABNT e, portanto, outras frações de material particulado podem ter sido coletadas, interferindo no resultado. A maioria dos estudos de hidrocarbonetos na atmosfera encontrados para o Brasil analisaram frações de MP de tamanhos maiores do que a analisada neste estudo.

Particularidades sobre o local e período de amostragem também são importantes. Uma das estações de coleta de Azevedo *et al.* (1999), por exemplo, foi no Túnel Rebouças. As condições particulares de qualidade do ar e circulação nesta estação não podem ser extrapoladas a áreas abertas. Souza (2006) analisou 54 amostras na Região Metropolitana de São Paulo em um período que vai de 2001 a 2004, enquanto no presente estudo foram realizadas aproximadamente 240 observações distribuídas em seis estações ao longo de um único ano. Estudos pontuais como os de Azevedo *et al.* (1999) e de Azevedo *et al.* (2002) se prestam à comparação de faixas, mas, além das diferenças entre a frações amostradas, o período e freqüência não são equivalentes.

A variação da concentração dos parâmetros por ponto de amostragem pode ser visualizada na Figura 28 e na Figura 29. Em todas as estações amostradas existem eventos de maior concentração que se destacam da maioria das observações (Figura 28). Estes dados extremos (*outliers*) são os responsáveis pelo alto desvio padrão e pelas diferenças entre as médias e medianas.

Os dados considerados *outliers*, apesar de sua influência, não foram retirados durante os tratamentos estatísticos. Entende-se que eventos de maior concentração ocorrem periodicamente no ambiente e fazem parte do histórico do ponto amostrado. Todas as considerações estatísticas de significância apresentadas neste estudo referem-se a 0,05 como valor de α , ou 1- α = 0,95.

O primeiro passo da análise estatística constituiu em verificar a normalidade da distribuição da soma de n-alcanos, Hidrocarbonetos Resolvidos, Mistura Complexa Não Resolvida e Alifáticos Totais nas estações de coleta. Após observar-se que os parâmetros não apresentaram distribuição normal optou-se por modificar os dados pela Transformação de Box-Cox (Box e Cox, 1964). Este procedimento é uma das possíveis formas de contornar o problema de dados que não obedecem aos pressupostos da análise de variância (Aitchison, 2003).



Figura 28 – Comparação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos entre as estações para amostras de material particulado atmosférico (PM_{2.5}) coletadas em 2011



Figura 29 - Comparação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos entre as estações para amostras de material particulado atmosférico (PM_{2.5}) coletadas em 2011. Foram excluídos os dados extremos para melhor visualização.

O teste de normalidade aplicado aos dados após a transformação manteve as indicações anteriores e consegüentemente, foi aplicada a estatística nãoparamétrica aos dados brutos da fração alifática. Considerando, portanto, que as amostras apresentam tamanhos diferentes, não são pareadas, são independentes e não seguem a distribuição normal, utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis (Kruskal & Wallis, 1952), cuja equivalência paramétrica é o teste ANOVA. Neste, a hipótese nula é que as populações a partir da qual as amostras se originam têm a mesma mediana. As comparações entre a soma de n-alcanos, a concentração de Hidrocarbonetos Resolvidos (HR), Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) e Alifáticos Totais apresentaram diferença estatística entre as estações. Isto significa que pelo menos uma das estações é diferente de outra, sem indicar onde as diferenças ocorrem ou quantas diferenças de fato ocorrem.

Para determinar as diferenças entre estações adotou-se como teste *posthoc* ao Kruskal-Wallis as comparações múltiplas pelo Teste Wilcoxon da Soma dos Pontos, também chamado de Wilcoxon-Mann-Whitney. É um teste de permutação que usa a soma das posições ordenadas, testando a igualdade das medianas. O valor de p (probabilidade) obtida pelo teste foi ajustado pelo método de Bonferroni (Dunn, 1959; Dunn, 1961).

Um dos problemas decorrentes dos testes de comparações múltiplas é que se aumenta a chance de rejeitar a hipótese nula quando esta é verdadeira, o erro tipo I (Sousa *et al.*, 2012). A correção de Bonferroni é um dos métodos usados para contornar este problema e, além de ser um dos mais simples, também é considerado o mais conservativo (Aickin & Gensler, 1996).

Os resultados encontrados indicaram diferenças para o total de alifáticos e MCNR entre a estação do Centro (C) e todas as demais. Para estes dois parâmetros também foram observadas diferenças entre as estações de São João de Meriti (SJ) e Seropédica (SE). Para a soma de n-alcanos a estação de Seropédica (SE) apresenta diferenças em relação ao Centro (C) e Campos Elíseos (CE). Os hidrocarbonetos resolvidos (HR) possuem diferenças estatísticas entre a estação do Centro (C) e às estações de Copacabana (CP), Niterói (NT) e Seropédica (SE).

As diferenças obtidas comprovam que as estações do Centro e São João de Meriti, sujeitas a um tráfego mais intenso, destacam-se das demais. Especialmente considerando comparações em relação à estação de Seropédica, considerada como controle pela menor influência antrópica. Nestas duas estações é especialmente marcante a maior presença da Mistura Complexa Não Resolvida em relação a todas as demais, o que acarreta uma distribuição similar para os alifáticos totais.

As concentrações nas estações de Niterói, Copacabana e Seropédica são praticamente equivalentes. Em Campos Elíseos (CE), apesar das maiores concentrações de n-alcanos e Hidrocarbonetos Resolvidos, há uma menor concentração de Mistura Complexa Não Resolvida quando comparada às estações do Centro (C) e São João de Meriti (SJ). Esta estação só mostrou diferença estatisticamente significante para a soma de n-alcanos em relação à estação controle, Seropédica. Azevedo *et al.* (1999) em estudo na cidade do Rio de Janeiro já relacionavam a intensidade do fluxo de veículos à concentração de hidrocarbonetos alifáticos, com alta contribuição da MCNR.

Deve-se considerar que a comparação entre as estações engloba todos os dados para o ano de 2011. Em cada estação, como será demonstrado ao longo do trabalho, houve períodos em que não ocorreu coleta de amostras. Estes períodos não foram os mesmos nas diferentes estações de coleta e tampouco o número total de amostras coletadas no ano em cada ponto.

A concentração média da soma dos 16 HPAs considerados prioritários pela agência ambiental americana (EPA) e a soma dos 38 HPAs quantificados encontram-se na Tabela 6. Há um menor desvio padrão relativo para estes dados em comparação à fração alifática, e menores diferenças entre os valores de médias e medianas.

Tabela 6 - Concentração média, desvio padrão, mediana e faixa de concentração dos HPAs, em ng m⁻³, da Região Metropolitana do Rio de Janeiro no ano de 2011.

	Média	Desvio Padrão	Mediana	Faixa
16 HPAs EPA	2,83	2,39	2,18	0,15 – 15,5
Soma 38 HPAs	4,42	3,25	3,52	0,27 – 19,3

Alguns exemplos de concentração de HPAs em particulado atmosférico podem ser visualizados na Figura 30. Nesta comparação aplicam-se, mais uma vez, as considerações já discutidas para a fração alifática. Considerações estas como a metodologia de coleta, período amostrado, tamanho da partícula e local de amostragem. Diferente da fração alifática, o período de coleta pode ser decisivo na identificação da composição média das amostras, dadas as diferenças no tempo de meia vida de alguns compostos (Martinis *et al.*, 2002).



Figura 30 – Comparação da concentração total de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em amostras de material particulado no mundo e no Brasil (Ln ([HPAs]+1) ng m⁻³) e apenas no Brasil ([HPAs] ng m⁻³).

A maioria dos estudos na literatura reporta a quantificação de poucos HPAs quando comparada a este trabalho. Em geral quantificam-se os 16 HPAs prioritários, ou menos. Para comparação das concentrações nas estações do Centro e Copacabana isto é especialmente relevante. Nestes dois pontos os 16 HPAs prioritários representam, em média, apenas 45% (Centro) e 56% (Copacabana) do total quantificado. Nas demais estações estes percentuais alcançaram um valor médio em torno de 70%.

A variabilidade encontrada por Lima (2006) para a cidade de Niterói foi determinada pela amostragem contínua em um único ponto, no campus da Universidade Federal Fluminense (UFF). Fernandez *et al.* (2002) coletou apenas

no período de verão de 1998/1999 desde o Alto da Boa Vista até a Avenida Brasil e apenas em dias de semana.

Pereira Netto *et al.* (2001) coletaram poucos pontos para comparar as condições nas cidades de Niterói e Rio de Janeiro, e apenas no verão. A comparação entre as cidades baseou-se em coleta no campus da UFF e da FIOCRUZ. Os mesmos autores voltam a coletar apenas na cidade de Niterói, no inverno (Pereira Netto *et al.*, 2002), para comparação sazonal.

Pereira Netto *et al.* (2005) estudaram a variação diurna e noturna dos HPAs. Por lógica a concentração reportada para o período diurno, onde ocorre a maior emissão de poluentes, supera aquela resultante da integração no período de 24 horas. Machado *et al.* (2009) coletaram apenas PM₁₀ entre agosto de 2006 e fevereiro de 2007 na estação rodoviária Prefeito José Carlos Lacerda (Duque de Caxias) e determinou os 16 HPAs obtendo média de 2,63 ng m⁻³ para 33 amostras. Marques *et al.* (2009) também coletou PM₁₀, no campus da Fiocruz, obtendo média de 8,99 ng m⁻³ para os 16 HPAs.

Fernandez *et al.* (2002) e Lima (2006) associam, para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro, o decréscimo da concentração e HPAs ao incentivo do uso do etanol. Vasconcellos *et al.* (2011) sugerem para a cidade de São Paulo a mesma causa de variação temporal. Abrantes *et al.* (2009) descrevem emissão de HPAs 92% em média menor para o etanol comparado à gasolina. Quitério *et al.* (2007) também sugeriram que mudanças no combustível tenham causado uma melhora na qualidade do ar no Rio de Janeiro ao longo do tempo. Entretanto os mesmos autores ressaltam que as diferenças existentes nos pontos de amostragem e período de cada estudo dificultam tal afirmação.

Avaliações com os objetivos acima também dependem da caracterização detalhada do consumo de combustível de cada localidade. Allen *et al.* (2008) consideram que, apesar do etanol produzir menores emissões de HPAs, esta informação tem pouco peso em seu trabalho, dadas as características da frota em Cubatão, preferencialmente movida a diesel. Estes autores encontraram faixa de concentração próxima a este estudo.

Destaca-se, mais uma vez, a importância de uma avaliação criteriosa na comparação de dados. O presente estudo inclui um número amostral muito maior do que os acima mencionados e, portanto, aqui estão inseridas concentrações de pico que ocorrem esporadicamente, em especial na estação de Campos Elíseos. Os dados de Allen *et al.* (2008) apresentam uma ampla faixa de variação com distribuição uniforme dos dados. As concentrações reportadas no presente estudo são baixas com eventos ocasionais de maiores

concentrações. A simples comparação de faixas entre os dois trabalhos sugere que estas são equivalentes. Criteriosamente conclui-se que não se pode comparar a qualidade do ar no Rio de Janeiro àquela de Cubatão.

As concentrações observadas no presente trabalho são menores do que a média de $10.8 \pm 3,07$ ng m⁻³ (5,63-17,3) para os HPAs reportada em material particulado fino para a cidade de São Paulo (Bourotte *et al.*, 2005). Azevedo *et al.* (2002) mostram uma faixa de variação de HPAs de 0,14 a 336,17 ng m⁻³, com maiores concentrações associadas à queima de cana-de-açúcar. Os dados obtidos pelos autores relacionados a esta atividade são mais elevados do que os reportados no presente estudo para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro e do que os de outras localidades brasileiras (Allen *et al.*, 2008; Dallarosa *et al.*, 2005; Vasconcellos *et al.*, 2003) e de algumas no exterior (Pietrogrande *et al.* 2011; Krumal *et al.*, 2013; Manoli *et al.*, 2004; Gu *et al.*, 2010).

Os dados de concentração de HPAs por estação, assim como foi verificado para a fração alifática, não apresentam distribuição normal. Neste caso, a transformação de Box-Cox tornou possível a diferenciação da concentração das estações utilizando a ferramenta paramétrica ANOVA. Após o teste indicar diferenças entre os pontos utilizou-se o teste de Tukey para obter a diferença honestamente significativa (Figura 31). O teste não demonstrou diferença em apenas 5 combinações dentre as 15 possíveis. São estas: o Centro com São João de Meriti (C-SJ), Niterói com Campos Elíseos (NT-CE) e com Copacabana (NT-CP), Copacabana e Seropédica (CP-SE) e São João de Meriti com Campos Elíseos (SJ-CE). As comparações obtidas são similares às da fração alifática.



Figura 31 - Concentração de HPAs entre os pontos amostrados de material particulado atmosférico (PM_{2.5}) no ano de 2011 e diferença honestamente significativa das médias dos locais amostrados pelo Teste de Tukey.

79

Diferenças entre a cidade de Niterói e do Rio de Janeiro já tinham sido reportadas por Lima (2006) e Pereira Netto *et al.* (2002). Os dados de Copacabana, Niterói e Seropédica são comparáveis aos obtidos por Azevedo *et al.* (1999) para a Floresta da Tijuca e Quinta da Boa Vista. As diferenças entre as concentrações obtidas por Lima (2006) e as encontradas em Niterói podem ser explicadas pela localização das estações. A estação de coleta em Niterói está localizada na Rua Teixeira Freitas, uma área interna de fluxo intenso de veículos. A estação de coleta de Lima (2006) localiza-se no campus da UFF que, apesar de sofrer influência do fluxo de veículos do centro da cidade de Niterói, se encontra próximo a Baía de Guanabara, onde, portanto, há maior capacidade de dispersão de poluentes.

As diferenças observadas por diversos autores (Azevedo *et al.* 1999. Pereira Netto *et al.*, 2001; Pereira Netto *et al.*, 2002; Machado *et al.*, 2009; Marques *et al.*, 2009; Quitério *et al.*, 2007) em relação à variabilidade dos contaminantes associada ao fluxo de veículos também aparece refletida nas estações deste estudo.

5.4

Relação entre a concentração de hidrocarbonetos em amostras de material particulado atmosférico (PM_{2,5}) e variáveis complementares.

A concentração de material particulado e poluentes na atmosfera é influenciada por uma série de fatores neste compartimento dinâmico. Encontramse, por exemplo, registros associando a variação de poluentes a chuvas, temperatura, radiação solar e velocidade dos ventos (Lopes & Andrade, 1996. Panther *et al.*, 1999; Esen *et al.*, 2008; Trindade *et al.*, 1980; Tham *et al.*, 2008). Somado as condições climáticas e as fontes pontuais e móveis de emissão, alterações ocasionais nas emissões também podem alterar as concentrações na atmosfera (Amador-Muñoz *et al.*, 2011), o que aumenta a complexidade de interpretação deste sistema e dificulta ainda mais sua avaliação. Este subcapítulo busca estabelecer padrões ou tendências que influenciaram a distribuição das concentrações por estação ao longo do ano.

Inicialmente buscou-se estabelecer a relação entre as variáveis ambientais e a quantidade de material particulado atmosférico. Na Figura 32 observa-se a variação do material particulado (PM_{2,5}) e da pluviosidade para a estação de Campos Elíseos durante o ano de 2011.



Figura 32 – Variação anual da precipitação acumulada da Estação do Sistema Alerta Rio de Irajá (A), concentração do material particulado para a Estação de Campos Elíseos (B) e box-plot da concentração de material particulado em relação a ocorrência de chuvas considerando o período de 48 horas anterior ao fim da amostragem (C).

A variação sazonal de material particulado associado aos períodos de chuvas é evidente. Entretanto existem particularidades a considerar no tratamento dos dados, como a influência dos eventos de precipitação na concentração de material particulado e o intervalo de amostragem. Os dados de material particulado possuem intervalos maiores entre os registros, além de haver ausência de dados em algumas ocasiões. Os registros de pluviosidade, por outro lado, apresentam maior freqüência durante todo o ano.

Uma das alternativas testadas foi tratar os dados usando médias mensais ou medianas. Entretanto este tipo de avaliação é dificultada pela carência ou total ausência de observações em alguns meses. No caso de Campos Elíseos, retratado na Figura 32, os dados das 5 (cinco) medições de junho teriam o mesmo peso da medição única de agosto e novembro. A comparação dos parâmetros por este tipo de abordagem não foi possível em face de descontinuidade e variabilidade observada nos registros.

O efeito da pluviosidade também não pode ser relacionado à concentração de material particulado pelo valor de precipitação acumulada. Os valores elevados de precipitação no final de abril citados no subcapítulo 5.1, por exemplo, não podem ser utilizados para descrever a concentração de material particulado no Centro, com cinco diferentes observações distribuídas regularmente durante o mês. O efeito da sazonalidade sobre os parâmetros observado Figura 32a e Figura 32b ocorre porque a precipitação acumulada normalmente reflete a freqüência mensal de chuvas, a qual influencia na quantidade de material particulado.

Buscou-se então relacionar a pluviosidade acumulada no período de 48 horas anterior ao final da coleta à quantidade de material particulado. As relações descritas neste subcapítulo foram estabelecidas pelo coeficiente de correlação de Spearman. Esta é uma medida que equivale ao coeficiente de correlação de Pearson aplicado a dados ordenados. O coeficiente de correlação de Spearman (r_s) expressa a intensidade e o sentido da relação monótona que existe entre duas variáveis numéricas. Este coeficiente não exige que a relação seja linear, basta que as duas sequências evoluam no mesmo sentido.

Não há correlação significativa (r_s) entre a precipitação acumulada, considerando-se o período de 48 horas anterior ao fim da coleta, e a concentração de material particulado. Provavelmente porque a precipitação por si só já promove a remoção das partículas na atmosfera. Esta possibilidade é confirmada pela concentração registrada no fim de abril de 2011, durante o evento extremo de precipitação, a qual se assemelha aos valores observados em outros eventos de chuva durante o ano.

Desta forma optou-se por dividir qualitativamente as observações segundo a ocorrência ou não de precipitação, mantendo-se o critério das 48 horas anterior ao fim da coleta (Figura 32c). A avaliação estatística para determinar as diferenças entre as populações de dados, assim como as demais comparações avaliadas neste item, seguiram os mesmos procedimentos descritos no subitem anterior. A única adaptação, nos casos onde se pode utilizar estatística paramétrica, foi a inclusão do teste t para diferenciar as duas distribuições.

Copacabana foi a única estação que não apresentou diferença da concentração de PM_{2,5} entre períodos normais e de eventos de precipitação. Apesar de não ser estatisticamente significativa observa-se pelos dados que esta variação não deve ser descartada (Figura 33). Entre as possíveis

82

explicações pode-se citar o critério adotado para estabelecer os grupos. Na Figura 32c existe uma observação de maior concentração, considerada *outlier*, associada à ocorrência de chuva. Uma análise meticulosa dos dados, no entanto, revela que a chuva iniciou-se no dia da coleta às 23 horas. Em Niterói a observação de maior concentração nos dias considerados de chuva teve o início da precipitação registrado às 17:15 horas. Este tipo de observação ocorre em praticamente todas as estações em diferentes horários. Soma-se a isto o fato da maior concentração registrada em Copacabana para os dias de chuva corresponder a um evento de precipitação inferior a 1 mm ocorrido entre 12 e 13 horas no dia de coleta.



Figura 33 - Box-plot da concentração de material particulado em relação a ocorrência de chuvas considerando o período de 48 horas anterior ao fim da amostragem para Copacabana

Neste ponto destaca-se a importância de monitoramentos contínuos de longo prazo. Um maior número de dados diluiria erros aleatórios, como as considerações sobre o horário e quantidade precipitada, e influenciaria no cálculo pelo maior número de graus de liberdade. Provavelmente a continuidade das análises na estação de Copacabana permitiria estabelecer a diferença estatística entre os eventos.

Optou-se por não reagrupar os grupos ponderando os erros apontados na separação dos mesmos. O ponto crítico em qualquer tratamento de dados é entender os critérios e testes estabelecidos, suas limitações e considerações sobre os resultados. Modificações posteriores aos testes, além de criticáveis, só comprovam as interpretações geradas em uma análise prévia bem efetuada.

Estudos pretéritos já retratavam qualitativamente a relação entre as concentrações de material particulado e os períodos de maior pluviosidade para o Rio de Janeiro (Trindade *et al.*, 1980; Trindade *et al.*,1981; Trindade & Pfeiffer, 1982; Zeri *et al.*, 2011). Trindade *et al.* (1980) reportam que a freqüência de chuva, embora importante na remoção de material particulado, tenha sua influência mascarada pela capacidade de mistura e a velocidade dos ventos. Observa-se para todas as estações um padrão sazonal da quantidade de material particulado em suspensão associado a períodos secos e úmidos. Amador-Muñoz *et al.* (2011) também encontram variação entre clima seco e úmido para PM_{2,5} em região do México marcada por clima muito semelhante ao da área de estudo.

Embora se tenha avaliado uma série de parâmetros para descrever a variabilidade de material particulado em suspensão, apenas a chuva demonstrou relação direta com a mesma. Padrão similar a este é observado nas relações com os poluentes atmosféricos e encontram-se descritas no decorrer deste subcapítulo. A relação entre a quantidade de material particulado e a concentração de hidrocarbonetos, estabelecida pelo coeficiente de correlação de Spearman, pode ser visualizada na Tabela 7.

Tabela 7 – Correlação de Spearman (r_s) entre a quantidade de material particulado (μ g m⁻³) e os hidrocarbonetos (ng m⁻³). Valores estatisticamente significantes destacados em negrito e itálico.

	Soma	ЦВ	MOND	Alifáticos	16HPAs	38HPAs
	Alcanos	пк	WICINK	Totais		
Centro	0,70	0,40	0,31	0,36	0,71	0,44
Campos	0,69	0,63	0,56	0,61	0,70	0,70
Elíseos						
Copacabana	-0,01	0,11	0,44	0,36	0,77	0,60
Niterói	0,54	0,31	0,28	0,32	0,71	0,70
Seropédica	0,49	0,18	0,45	0,41	0,53	0,45
São João de	0 55	0.60	0 59	0.62	0 45	0 47
Meriti	0,55	0,00	0,50	0,02	0,45	0,47

Como padrão geral observa-se que a correlação dos parâmetros da fração alifática com o material particulado é baixa, mas significativa. Em estações como São João de Meriti e Campos Elíseos a relação entre os parâmetros é mais relevante. Observa-se para as estações de Campos Elíseos, Centro e São João de Meriti que o valor de r_s é influenciado por pontos fora da distribuição, já

destacados no subcapítulo 5.3, como exemplificado a seguir na Figura 34 para a estação do Centro. A figura mostra a concentração em logaritmo para melhor visualização das relações, diminuindo a variação de escala causada pelos *outliers*. Como a correlação de Spearman mede relações monótonas seu cálculo não é influenciado pela transformação dos dados, permanecendo inalterado entre as determinações utilizando os dados brutos ou em logaritmo.



Figura 34 – Relação entre o material particulado fino (μg m⁻³), e a concentração dos parâmetros alifáticos (ng m⁻³) para os dados de 2011 da estação do Centro.

Na Figura 34 observam-se os quatro tipos de interpretações mais prováveis que podem ser formuladas a partir dos dados. Inicialmente temos a correlação significativa e forte para os n-alcanos. No caso dos hidrocarbonetos resolvidos, apesar da correlação (r_s) ser significativa estatisticamente, observase pela dispersão dos dados e baixo valor de r_s que a relação entre os parâmetros não deve ser considerada. Nesta estação considerada na figura, as

concentrações de MCNR e Alifáticos Totais apresentam maior tendência de associação com o material particulado do que a concentração de Hidrocarbonetos Resolvidos (HR), mas o valor da correlação é menor, e sem significância estatística para a MCNR. Nestes dois parâmetros a ocorrência de valores fora da distribuição tem maior influência sobre a correlação quando comparados aos Hidrocarbonetos Resolvidos (HR), onde a relação não é evidente apesar de ser significativamente estatística.

Da mesma forma que populações pequenas de amostras podem ter valores relativamente altos de correlação sem significância estatística, é possível obter-se um padrão inverso para grandes populações de dados. A interpretação dos baixos valores de correlação com p<0,05 deve ser analisada com rigor pois, apesar de ser estatisticamente significativa, pode não estar revestida de significado físico (Loureiro & Gameiro, 2011). Afirmações baseadas apenas na significância estatística com baixos valores de correlação podem ocasionar erros de interpretação (Kraemer *et al.*, 2003). Isto ressalta a importância de avaliar minuciosamente a distribuição de cada parâmetro por estação.

Nas estações de Niterói, Copacabana e Seropédica a dispersão dos dados é muito maior. Provavelmente em função das menores concentrações de hidrocarbonetos ali observadas, a relação com a quantidade de material particulado em suspensão esteja mais sujeita a flutuações decorrentes das variáveis ambientais e dos diferentes tipos de emissões. Lima (2006), que obteve concentrações inferiores às obtidas em Niterói no presente estudo, aponta alterações nas emissões durante o período de amostragem como possível razão para a falta de correlação entre os parâmetros analisados. Esta explicação, entretanto, não se aplica aqui pois há forte correlação significativa naquelas estações com a quantidade de HPAs na atmosfera, especialmente com os 16 HPAs prioritários.

Outra provável explicação para a falta de associação entre os hidrocarbonetos alifáticos e o material particulado, assim como a presença de *outliers*, é a associação dos compostos segundo suas características químicas. Existem diferenças importantes na distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos entre a fase gasosa e o material particulado. Na fase gasosa há maior abundância de compostos de cadeias curtas e no particulado atmosférico maior percentual relativo de cadeias mais longas (Cautreels & Cauwenberghe, 1978; Doskey & Andren, 1986; Cincinelli *et al.*, 2007). Fujitami *et al.* (2012) demonstraram claramente as diferenças de distribuição entre estas fases em ensaios de emissões para motores a diesel.

Estes relatos fazem sugerir considerações sobre como a emissão de poluentes é refletida na concentração e distribuição dos parâmetros da fração alifática em particulado atmosférico. Alterações na composição da frota e tipo de combustível influenciam na composição do material particulado e sua concentração. Apenas em regiões onde a movimentação de veículos é intensa e constante, como Campos Elíseos e São João de Meriti, há menores dispersões e encontram-se as maiores correlações envolvendo a fração alifática. Além disto, estas duas estações estão localizadas na área mais industrializada do Rio de Janeiro. Mesmo assim os coeficientes obtidos para estas estações não caracterizam correlações fortes.

Na Tabela 7 nota-se que para os HPAs existe uma melhor correlação com a quantidade de material particulado do que a obtida para os alifáticos, especialmente considerando os 16 HPAs prioritários. Sabe-se que os HPAs de menor número de anéis dispersos na atmosfera estão particionados entre as fases gasosa e particulada, enquanto aqueles de maior massa molecular ocorrem prioritariamente na fração fina (PM_{2.5}) (Baek *et al.*, 1991; Wu *et al.*, 2006; Fang *et al.*, 2006). A distribuição entre o material particulado e a fase de gás depende do tamanho das partículas, do conteúdo de carbono orgânico, da concentração de material particulado no ar e da temperatura ambiente (Tasdemir & Esen, 2007). Hidrocarbonetos aromáticos relacionados a fontes de combustão são emitidos inicialmente como gases e, com o resfriamento, condensam-se em partículas (Marr *et al.*, 2006).

Abrantes *et al.* (2004) analisaram emissões veiculares de motores a diesel e reportam, que em concentrações médias, compostos a partir do fluoreno passam a ser mais abundantes na fração particulada. Ré-Poppi e Santiago-Silva (2005) observam o mesmo padrão para amostras de Campo Grande, Mato Grosso do Sul. Tasdemir & Esen (2007) apontam a maior contribuição de HPAs no material particulado a partir do benzo(a)pireno, mas reportam menores diferenças entre as fases a partir do fluoranteno.

Estudos de emissões veiculares reportam altas concentrações de naftaleno, especialmente para veículos a gasolina (Khalili *et al.*, 1995; Tsai *et al.*, 2012; Mi *et al.*, 1998; Fromme *et al.*, 1998; Abrantes *et al.*, 2009). À exceção do naftaleno, que é obviamente negligenciado pela amostragem neste estudo dada sua partição entre as fases, é importante observar nos estudos citados as diferenças na distribuição dos compostos segundo os combustíveis utilizados.

Khalili *et al.* (1995) reportam que as principais diferenças observadas nas emissões da gasolina e do diesel encontram-se nos compostos de 2 anéis, pela

influência do naftaleno, e pela maior emissão de compostos de 6 anéis para veículos a diesel. Resultados similares são reportados por Mi *et al.* (1998) para em estudo da adição de aditivos na emissão de HPAs em gasolina. Embora haja importantes diferenças a considerar na distribuição das emissões entre os combustíveis, sua variação é menor comparada aos dados encontrados na literatura para os compostos alifáticos (Doskey & Andren, 1986; Cincinelli *et al.*, 2007; Fujitami *et al.*, 2012; Yao *et al.* 2013). Marr *et al.* (1999), por exemplo, reportam relevantes emissões de HPAs de alto peso molecular associada a veículos movidos a gasolina. Uma das hipóteses é que a maior correlação entre os HPAs e o material particulado ocorra devido a menor variação entre a composição das fontes de emissão e, consequentemente, menor influência da partição gás/partícula na concentração das amostras.

Entretanto sugere-se que os valores de correlação encontrados entre os HPAs e o material particulado sejam predominantemente influenciados pela combinação do fenômeno de partição entre as fases gás e particulado e a distribuição relativa dos compostos em cada local. A Tabela 7 mostra maior correlação para os 16 HPAs prioritários (EPA) do que os obtidos em relação ao total de HPAs na estação do Centro do Rio de Janeiro e Copacabana. Como será avaliado exaustivamente no próximo subitem, as estações do Centro e Copacabana apresentam um percentual relativo maior de compostos leves e alquilados, enquanto nas demais estações há majoritariamente HPAs de maior peso molecular. Nestas duas estações as diferenças obtidas entre as relações do material particulado com a concentração total de HPAs e dos 16 HPAs prioritários pode ser explicada pela influência da partição gás/particulado. Para a relação com os 16 HPAs prioritários, menos sujeitos a esta influência, obtemos menores variações. (Figura 35a). Este fenômeno é especialmente marcante nestas estações em eventos de precipitação, como será demonstrado adiante.

Nas estações de Niterói e Campos Elíseos as correlações são praticamente iguais para os dois parâmetros, como exemplificado na Figura 35b. Nestas estações a distribuição é caracterizada por compostos de alta massa molecular, e são minimizadas as influências observadas para o Centro do Rio de Janeiro e em Copacabana.



Figura 35 – Relação entre o material particulado atmosférico (PM_{2,5}) e a concentração dos 16 HPAs prioritários (EPA) e o total de HPAs Quantificados para as estações do (a) Centro; (b) Campos Elíseos e (c) São João Meriti

Nas estações de São João de Meriti e Seropédica observa-se que, apesar de serem majoritariamente caracterizadas por compostos de maior massa molecular, as correlações obtidas são consideradas moderadas (Figura 35c). As correlações obtidas se assemelham às da fração alifática. Provavelmente, nestes locais, a diversidade das emissões é o fator mais importante na determinação da relação com o material particulado, uma vez que o padrão de distribuição dos dados é praticamente o mesmo para os 16 HPAs prioritários e o total quantificado. Em Seropédica, em função das baixas concentrações encontradas, deve-se ainda considerar que os dados estão sujeitos a maiores flutuações decorrentes de variáveis ambientais, além dos diferentes tipos de emissões.

Buscou-se também estabelecer a influência de eventos de precipitação na concentração de poluentes. As amostras foram tratadas seguindo o mesmo procedimento adotado para o material particulado. Apesar das expectativas de relação inversa entre os parâmetros, apenas nas estações de Campos Elíseos e Niterói foram detectadas diferenças significativas. Em Campos Elíseos houve diferença significativa segundo a precipitação para concentração de n-alcanos, Hidrocarbonetos Resolvidos (HR), os 16 HPAs prioritários e o total de HPAs. Para Niterói apenas a concentração dos 16 HPAs prioritários apresentou diferença estatística entre eventos.

Para estas duas estações as diferenças encontradas foram acentuadas o suficiente para serem consideradas nos testes estatísticos aplicados. Observase que, assim como para a concentração de HPAs em Campos Elíseos, a estação de São João de Meriti também apresenta diferença entre as situações meteorológicas (Figura 36), mas em menor proporção. Este é o mesmo padrão observado em Copacabana para o material particulado. De maneira geral todas as variáveis analisadas nas estações de estudo apresentam diferenças entre os eventos, mas sem significância estatística.

Esses casos ocorrem dadas as considerações já apresentadas para o material particulado sobre os critérios de agrupamento, número de amostras e significância estatística quando de um período de observação mais longo. Agregam-se à discussão dos poluentes os valores considerados *outliers*, especialmente nos parâmetros da fração alifática, que prejudicam muito a segregação estatística dos grupos.

Diferente das demais estações, Copacabana não demonstrou qualquer variação na concentração de HPAs com as condições de tempo, seja o total quantificado ou os 16 prioritários. Para a estação do Centro não há diferença considerando os 16 HPAs prioritários e as concentrações em dias de chuva para o total de HPAs aparecem superiores àquelas determinadas em períodos sem precipitação (Figura 36).





Conforme já apresentado, a distribuição de HPAs no Centro e em Copacabana mostra particularidades em relação às demais estações deste estudo. Centro e Copacabana apresentam maior contribuição relativa de compostos leves, principalmente alquilados. Observa-se na Figura 37 a

diferença entre a distribuição de HPAs na estação do Centro em distintas condições climáticas. Fica evidente que na ocorrência de precipitação a distribuição é marcada pelo aumento da contribuição relativa de compostos leves e alquilados e o decréscimo da contribuição dos compostos com maior massa molecular.



Figura 37 – Distribuição dos HPAs em amostras do Centro do Rio de Janeiro para o ano de 2011 entre dias normais e eventos de precipitação.

O mesmo padrão é observado em todas as estações, mas a modificação da distribuição dos compostos é menos relevante. Apenas as amostras da estação de Copacabana, além do Centro, mostram mudanças acentuadas da tipologia. Isto pelas características únicas destas duas estações em relação às demais. As alterações em Copacabana, entretanto, não são tão intensas quanto às observadas no Centro, onde ocorre a total modificação do padrão de distribuição dos HPAs (Figura 38). Provavelmente as chuvas removem os HPAs de maior peso molecular enquanto os compostos parentais e alquilados de menor peso molecular permaneçam mais disponíveis. Isto ocorre porque o

processo de remoção úmida de hidrocarbonetos da atmosfera é mais eficiente para os compostos de maior peso molecular (Lopes & Andrade, 1996; Venkataraman & Friedlander, 1994).



Figura 38 - Distribuição dos HPAs em amostras de Copacabana para o ano de 2011 entre dias normais e eventos de precipitação

A alteração do perfil de hidrocarbonetos aromáticos em eventos de precipitação já foi reportado por Panther *et al.* (1999) com menores contribuições de HPAs de maior peso molecular em períodos úmidos. A maior variação entre os períodos reportado pelos autores foi para o composto Fluoranteno, já apontado por Brun *et al.* (1991) em estudo prévios como o mais abundante em água de chuva (superior a 73%). Allen *et al.* (2008) associa a variação de compostos leves a dias de chuva na cidade de Cubatão.

Em todas as estações observa-se o padrão sazonal com as maiores concentrações associadas a períodos mais secos. Vários estudos destacam a variabilidade entre a concentração de material particulado e poluentes associados a períodos secos e úmidos em climas tropicais, especialmente na área de estudo (Panther *et al.*, 1999; Vasconcelos *et al.*, 2011; Allen *et al.*, 2008;

Lopes & Andrade, 1996; Amador-Muñoz *et al.*, 2011; Trindade *et al.*, 1980; Trindade *et al.*,1981; Trindade & Pfeiffer, 1982; Zeri *et al.*, 2011; Souza, 2006).

Panther *et al.* (1999) destacam que apesar de observar as menores concentrações de poluentes (HPAs) na estação seca, não há significante correlação entre o nível de chuvas e os poluentes. Estudo pretéritos de poluentes atmosféricos como os de Quitério *et al.* (2005) e Pereira Netto *et al.* (2002) já reportavam a impossibilidade de estabelecer relação entre a concentração de poluentes e os parâmetros sazonais da região. Vasconcellos *et al.* (2003) também associam qualitativamente as condições de entradas de frentes frias e inversões térmicas à concentração de poluentes em São Paulo, apesar de não encontrarem correlação significativa entre a concentração e o volume de chuvas. Isto corrobora que a maneira mais adequada de avaliar o efeito da chuva seja de forma qualitativa. Um exemplo da variabilidade sazonal pode ser visto na Figura 39 para a concentração de HPAs em São João de Meriti.



Figura 39 – Box-plot da concentração total de HPAs por mês e precipitação acumulada mensal para o ano de 2011 na estação de São João de Meriti.

Os dados mais destacados talvez sejam os de Sharma *et al.* (2007) que mostram as diferenças obtidas para os hidrocarbonetos em período seco e as obtidas no período das monções na Índia. Vasconcellos *et al.* (2011), além dos períodos mais secos, ainda associa as maiores concentrações no inverno a períodos de estagnação em São Paulo. Períodos de estagnação que podem ocorrer na área de estudo justamente no período mais seco, devido à atuação dos sistemas de alta pressão que dominam a região (INEA, 2009).

Apenas em alguns estudos realizados em ambientes tropicais o uso do solo parece ser mais importante que a precipitação, como em regiões afetadas pelo cultivo da cana-de-açúcar (Andrade *et al.*, 2012; Azevedo *et al.*, 2002; Cristale *et al.*, 2012; Vasconcellos *et al.*, 2010).

Na estação de São João de Meriti e em Campos Elíseos o padrão é claro para todas as variáveis observadas, tanto para os poluentes quanto para a quantidade de particulado (PM_{2,5}). Em todas as estações a influência dos valores extremos prejudica a análise da variação sazonal, em diferentes proporções. Em Seropédica, por exemplo, os dados de junho para a fração alifática são muito mais elevados que os observados no restante do ano, mascarando a variabilidade sazonal dos dados. Nesta estação, assim como em Campos Elíseos e São João de Meriti, os HPAs (prioritários e totais) e a concentração de PM_{2,5} seguiram o padrão de distribuição sazonal, mas com abundâncias diferentes dentre os meses de cada período, seco e chuvoso.

As estações de Copacabana e do Centro, pelas características já descritas, obviamente não apresentam padrão sazonal em relação à concentração do total de HPAs e dos 16 prioritários. Embora em Niterói seja observada a diferença da concentração de HPAs (prioritários e total) em eventos de precipitação esta estação também não apresentou um padrão sazonal característico. A variabilidade das concentrações ao longo dos meses, com diferente número de observações realizadas por mês e em diversas condições de tempo é responsável por este efeito. Nota-se que as concentrações determinadas no período seco (inverno) são as que apresentam a maior variabilidade nas estações coletadas. Este padrão também foi observado por Pereira Netto *et al.* (2002) indicando que as concentrações podem variar bastante com a estação do ano.

Conforme realizado para o material particulado em suspensão buscou-se descrever a variabilidade dos poluentes por uma série de parâmetros, onde apenas a chuva demonstrou relação direta com o mesmo. Em regiões temperadas os registros de concentração associados a outras variáveis de padrão sazonal são mais evidentes. Nestas regiões, além dos parâmetros ambientais destaca-se o aumento das emissões pela necessidade de aquecimento no inverno (Akyüz & Çabuk, 2008, Manoli *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2003; Esen *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2009, Vadar *et al.*, 2008, Guo *et al.*, 2003).

Esen *et al.* (2008) encontram maior percentual de HPAs associados a partículas nestes períodos de uso de aquecimento, pelo efeito sinérgico das maiores emissões e menores temperaturas influenciando na partição

gás/partícula dos compostos mais leves. Fang *et al.* (2006) também relaciona a concentração à emissões provenientes de aquecimento e maior associação ao material particulado pela baixa temperatura e redução de degradação fotoquímica.

Tham *et al.* (2008) determinaram forte correlação negativa (r_s) entre a concentração de hidrocarbonetos com a temperatura e a radiação solar no Japão, mas reporta que os dados de ventos e umidade relativa do ar não influenciam a distribuição dos poluentes.

Parâmetros como a temperatura aparecem com menor importância em estudos tropicais. Pereira Netto *et al.* (2002) já apontavam que, para Niterói, as pequenas flutuações de temperatura não tem efeitos capazes de estabelecer estatisticamente um padrão sazonal. A razão apontada pelo autor e corroborada com os dados deste trabalho é que, embora existam diferenças de temperatura ao longo do ano, não se pode comparar o efeito da baixa amplitude anual de ambientes tropicais à influência da variação de temperatura em climas temperados.

Em Cubatão Allen *et al.* (2008) reporta a influencia da chuva e variação da temperatura na concentração relativa de compostos mais leves. As observações sobre as chuvas confirmam a discussão já exposta para o Centro do Rio de Janeiro e Copacabana e, embora as considerações sobre a temperatura possam ser aplicadas a este estudo, não se observou sua influência nas estações. Alterações na distribuição de compostos leves causados pela ação da temperatura na partição gás/partícula, capazes de inferir um padrão sazonal são mais comuns em regiões temperadas (Bi *et al.*, 2008; Esen *et al.*, 2008; Tham *et al.*, 2008, Vadar *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2003b). Esen *et al.* (2008) compararam os valores experimentais da partição gás/particulado (Kp) com os resultados obtidos de dois modelos distintos. Mesmo os autores obtendo bons resultados entre as comparações, os modelos não foram capazes de explicar a variabilidade observada nos valores experimentais de Kp, o que destaca a complexidade de estabelecer a relação deste fenômeno às concentrações obtidas.

Observa-se no Centro do Rio de Janeiro que a precipitação é o fator determinante para a concentração de compostos de menor peso molecular, embora não se possa descartar a influência da temperatura. Apesar da concentração total de HPAs e dos 16 prioritários não apresentar um padrão sazonal claro, o mesmo não ocorre se considerarmos apenas os compostos de 2 e 3 anéis (Figura 40). Este padrão, entretanto, é encontrado apenas nesta

estação, que apresenta a maior influência de chuvas na distribuição dos HPAs. Mesmo para Copacabana o padrão sazonal exposto não é evidente. Interessante ressaltar que o padrão sazonal no Centro do Rio de Janeiro deixa de ser observado se é considerada a contribuição relativa dos HPAs de menor peso molecular.



Figura 40 - Box-plot da concentração de HPAs de 2 e 3 anéis por mês e precipitação acumulada mensal para o ano de 2011 na estação do Centro.

A avaliação de cada relação deve ser feita com cuidado. Gu *et al.* (2010) reporta que a concentração de HPAs é diretamente correlacionada à umidade e inversamente a velocidade dos ventos e temperatura, as quais atuam na partição gás-partícula. Embora o aumento da umidade relativa possa suprimir a adsorção de compostos da fase gás ao particulado (Pankow, 1993) os autores destacam que isto não ocorreu no estudo, pois a umidade também se correlaciona com a temperatura e a velocidade dos ventos. O que ocorreu então foi a correlação mútua dos HPAs e umidade com os demais parâmetros. Mastral *et al.* (2003) também reporta diferença com a temperatura e correlação positiva com a umidade relativa. Lima (2006) encontrou apenas baixo valor de correlação significativa entre a velocidade de ventos para a quantidade de PM₁₀ na atmosfera de Niterói.

Apesar dos métodos empregados não foi possível estabelecer a influência da radiação solar, direção e intensidade do vento, temperatura e umidade relativa do ar. Um dos problemas observados, e recorrentes em vários estudos, é que se tenta estabelecer a influência das variáveis ambientais parâmetro a parâmetro. Obviamente a concentração final de material particulado ou qualquer

poluente é resultado do efeito sinérgico de todas as variáveis. Este estudo foi capaz de destacar o efeito da chuva porque evidentemente esta variável tem o maior efeito sobre as concentrações reportadas, o que não sugere que os demais parâmetros deixem de atuar em diferentes proporções.

Em relação à degradação fotoquímica, sabe-se seu efeito não é o mesmo para todos os compostos, especialmente considerando o benzo(a)pireno (Martinis *et al.*, 2002; Panther *et al.*, 1999; Tobiszewski & Namiesnik., 2012; Vasconcellos *et al.*, 2011; Fernandez *et al.*, 2002). Entretanto não foram encontradas diferenças sazonais associadas à radiação solar, o que sugere que mesmo que este efeito seja relevante para alguns compostos sua influência não é forte o suficiente para impor uma variação sazonal à concentração total reportada. Vasconcellos *et al.* (2003) também não encontram sinais de degradação fotoquímica para amostragens realizadas em São Paulo.

Embora tenha se tentado prever o valor de concentração para as estações por modelo de regressão múltipla, o mesmo não gerou bons resultados. Um dos problemas a considerar no modelo de regressão, assim como nas tentativas de estabelecer relações simples entre as variáveis é o período de tempo a considerar para a influência de cada variável e como determinar sua influência para as considerações de regressão.

As maiores concentrações são obviamente relacionadas às emissões em períodos diurnos, onde há maior movimento (Pereira Netto *et al.*, 2005; Marr *et al.* 2006, Ochs *et al.*, 2011). O modelo mais adequado a princípio seria aquele relacionado ao período de emissão. Entretanto os dados de ventos variam em direção e velocidade ao longo do dia e se poderia desconsiderar ventos de diferentes intensidades que atuem fora deste período na dispersão ou carreando material particulado e poluentes. Os dados como temperatura e radiação têm grandes variações no decorrer do dia. Os cálculos de médias diárias ou considerando períodos específicos podem não ser úteis por gerarem valores muito próximos para condições estáveis ou de grandes amplitudes.

Outro problema a considerar é que apesar das curtas distâncias entre as estações cada uma tem características únicas. A própria cidade do Rio de Janeiro apresenta uma variedade de microclimas. O que significa que as considerações sobre a atuação das variáveis em uma determinada estação podem não ser extrapoladas a outra. Ainda ter-se-ia que considerar os valores de entrada de variáveis cujo efeito é mais qualitativo que quantitativo, tal como o da precipitação. Variáveis cuja influência não é linear tem que ser transformadas para entrar no modelo.

98

Contribuem ainda para a variabilidade das concentrações na atmosfera o transporte por longas distâncias, como o observado por Vasconcellos *et al.* (2003) para a cidade de São Paulo, e padrões de comportamento humano nas emissões diárias (Pereira Netto *et al.*, 2005; Marr *et al.*, 2006; Ochs *et al.*, 2011). Tavares *et al.* (2004) estudou as emissões de diesel na estação central de ônibus de Londrina e percebeu que aos domingos, dias de menor fluxo de veículos, as concentrações eram menores. Tasdemir & Esen (2007) reportaram aumento de HPAs associado à movimentação de veículos em viagens de férias. Apesar do horário de movimentação de carros ser mais longo Marr *et al.* (2006) reportam as maiores concentrações as 10 da manhã associadas às condições atmosféricas da Cidade do México. Amador-Muñoz *et al.* (2011) observaram alterações nas concentrações de PM_{2,5} e HPAs associados a queima de fogos na noite de Natal.

Todas as variáveis deste estudo foram examinadas meticulosamente, o que exigiu a compilação, organização e interpretação dos dados a cada observação em cada estação estudada. Conforme descrito anteriormente a variação das concentrações depende do efeito sinérgico destas variáveis, que não são independentes e não é necessariamente linear para todas. Ou seja, busca-se estabelecer relações entre as variáveis e as concentrações, mas as próprias variáveis ambientais possuem dependência entre si. O melhor exemplo é a relação entre a radiação solar e a temperatura.

A melhor opção é um estudo a parte de modelagem atmosférica considerando todas as variáveis do modelo, ponderando a influência de cada uma em cada estação. Será necessário obter um maior número de dados ambientais para carregar o modelo de maior abrangência e realizar a interpretação pela lógica inversa à normalmente abordada. Isto significa que os dados analíticos obtidos serviriam para calibrar e corroborar os resultados obtidos pelo modelo. A partir daí entender os ajustes necessários nas considerações e premissas do mesmo. Esta ferramenta, inclusive, seria de grande importância na gestão ambiental direcionando ações efetivas em programas de qualidade do ar.

5.5 Distribuição de hidrocarbonetos em particulado atmosférico e sua relação com fontes emissoras

5.5.1 Origem dos hidrocarbonetos alifáticos

A distribuição de n-alcanos entre as estações encontra-se exposta na Figura 41 e na Figura 42. Todas as estações apresentam distribuição similar caracterizada pela maior abundância de n-alcanos de cadeias longas e destaque de compostos ímpares na faixa do n-C23 ao n-C33, menos evidente nas estações do Centro e Campos Elíseos.

A avaliação do composto mais abundante (C_{max}) e a faixa de distribuição são alguns dos indicativos utilizados para inferência de fontes (Mazurek *et al.*, 1989). Em geral distribuições com C_{max} maiores ou iguais a n-C27 são características de contribuições biogênicas e menores cadeias são associadas a assinaturas petrogênicas. Vários estudos associam o C_{max} em n-C29 e n-C31 a contribuição biogênica proveniente de ceras de vegetais superiores (Omar *et al.*, 2007; Bi *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2003; Vasconcellos *et al.*, 1998; Mostafa *et al.*, 2009. Simoneit *et al.*, 1991a).

Azevedo *et al.* (1999) destaca para o Rio de Janeiro a contribuição máxima em C29 nas amostras da Floresta da Tijuca e Quinta da Boa Vista. Para as estações deste estudo destaca-se a contribuição do n-C29 como C_{max}. Entretanto nas estações do Centro e Campos Elíseos isto é menos evidente e não se observa o predomínio de compostos com número ímpar de carbonos, o que sugere que predomine o aporte antropogênico.

Os mecanismos de emissão biogênica consistem em volatilização dos nalcanos ou oxidação seguida de condensação e adsorção em partículas préexistentes (Andreou & Rapsomanikis, 2009). Emissões induzidas mecanicamente a partir de detritos vegetais também resultam uma contribuição natural relevante ao material particulado atmosférico (Simoneit & Mazurek, 1982; Andreou & Rapsomanikis, 2009).



Figura 41 - Box-plot da distribuição de n-alcanos no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), sem *outliers*, amostrado durante o ano de 2011 nas estações do Centro, Campos Elíseos e Copacabana.

Enquanto a distribuição encontrada na faixa de n-C24 a n-C36 com predominância de ímpares confirma a existência de fontes biogênicas no particulado, a distribuição sem predomínio na faixa abaixo do n-C23 e com a presença de pristano e fitano confirma a queima incompleta de combustível fóssil. (Simoneit, 1984; Cincinelli *et al.*, 2007; Rogge *et al.*, 1993a; Rogge *et al.*, 1993b; Mostafa *et al.*, 2009).

A contribuição de compostos com menor número de átomos de carbono já foi associado por Souza (2006) na cidade de São Paulo a múltiplas emissões corroborando o aporte antropogênico. O mesmo padrão de fontes sobrepostas é reportado por outros autores (Bi *et al.*, 2008; Pietrogrande *et al.* 2011; Yassa *et al.*, 2001; Cheng *et al.*, 2006) e é utilizado para diferenciação de emissões entre diferentes áreas de estudo.



Figura 42 - Box-plot da distribuição de n-alcanos no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), sem outliers, amostrado durante o ano de 2011 nas estações de Niterói, Seropédica e São João de Meriti.

Nas amostras do Centro e Copacabana pode-se notar a maior contribuição destes compostos de menor peso molecular, inclusive pristano e fitano, em relação às estações de São João de Meriti e Seropédica, onde são menos abundantes e das estações de Campos Elíseos e Niterói, praticamente

ausentes. Este tipo de distribuição, que caracteriza a emissão de resíduo proveniente de combustível fóssil (Rogge *et al.*, 1993a; Azevedo *et al.*, 2002; Abas & Simoneit, 1996; Bi *et al.*, 2003), já foi reportada inclusive para áreas afastadas dos grandes centros como a Floresta Amazônica e sudoeste da Austrália (Abas *et al.*, 1995; Simoneit et al., 1991b; Simoneit *et al.*, 1990).

Azevedo *et al.* (1999) reportam para as amostras do Túnel Rebouças e Cinelândia C_{max} em C24 e C23, respectivamente. Rogge *et al.* (1993a) estudou emissões de diferentes veículos e concluiu que os valores de IPC obtidos dependiam do tipo de motor, combustível e condições catalíticas, com C_{max} em C25 em todas as amostras de seu estudo. Os autores destacam que compostos de baixo peso molecular são emitidos diretamente como combustível não queimado e que os compostos de maior peso molecular seriam derivados de combustão incompleta e de óleos lubrificantes.

Buscando determinar as diferenças entre as fontes petrogênicas e biogênicas foi calculado o Índice de Preferência de Carbono (IPC), exposto na Figura 43. Valor do IPC superior a 3 é indicativo de contribuição recente de constituintes biológicos, enquanto contaminantes possuem IPC próximos a 1 (Rogge *et al.*, 1993a; Rogge *et al.*, 1993b; Gogou *et al.*, 1996, 1998; Omar *et al.*, 2007; Ladji *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2007). Isto ocorre dado que a combustão incompleta de combustível e as emissões de óleo lubrificante são caracterizadas pela ausência de preferência entre as cadeias com diferentes números de carbono (Simoneit 1984; Abas & Simoneit, 1996), tal como ocorre no petróleo.

Os IPCs obtidos para as estações, em medianas, foram de 1,07 para o Centro, 1,33 para Campos Elíseos, 1,47 para Copacabana, 1,63 para Niterói, 1,33 para Seropédica e 1,23 para São João de Meriti. As estações são, portanto, caracterizadas pela emissão antropogênica de hidrocarbonetos, apesar das distribuições expostas na Figura 43 demonstrarem que há uma pequena variação deste índice. Mesmo para as estações da Quinta da Boa Vista e Floresta da Tijuca do estudo de Azevedo *et al.* (1999) realizado no Rio de Janeiro foram reportados valores de 1,57 e 1,96, respectivamente, indicando mais de uma fonte. Os mesmos autores reportaram valores de 1,06 e 1,05 para as amostras do Túnel Rebouças e Cinelândia.

Bi *et al.* (2008) apesar de reportar C_{max} característico de contribuição de vegetais encontra valores de IPC entre 1,3 e 1,5, indicando influência antropogênica. O mesmo padrão de respostas conflitantes entre índices é observado neste estudo e reportado por diversos autores para áreas sob

influência antrópica, corroborando a sobreposição de fontes (Li *et al.*, 2013; Pietrogrande *et al.* 2011; Xie *et al.*, 2009; Azevedo *et al.*, 2002).

Observam-se menores variações do IPC para as estações do Centro, Campos Elíseos e São João de Meriti. Isto provavelmente ocorre porque estas estações, já caracterizadas como de maior concentração, estão sujeitas à emissão antrópica de hidrocarbonetos constante durante o ano. Estudos realizados em zonas rurais e de florestas observam maior variação deste índice em função da variabilidade nas emissões (Guo *et al.*, 2003a; Gelencser *et al.*, 1998; Vasconcellos *et al.*, 1998; Azevedo *et al.*, 2002).

Não foi observada qualquer alteração correspondente a padrões sazonais. Em zonas temperadas a variabilidade nas emissões é confirmada pela variação do IPC, que é menor no inverno fruto do aumento das emissões antrópicas e menor aporte natural de hidrocarbonetos (Guo *et al.*, 2003b; Xie *et al.*, 2009; Pietogrande et al. 2011; Li *et al.*, 2003; Andreou & Rapsomanikis, 2009).

Ressalta-se que a variação deste índice (IPC) não decorre apenas da contribuição petrogênica versus natural, dado que a combustão de biomassa vegetal também pode produzir IPC maiores que 3 e distribuições com C_{max} similares. Oros *et al.* (2006) reportaram valores de IPC de 2,8 a 11,8 para combustão de gramíneas, com C_{max} em C31, C29 e C27. A queima de angiospermas também produz C_{max} de C27 e C29 com valores de IPC entre 2,6 e 6,8 (Oros & Simoneit., 2001a) enquanto a combustão de coníferas os valores de IPC são menores (0,5 a 3,1) com C_{max} variando entre C20 e C33 (Oros & Simoneit, 2001b). A queima de carvão, por outro lado, produz C_{max} que varia de C24 a C30 sem predomínio de compostos ímpares (Oros & Simoneit, 2000).

Outra forma de determinar a importância relativa de fontes biogênicas e petrogênicas é dada pela estimativa da contribuição de n-alcanos derivados de ceras cuticulares de plantas superiores (Kavouras *et al.*, 1999; Simoneit, 1989; Simoneit *et al.*, 1991a, 1991b; Ladji *et al.*, 2009). Este índice é calculado com base nos compostos de maior peso molecular pela Equação 1, a partir do C23 e, valores negativos encontrados são substituídos por zero. Esta estimativa aparece na literatura identificada como WNA, sigla em inglês para *Wax Normal Alkane*. Os valores em percentuais para os n-alcanos encontrados nas amostras, em medianas, são: 12,0% para o Centro; 18,3% para Campos Elíseos; 20,6% para Copacabana; 24,9% para Niterói; 28,7% para Seropédica e; 17,9% para São João de Meriti (Figura 43).

WNA
$$C_n = [C_n] - [(C_{n+1}) + (C_{n-1})]/2$$
 (eq. 1)



Figura 43 – Resultados dos Índices de Preferência de Carbono, Cálculo da contribuição natural de vegetais superiores (WNA %) e da razão entre a Mistura Complexa Não Resolvida e os Hidrocarbonetos Resolvidos (MCNR/HR) para as estações de coleta no ano de 2011.

Os resultados deste índice estão na faixa daqueles do estudo de Ladji *et al.* (2009) para Algeres, Algeria. Bi *et al.* (2003 ,2008) reportam uma variação entre 1,05-7,54% e 9,6-15% em períodos diferentes para cidade em

desenvolvimento no sul da China. Mesmo em locais de maior contaminação, como Pequim, são encontrados valores entre 16 e 29,3% (Li *et al.*, 2003). Nascimento (2006) reporta as diferenças nas emissões biogênicas entre as cidades de São Paulo (8-10%), Bogotá (6%) e Buenos Aires (8%) enquanto Kavouras *et al.* (2001) reportam o valor de médio de 19,9% para a cidade de Santiago, Chile. Azevedo *et al.* (1999) reportam valor de 9,8% para amostra coletada na Cinelândia, valor próximo a mediana da estação do Centro neste estudo. Os valores reportados nas demais estações condizem com os resultados obtidos aqui, à exceção da amostra do Túnel Rebouças, de 2,5% (Azevedo *et al.*, 1999), o que se explica pelas condições de coleta nesta área.

Os índices calculados devem ser avaliados com cuidado dado que a partição dos compostos de diferentes massas moleculares entre a fase gás e particulado não é igual. Analisando a distribuição de n-alcanos observa-se a sobreposição de fontes nas estações, mas a concentração de cada faixa de distribuição pode não expressar diretamente à quantidade emitida.

Outra observação importante é que alguns dos valores extremos obtidos para o WNA, como o de 100%, referem-se a amostras que apresentaram nalcanos próximos ao limite de detecção. Estas amostras, apesar de indicarem nalcanos unicamente de origem natural contêm Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR), característica de fonte petrogênica. Uma quantidade maior de amostra provavelmente permitiria um calculo mais acurado. Os valores do IPC e do WNA servem de comparação entre as estações, destacando a maior contribuição natural em Seropédica e Niterói. Estes índices também destacam a maior emissão antrópica de hidrocarbonetos nas estações do Centro, Campos Elíseos e São João de Meriti.

A razão MCNR/HR pode ser usada para verificar a magnitude da contribuição de produtos de petróleo para aerossóis atmosféricos. A MCNR consiste majoritariamente de compostos de cadeias lineares ligadas a pontos de ramificação em forma de "T" (Gough & Rowland, 1990) e sua presença na atmosfera é predominantemente derivada da utilização de combustíveis fósseis cujo componente principal das exaustões de motores a gasolina e diesel é o óleo lubrificante (Simoneit, 1984; Rogge *et al.*, 1993a; Simoneit & Mazurek, 1982). Rogge *et al.* (1993b) reportam valores para a razão MCNR/HR de 5,5 para motores de automóveis equipados com catalisador e 9,3 para motores de caminhões movidos a diesel. Em geral utiliza-se o valor de 4 ou superior para esta razão como indicativo de emissão veicular. (Kavouras *et al.*, 2001)

Emissões derivadas de plantas não exibem MCNR e, portanto a relação pode ser usada para indicar de contaminação petrogênica (Simoneit & Mazurek, 1982). Emissões atmosféricas proveniente da queima de diferentes tipos de biomassa vegetal emitem pouca MCNR apresentando baixos valores para a razão acima, próximos a 1 (Oros *et al.*, 2006; Oros *et al.*, 2001a; 2001b). Oros *et al.* (2001b), entretanto, destacam que os baixos valores e a variabilidade não permitem diferenciar os diferentes tipos de combustão de biomassa, apenas destacá-los de fontes petrogênicas. Oros & Simoneit (2000) reportam valores entre 2,9 e 3,3 para diferentes emissões da queima de carvão.

As medianas de MCNR/HR para as estações foram de 5,08 para o Centro, 2,76 para Campos Elíseos, 3,97 para Copacabana, 3,70 para Niterói, 2,80 para Seropédica e 5,35 para São João de Meriti (Figura 43). Todas as estações apresentam contribuição veicular em diferentes níveis, nas quais se destacam as estações do Centro e São João de Meriti como as de maiores aportes. Esta variação entre locais está coerente com o reportado por Azevedo *et al.* (1999) para o Rio de Janeiro: valores de 1,9 e 2,1 para a Floresta da Tijuca e Quinta da Boa Vista e 4,4 e 4,6 para a Cinelândia e Túnel Rebouças.

Azevedo *et al.* (2002) encontrou variações similares entre áreas urbanas e rurais no nordeste do Estado do Rio de Janeiro. Vasconcellos *et al.* (2010) reportam valores médios para este índice entre 9 e 11 para o material particulado atmosférico da cidade de São Paulo. Os autores sugerem que os valores da razão superiores aos de amostras de Bogotá e Buenos Aires derivam da alteração da razão MCNR/HR na mistura de combustíveis usada no Brasil, ainda segundo os autores carentes de estudos mais detalhados.

Observa-se que existe uma grande variabilidade da MCNR/HR nas estações de estudo, com alguns valores extremamente altos. Conforme demonstrado anteriormente no subcapítulo 5.3 as concentrações reportadas são consideradas baixas comparadas àquelas de outros trabalhos. Não é observada grande variação na concentração de MCNR que justifique os elevados valores obtidos para a razão em algumas amostras. Altos valores resultam da menor concentração de Hidrocarbonetos Resolvidos (HR). Como a MCNR é relativamente inerte na atmosfera e à degradação biológica (Gough & Rowland, 1990; Killops & Al-Jubooti, 1990) e é encontrada em todos os tipos de emissões veiculares (Simoneit, 1984; Rogge *et al.*, 1993a; Simoneit & Mazurek, 1982; Rogge *et al.*, 1993b), sua concentração provavelmente é menos sujeita a variações. As variações distintas da MCNR e de HR resultam no aparecimento

de valores extremos da razão entre as variáveis, que podem ultrapassar o valor de 100.

Em Seropédica e Campos Elíseos as medianas de MCNR/HR foram inferiores a 3. Em Seropédica, por se tratar de uma zona com características mais rurais, são esperados menores valores desta razão em relação às áreas urbanas, conforme observado na literatura (Omar *et al.*, 2007; Simoneit, 1984; Azevedo *et al.*, 1999, 2002; Li *et al.*, 2003). Em Campos Elíseos os valores provavelmente estão associados à combinação de fontes, já que os resultados obtidos para MCNR/HR são similares aos avaliados em estudos de comprovada sobreposição de aportes (Simoneit, 1984; Bi *et al.*, 2003; Mostafa *et al.*, 2009, Azevedo *et al.* 2002). Esta estação além da movimentação de veículos é cercada por indústrias e encontra-se na base da Serra do Mar, região com vasta área de floresta.

Entretanto, apesar da localização geográfica e atividades em Campos Elíseos sugerirem mais de uma fonte de hidrocarbonetos, existe um forte indicativo de origem comum nas amostras desta estação. Observa-se na Figura 44 boa correlação (r_s=0,91) entre os Hidrocarbonetos Resolvidos e a Mistura Complexa Não Resolvida, cuja avaliação é utilizada para indicar origem comum (Bouloubassi & Saliot, 1993). Embora não se possa descartar as contribuições naturais nesta estação os índices descritos neste subcapítulo demonstraram que sua influência é muito reduzida. O que provavelmente ocorre neste local de estudo são emissões constantes e proporcionais durante o ano e, por este motivo, há indicação de fonte comum.

As correlações encontradas para as estações e que aparecem na Figura 44 foram todas significativas pelos critérios deste estudo. Observa-se que a variabilidade encontrada nas diferentes estações surge da maior ou menor influência de observações fora da distribuição, sendo estas menos relevantes para Campo Elíseos ($r_s=0,91$), seguido das estações de Copacabana ($r_s=0,71$), Seropédica ($r_s=0,69$), Centro ($r_s=0,63$), São João de Meriti ($r_s=0,56$) e Niterói ($r_s=0,52$). Embora este tipo de avaliação seja mais aplicada a sedimentos sob poluição crônica os resultados sugerem uma escala decrescente de estabilidade entre as diferentes emissões. Esta observação, principalmente para São João de Meriti, corrobora as discussões realizadas no subcapítulo anterior sobre as possíveis razões para as baixas associações com o material particulado.


Figura 44 – Gráfico log-log da concentração da concentração de Hidrocarbonetos Resolvidos (HR) e da Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)

As informações passíveis de serem extraídas a partir das razões acima comentadas sugerem uma forte componente antrópica proveniente de emissões veiculares, caracterizada pela abundância de MCNR. Apesar de sua menor contribuição, a influência natural também é observada e tem maior relevância na área de Seropédica decrescendo gradativamente para as demais estações, chegando a um mínimo no centro da cidade do Rio de Janeiro.

As ferramentas aqui utilizadas não permitem diferenciar com exatidão as contribuições naturais das derivadas de combustão de material vegetal. Ressalta-se também que a frota do Rio e Janeiro é da mais variada com veículos circulando em diversas condições, diferente do que ocorre nas caracterizações de emissões realizadas em ensaios controlados. Esta discrepância entre as condições de coleta e a caracterização das emissões impede que os índices sejam utilizados de maneira taxativa.

5.5.2 Origem dos hidrocarbonetos aromáticos

A distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos nas estações pode ser verificada na Figura 45 e na Figura 46. Para a maioria das estações a distribuição é caracterizada pela predominância de compostos de massa 252, com destaque para o benzo(b)fluoranteno, e de massa 276. Apenas no Centro, e em menor escala em Copacabana, observa-se uma distribuição mais homogênea com maior concentração de compostos de menor massa molecular.

A tipologia dos HPAs é similar à de outros estudos realizados em Niterói e Rio de Janeiro (Pereira Netto *et al.*, 2002; Pereira Netto *et al.* 2001), Duque de Caxias (Machado *et al.*, 2009) e Cubatão (Allen *et al.*, 2008). Pereira Netto *et al.* (2001) também destaca a contribuição de compostos de massa 228, benzo(a)antraceno e criseno, assim como também foi observado por Azevedo *et al.* (1999) para amostras dos Rio de Janeiro. Daisey *et al.* (1987) já observava predomínio de massa 276 nas amostras de particulado atmosférico desta área de estudo, mas com distribuição mais uniforme dos demais compostos.

Bourrote *et al.* (2005) também reportam na fração fina de aerossóis para a Cidade de São Paulo a predominância dos compostos indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno e benzo(b)fluoranteno. Perfis estes semelhantes aos já reportados para esta cidade por Martinis *et al.* (2002) e Vasconcellos *et al.* (2003), Porto Alegre (Dallarosa *et al.*, 2008), e alguns locais no exterior (Manoli *et al.*, 2004; Ladji *et al.*, 2009).

Embora exista semelhança na tipologia encontrada em vários centros urbanos, há variações reportadas na literatura tanto para diferentes locais de estudo quanto para o mesmo local. Em Niterói, Lima (1996) reporta presença de compostos de menor massa molecular, como o fenantreno e o benzo(a)antraceno, em concentrações similares aos compostos usualmente de maior abundância, benzo(b)fluoranteno e benzo(ghi)perileno. Marques *et al.* (2009), por exemplo, reportam uma tipologia de HPAs mais homogênea a partir do fluoranteno em amostras coletadas no campus da FIOCRUZ, Rio de Janeiro.

Quitério *et al.* (2007) também reportam maior abundância de fenantreno e antraceno para amostras da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, assim como Dallarosa *et al.* (2005) para amostras coletadas ao sul do Estado do Rio Grande do Sul. Nascimento (2006) reporta para São Paulo a predominância de

compostos de 5 anéis seguida dos compostos de 4 anéis, enquanto Bourotte *et al.* (2005) verificaram a predominância de compostos de 6 anéis para esta cidade. Todos estes estudos expressam a variabilidade da tipologia de HPAs dentro de uma mesma região de estudo.



Figura 45 – Box-plot da tipologia de HPAs no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), eliminados os outliers, amostrado durante o ano de 2011 nas estações do Centro, Campos Elíseos e Copacabana.

Alkurdi *et al.* (2013) encontram tipologia similar àquela do presente estudo para HPAs de alto peso molecular em ensaios de emissões veiculares, mas reportam maior contribuição de compostos mais leves. Ho *et al.* (2009) reportam compostos de 4 anéis como os mais abundantes na fase particulada e na fase gasosa em amostras provenientes de túneis de Hong Kong, similar à distribuição encontrada por Ré-Poppi e Santiago-Silva (2005) para a atmosfera de Campo Grande, Brasil. Alan *et al.* (2003) reportam elevadas contribuições de fluoranteno, pireno e fenantreno considerando-os bons indicativos de emissões veiculares para amostras do Reino Unido.



Figura 46 - Box-plot da tipologia de HPAs no material particulado atmosférico (PM_{2.5}), eliminados os outliers, amostrado durante o ano de 2011 nas estações de Niterói, Seropédica e São João de Meriti.

A comparação de tipologias de HPAs entre estudos realizados com diferentes tamanhos de partículas não compromete a avaliação de fontes. Apesar da partição de HPA na atmosfera entre as fases gasosa e particulado, a proporção relativa dos HPAs, e obviamente a razão entre estes se mantêm estável no material particulado apesar das variações de tamanho de partícula (Tobiszewski & Namiesnik, 2012). Wang *et al.* (2010) não reportam diferenças entre as razões de amostras $PM_{2.5-10}$ e $PM_{2.5}$. Zhou *et al.* (2005) também reportam valores estáveis para as razões ao longo de uma gama de tamanhos de partícula. Este mesmo padrão é encontrado por Fang *et al.* (2006) em Taiwan e Dallarosa *et al.* (2008) para o Sul do Brasil. Tobiszewski & Namiesnik (2012) reportam valores estáveis para as razões de HPAs para diferentes tamanhos de partícula, á exceção da razão envolvendo o composto benzo(a)pireno, como será discutido adiante. A mesma estabilidade das razões entre PM₁₀ e PTS foi observado por Machado *et al.* (2009) para Duque de Caxias. Este comportamento ocorre, basicamente, porque a tipologia dos compostos e a escolha das razões consideram semelhanças químicas.

Embora não sejam reportadas diferenças significantes entre os diferentes tamanhos de aerossóis na literatura o mesmo não ocorre para a fase gasosa, não contemplada neste estudo. Contini *et al.* (2011) demonstram claramente as diferenças em razões de HPAs considerando as diferentes fases estudadas.

Apesar da tipologia marcante para as diferentes estações, assim como as diferenças entre o Centro e Copacabana e as demais estações, é difícil estabelecer indicativos de fontes apenas através deste tipo de avaliação. Embora a literatura voltada à caracterização de emissões veiculares e de queima de biomassa seja abundante, a variabilidade destas e a sobreposição de tipologias compromete esta abordagem.

Fang *et al.* (2010) reporta os HPAs fenantreno, fluoranteno, pireno, indeno (1,2,3,-cd)pireno e benzo(ghi)perileno como os mais abundantes e atribui esta feição a fontes mistas de carvão, diesel e gasolina. Combustão de carvão emitem majoritariamente fenantreno e antraceno, principalmente alquilados (Oros & Simoneit, 2000). O mesmo padrão encontra-se para a queima de biomassa vegetal, associada também a altas emissões de fluoranteno e pireno, enquanto compostos de maior peso molecular são minoritários (Oros & Simoneit, 2001b; Oros *et al.*, 2006). Os autores apontam que estes HPAs emitidos também são encontrados em emissões veiculares (Rogge *et al.*, 1993a; Simoneit, 1989) e portanto não podem ser usados para identificar a combustão de biomassa. A tipologia de fenantrenos e dibenzotiofenos, incluindo seus respectivos compostos alquilados, já foi reportada por Simoneit (1984) como derivada de queima de material vegetal.

Dyremark *et al.* (1995) reportam o fluoranteno e o pireno como as principais emissões de carvão vegetal enquanto Barbosa *et al.* (2006) reportam para emissão fenantreno e antraceno como principais poluentes. Andrade *et al.* (2012) reportam que na época de queima relacionado ao plantio de cana-de-açúcar as concentrações de fenantreno, fluoreno e pireno se elevam, pois estão associados a material fino (Simoneit, 2002; Santos *et al.*, 2002; Hall *et al.*, 2012). Abrantes *et al.* (2004) em estudo de emissões de diesel observaram maior contribuição de pireno, fluoranteno e fenantreno semelhantes aos dados de Rogger *et al.* (1999a) para este mesmo combustível e, ainda reportam importante contribuição de alquilfenantrenos, enquanto a queima de gasolina produz relevantes quantidades de compostos mais pesados como o benzo(ghi)perileno. Borras *et al.* (2009) reportam que o biodiesel produz emissões do diesel comum, mas a concentração total emitida pelos diferentes combustíveis praticamente não varia.

Estudos de diferentes emissões caracterizam o fluoranteno e o pireno como bons marcadores moleculares para emissões do diesel enquanto o benzo(ghi)perileno e o indeno(1,2,3-cd)pireno seriam bons marcadores para gasolina (Ho *et al.*, 2009; Rogge *et al.*, 1993a; Westerholm *et al.*, 1988). Bergvall & Westerholm (2009) e Riddle *et al.* (2007) reportam elevadas emissões de benzo(b)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno e benzo(a)pireno de veículos à gasolina. Marr *et al.* (1998) reportam que significante fração de compostos de baixo peso molecular coletados em particulados da exaustão de motores a diesel provém da queima incompleta de combustível e do óleo lubrificante.

Vasconcellos et al. (2003) associam para a área metropolitana de São Paulo as concentrações de fluoranteno, criseno e pireno à emissões de veículos à gasolina enquanto as concentrações de criseno, pireno e benzo(a)antraceno à emissão de motores a diesel. Quitério et al. (2007) utiliza fluoranteno, pireno, fenantreno e antraceno como indicadores de diesel e os compostos benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e benzo(a)pireno como indicativos de emissões de gasolina, assim como Guo et al. (2003b) para a atmosfera de Hong Kong. Fromme et al. (1998)entretanto utiliza os compostos benzo(a)pireno, pireno, benzo(a)antraceno e indeno (1,2,3-cd)pireno para descrever a emissão pelo aquecimento a carvão enquanto o benzo(ghi)perileno e o coroneno são utilizados para comprovar emissões veiculares. Ho et al. (2009) utiliza a boa correlação entre os compostos fluoranteno e pireno e entre o benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno para comprovar as emissões de diesel e gasolina, respectivamente, na atmosfera de Hong Kong.

Embora os estudos mostrem tendências parecidas observa-se uma grande variabilidade na tipologia de HPAs entre estes e o uso de diferentes marcadores para identificar uma mesma origem. Abrantes *et al.* (2004) concluem que devido a grande número de variáveis nos ensaios de emissões veiculares há grandes variações no perfil de emissão de HPAs. Estes autores, por exemplo, citam que as razões de HPAs encontradas para as emissões são inconsistentes com os dados de campo de Martinis *et al.* (2002), à exceção da razão envolvendo os compostos benzo(a)pireno e benzo(ghi)perileno. Ressalta-se ainda que todos os ensaios de emissões veiculares sejam realizados sob condições controladas e, portanto, não consideram a variação de temperatura ambiente que influencia na partição entre gás e partícula e a variabilidade da frota e seus mais diversos estados de conservação.

Pode-se inferir a principio pelas distribuições encontradas que as amostras do Centro e de Copacabana, principalmente as do Centro, demonstram maior influencia de veículos à diesel se comparadas as demais estações. Estas duas estações são caracterizadas pela maior abundância de compostos de menor peso molecular. As emissões veiculares à gasolina, caracterizada principalmente pelo benzo(ghi)perileno, é marcante em todas as estações, inclusive Centro e Copacabana.

A tipologia de HPAs no Centro também poderia ser oriunda da queima de biomassa vegetal, mas esta avaliação não é compatível com a área de estudo. A observação de perfil de queima de biomassa seria mais esperada para estações rurais, como Seropédica ou em zonas industriais, como Campos Elíseos. Embora os produtos das emissões de queima de biomassa possam ser transportadas por grandes distâncias, como observado para São Paulo por Maritinis *et al.* (2002) e para Porto Alegre por Dallarosa *et al.* (2005, 2008), não se observa uma contribuição homogênea entre as estações. As diferenças espaciais na tipologia de HPAs sugerem que a fonte de HPAs de menor peso molecular seja predominantemente local. Emissões de combustível não queimado também podem contribuir para o perfil encontrado no Centro. Estas suposições são apenas uma avaliação preliminar das distribuições, e outras ferramentas devem ser utilizadas para confirmar estas indicações.

Apesar das tipologias encontradas sugerirem a predominância de emissões veiculares relacionadas à utilização de combustível leve, a confirmação desta origem não pode se basear somente nesta avaliação simples, dada a variabilidade entre os estudos. A diversidade de fontes pode ser também caracterizada através de razões entre compostos específicos, denominadas diagnóstico. Diversos estudos caracterizaram faixas de valores para a razão entre indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno, IPi/(IPi+BPe) que indicariam presença de: gasolina se igual a 0,18; diesel se igual a 0,37; carvão se igual a 0,56 e; vegetação se igual a 0,62 (Grimmer *et al.*, 1983; Ho *et al.*, 2009).

Os valores limítrofes de cada fonte, entretanto, não são um consenso na literatura. Kavouras *et al.* (2001), por exemplo, utiliza valor entre 0,35 e 0,70 para emissões a diesel nesta razão. Yunker *et al.* (2002) compila 37 trabalhos diferentes envolvendo petróleo, produtos de petróleo, amostras de combustão e amostras ambientais e delimitaram valores entre 0,2 e 0,5 para combustão de material petrogênico e maior que 0,5 para combustão de madeira, vegetação e carvão (Figura 47).



Figura 47 – Box-plot das razões IPi/(IPi+BPe) e Fl/(Fl+Pi) para o material particulado das estações de coleta.

Embora estes mesmos autores tenham estabelecido para a razão Fl/(Fl+Pi) valores entre 0,4 e 0,5 para combustão de petróleo os dados

encontrados sugerem que os limites estabelecidos por outros estudos (Rogge *et al.*, 1993a; Fang *et al.*, 2004) > 0,5 para diesel e < 0,5 para gasolina, sejam de melhor aplicação à comparação dos dados. As amostras de campo, porém, resultam da contribuição de fontes diversas e de emissões de diferentes tipos de frota e portanto torna-se menos exata a especificação de origem através de valores limítrofes de razões estabelecidos para uma determinada fonte.

Assim, a interpretação dos dados deve ser realizada observando o gradiente da influencia de cada fonte entre as estações. Como explicado anteriormente o benzo(ghi)perileno é um traçador de gasolina, cuja maior influência observa-se no Centro e é caracterizada por menores valores da razão IPi/(IPi+BPe). Baixos valores desta razão (<0,4) são condizentes com o aporte de veículos à gasolina enquanto valores próximos a 0,5 seriam característicos de emissões de veículos à diesel (Caricchia *et al.*, 1999; Ravindra *et al.*, 2008a), o que condiz com os gradientes dos valores para a razão FI/(FI+Pi) entre as estações segundo as observações de Rogge *et al.* (1993a) e Fang *et al.* (2004) para os diversos combustíveis. O gradiente encontrado sugere maior influência de diesel nas estações de São João de Meriti e Campos Elíseos. Esta avaliação entretanto se opõe ao que é apresentado na discussão da tipologia de HPAs para a estação do Centro o que, além de alerta sobre a capacidade de discriminação das razões, sugere uma maior probabilidade da tipologia de HPAs leves ser fruto de emissão de combustível não queimado.

Da mesma forma, apesar das indicações das duas razões anteriormente apresentadas, as amostras de São João de Meriti e Campos Elíseos não possuem tipologia característica de diesel, conforme já discutido. Isto corrobora que as razões diagnósticas devem ser avaliadas em conjunto com uma avaliação da influencia da sobreposição de aportes entre as estações e usando cautela na definição de predominância. Kuo *et al.* (2013) reportam valores para razões em um estudo comparativo entre gasolina e diesel que corroboram as observações, usando limites diferentes daqueles estabelecidos por Yunker *et al.* (2002) e dos dados de Rogge *et al.* (1993a) e Fang *et al.* (2004), em algumas ocasiões.

Dallarosa *et al.* (2005) encontrou valor da razão de IPi/(IPi+BPe) de 0,35 para Porto Alegre, condizente com as observações deste estudo para o Centro. A partir dos dados de Azevedo *et al.* (1999) é possível observar que a razão IPi/(IPi+BPe) apresenta valores de 0,32 para a estação da Cinelândia, 0,30 para a Quinta da Boa Vista e 0,72 para a estação na Floresta da Tijuca. Os dados destes autores são assim mais condizentes com os limites pré-estabelecidos na literatura para esta razão. Estes autores ainda reportam a razão FI/(FI+Pi) de 0,40 e 0,34 para o Túnel Rebouças e Cinelândia e 0,45 e 0,52 para a Quinta da Boa Vista e Floresta da Tijuca. A partir dos dados de Lima (2006) observa-se para Niterói valor médio da razão IPi/(IPi+BPe) de 0,20 \pm 0,08 e FI/(FI +Pi) de 0,43 \pm 0,08.

Machado *et al.* (2009) reportam para Duque de Caxias valores da razão FI/(FI+Pi) de 0,37 e 0,36 para PTS e PM₁₀ e 0,37 para a razão IPi/(IPi+BPe) nas duas frações. A área de estudo destes autores encontra-se sob forte influência de veículos movidos a diesel. Estes resultados contestam aqueles obtidos por Allen *et al.* (2008) que reportam o valor de 0,52 para a razão FI/(FI+Pi) em área onde a principal fonte de emissão também provém de veículos a diesel. Os dados de Pereira Netto *et al.* (2001, 2002) permitem calcular médias entre 0,42 e 0,47 para a razão IPi/(IPi+BPe) e, para a razão FI/(FI +Pi), médias entre 0,46 e 0,43. Estes estudos consideraram 2 períodos de coleta em Niterói e apenas um na cidade do Rio de Janeiro.

Marques *et al.* (2009) para amostras coletadas na FIOCRUZ, sob forte influencia da Avenida Brasil, reportam valores de 0,68 para a razão FI/(FI+Pi) em PM₁₀. O valor encontrado pelos autores está de acordo com o estudo de Manoli *et al.* (2004) para rodovias com elevados fluxos veiculares. Estes autores (Manoli *et al.*, 2004), entretanto, reportam que os valores calculados por eles para emissões à gasolina e diesel foram inferiores ao normalmente reportado na literatura (Sicre *et al.*, 1987; Rogge *et al.*, 1993a). Altos valores da razão FI/(FI+Pi) também são reportados por Dallarosa *et al.* (2008) para áreas de tráfego intenso em Porto Alegre.

Na Figura 48 observa-se a distribuição das razões BaA/(BaA+Cr) e BaPi/(BaPi+Cr) para o material particulado das estações de coleta. Akyüz & Çabuk (2010) reportam para a razão BaA/(BaA+Cr) valores entre 0,2 e 0,35 para emissão de carvão e maiores que 0,35 para emissões veiculares, de acordo com o proposto por Yunker *et al.* (2002) para emissões de combustão, valores abaixo de 0,2 seriam característicos de fontes petrogênicas. Para a razão BaA/(BaA+Cr), observa-se que grande parte das amostras estão dentro da faixa de valores relativos à mistura de fontes proposta por Yunker *et al.* (2002), sem variações significativas entre as estações.

Quitério *et al.* (2007), baseados nas observações de outros trabalhos (Gogou *et al.*, 1996; Khalili *et al.*, 1995; Manoli *et al.*, 2004), reportam média de 0,23 para a razão BaA/(BaA+Cr) e consideram este valor típico para emissões de veículos leves registradas em amostras de PM₁₀. Allen *et al.* (2008) reportam

o valor da razão BaA/(BaA+Cr) de 0,61 para frota predominantemente a diesel. Marques *et al.* (2009) reportam para o campus da FIOCRUZ valores da razão BaA/(BaA+Cr) e BaPi/(BaPi+Cr) de 0,35 e 0,42, respectivamente, associados ao alto fluxo de veículos da Avenida Brasil.



Figura 48 - Box-plot das razões BaA/(BaA+Cr) e BaPi/(BaPi+Cr) para o material particulado das estações de coleta.

A razão BaPi/(BaPi+Cr), por outro lado demonstra diferenças para as estações de Centro e Copacabana. As indicações de fontes de diesel, entretanto, se contrapõem as indicações das razões IPi/(IPi+BPe) e Fl/(Fl+Pi) discutidas anteriormente, o que aumenta a complexidade de interpretação e especificação das fontes predominantes. Khalili *et al.* (1995) e Guo *et al.* (2003b) propuseram valor da razão BaP/(BaP+Cr) em torno de 0,49 para emissões a diesel e 0,73 para gasolina. Estas indicações não estão de acordo as razões e tipologias discutidas anteriormente.

Azevedo *et al.* (1999) reportam valores da razão BaAn/(BaA+Cr) de 0,47 e 0,15 para amostras do Túnel Rebouças e Cinelândia, respectivamente. Lima (2006) obteve em média para esta razão BaAn/(BaA+Cr) 0,70 \pm 0,20 e para a razão BaP/(BaP+Cr) 0,45 \pm 0,12. Machado *et al.* (2009) reportam para Duque de

Caxias valores médios de 0,39 e 0,40 para a razão BaA/(BaA+Cri) em PTS e PM_{10} e 0,56 e 0,55 para a razão BaPi/(BaPi+Cr) em PTS e PM_{10} . Pereira Netto *et al.* (2001, 2002) reportam para Niterói inverno e verão e para verão no Rio de Janeiro valores da razão BaA/(BaA+Cr) em torno de 0,3 e para a razão BaP/(BaP+Cr) entre 0,32 e 0,60.

Na Figura 49 são observados os resultados para as razões BbFI/BkFI e BaPi/BPe. Altos valores destas duas razões são indicativos de emissões veiculares (Ravindra *et al.*, 2008a). Pandey *et al.* (1999) e Park *et al.* (2002) sugerem para a razão BbFI/BkFI valores maiores que 0,5 para diesel e 0,73 para gasolina enquanto para a razão BaPi/BPe entre 0,5 e 0,6 seriam provenientes de tráfego veicular.



Figura 49 - Box-plot das razões BbFl/BkFl e BaPi/BPe para o material particulado das estações de coleta.

Os valores altos encontrados para a razão BbFl/BkFl corroboram as indicações de combustão a gasolina de algumas razões já discutidas. Em contrapartida os valores reportados para BaPi/BPe estão em sua maioria abaixo de 0,5. Apesar de não atender as observações de Pandey *et al.* (1999) e Park *et al.* (2002) valores abaixo de 0,5 já foram reportados como característicos de rodovias movimentadas (Manoli *et al.*, 2004). Usando-se os dados de Lima (2006) se obtêm 4,11 ± 1,66 para a razão BbF/BkFl e 0,27 ±0,07 para BaPi/BPe, enquanto Machado *et al.* (2009) encontra valores de 0,41 e 0,44 para a razão BaPi/BPe em PTS e PM₁₀. Pereira Netto *et al.* (2001, 2002) reportam para Niterói e Rio de Janeiro médias de BbFl/BkFl entre 3,9 e 7,8 e BaPi/BPe entre 0,24 e 0,68, demonstrando a variabilidade que estes índices podem apresentar. Amostras próximas a Avenida Brasil (Marques *et al.*, 2009) apresentaram valores da razão BaPi/BPe de 0,38 e 0,47 para PTS e PM₁₀, respectivamente.

Alguns autores (Prahl *et al.*, 1984; Takada *et al.*, 1990; Gogou *et al.*, 1996) sugerem que a razão entre a soma dos nove compostos não alquilados reconhecidos como HPAs derivados de combustão (FI, Pi, BaA, Cr, BbFI, BkFI, BaPi, IPi, BPe), indicados como CHPAs, sobre a concentração total dos 16 HPAs prioritários (CHPAs / 16HPAs) possa ser usado na identificação de fontes de combustão. Valores desta razão próximos a 1 sugerem que HPAs são originados predominantemente por processos de combustão.

Lima (2006) reporta para essa razão o valor médio de 0,75 e os dados médios de Machado *et al.* (2009) para estação de ônibus em Duque de Caxias, 0,93 e 0,91 para PTS e PM₁₀, assim como os de Manoli *et al.* (2004) para a Grécia (0,92-0,95) são mais próximos ao do presente estudo (Figura 50). Marques *et al.* (2009) reportam variação da razão CHPAs/16HPAs e BaPi/BPe em relação aos dados de Quitério *et al.* (2007) e Pereira Netto *et al.* (2002), sugerindo que a desativação da refinaria de Manguinhos tenha modificado o perfil de HPAs na Avenida Brasil. Os três estudos também reforçam a necessidade de maiores estudos quanto ao uso de etanol e gás natural veicular na frota brasileira.

Rogge *et al.* (1993a) reportaram o valor de 0,41 para essa razão em emissões sem catalisador, 0,51 para emissões de veículos equipados com catalisador e 0,30 para veículos a diesel. Ressalta-se que os altos valores desta razão encontrados não consideram os compostos alquilados, marcadamente presentes em algumas estações.



Figura 50 - Box-plot da razão CHPAs / 16 HPAs para o material particulado das estações de coleta.

Esta última razão, assim como as demais razões baseadas em diferentes isômeros (BaPi/BePi, BaPi/(BaPi+Cr), são tratadas com menor relevância ou até

mesmo desconsiderada em alguns estudos. A diferença na reatividade química, volatilidade e solubilidade dos diversos HPAs podem introduzir erros, por isso são mais estudadas razões que envolvam compostos de mesma massa e com propriedades físico-químicas semelhantes, menos sujeitas a estas variações (Ravindra *et al.*, 2008a,b).

Cabe lembrar que as amostragens estão sujeitas a fatores meteorológicos e a fotodegradação. O tempo de amostragem pode ser de grande influencia em algumas razões, especialmente quando envolvem o benzo(a)pireno, cujo tempo de meia vida é 1,9 h, bem diferente do benzo(ghi)perileno (4,2 h) (Martinis *et al.*, 2002). É válido considerar que as razões discutidas anteriormente, em especial as que envolvem o composto benzo(a)pireno seriam influenciadas por este fenômeno.

Em função do acima exposto utilizou-se de ferramentas auxiliares para avaliação dos processos de alteração do material uma vez na atmosfera. A razão BaPi/(BaPi+BePi) é utilizada para verificar o tempo de exposição do material no ar atmosférico já que ambos compostos são emitidos na atmosfera em quantidades semelhantes. Entretanto, devido à diferença de reatividade entre os compostos, o BaPi é mais reativo, a razão entre estes é utilizada para inferir o tempo de exposição do material atmosférico. Logo, a razão BaP/(BaP+BeP) é considerada um marcador de tempo de exposição. Em dias de forte insolação os níveis de BaPi são reduzidos enquanto o BePi permanece constante (Panther *et al.*, 1999).

Oliveira *et al.* (2011) observaram que o valor da razão BaPi/BePi decrescia com o aumento do tamanho da partícula amostrada. Assim, valores próximos a 1 estariam relacionados a menor fração (PM_{0.49}), o que sugere uma emissão recente. O decréscimo dos valores desta razão estaria associado com fenômenos como volatilização e condensação, ou por ressuspensão de material depositado, produzindo aerossóis ditos envelhecidos em frações maiores. Akyüz & Çabuk (2010) investigaram como a fotoxidação química afeta as razões diagnóstico de HPAs, especialmente alterações dos valores de A/(Fe+A) e BaPi/BePi, dada a maior suscetibilidade do antraceno e o benzo(a)pireno a este processo. O decaimento preferencial do BaPi já foi diretamente relacionado com o número de horas com luz solar durante o dia (del Rosario Sienra *et al.*, 2005), e variações diurnas (Alves *et al.*, 2006). Akyüz & Çabuk (2010) reportam as maiores concentrações de benzo(a)pireno na província de Zonguldak, Turquia, associadas ao período de inverno.

Para o material particulado da Baía de Guanabara caracterizado na fração PM_{2.5}, não existem evidências de acentuada degradação fotoquímica. As amostras apresentaram relações para a razão BaPi/(BaPi+BePi) próximas a 0,5, com poucas exceções (Figura 51). Estes valores caracterizam emissões recentes condizentes com a fração amostrada.

A razão A/(Fe+A) influenciada, conforme discutido anteriormente, pelas alterações na concentração do antraceno, apresentou valores acima de 0,1, o que confirma que as alterações químicas dos compostos na atmosfera nesta fração são de curta duração.



Figura 51 – Box-plot das razões de BaPi/(BaPi+BePi) e A/(Fe+A) para as diferentes estações amostradas durante o ano de 2011.

A variação dessa razão com o tamanho de partícula é corroborada nos dados de Lima (2006) para PM₁₀. Estes autores reportam um valor médio de 0,21 ± 0,05, bem inferior ao encontrado para PM_{2,5} no presente estudo . Pereira Netto *et al.* (2005) observam a influência da luz solar na degradação de compostos de 5 anéis em estação da FIOCRUZ, especialmente o BaPi. O estudo destes autores, entretanto seguiu a lógica de comparação de períodos, diurno e noturno, e não integrando um dia inteiro de amostragem como o presente estudo. Estas diferenças entre os tempos e condições de amostragem podem ser responsáveis pela observação de ausência relevante de degradação neste trabalho.

Souza (2006), através dessa razão, sugerem forte degradação fotoquímica em amostras de São Paulo (PM₁₀). Para amostras da Amazônia Simoneit *et al.* (1990) reportam a ausência de benzo(a)pireno derivada da fotoxidação

124

(aerossóis antigos). Exemplos de variação sazonal desta razão estão expostos na Figura 52.

A ausência de um padrão sazonal, como ocorre em Campos Elíseos (Figura 52), também ocorre nas estações de Niterói, Copacabana e Seropédica. Em São João de Meriti e no Centro do Rio existe uma tendência que sugere um padrão sazonal daquela razão. Cabe ressaltar que a variação é pequena quando comparada à variação sazonal reportada para estudos em clima temperado (Pietrogrande *et al.* 2011; Akyüz & Çabuk 2010; Manoli *et al.*, 2004) e que os dados devem ser avaliados com cuidado. Observa-se na Figura 52 que a mediana do mês de junho para São João de Meriti para a razão BaPi/(BaPi+BePi) é menor que a observada para os meses de março e abril. Isto sugere que variações diárias da razão são mais importantes do que as variações sazonais.



Figura 52 – Variação anual da razão BaPi/(BaPi+BePi) para as estações de Campos Elíseos e São João de Meriti.

Pode-se inferir pelos valores da razão BaPi/(BaPi+BePi) na Figura 51 que nas estações de São João de Meriti, Centro e Campos Elíseos este fenômeno é bem evidenciado, enquanto nas estações de Niterói, Copacabana e Seropédica os valores são geralmente superiores a 0,5. Este padrão poderia ocorrer pela baixa emissão de poluentes e sua provável dispersão no ambiente o que não permite evidenciar o "envelhecimento" destas partículas. Nas estações de maior emissão, entretanto, seria possível evidenciar o início do processo de "envelhecimento" das partículas.

Não foi observada variação sazonal das razões nas estações deste estudo. Também não ocorre variação em função da precipitação, à exceção das

125

razões CHPAs /16 HPAs e do índice pirolítico para o Centro do Rio de Janeiro durante eventos de precipitação. Para estas razões que envolvem compostos de diferentes massas, a variabilidade é resultante da alteração do perfil em dias de precipitação, já demonstrado no subitem 5.4. Não foi observado o fenômeno reportado por Allen *et al.* (2008) de decréscimo das razões FI/Pi, BaPi/BPe e BaA/Cr durante o período de maior umidade, resultante da correlação inversa entre as razões e a pressão de vapor e solubilidade.

Uma das formas de avaliar a variabilidade de emissões ou fontes é a relação logarítmica entre os compostos parentais de 3 a 6 anéis e a série de 5 HPAs alquilados (Figura 53). Este tipo de abordagem é amplamente útil em amostras de sedimento (Wagener *et al.*, 2011, 2012), quando o uso de razões diagnósticas não permite uma clara diferenciação de fontes nas amostras. Observa-se que as únicas estações onde a relação entre estes parâmetros é significativa são Campos Elíseos (r_s=0,78) e São João de Meriti (r_s=0,65). O comportamento com os HPAs é bem diferente do observado para a fração alifática (Figura 44). A maior dispersão dos dados, provavelmente, é decorrente da maior influência da partição gás-partícula dos compostos de menor peso molecular e da baixa concentração nas estações de Niterói, Copacabana e Seropédica.

As maiores concentrações em Campos Elíseos e São João de Meriti, associado à distribuição de HPAs de maior peso molecular, refletem-se em uma maior relação entre estas variáveis. No Centro, apesar de apresentar concentrações equivalentes a São João de Meriti, a distribuição dos compostos mais leves e a influência da precipitação acarretam na maior dispersão dos dados. Observa-se que as declividades resultantes para São João de Meriti e Campos Elíseos são muito próximas, sugerindo que estas duas estações estão sob influência de fontes similares de hidrocarbonetos. A aplicação deste tipo de abordagem mostra-se menos eficiente na matriz atmosférica, sendo mais bem aplicada em sedimentos sob poluição crônica.

O uso de razões diagnósticas neste trabalho permite observar a variação da influencia das diferentes emissões nas estações, mas não permite a quantificação dos aportes de cada fonte. Machado *et al.* (2009) nota que as razões estão dispersas por uma grande faixa e que não é clara a diferença entre emissões de motores a gasolina e a diesel.

Galernau (2008) faz uma análise crítica das razões diagnósticas de fontes e afirma que devido à grande variabilidade reportada para razões diagnósticas em cada tipo de fonte é improvável que uma simples razão ou perfil selecionado





Figura 53 - Gráfico log-log da concentração da concentração de HPAs de 3 a 6 anéis e da soma das 5 séries de HPAs alquilados

Esta mesma autora (Galernau, 2008) compila dados da literatura com médias da razão IPi/(IPi+BPe) para emissões a diesel menores que o limite de 0,2 proposto por Yunker *et al.* (2002) e razões Fl/(Fl+Pi) para emissões a gasolina na faixa esperada para resíduos de combustão de madeira e carvão. Manoli *et al.* (2004) reportam a dificuldade da avaliação das razões diagnosticas, considerando ainda a reatividade das diferentes espécies de HPAs no ambiente.

Uma das formas alternativas de avaliar a influência dos HPAs nas amostras é pela Análise de Componentes Principais (ACP). A ACP é um método estatístico través do qual um número grande de variáveis independentes é sistematicamente reduzido por combinações lineares a um número menor e conceitualmente mais coerente de grupos de variáveis (Dunteman, 1989).

A concentração de cada variável foi dividida pela concentração total da amostra tornando o perfil relativo de HPAs o objetivo de discriminação nesta análise e, consequentemente, removendo qualquer efeito de concentração. Uma vez que esta análise é realizada sobre a matriz de correlação não há necessidade de centralizar e reduzir os dados, procedimento intrínseco a formulação da matriz. O resultado encontrado para os fatores 1 e 2 explicam 51,4% da variância total das amostras (Figura 54).



Figura 54 – Distribuição dos Fatores para a ACP realizada com a concentração relativa das amostras de particulado atmosférico da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

O fator 1 divide basicamente as amostras pelo número de anéis, com valores positivos para compostos de 2 a 4 anéis e negativos para compostos de 5 a 6 anéis. O fator 2 representa a influência de poucos compostos de menor peso molecular observado em algumas amostras. Como já observado para as razões diagnósticas, existe um acoplamento entre as estações de coleta, mas com gradiente que vai do Centro, com maior abundancia de compostos leves, a São João de Meriti e Campos Elíseos, com maior abundancia de compostos pesados (Figura 55).

Esta abordagem apesar de diferenciar as distribuições entre as estações não evidencia claramente os diferentes tipos de emissões veiculares, como observado por outros autores para esta análise (Dallarosa *et al.*, 2005, 2008; Vasconcellos *et al.*, 2003, 2011; Larsen & Baker, 2003; Li *et al.*, 2012).

Embora seja possível diferenciar qualitativamente a distribuição de HPAs entre as estações, não é possível estimar quantitativamente a sobreposição dos diferentes tipos de emissões, assim como a avaliação das razões diagnóstico. A análise quantitativa destes aportes é primordial para qualquer avaliação (Li *et al.*, 2002) e pode ser obtida pela associação entre a Análise de Componentes Principais e Regressão Múltipla Linear. Este tipo de abordagem iniciou-se com o trabalho de Larsen & Baker (2003) para amostras de atmosfera urbana, mas tem se difundido para sólidos em suspensão (Sofowote *et al.*, 2008) e sedimentos (Chen *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2009).

O método consiste em uma ACP nos dados de concentração onde, após rotação varimax, são extraídos todos os fatores cujo eigenvalue seja superior a 1. Estes fatores são usados como variáveis independentes para descrever a concentração de HPAs nas amostras. Neste método todas as variáveis, a dependente e as independentes, devem ser normalizadas pela média e desvio padrão antes da análise. No caso das variáveis independentes (fatores) estes já são normalizados pelo principio da ACP. A variável dependente, a concentração total de HPAs, necessita ser normalizada antes da análise. A distribuição de HPAs em cada fator é avaliada e identificada a provável fonte correspondente. Posteriormente o peso de cada fator no modelo de regressão é definido para explicar a concentração total na amostra.





Observa-se na Figura 56 que o Fator 1, responsável por 43,7% da variância, pode ser identificado como fonte de combustível não queimado.



Figura 56 – *Loadings* dos 5 fatores extraídos da ACP para serem aplicado no Modelo Linear de Regressão Múltipla

No Fator 3, que explica 8,9% da variância, observa-se o predomínio de compostos leves, com padrão de distribuição de seus respectivos alquilados típico de combustão, ou seja C0>C1>C2>C3>C4 (Page *et al.*, 1993). Portanto, pode-se afirmar que este fator (F3) corresponde a emissões de compostos mais leves provenientes da queima de combustível.

Nos Fatores 4 e 5 (8,2%) não está associado qualquer perfil característico de fonte, mas a variância explicada pelos mesmos é de apenas 8,2%. O modelo resultante desta avaliação foi bastante satisfatório (R²=0,78, F<0,05) e, como pode ser observado na Figura 57, existe boa relação entre a concentração mensurada nos ensaios realizados e a prevista pelo modelo de regressão linear.



Figura 57 – Gráfico da concentração mensurada versus prevista; Contribuição média de cada fator para a concentração média das estações e desvios relativos da concentração prevista em relação à mensurada para cada estação de amostragem.

Observa-se que o F1, correspondente a emissões de combustível não queimado, tem maior peso na concentração média das amostras do Centro. Nas amostras de São João de Meriti e de Campos Elíseos esse fator tem menor relevância, pois nestas estações predomina a segunda componente do modelo (F2), correspondente a emissões de HPAs de alto peso molecular através da queima incompleta de combustível. Em todas as estações o peso dos demais fatores é muito menor em relação aos dois primeiros.

Os resultados encontrados permitem corroborar quantitativamente as observações e pressupostos estabelecidos de forma qualitativa pela tipologia de HPAs e as razões diagnóstico de fontes. O desvio relativo da concentração mensurada foi maior para as estações de Copacabana, Niterói, Seropédica e São João de Meriti. Nas três primeiras o maior desvio pode ser explicado por tratarem-se de estações com menores concentrações. O ajuste do método de regressão múltipla linear é realizado para obter-se os menores desvios absolutos que, obviamente, ocorrem na zona de maior concentração.

Os maiores desvios obtidos para São João de Meriti, de concentração equivalente ao Centro, são justamente em algumas amostras de menores concentrações. Embora os resultados obtidos apresentem desvios maiores que os observados para outros estudos que seguiram o mesmo procedimento (Larsen & Baker, 2003; Sofowote *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2009) deve-se considerar que para o número de amostras e variabilidade de estações e perfis o modelo pode ser considerado bem ajustado. Embora esta avaliação não permita quantificar os aportes da queima de gasolina e diesel separadamente os resultados são um ganho quantitativo na diferenciação entre as estações.

Além dos HPAs normalmente analisados em estudos atmosféricos outras informações provêm de HPAs analisados com menor freqüência. Na Figura 58 se pode observar a concentração de acefenantrileno, benzo(c)fenantreno, indeno(7,1,2,3-cdef)criseno, dibenzo(a,j)antraceno, pentafeno, benzo(b)criseno, piceno e reteno. Muitos compostos estiveram abaixo do limite de quantificação do método e é evidente o perfil semelhante de distribuição em todas as estações com maior abundancia relativa para o indeno(7,1,2,3-cdef)criseno.

O acefenantrileno é um compostos reportado em menores concentrações que seus respectivos isômeros, fluoranteno e pireno, em poeiras urbanas, túneis, e produtos de combustão de madeira, carvão e combustíveis (Lee *et al.*, 1977 *apud* Yunker *et al.*, 2002; Grimmer *et al.*, 1983; Wise *et al.*, 1986; Benner *et al.*, 1990; Fine *et al.*, 2001; Schauer *et al.*, 2001). Yunker *et al.* (2002) compilando os

dados destes trabalhos reportam para a razão acefenantrileno (Act) sobre os compostos de massa 202 menores que 0.1 para amostras de combustão de diesel e entre 0,15 a 0,24 para combustão de carvão, entre 0,16 e 0,20 para amostras de óleo cru e 0,14 a 0,22 para amostras de combustão de madeira.



Figura 58 - Resultado dos demais HPAs quantificados para as estações de coleta de material particulado atmosférico (PM_{2,5})

Observa-se que os autores reportam faixas sobrepostas para as diferentes emissões, como já comentado para as razões discutidas anteriormente. A mediana dessa razão foi inferior a 0,1 para o Centro e Copacabana, de 0,12 para São João de Meriti e Campos Elíseos e de 0,11 e 0,15 para Niterói e Seropédica, respectivamente. Embora não esteja de acordo com a proposta inicial de Yunker *et al.* (2002), os resultados se comparam aos obtidos por Mazquiarán & Pinedo (2007), com valores médios próximos de 0,15 para região da Espanha, onde o tráfego veicular também é caracterizado como fonte predominante. A variabilidade dessa razão também pode ser observada nos dados do estudo de Panagiotou & Levendis (1996), que fornece valores entre 0,11 e 0,30 para queima de PVC, poliestireno e polietileno.

Kavouras *et al.* (1999), por exemplo, não detectaram acefenantrileno em região do Chile, reconhecidamente sobre influência de emissões veiculares. Oros *et al.* (2006) não detectam este compostos em combustão de biomassa vegetal à exceção de um tipo de gramínea cuja queima gerou valor de 0,21 para a razão em discussão.

Os próprios autores (Yunker *et al.*, 2002) que propuseram a razão destacam a maior susceptibilidade do acefenantrileno à degradação fotoquímica e sua caracterização em emissões e uso para diagnóstico de fontes é pouco reportada na literatura. Assim como o acefenantrileno, o benzo(c)fenantreno é escasso de maiores estudos. Sua quantificação, embora não seja usada para determinação de fontes, foi realizada dada a sua conhecida toxicidade (Barbosa 2005), constituindo assim mais uma informação de valor para o monitoramento, especialmente de sedimento. Este composto foi quantificado em menos da metade das amostras e sempre em concentrações próximas ao limite de detecção. Sua quantificação é mais frequente em águas e sedimentos como parâmetro de qualidade, embora não esteja listado como HPA prioritário pela US-EPA.

Outros HPAs como o indeno(7,1,2,3-cdef)criseno, dibenzo(a,j)antraceno, pentafeno, benzo(b)criseno e piceno são encontrados em poeiras urbanas e resíduos de combustão de carvão e outros combustíveis (Grimmer *et al.*, 1983; Wise *et al.*, 1986; Rogge *et al.*, 1993a; Bergvall & Westerholm, 2009). Rogge *et al.* (1993a) associam benzo(b)criseno e dibenzo(a,h)antraceno a emissões de gasolina, não sendo detectados em emissões a diesel. Nos dados de Bergvall & Westerholm (2009) é possível verificar que a emissão de piceno e dibenzo(ah)antraceno é praticamente equivalente para os dois combustíveis, gasolina e diesel.

O mesmo perfil com indeno(7,1,2,3-cdef)criseno mais elevado é achado por Bi *et al.* (2003, 2002) para amostras atmosféricas de Guangzhou, China. Ressalta-se que os autores associam as concentrações encontradas às emissões veiculares e não quantificaram o acefenantrileno e o benzo(c)fenantreno. Gao *et al.* (2012) apontam a boa correlação entre benzo(ghi)perileno e piceno como indicativa de emissões veiculares e queima de carvão para PM_{2,5}. O piceno, entretanto, foi detectado em apenas 65% das amostras analisadas.

Yunker *et al.* (2011), através de regressão linear significativa entre as razões de alguns destes compostos obtidos na literatura para diferentes emissões, estabeleceram os limites descritos na Figura 59. Observa-se que razões estabelecidas estão mais de acordo com as características das emissões e locais de coleta já descritos. Estas razões, entretanto, não são capazes de identificar as emissões relacionadas aos diferentes combustíveis.

A partir dados de Azevedo *et al.* (1999) é possível observar que a razão IPi/(IPi+BPe) indica fontes em aerossóis como petróleo para a amostras da Cinelândia, combustão de petróleo para a Quinta da Boa Vista e combustão de biomassa para a Floresta da Tijuca. Os dados da razão ICr/(ICr+BPe) aplicados aos limites propostos por Yunker *et al.* (2011) para os dados destes autores já fornecem indicações mais próximas a combustão de petróleo para a Cinelândia (0,31) e Quinta da Boa Vista (0,30) e apontam para combustão de biomassa na Floresta da Tijuca (0,71), comprovando maior capacidade na separação de fontes.

Além destes HPAs ainda quantificou-se o reteno. Este composto tem sido reportado na atmosfera predominantemente relacionado à queima de coníferas (Simoneit, 2002; Oros *et al.*, 2001b; Bi *et al.*, 2003). Nascimento (2006) reporta valores deste composto, com média de 0,82 ng m⁻³, em São Paulo, enquanto Vasconcellos *et al.* (1998) reporta baixas concentrações para a Floresta Amazônica. Vasconcellos *et al.* (2010) encontram concentrações elevadas de reteno na atmosfera relacionando-os à queima de biomassa vegetal em locais mais afastados e posterior transporte atmosférico. Azevedo *et al.* (2002) entretanto reporta reteno para a região de Campos dos Goytacazes e sugere que esteja, provavelmente, associado à queima de madeira (ex. Pinus) nos arredores da cidade, uma vez que a combustão da cana-de-açúcar não emite reteno.

Este composto foi quantificado em apenas 53% das amostras analisadas. Todas as amostras do Centro contêm este composto acima do limite de quantificação, enquanto em Seropédica apenas 7 amostras apresentaram concentração quantificável. Esperar-se-ia que, caso o reteno fosse proveniente de fonte de combustão e sofresse transporte por longas distâncias, sua distribuição espacial se apresentasse mais homogênea. Como este composto também é detectado minoritariamente em emissões veiculares (Khalili *et al.*, 1995; Herrington *et al.*, 2012; Westerholm *et al.*, 1996) é muito mais provável que sua presença esteja diretamente relacionada a este tipo de emissão.



Figura 59 – Razões diagnóstico de fontes baseadas em outros HPAs.

Isto faz com que sua distribuição seja dependente da fonte local, como já discutido anteriormente sobre a possibilidade da presença de resíduos de combustão vegetal nas amostras da estação do Centro. Shen *et al.* (2012)

alertam que a queima de carvão pode ser outra fonte de reteno importante, normalmente negligenciada por autores que tratam apenas da combustão de biomassa.

Todas as observações aqui corroboram as avaliações de estudos pretéritos de hidrocarbonetos (Fernandes *et al.*, 2002; Lima, 2006; Quitério *et al.*, 2005; Azevedo *et al.* 1999; Pereira Netto *et al.*, 2002, 2001; Machado *et al.*, 2009; Dayse *et al.*, 1987; Marques *et al.*, 2009) e de outros poluentes (Souza *et al.*, 2013; Godoy *et al.*, 2009; Carneiro *et al.*, 2008; Mariani & Mello, 2007) que caracterizam as emissões veiculares como principais componentes na distribuição de poluentes atmosféricos na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. A avaliação das razões diagnósticas identifica necessidade de que novos limites, mais adequados às condições reais de campo, sejam estabelecidos ou que sua utilização seja associada principalmente a métodos estatísticos e outros critérios de avaliação.

Existe uma variabilidade temporal e espacial na tipologia de HPAs na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. As diferenças encontradas devem-se principalmente ao local de amostragem, mas a mudança na composição da frota e no uso de combustível deve ser levado em consideração.

5.6 Sedimentos

5.6.1 Carbono Orgânico

A concentração de carbono orgânico por ponto está apresentada na Tabela 8 onde é possível evidenciar a diferença de concentração entre a entrada da baía e o fundo (Figura 60). A concentração varia desde os menores valores na entrada da baía, 0,5% no P1, até o valor de 10% no P4, caminhando para a região mais interna. Os valores encontrados estão de acordo com estudos prévios (Hamacher, 1996; Lima 1996; Carreira *et al.*, 2002) e os dados reportados por Wagener *et al.* (2012) para quatro campanhas semestrais de monitoramento. Estes autores, além da variabilidade temporal, reportam grande variação de concentração no mesmo ponto ao longo do monitoramento.

Ponto de Coleta	a Carbono Orgânico (%)		
P1	0,49		
P2	4,37		
P3	5,90		
P4	9,98		
P5	5,86		
P6	5,71		
P7	4,28		
P8	6,12		
P9	4,68		
P10	0,61		
P11	1,78		

Tabela 8 – Concentração de Carbono Orgânico em amostras de sedimente	o da
Baía de Guanabara	

Todos os pontos deste estudo, à exceção do ponto P7, são os mesmos monitorados por estes autores cuja malha amostral baseou-se em locais de dados pretéritos (Hamacher, 1996; Lima, 1996; Meniconi *et al.*, 2002). As observações corroboram indicações anteriores sobre o acúmulo de matéria





Figura 60 – Distribuição espacial da concentração de Carbono Orgânico (%) em sedimentos da Baía de Guanabara.

Os dados de granulometria para os sedimentos estudados fornecidos por Bernardes (comunicação pessoal) não se relacionam com a concentração de carbono orgânico ou a concentração dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. O mesmo ocorre quando são comparados os dados de carbono orgânico aos de poluentes. Esta ausência de relação entre o carbono orgânico e poluentes já tinha sido observada em estudos anteriores (Hamacher, 1996; Carreira *et al.*, 2004; Wagener *et al.*, 2012). Segundo Wagener *et al.* (2012) os altos valores reportados para o carbono orgânico são fruto do estado trófico deste sistema e representam apenas uma fração do carbono fixado dado que as taxas de degradação na coluna d'água e nos primeiros centímetros de sedimento são muito intensas (Wagener *et al.*, 1990; Carreira *et al.*, 2002).

5.6.2 Hidrocarbonetos alifáticos

Os resultados detalhados da análise da fração alifática encontram-se em anexo e a Tabela 9 contém um resumo dos resultados e razões aplicadas aos dados. A recuperação média para o surrogate da fração alifática foi de 108 ± 11%. Os sedimentos deste sistema são altamente contaminados e foi observada coeluição em algumas amostras do primeiro padrão usado para recuperação, o nC30d₆₂, tendo sido a mesma verificada através do segundo padrão de recuperação adicionado às amostras, o nC16d₃₄. A distribuição dos parâmetros da fração alifática encontra-se exposto na Figura 61.

Tabela 9 – Resultados obtidos da fração alifática para amostras de sedimento da Baía de Guanabara

	n-alc ¹ µg g⁻¹	HR µg g⁻¹	MCNR µg g⁻¹	MCNR /HR	nC17/ nC29	nC17/ Pristano	nC18/ Fitano	IPC
P1	1,65	5,86	40,9	7,00	0,41	0,88	1,01	1,20
P2	12,7	60,5	1025	16,9	0,15	0,43	0,45	1,44
P3	10,5	42,4	646	15,2	0,14	1,19	0,94	1,52
P4	4,23	13,9	172	12,3	0,30	0,80	0,76	1,71
P5	11,1	29,5	313	10,6	0,20	1,63	1,44	2,05
P6	10,5	50,2	663	13,2	0,03	0,92	0,70	2,26
P7	12,1	26,4	47,2	1,80	0,01	0,86	0,63	4,38
P8	13,9	19,3	109	5,60	0,02	1,93	1,00	3,68
P9	5,58	36,7	538	14,7	0,07	1,08	0,90	1,92
P10	0,97	5,97	45,4	7,60	0,10	0,75	0,49	1,31
P11	3,34	15,6	172	11,1	0,07	0,66	0,66	1,51

¹ Soma de n-alcanos

Venkatesan *et al.* (1980), consideram o valor de 2 μ g g⁻¹ como nível de background para a soma de n-alcanos em sedimentos, enquanto Bouloubassi & Saliot (1993) sugerem que este valor pode ser superado em duas ou três vezes quando altos aportes de matéria orgânica terrestres se fazem presentes. As concentrações encontradas para os sedimentos superam este limite (2 μ g g⁻¹) em quase todas as amostras. Os níveis encontrados para n-alcanos, Hidrocarbonetos Resolvidos (HR) e Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) são de ambientes altamente contaminados e são superiores aos encontrados em sedimentos de Santos e Cananéia (Nishigima *et al.*, 2001), costa do Mar Cáspio (Tolosa *et al.*, 2004) e Baía de Ushuaia (Commendatore *et al.*, 2012). A

concentração reportada e sua variação é análoga a dados pretéritos desta baía (Meniconi *et al.*, 2002; Meniconi,2007; Wagener *et al.*, 2012).



Figura 61 - Distribuição dos n-alcanos, HR, MCNR e Alifáticos Totais (AT) em amostras de sedimento da Baía de Guanabara.



Figura 61 - Distribuição dos n-alcanos, HR, MCNR e Alifáticos Totais (AT) em amostras de sedimento da Baía de Guanabara. (Continuação)

Razões utilizando compostos saturados são bastante utilizadas para diferenciação de fontes biogênicas e petrogênicas, enquanto os HPAs são mais representativos para fontes petrogênicas e pirolíticas (Colombo et al., 1989). Uma das principais razões usadas como base em compostos saturados é o Índice de Preferência de Carbono (IPC). O limite típico desta razão em sedimentos para indicar contribuição terrígena natural é de 4 ou mais. Entretanto Zanardi et al. (1999), Jaffe et al. (2003) e Bouloubassi & Saliot (1993) reportam valores inferiores em regiões de confirmado aporte terrígeno. Amostras com próximos a 1 são consideradas contaminadas valores de IPC por hidrocarbonetos petrogênicos (Clark & Blumer, 1967; Farrigton & Tripp, 1997; Wang et al., 1999a). Na Figura 62 pode-se ver a variabilidade deste índice nas três matrizes estudadas. Observa-se claramente a baixa dispersão deste índice nas amostras de óleo, os valores predominantemente entre 1 e 1,6 para aerossóis da Região Metropolitana do Rio de Janeiro e na dispersão dos dados de sedimento se observa um gradiente da contribuição terrígena destacada nos dois pontos fora da distribuição, o P8 e o P7, este último em valor superior a 4. Em São Sebastião, por exemplo, Zanardi et al. (1999) reportaram IPC entre 1,2 e 3,2 onde a contribuição terrígena também foi evidenciada.



Figura 62 – Comparação entre as matrizes analisadas para a variação em escala logarítima da relação entre MCNR e HR e do índice de Preferência de Carbono (IPC)

Outra feição destacável na Figura 62 é a diferença na distribuição da relação MCNR/HR. A MCNR e sua importância relativa é comumente usada para
identificar a contaminação por petróleo ou degradação deste material no ambiente (Readman *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 1999; Volkman *et al.*, 1992) com, em geral, valores da razão superiores a 4. A presença da MCNR por si só já é considerada marcador de contaminação por petróleo (Volkman *et al.* 1992; Simoneit, 1986). Embora se considere que a presença desta mistura possa ocorrer naturalmente (Venkatesan & Kaplan, 1982), esta contribuição em ambientes costeiros é relativamente muito inferior à contribuição petrogênica (White *et al.*, 2013).



Figura 63 – Variação especial da relação MCNR/HR para as amostras de sedimento da Baía de Guanabara

Apenas a estação 7 mostrou valor abaixo do limite de 4 para esta razão (Simoneit & Mazurek, 1982; Simoneit, 1984). Para os demais sedimentos esta razão indicou estágio avançado de degradação, especialmente na estação P2 (Figura 63), com menor contribuição relativa dos compostos resolvidos. Os valores reportados são superiores aos obtidos nas demais matrizes (Figura 62), sugerindo um quadro de degradação mais elevado.

Este processo de degradação também é evidenciado pelos valores das razões nC17/pristano e nC18/fitano abaixo ou menores que 1. Entretanto as interpretações destas razões envolvendo os isoprenóides não são consideradas robustas dada a grande diversidade de fontes para estes compostos (Powell,1988). Por esta razão Wang *et al.* (2013) sugerem a utilização de biomarcadores e razão isotópica dos n-alcanos individuais como ferramenta de avaliação.

Em geral os trabalhos em sedimentos costumam dividir as fontes em naturais e antropogênicas, quando tratamos de hidrocarbonetos alifáticos. Valores de IPC próximos a 1 e altas concentrações de MCNR são associadas a aporte petrogênico, mas existe uma dissociação que esta característica petrogênica possa ser oriunda de emissões atmosférica, seja por deposição direta ou lixiviamento urbano. Geoquímicos costumam associar estes parâmetros a fontes locais, desconsiderando estes fatores. Este quadro complica ainda mais a avaliação ambiental pois não basta caracterizar aporte petrogênico sem determinar sua origem e, para tal, as ferramentas obtidas a partir da fração alifática não são suficientes.

As amostras P1, P4 e P5 mostraram significante contribuição de compostos mais leves comparadas às demais amostras. Esta contribuição pode ser evidenciada pela maior relação nC17/nC29 exposta na Tabela 9. Como estas estações localizam-se próximo a saídas de esgotos é possível que esta contribuição seja relacionada a *blooms* de algas. Dada a elevada produtividade primária na baía seria de esperar valores da razão acima elevados, mas os valores bastante inferiores à unidade retratam a intensidade dos processos de degradação na coluna d'água e nos sedimentos, assim como a maior labilidade do alcanos de baixa massa molecular.

A distribuição de hidrocarbonetos alifáticos na Baía de Guanabara, considerando todas as fontes e processos de degradação, sugere poluição petrogênica ubíqua (Figura 64). As únicas exceções são as amostras P7 e P8 cuja contribuição natural de hidrocarbonetos as destaca do restante das amostras.



Figura 64 – Gráfico log da relação entre os hidrocarbonetos resolvidos (HR) e a Mistura Complexa Não Resolvida. (P7 e P8 não utilizados no cálculo de regressão).

5.6.3 Hidrocarbonetos aromáticos

Os resultados detalhados da análise da fração aromática encontram-se em anexo e a Tabela 10 contém um resumo dos resultados e razões aplicadas aos dados. A recuperação média para o padrão subrogado da fração aromática foi de $90 \pm 13\%$.

Tabela	10	-	Resultados	obtidos	da	fração	aromática	para	amostras	de
sedimer	nto c	da E	Baía de Guan	abara						

	P1	P2	Р3	P4	Р5	P6	Ρ7	P8	Р9	P10	P11
16 HPAs EPA ng g ⁻¹	872	22409	2298	1774	1425	629	207	597	8729	1532	1906
Soma 38 HPAs ng g ⁻¹	11497	46199	4765	2903	3062	1552	424	1197	16159	2234	3036
% Per/ Isômeros	5,47	6,26	6,12	6,29	6,40	10,2	27,7	17,8	5,38	6,86	6,29
% 2-3 Anéis	27,6	30,4	35,5	28,6	38,4	36,3	33,8	29,6	20,3	15,9	18,1
% 4-6 Anéis	72,4	69,6	64,5	71,4	61,6	63,7	66,2	70,4	79,7	84,1	81,9
% 5-6 Anéis	34,3	24,6	30,3	26,9	29,5	23,2	37,1	37	39,1	38	35,9
An/ (Fe+An)	0,27	0,47	0,46	0,2	0,4	0,33	0,34	0,39	0,48	0,3	0,31
BFI/ (BFI+BePi)	0,74	0,73	0,74	0,76	0,75	0,74	0,76	0,75	0,77	0,75	0,75
Fl / (Fl + Pi)	0,54	0,43	0,44	0,54	0,51	0,44	0,55	0,49	0,42	0,53	0,5
BaA/ (BaA+Cr)	0,55	0,55	0,57	0,54	0,55	0,54	0,51	0,51	0,52	0,55	0,55
C0/(C0+C1) Fe/An	0,45	0,36	0,48	0,64	0,43	0,44	0,43	0,41	0,43	0,57	0,54
1,7/(1,7+2,6) DMFe	0,74	0,69	0,78	0,73	0,75	0,82	0,79	0,82	0,69	0,74	0,79
IPi/ (IPi+BPe)	0,55	0,52	0,55	0,58	0,58	0,54	0,59	0,58	0,54	0,60	0,56
Índice Pirolítico	1,58	1,21	1,13	1,5	0,98	0,83	1,32	1,38	1,68	2,46	2,06

A concentração de HPAs em sedimentos da Baía de Guanabara esteve na faixa de estudos anteriores: 1564 - 18438 ng g^{-1} (Lima, 1996); 554 - 1984 ng g^{-1}

(Hamacher, 1996); 91 - 58439 ng g⁻¹ dez dias após o derrame de 18 de janeiro de 2000 (Meniconi *et al.*, 2002); 400 – 52384 ng g⁻¹ em amostras coletadas no ano de 2003 (Meniconi, 2007) e 14 – 153316 ng g⁻¹ em dois anos de programa de monitoramento com coletas semestrais, no período de 2005 a 2007 (Wagener *et al.*, 2012).

As concentrações reportadas são difíceis de comparar dado o fato dos autores terem utilizado diferentes metodologias, determinado diferentes números de compostos e deve-se considerar que apesar da escolha dos pontos baseado em estudos pretéritos a coleta não é exatamente coincidente. O monitoramento de sedimentos nos mesmos locais de amostragem ao longo dos anos (Meniconi *et al.*, 2002; Meniconi, 2007; Wagener *et al.*, 2012) seguindo a mesma metodologia mostram que as concentrações não variam com o tempo e também não variam para um mesmo local de coleta. No presente trabalho as amostras P9 e P2 mostraram concentração marcadamente superior às demais em uma e duas ordens de grandeza, respectivamente. Para a estação P2, próxima ao Porto do Rio de Janeiro, apresentou a concentração mais elevada assim como observado em estudos anteriores (Meniconi *et al.*, 2002, Meniconi, 2007; Wagener *et al.*, 2002, Meniconi, 2007; Wagener *et al.*, 2002, Meniconi, 2007;

A estação P9 foi a segunda maior concentração apesar de se encontrar sobre influência do canal central de circulação, cujo valor encontrado de 16159 ng g-1 está dentro da variação história (2000 – 2008) reportada (Meniconi *et al.*, 2002, Meniconi, 2007; Wagener *et al.*, 2012). Cabe ressaltar que esta estação encontra-se próxima ao Terminal da Ilha D'Água, e deve estar sob influência do mesmo. Apesar da coerência com os dados históricos, quando comparada a outros ambientes costeiros a concentração reportada é superior (Wagener *et al.*, 2010; Tolun *et al.*, 2001; Medeiros *et al.*, 2005; Commendatore *et al.*, 2012; Tolosa *et al.*, 2004). A tipologia dos HPAs por estação pode ser visualizada na Figura 65.

Esses estudos prévios mostraram o predomínio de compostos de alto peso molecular (4 a 6 anéis) no perfil de HPAs nos sedimentos. Nas amostras do presente estudo há maior abundância de compostos de 4 anéis: fluoranteno, pireno, criseno e seus alquilados, e benzo(a)antraceno. Yunker *et al.* (2000) indicam que amostras de sedimentos com predominância de compostos de massas 252 e 202 são típicos de áreas sobre influencia urbano-industrial, especialmente os de massa 202. A mesma avaliação é corroborada por outros autores (Bouloubassi & Saliot, 1993; Savinov *et al.*, 2000; Simoneit, 1985).

Várias razões diagnósticas de fontes foram aplicadas aos dados para determinação da origem dos hidrocarbonetos (Tabela 10) nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara. Dentre as razões normalmente utilizadas apenas a relação C0/(C0+C1) Fe/A foi capaz de discriminar as amostras em grupos indicando possível origem petrogênica (Figura 66). Apesar da separação em grupos este índice não define fonte petrogênica unicamente, não sendo possível corroborar este aporte.



Figura 65 – Distribuição dos HPAs em amostras de sedimento da Baía de Guanabara.



Figura 65 – Distribuição dos HPAs em amostras de sedimento da Baía de Guanabara. (Continuação)





Figura 66 – Gráfico cruzado de razões diagnósticas de fontes aplicadas aos dados de Sedimento da Baía de Guanabara

0.3

0.2

0.1

0.30

0.35

0.40



Figura 66 – Gráfico cruzado de razões diagnósticas de fontes aplicadas aos dados de Sedimento da Baía de Guanabara (Continuação)

0.45

FI/(FI+Pi)

Petróleo

0.55

0.50

0.60

Todas as razões mostram contaminação exclusiva por hidrocarbonetos de origem de combustão nas amostras (Figura 66) segundo os critérios normalmente utilizados na literatura (Yunker *et al.*, 2002; Sicre *et al.*, 1987; Baumard *et al.*, 1998; Gschwend & Hites, 1981; Wang *et al.*, 1999a). Apesar do uso difundido destas razões as mesmas devem ser aplicadas com cautela e associadas a ferramentas estatísticas para avaliação (Wagener *et al.*, 2011). Valores de razões reportadas por Meniconi *et al.* (2002) para o óleo MF380 de Fe/A <10, derramado na Baía de Guanabara, assim como Fl/Pi<1 para óleo cru colombiano valores considerados de fontes pirolíticas, quando as amostras são conhecidamente petrogênicas. Wang *et al.* (2001) também reportam Fe/A e BaA/(BaA+Cr) em óleo cru com valores considerados provenientes de processos de combustão.

Outro problema no uso de razões diagnósticas de fontes ocorre quando diferentes fontes coexistem (Soclo *et al.*, 2000, Wang *et al.*, 1999). Deve-se considerar é que a sobreposição de fontes nem sempre afeta a razão diagnóstico de fonte na mesma proporção em que os diferentes aportes ocorrem. Analisando a diferença entre os perfis de petróleo e produtos de petróleo e dos aerossóis observa-se que neste último a proporção de compostos de maior massa molecular é muito maior. Compostos de massa molecular 276 estão em níveis praticamente não detectáveis nas amostras de petróleo analisadas e, em aerossóis, são os mais abundantes. Em um aporte equivalente de ambas as fontes, razões envolvendo estes compostos como IPi/(IPi+BPer) seriam pouco afetados pela mistura e provavelmente seguiriam com as mesmas indicações dos aerossóis.

Os resultados obtidos para o índice pirolítico, proposto por Wang *et al.* (1999a,b), indicaram contribuições de combustão para todas as amostras. Ressalta-se que este índice não considera os efeitos do intemperismo, principalmente a perda de compostos leves e sua aplicabilidade restringe-se mais a derrames recentes.

O gráfico entre a relação da soma das 5 séries de HPAs alquilados (predominantes em óleos) e compostos de 3 a 6 anéis (predominantes em resíduos de combustão) foi mais uma vez aplicado e encontra-se exposto na Figura 67. As indicações desta avaliação sugerem que as amostras provém de mistura equivalente entre as diversas fontes ou de fonte única.

O processo de degradação de HPAs pode também afetar a tipologia original nas amostras e, portanto, a avaliação das fontes. A maioria das amostras apresentam elevada MCNR, que é uma forte evidência de degradação, assim como a análise das séries de HPAs alquilados nestas amostras. Observase o padrão típico de degradação , C0<C1<C2<C3 (Page *et al.*, 1993), para as séries de naftalenos, fluorenos e dibenzotiofenos. A série de fenantrenos, entretanto, apresenta maior concentração de alquilados distribuídos em forma de sino, característico de contribuição petrogênica.



Figura 67 – Gráfico log-log da concentração da concentração de HPAs de 3 a 6 anéis e da soma das 5 séries de HPAs alquilados para amostras de sedimento da Baía de Guanabara.

Uma possível explicação para esta diferença de indicações entre estas séries de HPAs seria a entrada natural de alguns compostos. Esta contribuição natural foi proposta inicialmente por Wakeham *et al.* (1980a) e Venkatesan & Kaplan (1982), ainda Colombo *et al.* (1989) já reportaram problemas em razões diagnóstico de fontes pela influência de alquilfenantrenos derivados de diagênese.

Nas estações P7 e P8 a contribuição natural é evidenciada pela contribuição relativa do perileno em relação aos compostos de mesma massa, sendo de 27,7 e 18,7% respectivamente. Os precursores naturais deste compostos e condições ideais para sua formação encontram-se sumarizados no trabalho de Venkatesan (1988). Este composto é encontrado associado com material terrígeno e condições de redução (Ainzenshat, 1973; Wakeham, 1977), tendo sido frequentemente associado a sedimentos de rios e estuários (Laflamme & Hites, 1978; Baumard, 1998; Venkatesan & Kaplan, 1982). Perileno

derivado de contribuição natural nas estações P7 e P8, próximas a área de proteção ambiental colonizada por manguezais, sugerem que a origem diagenética supera a fonte de combustão para este composto.

Embora a maioria dos autores relacione a origem do perileno com a matéria orgânica terrestre, alguns estudos inferem correlações significativas entre sedimentos de diatomáceas e elevadas concentrações de perileno (Hites et al., 1980; Venkatesan, 1988). Wakeham et al. (1979) encontraram altas concentrações de perileno derivada de produção algal, implicando em precursores aquáticos para este composto. Fang et al. (2003) encontraram relações Pe:ΣHPA aumentando com a distância da linha de costa, evidenciando a origem marinha deste composto. Embora a contribuição marinha para a formação do perileno seja uma possibilidade, esta não pode ser observada nas amostras deste estudo, onde predomina a terrestre. Silliman (1998) sugere que a formação deste composto é controlada mais por processos microbiológicos in situ de materiais orgânicos do que a disponibilidade de materiais precursores. O autor se baseia na ausência de correlações significativas entre a ocorrência de perileno e os indicadores de fontes de matéria orgânica, tanto terrígena como marinha. Silliman (2000), através de análise isotópica, também afirma que o perileno se origina de mais de um precursor, de diferentes processos biológicos, ou de uma combinação destas possibilidades. As indicações de contribuição natural deste composto a partir de precursores terrestres são confirmadas pela distribuição de n-alcanos e IPC reportados para as mesmas.

Assim como para o material particulado atmosférico a aplicação de razões em sedimentos fornece apenas informações qualitativas. Para obter-se uma estimativa quantitativa do aporte das diferentes fontes de hidrocarbonetos foi realizado o mesmo procedimento descrito por Larsen & Baker (2003) para particulado atmosférico, também aplicado a esta matriz por outros autores (Chen *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2009). Cabe relembrar que a ACP foi realizada sobre a matriz de correlação, não existindo necessidade de padronizar os dados para análise.

Inicialmente observou-se que os dados de concentração não poderiam ser usados como variáveis de entrada na ACP. Apesar de outros estudos considerarem esta metodologia bem ajustada a grandes variações de concentração (Chen *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012) o mesmo não se aplica aos sedimentos deste estudo. Observa-se que o Fator 1 representa quase a totalidade da variância (93%) e não há discriminação da influência das variáveis, onde todas apresentam valores positivos (Figura 68).

A explicação gerada pelo modelo de regressão a partir destes dados é que a concentração de hidrocarbonetos depende da concentração destes nas amostras. Além de redundante, esta metodologia não diferencia as fontes de HPAs, seu propósito inicial.



Figura 68 – Factor Loadings resultantes de ACP nos dados de concentração dos sedimentos.

Esse padrão é decorrente da grande amplitude na concentração dos sedimentos, evidenciada na Figura 69. Tal resultado pode ser facilmente compreendido uma vez que a ACP trata de relações lineares entre as variáveis. Apesar da distribuição relativa dos HPAs entre os sedimentos não ser idêntica à concentração de cada HPA (variável) nas amostras, a amostra P2, seguida da amostra P9, estão sempre em concentrações bastante superiores às demais amostras. Isto gera o mesmo efeito observado em relações simples quando poucas amostras de maior concentração tendem a inferir relação entre variáveis.

Apesar da diferentes técnicas aplicadas para normalizar os dados este padrão manteve-se. Desta forma adaptou-se a metodologia utilizando-se a avaliação normalmente aplicada para diferenciação de fontes. Isto significou usar a distribuição relativa dos HPAs, assim como na primeira ACP aplicada aos dados de aerossóis. Nesta análise 5 fatores apresentaram eigenvalues maiores que 1. O Fator 1 teve correlação positiva para os compostos parentais e alquilados associados a contribuição petrogênica e explica 29% da variância total (Figura 70). A amostra P2 mostrou o escore positivo mais elevado neste fator, o que era esperado dada a proximidade do porto, enquanto a amostra P10 apresentou o escore mais negativo.



Figura 69 – Distribuição dos HPAs entre as estações de sedimento – Gráficos na mesma escala



Figura 70 – Distribuição dos Carregamentos e Escores resultantes da ACP com Rotação Varimax nos dados de distribuição relativa.

No fator 2 observam-se valores positivos para o perileno e HPAs de baixo peso molecular, incluindo alquilados, representando 23% da variância total. Valores positivos neste fator estão associados à diagênese de HPAs e provavelmente a influências petrogênicas como combustível não queimado (Yunker *et al.*, 1996). Corroborando discussões prévias a amostra P7 apresenta o maior score neste segundo fator. O Fator 3, que explica 19% da variância total, é mais complexo e difícil de descrever dada a complexidade da distribuição das

variáveis. Existe um padrão de degradação no perfil dos HPAs neste fator, mas não claramente definido. Os demais fatores, F3 e F4, foram considerados como fontes não determinadas pela ausência de padrão na distribuição das variáveis.

A análise hierárquica de agrupamento (*Cluster Analyses*), baseada na distância euclidiana e no método de Ward, a partir dos mesmos dados reduzidos e centralizados, confirma as suposições de agrupamentos de amostras que pode ser realizada a partir dos resultados da ACP (Figura 71). A análise de agrupamento é um procedimento estatístico multivariado que busca organizar as informações em grupos relativamente homogêneos a partir dos dados (Aldenderfer e Blashifield, 1984).

Estas avaliações estatísticas permitem dividir a baía em três setores segundo a contribuição de hidrocarbonetos: (1) área predominantemente de contribuição petrogênica, constituí as amostras P1, P2, P3, P4, P5, P6 e P8; (2) área predominantemente de hidrocarbonetos oriundos de combustão, constituída pelas amostras P9, P10 e P11 e; (3) área onde a contribuição natural é evidente (P7).



Figura 71 – Resultado da Análise Hierárquica de Agrupamento nos dados de distribuição relativa de HPAs em sedimentos.

O modelo de regressão múltipla linear resultante apresentou-se bem ajustado (R²=0,96, F<0.05). Entretanto a análise dos respectivos resíduos gera algumas considerações relevantes. O efeito da ampla faixa de concentração se faz presente mais uma vez e as amostras de menor concentração tem desvios superiores, em alguns casos, a 70% da concentração. O efeito dos ajustes pelos

menores desvios absolutos, como ocorreu para algumas das amostras de aerossóis, é mais intenso nesta matriz.

O melhor ajuste de concentração encontrado foi utilizar o logaritmo neperiano da concentração total de HPAs como variável dependente. Uma vez que a concentração de HPAs é inserida no modelo sem estar reduzida pela media e pelo desvio padrão a equação do modelo resultante passa a apresentar uma constante (b). Observa-se na Figura 72a e Figura 72b a diferença entre os resultados desta análise depende da normalização da variável dependente. A Figura 72c e Figura 72d mostram a contribuição de cada fator e da constante do modelo na concentração. Este procedimento apresentou menores resíduos para as amostras (2,7 \pm 2,2%) e praticamente a mesma eficiência do modelo anterior (R²=0.96, F<0.05).



Figura 72 – Resultados obtidos no método de Análise de Componentes Principais associado a Regressão Múltipla Linear (ACP-MLR).

Apesar de ser matematicamente melhor ajustado que o resultado obtido para os aerossóis nota-se que o valor do coeficiente linear b resultante representa praticamente a totalidade da contribuição deste modelo nas amostras. Este coeficiente não é relacionado com qualquer fonte descrita e pode ser interpretado como um valor médio para a concentração de HPAs, o que leva a avaliações bem diferentes a obtida por outros autores (Chen *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2009).

Neste ponto o entendimento dos procedimentos aplicados e dos resultados obtidos é crucial na avaliação desta baía. Para a ACP, realizada sobre a matriz de correlação, os dados são reduzidos da média e divididos pelo desvio padrão. A Figura 73 apresenta a tipologia média dos HPAs nas amostras da Baía de Guanabara e seu respectivo desvio padrão.



Figura 73 – Contribuição média e desvio-padrão da distribuição relativa das 11 amostras de sedimento da Baía de Guanabara.

Observa-se pela baixa dispersão dos dados que os sedimentos deste ambiente possuem distribuição similar, dominada por compostos de alto peso molecular. Uma forma mais interessante de analisar os dados é considerar que o percentual mínimo, considerando as 11 amostras, varia de 0% para o naftaleno a 5,7% para o benzo(k)fluoranteno e soma para os 38 compostos tem o valor de 56%. Isto significa considerar que na comparação dos HPAs entre duas amostras desta baía, as mesmas compartilham pelo menos 56% de uma tipologia comum.

Este fato é muito importante porque as diferenças obtidas entre as amostras na ACP desconsidera a influência comum a todas, pelo princípio do método. Isto fica mais evidente na indicação da amostra P7 como HPAs de fonte diagenética e de combustível leve (F2 da ACP), contrastante com a informação obtida na análise da tipologia dos HPAs (Figura 65). A informação que provém do intercepto b, ou coeficiente linear, é justamente a distribuição comum entre as amostras de sedimento, o que é condizente com avaliações pretéritas (Figura 67).

Isto também explica a diferença entre as observações obtidas a partir da ACP e das razões diagnósticas de fontes. Razões de HPAs são fortemente influenciadas por esta componente comum, minimizadas na ACP. Estas duas técnicas produzem informações complementares e sugere-se que sejam usadas em conjunto em avaliações.

Estes resultados levantam a questão de determinar a origem desta distribuição comum. Pela distribuição em toda a baía, com perfis semelhantes desde a entrada até o fundo, é mais provável que a combustão seja a fonte mais relevante dada a sua ampla atuação geográfica. Este padrão, entretanto não corrobora com distribuição geográfica da concentração de HPAs na baía (Figura 74), que deveria ser diretamente relacionada ao acumulo de matéria orgânica e proximidade dos rios que carregam o material lixiviado.



Figura 74 – Distribuição espacial da concentração total de HPAs em sedimentos.

O acúmulo de HPAs na baía, principalmente nos pontos P2 e P9, não corrobora o aporte atmosférico direto e a lixiviação urbana. Nestes casos a contribuição local é a explicação mais plausível para o gradiente de concentração entre a estação P2 próxima ao Porto do Rio de Janeiro, a estação P6 que está em uma área de influência de rios altamente poluídos, a estação P9 próxima ao terminal da Ilha D'Água e a estação P7 próxima a APA de Guapimirim.

Outra hipótese possível para a tipologia comum de HPAs nas amostras, e talvez mais provável, é que esta seja fruto do elevado estado de degradação do material orgânico nos sedimentos. O padrão de degradação é justamente o responsável pelo enriquecimento de HPAs de maior peso molecular e pelo perfil característico dos compostos alquilados nestas amostras, especialmente em P2.

Os dados de Mauad (comunicação pessoal) que subsidiaram o estudo de Mauad *et al.* (2012) demonstram maior percentual de compostos de menor peso molecular nos rios que deságuam na Baía de Guanabara em comparação as amostras de aerossóis. Tais dados indicam que desde a emissão de HPAs na atmosfera até sua posterior lixiviação e carreamento existe uma mistura com aporte petrogênico. Estes autores analisaram amostras de água do Rio Suruí, Rio São João de Meriti, Canal do Cunha, Rio Guapimirim, Rio Caceribu e Canal do Mangue.

O período de coleta destes autores foram as últimas semanas dos meses de setembro, outubro, novembro de 2011 e janeiro e março de 2012. Os rios amostrados na região nordeste da Baía de Guanabara apresentam características mais acentuadas de contaminação por hidrocarbonetos alquilados e parentais de menor massa molecular, característicos de origem petrogênica, enquanto na da região noroeste e oeste há maior abundância de hidrocarbonetos característicos de processos de combustão os quais os autores sugerem serem provenientes das emissões atmosféricas desta porção da baía. Entretanto este gradiente espacial de fontes encontrado por Mauad *et al.* (2012) não pode ser observado para a distribuição dos sedimentos na Baía de Guanabara.

Similar a tipologia de HPAs observada por Mauad *et al.* (2012) em alguns rios, Ribeiro *et al.* (2012) reportam para o material carreado nos córregos da Avenida Ary Parreiras e da Rua Sete de Setembro, ambas de Niterói, maior abundância de fenantreno, fluoranteno, pireno e benzo(a)antraceno. Estes autores demonstram claramente a influência da precipitação e posterior lixiviamento urbanos na sazonalidade da concentração de HPAs nestes córregos e, consequentemente, posterior aporte a baía.

Os dados obtidos de Silva *et al.* (2007) para estações de coleta de água e sedimento na porção noroeste da baia, próximo a desembocadura dos principais rios, também mostram a diferença no perfil de distribuição pelo peso molecular entre estes dois compartimentos. Todos estes estudos (Pereira Netto *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2012; Mauad *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2007) são exemplos que demonstram a alteração do perfil de HPAs desde a coluna d´água até sua posterior deposição e acúmulo em sedimentos (Wagener *et al.*, 1990; Carreira *et al.*, 2002).

A diferença entre as razões obtidas entre as matrizes deste estudo pode ser visualizada na Figura 75. Os sedimentos obviamente estão sujeitos a uma mistura maior de diferentes aportes, mas é interessante notar que para algumas razões o valor encontrado é superior as reportadas para aerossóis. Isto ocorre BaPi/(BaPi+BePi), BaA/(BaA+Cr), BFI/(BFI+BePi), A/(A+Fe) e para 0 IPi/(IPi+BPe). Nos dados de Pereira Netto et al. (2006) para poeiras urbanas demonstram elevadas razões Fl/(Fl +Pi) (>0,6) e nos dados de Silva et al. (2007) para sedimentos da porção noroeste da baía observam-se valores de IP/(IPi+BPe) maiores que 0,5 e resultados da razão BaA/(BaA+Cr) intermediários entre os valores dos aerossóis e sedimentos deste estudo. As indicações de Mauad (comunicação pessoal) contidas no trabalho de Mauad et al. (2012) também indicam para alguns índices, valores enriquecidos em relação aos aerossóis. Observa-se na figura também a baixa aplicabilidade da razão C0/C0+C1 Fe/A e 1,7/(1,7+2,6)DMFe dadas suas indicações em amostras de petróleo e produtos de petróleo neste estudo comparadas às demais matrizes analisadas.

Assim como neste trabalho, Gogou *et al.* (1998) comparam razões para análises efetuadas em amostras de aerossóis e sedimentos e observam maiores valores nesta última matriz para os índices IPi/(IPi+BPe) e principalmente para o BaA/(BaA+Cr). Os autores sugerem que este enriquecimento ocorra devido aos HPAs derivados de combustão serem mais resistentes a alterações durante o processo de transporte e degradação até o acúmulo na coluna d'água. Baseados na diferença entre estas matrizes para razão envolvendo os compostos benzo(a)pireno e benzo(e)pireno, com indicações de degradação para o sedimento, os autores sugerem fontes de combustão associadas a transporte por grandes distâncias.



Figura 75 – Razões diagnóstico de fontes aplicadas a diversas matrizes estudadas.



Figura 75 – Razões diagnóstico de fontes aplicadas a diversas matrizes estudadas (Continuação)

Há degradação dos compostos mais lábeis, possivelmente pela grande densidade bacteriana na baía, e há penetração por diferentes vias (rio e deposição atmosférica). O que se percebe nos sedimentos é a combinação destes dois processos. Na atmosfera impera a degradação fotoquímica que parece ser menos eficiente do que a bacteriana.

A comparação das razões BaPi/(BaPi+BePi) e A/(Fe+A), com valores elevados, corroboram que o material dos sedimentos esteja associado a contribuições recentes e/ou baixa degradação fotoquímica. Cabe ressaltar que assim como algumas razões diagnóstico de fontes não apresentam valores característico de sua respectiva fonte, como já reportado nos dados de amostras de óleo de Meniconi *et al.* (2002) e Wang *et al.* (1999a), o mesmo pode ocorrer nesta razão para petróleos e produtos de petróleo brasileiros. Por limitações

analíticas não foi possível verificar esta razão em todos os produtos de petróleo, o que poderia ser um motivo para maiores valores em sedimentos, associados a fontes petrogênicas.

Razão diagnóstico envolvendo compostos de massa 178 (Fenantreno e Antraceno) tendem a ser menos efetivas na determinação de fontes de HPAs (Yunker *et al.*, 2000; Yunker *et al.*, 2002), pois possuem pequena diferença em estabilidade entre seus isômeros. Desta forma razões envolvendo isômeros com maior diferença em estabilidade seriam mais efetivas, como Fluoranteno e Pireno ou benzo(a)antraceno e criseno.

Compostos de massa 202 (fluoranteno e pireno) tiveram grande eficiência na separação de fontes de hidrocarbonetos em amostras de sedimento da Baía de Guanabara (Meniconi *et al.*, 2003). Fang *et al.* (2003) reportam a razão envolvendo compostos de massa 228 (benzo(a)antraceno e criseno) como uma das mais importantes na diferenciação de fontes para sedimentos costeiros de Taiwan. Yunker *et al.* (2002) reportaram grande importância para razão envolvendo compostos de maior peso molecular, como massa 276 (indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno) e 228 (benzo(a)antraceno e criseno), utilizados na diferenciação de fontes em áreas urbanas. Sicre *et al.* (1987) reportam a razão envolvendo compostos de maiso envolvendo compostos de massão envolvendo compostos de fontes em áreas urbanas. Sicre *et al.* (1987) reportam a razão envolvendo compostos de massão envolvendo compostos de massão envolvendo compostos de massão envolvendo compostos de fontes em áreas urbanas. Sicre *et al.* (1987) reportam a razão envolvendo compostos de massão envol

Além dos HPAs normalmente analisados em estudos atmosféricos outras informações provém de HPAs analisados com menor freqüência. Na Figura 76 se pode observar a concentração de acefenantrileno, benzo(c)fenantreno, indeno(7,1,2,3-cdef)criseno, dibenzo(a,j)antraceno, pentafeno, benzo(b)criseno, piceno e reteno. Destaca-se na distribuição dos compostos, a diferença com os dados de aerossóis, onde o indeno(7,1,2,3-cdef)criseno era predominante. Em sedimentos, por outro lado, existe maior abundancia de compostos de massa 278.

A relação média entre os compostos de massa 276 sobre os compostos de massa 278, considerando os HPAs normalmente quantificados é de $12,2 \pm 4,7$ e $6,0 \pm 0,9$ para aerossóis e sedimentos, respectivamente. Se forem incluídos os demais compostos quantificados esta razão modifica-se para $4,8 \pm 1,9$ em aerossóis e $1,9 \pm 0,4$ em sedimentos. Esta relação é a única com diferença significativa entre a distribuição de massas das amostras de sedimento e de todas as estações de particulado atmosférico.



Figura 76 - Resultado dos demais HPAs quantificados para as estações de sedimento da Baía de Guanabara



Figura 76 - Resultado dos demais HPAs quantificados para as estações de sedimento da Baía de Guanabara (Continuação)

Quitério *et al.* (2007) analisa a distribuição de massas entre vários estudos atmosféricos no Brasil e no mundo, inclusive sobre os dados do Rio de Janeiro (Pereira Netto *et al.*, 2001, 2002), São Paulo (Martinis *et al.*, 2002) e Porto Alegre (Dallarosa *et al.*, 2005). Estes autores observam na maioria dos estudos a mesma predominância de massa 276 sobre 278.

Embora Yunker *et al.* (2000, 2002) e outros autores (Fang *et al.*, 2003; Sicre *et al.*, 1987; Meniconi *et al.*, 2003) avaliem proporções de HPAs de diferentes massas em sedimentos marinhos como indicativos de fontes este tipo de avaliação não é robusta o suficiente para corroborar aportes. Em geral este tipo de abordagem é utilizada como avaliação prévia de uma área. Na Figura 77 é possível observar algumas das razões propostas por Yunker *et al.* (2011) aplicada aos dados de sedimentos e aerossóis.



Figura 77 – Comparação das razões diagnóstico de fontes baseadas em outros HPAs para as amostras de aerossóis e sedimentos.

Para todas as razões expostas o ponto P6 apresentou o maior valor, seguido do ponto P7. Estas duas amostras estão localizadas mais próximas a

desembocaduras dos rios da porção oeste e leste da baía, respectivamente. Cabe ressaltar também que entre os compostos de massa 276 o uso do indeno(7,1,2,3-cdef)criseno no lugar do indeno(1,2,3-cd)pireno mostrou resultados menos discrepantes. Apesar da busca de novos compostos para auxiliar a investigação de fontes existe, a princípio, o mesmo problema de indicação comum de fonte para toda a baía.

As baixas concentrações de reteno reportadas para estas amostras em relação aos demais compostos segue o mesmo padrão do particulado atmosférico, onde a origem através de queima de biomassa não parece provável. Não se deve desconsiderar que a queima de alguns pinos possam produzir este composto, apenas não é observado padrão espacial que reflita esta suposição ou concentração diferenciada entre as amostras.

A solução encontrada para uma avaliação ambiental mais coerente e embasada foi refazer a ACP usando outros critérios. Foram utilizados compostos a partir do fluoranteno e descartados os respectivos alquilados. Cada composto foi dividido pela soma dos compostos de mesma massa. Buscou-se com este procedimento retirar a influência da degradação na abundância dos diferentes pesos moleculares e na distribuição dos alquilados. Apenas o reteno, o benzo(c)fenantreno e o perileno foram retirados desta análise. O primeiro pela pouca abundância e por ser um dos compostos alquilados e o segundo porque, apesar da sua quantificação, é apenas mais um balizador de toxicidade dos sedimentos. O perileno não foi inserido na planilha para retirar a influência natural deste compostos na análise, já comprovada anteriormente, e destacar as diferenças entre a contribuição petrogênica e pirolítica.

Os resultados desta análise encontram-se na Figura 78. Uma das primeiras informações que aparecem nesta análise é a distribuição dos compostos de massa 276 e 278 no Fator 1, que explica 32,6% da variância total. Para estas massas o isômero mais estável termodinamicamente encontra-se com valor positivo destacado neste fator, assim como o isômero menos estável aparece com valor negativo destacado. A diferença para outros compostos de diferentes massas não é tão acentuada neste fator, o que sugere que alguns índices são mais importantes para um determinado grupo de amostras. Esta abordagem é corroborada por Gao *et al.* (2012) que conclui que, uma vez que cada categoria de fonte tem um HPA traçador distinto, não se pode extrapolar o mesmo índice para uma área com diferentes aportes.



Figura 78 - Distribuição dos Carregamentos e Escores resultantes da ACP com nova normalização dos dados.

Desta forma este fator destaca a contribuição petrogênica principalmente nas amostras P2 e P9, assim como a fonte de combustão para as amostras P6, P7 e menos evidente P8. No Fator 2 a diferença nos valores obtidos para as variáveis de massa 202 (fluoranteno e pireno) e de massa 278 são as mais destacáveis. Neste eixo as indicações destas duas massas são contraditórias, uma vez que o isômero mais estável termodinamicamente possui valores positivos neste eixo para massa 202 e, no caso dos compostos de massa 278, ocorre o inverso. Neste fator (F2) foi o benzo(b)criseno traçador de contribuição pirolítica.

A diferença nas indicações é coerente em zonas de aporte misto, com indícios diferentes para as amostras P2, P9 e principalmente P6 com valores positivos e P4 e P7 com valores negativos neste eixo. No Fator 3, que explica 16,8% da variância, destaca-se a razão BaA/(BaA+Cr) pelos valores encontrados nestes isômeros. Neste Fator o composto de massa 278 piceno aparece destacado. As amostras P7, P8 e P9 destacam-se com valores positivos neste eixo.

A partir desta análise destacam-se vários fatos. Inicialmente observa-se que a distribuição dos compostos indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(ghi)perileno tem pouca capacidade discriminatória para separação das amostras, o que corrobora as indicações obtidas neste estudo e de observações pretéritas (Meniconi *et al.*, 2003; Wagener *et al.*, 2012). A baixa capacidade do índice composto dos HPAs benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno é observada pois ambos sugerem influências diferentes nos eixos, mas são utilizados tanto no numerador quanto no denominador da razão BFI/(BFI+BePi).

Existe um ganho real neste tipo de avaliação em relação à normalmente utilizada em estudos de HPAs. Inicialmente pela amostra P9, cuja concentração elevada e gradiente espacial sugeriam degradação de petróleo. Na análise anterior usando a tipologia relativa dos HPAs esta amostra foi tratada como fonte de combustão predominante e, agora, observa-se o aporte petrogênico.

O aporte dos rios também não era discriminado na abordagem usual. Observa-se pelos Fatores 1, 2 e 3 que a amostra P6 é predominantemente influenciada fonte pirolítica assim como em menor proporção nas amostra P7 e P8, onde existe maior coexistência de diferentes aportes. Existe ainda a diferença entre a zona dos rios da porção noroeste onde se destaca a influência do benzo(b)criseno pelo fator 2, e na margem leste o piceno pelo fator 3. Yunker *et al.* (2011) sugerem que o piceno seja melhor traçador de queima de biomassa enquanto o benzo(b)criseno estaria mais relacionado as emissões veiculares, principalmente gasolina (Rogge *et al.*, 1993a). Estas diferenças evidenciadas entre a amostra P6 e as amostras P7 e P8 estão de acordo as conclusões de Mauad *et al.* (2012) sobre o gradiente espacial da contribuição de HPAs nos rios desta baía. Utilizando os dados de entrada para a ACP normalizados e reduzidos foi realizada nova Análise Hierárquica de Agrupamento, exposta na Figura 79. A divisão das estações é bem diferente a obtida anteriormente (Figura 71). Agora é possível evidenciar um grupo com maiores características de combustão (P6, P7, P8) associado provavelmente ao material transportado pelos rios e amostras com maior contribuição petrogênica (P1-P5, P9-P11). Dentro de cada grupo pode-se inferir dois outros subgrupos. Nas amostras de combustão, P6, P7 e P8, as últimas duas possuem maior mistura com influência petrogênica e destaca-se a concentração de piceno. Embora este composto também influencie o ponto P9, conforme observado no fator 3, tem menor relevância em relação a influência dos Fatores 1 e 2 nesta amostra. Nas amostras caracterizadas como de origem petrogênica destacam-se as amostras P2 e P9 com características mais marcantes deste aporte, provavelmente oriundas da proximidade de fonte contínua e processos de degradação acentuados.



Figura 79 - Resultado da Análise Hierárquica de Agrupamento (AHA) a partir da nova normalização dos dados.

Além da nova luz que os compostos indeno(7,1,2,3-cdef)criseno, benzo(b)criseno e piceno trouxeram a separação das amostras destaca-se também o tratamento prévio a ACP e AHA. A baixa contribuição do acefenantrileno para separação das amostras já foi observada por Yunker *et al.* (2002) que observam que este composto é mais abundante no material particulado, com baixa eficiência em sedimentos.

Embora estas análises tenham separado com mais critério as fontes existentes nas amostras de sedimento, diminuindo os efeitos de concentração e

intemperismo, a análise quantitativa de cada aporte ainda não pode ser realizada. As tentativas posteriores esbarraram no mesmo problema gerado pela variação da concentração e similaridade na tipologia.

O fato mais importante a destacar é que, de maneira geral, estudos geoquímicos que aplicam ferramentas estatísticas costumam basear suas interpretações a partir dos resultados destas. O tratamento realizado nos dados deste estudo exemplifica bem que a etapa mais importante é a definição das premissas e sua adequação as análises estatísticas. As três ACP realizadas neste subcapítulo foram efetuadas a partir das observações dos resultados e interpretações ambientais. Cada análise realizada forneceu uma interpretação diferente sobre as amostras.

6 Conclusões e Considerações

As amostras de óleo apresentaram resultados compatíveis com os reportados na literatura, mas é necessário estabelecer metodologia específica para a quantificação dos compostos de maior peso molecular e reavaliar as razões correspondentes.

A concentração de hidrocarbonetos na atmosfera é considerada relativamente baixa, mas existe um gradiente de concentração com maiores valores para o Centro, São João de Meriti e Campos Elíseos.

A estação de Seropédica não se mostrou um branco adequado uma vez que Niterói e Copacabana apresentaram concentrações similares, podendo ser descartada como controle em estudos futuros.

O principal fenômeno atmosférico que influenciou na concentração de material particulado e de hidrocarbonetos foi a precipitação, mas sugere-se que um estudo de modelagem seja realizado para melhor averiguação deste e dos demais fenômenos.

A principal fonte de hidrocarbonetos para a atmosfera são as emissões veiculares, principalmente a gasolina, caracterizada pelas maiores concentrações de benzo(ghi)perileno. Embora a queima de gasolina não seja considerado o principal responsável pela geração de material particulado a distribuição dos HPAs nesta fração sugere esta fonte, provavelmente derivada da partição entre as fases gás e particulado das diferentes emissões.

As razões diagnóstico de fontes com indicações mais coerentes em relação à fonte emitida foram aquelas obtidas com HPAs normalmente ignorados em estudos de monitoramento

A concentração de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos em sedimentos mantém no mesmo nível ao longo do tempo na Baía de Guanabara,

corroborando o forte aporte crônico ao qual está sujeita. Apesar da contribuição natural evidenciada em alguns sedimentos é a fonte antrópica a principal responsável pelos níveis encontrados.

Muitas das razões diagnósticas e seus limites estabelecidos em literatura não correspondem aos valores encontrados nas diferentes matrizes analisadas, existindo também sobreposição de valores entre estas. O uso destas em ambientes sujeitos a fontes múltiplas mostrou-se de pouca eficiência.

A avaliação quantitativa das fontes de HPAs em sedimento demonstrou que os sedimentos da Baía de Guanabara se encontram em um estado elevado de degradação que interfere na quantificação de fontes e avaliação de aportes.

O método mais adequado para avaliação de fontes foi utilizar uma ACP com a proporção relativa dos HPAs em relação aos compostos de mesma massa, sendo retirada a influência da degradação dos alquilados e da variabilidade dos compostos leves. Os compostos adotados neste procedimento estão na faixa de massa 202 a 278, à exceção do perileno e incluindo os HPAs normalmente não quantificados em estudos ambientais.

Os HPAs normalmente não quantificados em estudos ambientais, especialmente os de massa 278 e 276 mostraram maior capacidade discriminatória de fontes. Os compostos de maior relevância foram o indeno(7,1,2,3-cdef)criseno, benzo(b)criseno e piceno.

Sugere-se que todos os HPAs estudados sejam quantificados nas amostras de rios ao redor da Baía de Guanabara para corroborar as diferenças espaciais encontradas, principalmente em relação ao benzo(b)criseno e piceno. Este estudo já está em andamento no laboratório e é objeto de estudo de tese de doutorado cuja parte dos dados já foi apresentada por Mauad *et al.* (2012).

7 Referências

ABAS, M. R. B.; SIMONEIT, B. R. T. Composition of Organic Matter of Air Particles from Malaysia: Initial Study. **Atmospheric Environment**, 30(15). 2779-2793. 1996.

ABAS, M. R. B. et al. Composition of high molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. **Chemosphere**, 30 (5) 995-1015. 1995.

ABDULLAH, A. R.; TAHIR, N. M.; WEI, L. K. Hydrocarbons in seawater and sediment from the west coast of Peninsular **Malaysia Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology** 53: 618-626. 1994

ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. **Atmospheric Environment**, 38: 1631–1640. 2004

ABRANTES, R. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment,** 43. 648–654. 2009

AICKIN, M.; GENSLER, H. Adjusting for Multiple Testing When Reporting Research Results: The Bonferroni vs Holm Methods. **Public Health Briefs**. Vol. 86, No. 5. 726-727. 1996

AITCHISON, J. The Statistical Analysis of Compositional Data. ISBN 1-930665-78-4. 416p. 2003.

AIZENSHAT, Z. Perylene and its geochemical significance. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.37, p. 559-567. 1973

AKYÜZ, M.; CABUK, H. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. **Science of the Total Environment**, 405. 62-70. 2008

ALAN, M. S. et al. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. **Atmospheric Environment**, 77. 24-35. 2013

ALDENDERFER, M. S.; BLASHIFIELD, R. K. Cluster Aanalysis. Series: Quantitative Applications in the Social Sciences. Sage Publications. ISBN 0-8039-2376-7. 88p. 1984

ALKURD, F.; KARABET, F.; DIMASHKI, M. Characterization, concentrations and emission rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the exhaust emissions from in-service vehicles in Damascus. **Atmospheric Research**, 120. 68–77. 2013

ALLEN, A. G. et al. Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. **Transportation Research** Part D 13. 483–49. 2008

ALVES, C. et al. Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. **Chemosphere** 63, 153-164. 2006

AMADOR, E.S. **Baía de Guanabara e Ecossistemas Periféricos: Homem e Natureza**. Reproarte Gráfica e Editora Ltda, Rio de Janeiro, 539 pp. 1997

AMADOR-MUÑOZ, O. et al. Organic compounds of PM_{2.5} in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. **Science of the Total Environment** 409, 1453–1465. 2011

ANDRADE, S. J. et al. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, 44. 2913-2919. 2012

ANDRADE, S. J. et al. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, 44. 2913-2919. 2010

ANDREOU, G.; RAPSOMANIKIS, S. Origins ofn-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. **Science of the Total Environment**, 407. 5750–5760. 2009
AZEVEDO, D. A.; MOREIRA, L. S.; SIQUEIRA, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. **Atmospheric Environment** 33. 4987 – 5001. 1999

AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M.; AQUINO NETO, F. R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment** 36. 2383–2395. 2002

AZEVEDO, L. A; BRÜNING, I. M.R. A.; MOREIRA, I. Hydrocarbon contamination in mussels from Guanabara Bay. **Marine Pollution Bulletin**, 49 (11–12). 1120-1122. 2004

AZEVEDO, L. A. C. Determinação de Hidrocarbonetos em Amostras de Água e Mexilhões da Baía de Guanabara. Rio de Janeiro. **Dissertação de mestrado.** PUC-Rio. 1998

BAEK, S.O. et al. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. **Chemosphere** 22, 503-520. 1991

BARBIÉRE, E. B.; KRONEMBERGER, D. P. Climatologia do litoral sul-sudeste do estado do Rio de Janeiro (um subsídeo a análise ambiental). **Cadernos de Geociências**. Rio de Janeiro, out./dez, n.12, 57-73. 1994

BARBOSA, J. M. S.; RE'-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolyis in charcoal production furnaces. **Environmental Research,** 101. 304–311. 2006

BAUMARD, P. et al. Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 47 (1), 77-90. 1998

BENCE, A.E., KVENVOLDEN, K.A., KENNICUTT, M.C., Organic geochemistry applied to environmental assessment of Prince William Sound, Alaska, after theExxon Valdezoil spill – a review. **Org. Geochem**. 24, 7–42. 1996

BENNER, B. A.; GORDON, G.E. Mobile Sources of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Roadway Tunnel Study. **Environmental Science & Technology**, 23, 1269-1278. 1989

BENNER, B. B. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Combustion of Crude Oil on Water. **Environmental Science & Technology**, 24, 1418-1427. 1990

BERGVALL, C; WESTERHOLM, R. Determination of highly carcinogenic dibenzopyrene isomers in particulate emissions from two diesel- and two gasoline-fuelled light-duty vehicles. **Atmospheric Environment**, 43. 3883–3890. 2009

BI, X. et al. Extractable organic matter in PM from LiWan district of Guangzhou City, PR China. **The Science of the Total Environment,** 300. 213–228. 2002

BI, X. et al. Distribution of particulate- and vapor-phasen-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, 37. 289–298. 2003

BI, X. et al. Composition and major sources of organic compounds in urban aerosols. **Atmospheric Research**, 88. 256–265. 2008

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine Phytoplankton. **Marine Biology**, 8, 183-189. 1971

BOEHM, P. D.; FARRINGTON, J. W. Aspects of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Geochemistry of Recent Sediments in the Georges Bank Region. **Environmental Science & Technology**, 18 (11), 840-845. 1984

BOEHM, P.D. et al. Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill. **Mar. Pollut. Bull**. 34, 599–613. 1997

BORGES, A. C. et al. Eutropication history of Guanabara Bay (SE Brazil) recorded by phosphorus flux to sediments from a degraded mangrove area. **Marine Pollution Bulletin,** 58. 1739-1765. 2009

BORRAS, E. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. **Atmospheric Environment**, 43. 5944–5952. 2009

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markes (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, 16 (2), 145-161. 1993

BOUROTTE, C. et al. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, 39. 3799–3811. 2005

BOX, G. E. P.; COX, D. R. An Analysis of Transformations. Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological), Vol. 26, No. 2. 211-252. 1964

BRITO, E. M. S. et al. Characterization of hydrocarbonoclastic bacterial communities from mangrove sediments in Guanabara Bay, Brazil. **Research in Microbiology**, 157 (8), 752-762. 2006

BRUN, G. L.; HOWELL, G. D.; O'NELL, H. J. Spatial and Temporal Patterns of Organic Contaminants in Wet Precipitation in Atlantic Canada. Environ. Sci. Techn. 25, 1249-126 1. 1991

BUDZINSK, H. et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1-2, p.85-97. 1997

CARICCHIA, A.M., CHIAVARINI, S., PESSA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). **Atmospheric Environment** 33, 3731–3738. 1999

CARNEIRO, M. C. et al. Traffic and catalytic converter – Related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, 71. 677–684. 2008

CARREIRA, R. S.; WAGENER, A. L. R.; READMAN, J. W. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 60. 587-598. 2004

CARREIRA, R. S. et al. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, 79 (3-4), 207-227. 2002

CARTA NÁUTICA 1501. Baía de Guanabara. DHN/Marinha do Brasil. Escala 1:50.000. Disponível em https://www.mar.mil.br/dhn/chm/cartas/download/cartasbsb/cartas_eletronicas_In ternet.htm. Acesso em: 12 de março de 2013.

CAUTREELS, W., VAN CAWENBERGHE, K. Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. **Atmospheric Environment** 12, 1133-1141. 1978

CHEN, H.Y.; TENG, Y. G.; WANG, J. S. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints. **Science of the Total Environment**, 414. 293–300. 2012

CHENG, Y. et al. Spatial and diurnal distributions ofn-alkanes andn-alkan-2-ones on PM_{2.5} aerosols in the Lower Fraser Valley, Canada. **Atmospheric Environment**, 40. 2706–2720. 2006

CHRISTENSEN, J. H. et al. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, 158. 3290-3297. 2010

CINCINELLI, A. et al. Gas-particle concentration and distribution ofn-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). **Chemosphere** 68. 472–478. 2007

CLARK, R. C.; BLUMER, M. Distribution of n-aparafins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, 123, 79-87. 1967

COLOMBO, J. C. et al. Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes, Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol**, v. 23, p. 888-894. 1989

COMMENDATORE, M. G. et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). **Marine Environmental Research,** 74, 20-31. 2012

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº003 de 28 de julho de 1990. **Piblicada no D.O.U. de 22/08/90**, Seção I, páginas 15.973 a 15.939.

CONTINI, D. et al. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ and PAH in Venice. **Journal of Environmental Management.** 92. 2119-2129. 2011

COOPER, J. J.; BRAY, E. E. A postulated role of fatty acids in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 27, 1113-1127. 1963

DAISEY, J. M. et al. An Overview of the Rio de Janeiro Aerosol Characterization Study. **JAPCA**, 37:1, 15-23. 1987

DALLAROSA, J. B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. **Atmospheric Environment** 39. 1609–1625. 2005

DALLAROSA, J. B. et al. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM₁₀ and PM_{2.5} in the urban and rural areas of South Brazil. **Atmospheric Research**, 89. 76–92. 2008

DAVIES, J. M.; TIBBETTS, J. C. The use if In Situ Benthic Chambers to Study the Fate of Oil in Subtidal Sediments. **Estuarine Coastal and Shelf Science**, v. 24, p.205-223. 1987

DEL ROSARIO SIENRA, M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate master. **Atmospheric Research** 75, 267-281. 2005

DOSKEY, P. V.; ANDREN, A. W. Particulate and Vapor phase n-alkanes in the Northern Wiscosin Atmosphere. **Atmospheric Environment**, 20. 1735-1744. 1986

DOUGLAS, G.S. et al. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. **Environ. Sci. Technol**. 30, 2332 – 2339. 1996

DUNN, O. J. Confidence Intervals for the Means of Dependent, Normally Distributed Variables, **Journal of the American Statistical Association**, 54:287, 613-621. 1959

DUNN, O. J.. Multiple Comparisons among Means, Journal of the American Statistical Association, 56:293, 52-64. 1961

DUNTEMAN, G. H. **Principal Component Analysis**. London, United Kingdom. ISBN 0-8039-3104-2. 96p. 1989

DYREMARK, A. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Coal Grilling. **Atmospheric Environment.** 29. 1553-1558. 1995

EHRHARDT, M. G.; BURNS, K. A.; BICEGO, M. C. Sunblight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil. **Marine Chemistry**, v. 37, p. 53-64, 1992

EPA - 3540. Soxhlet extraction. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. **Environmental Protection Agency**, 1986. v. I-B

EPA – 8270D - Gas chromatography/mass spectrometry for semi volatile organics capillary column technique. In: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. Laboratory manual. **Environmental Protection Agency**, 2007

EPA, Method 8015C: Nonhalogenated Organics by Gas Chromatography. Revision 3. February. **Environmental Protection Agency**, 2007

ESEN, F.; TASDEMIR, Y.; VARDAR, N. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. **Atmospheric Research**, 88. 243–255. 2008

FANG, G-C. et al. Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung Harbor near Taiwan Strait during 2004–2005. Science of the Total Environment, 366. 729–738. 2006

FARIAS, C. O. Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal:Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. Tese de Doutorado. Departamento deQuímica. Pontifícia Universidade Católica. PUC-RIO. 301pp. 2006

FARRINGTON, B. W.; TRIPP, B. W. Hydrocarbon in western North Atlantica surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1627-1641. 1997

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Qualidade da água da Baía da Guanabara—1990 a1997. Secretaria de Estado de Meio Ambiente, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, Rio de Janeiro. 1998

FEEMA - Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. Qualidade das
Águas do Estado do Rio de Janeiro – 1987-1989 volume IV. Baía da
Guanabara e rios constituintes e Baía de Sepetiba e sub-bacias adjacentes.
1991

FERNANDES, M. B. et al. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, 47, 417–425. 2002

FILLIPO, A. M. Passagem de Frentes Frias na Baía de Guanabara, RJ - Brasil: Impacto no nível do mar. **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Geoquímica Ambiental, Universidade Federal Fluminense - UFF, Niterói, 79 pp. 1997

FINE, P.M., CASS, G.R., SIMONEIT, B.R. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. **Environ.Sci.Technol**.35,2665–2675. 2001

FROMME, H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons PAH and diesel engine emission elemental carbon inside a car and a subway train. **The Science of the Total Environment**, 217. 165-173. 1998

FUJITAMI, Y. et al. Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust. **Atmospheric Environment**, 59. 389-397. 2012

GALARNEAU, E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. **Atmospheric Environment**, 42, 8139–8149. 2008

187

GAO, B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in Guangzhou, southern China: Spatiotemporal patterns and emission sources. **Journal of Hazardous Materials**, 239. 78–87. 2012

GARRIDES, P. et al. Pyrolitic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chysene compound distribution.**Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 7, p. 275-284. 1995

GEO-RIO/DEP/GPE. **Relatório Anual de Chuvas 2011**. Relatório GEO-RIO/DEP/GPE - N.º 02/2012. 164p. 2012

GESAMP – Group of Expersts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. Anthropogenic Influences on Sediment Discharge to the Coastal Zone and Environmental Consequences. UNESCO-IOC, 1993, 67p.

GODOY, J. M. et al. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 227 (1-2). 157-160. 1998

GODOY, M. L, D. P. et al. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**. 43, 2366–2374. 2009

GOGOU, A. I.; APOSTOLAKI, M.; STEPHANOU, E. G. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. **Journal of Chromatography A**, 799. 215–231. 1998

GOGOU, A. et al. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. **Organic Geochemistry**, 25. 79–96. 1996

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

GRIMMER, G. et al. Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry. **Anal. Chem.** 55, 892–900. 1983

Gschwend, P. M.; Hites, R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 45, 2359-2367. 1981

GU, Z. et al. Diurnal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM_{2.5} in Shanghai, China. **Journal of Environmental Sciences**, 22(3) 389–396. 2010

GUIMARÃES, G. P. Estimativa dos fluxos de amônia óxido nitroso na interface ar-mar da Baía de Guanabara – RJ. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal Fluminense. 116pp. 2005

GUO, Z. G. et al. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosols in Qingdao, China. **Atmospheric Environment**, 37. 1825–1834. 2003a

GUO, H. et al. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air ofHong Kong. **Atmospheric Environment**, 37. 5307–5317. 2003b

HALL, D. et al. PAHs, carbo nyls, VOCs and PM_{2.5} emission factors for preharvest burning of Florida sugarcane. **Atmospheric Environment,** 55.) 164 -172. 2012

HAMACHER, C. Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara. **Dissertação de Mestrado**, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 105 p. 1996

HERRINGTON, J. S. et al. The effects of operating conditions on semivolatile organic compound s emitted from light-duty, gasoline-powered motor vehicles. **Atmospheric Environment**, 54. 53-59. 2012

HITES, R. A., LAFLAMME, R. E.; WINDSOR, J. G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, U.S.A.). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p. 873-878. 1980

HO, K. F. et al. Emissions of gas- and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. **Atmospheric Environment**, 43. 6343–6351. 2009

INEA – Instituto Estadual do Ambiente. **Relatório Anual de Qualidade do Ar –** 2009. 108p. 2009 JAFFE, R. et al. Organic compounds and trace metals of anthropogenic origin in sediments from Montego Bay, Jamaica: assessment of sources and distribution pathways. **Environmental Pollution.** 123 (2), 291-299. 2003

JICA. Japan International Cooperation Agency. **The study of recuperation of the Guanabara Bay ecosystem**. Supporting Report, Tokyo, Kokusai Kogyo Co., Ltd, Vol. 1-4. 1994

KAVOURAS, I. G. et al. Source Apportionment of Urban Particulate Aliphatic and Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Multivariate Methods. **Environ. Sci. Technol.**35, 2288-2294. 2001

KAVOURAS, I. G. et al. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. **Atmospheric Environment**, 33. 4977-4986. 1999

KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH Source Fingerprints for Coke Ovens, Diesel and Gasoline Engines Highway Tunnels, and Wood Combustion Emissions. **Atmospheric Environment** Vol. 29, No. 4, pp. 533-542. 1995

KILLOPS, S. D.; AL-JUBOORI, M. A. H. A. Characterisation of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums. **Org. Geochem**, 15 (2). 147-160. 1990

KILLOPS, S. D.; KILLOPS, V. J. An Introduction to Organic Geochemistry. Longman Scientific & Technical, 1993, 265p.

KJERFVE, B. et al. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baia de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, Vol. 17, No. 13, pp. 1609-1 643. 1997

KRAEMER, H. et al. <u>Measures of Clinical Significance</u>. *J Am Acad Child Adolesc Psychiatry*, 42(12), 1524-1529. 2003

KRUMAL, K.; MIKUSKA, P.; VECERA, Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban áreas. **Atmospheric Environment** 67, 27-37. 2013

KUO, C-Y. et al. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions on gasoline- and diesel-dominated routes. **Environ Monit Assess**. 185. 5749 – 5761. 2013

KUSKAL, W. H.; WALLIS, W. A. Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. Journal of the American Statistical Association. 260 (47). 584-621. 1952

LADJI, R. et al. Annual variation of particulate organic compounds in PM10in the urban atmosphere of Algiers. **Atmospheric Research**, 92. 258–269. 2009

LAFLAMME, R. E.; HITES, R. A. The Globaldistribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 42,.289-303. 1978

LAKE, J. L. et al. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1847-1854. 1979

LARSEN, R. K.; BAKER, J. E. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. **Environmental Science & Technology**, 37, 1873-1881. 2003

LAWS, E. A. Aquatic Pollution: An Introduction Text. 2. ed. New York: Jonn Wiley & Sons, 611p. 1993

LEE, M.L. et al. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. **Biomed. Mass Spectrom.** 4, 182–186. 1977

LEMON, J. Plotrix: a package in the red light district of R. R-News, 6. (4) 8-12. 2006

LI, B. et al. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, 64, 636–643. 2012

LI, X. et al. Seasonal variation and source apportionment of organic and inorganiccompounds in $PM_{2.5}$ and PM_{10} particulates in Beijing, China. Journal of **Environmental Sciences**, 25(4) 741–750. 2013

LIMA, A.L.C. Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs)—estudo de caso: Baía de Guanabara. **Dissertação de Mestrado**, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 106 p. 1996

LIMA, F. M. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Material Particulado Atmosférico na Região Central de Niterói, RJ. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química – UFF. 95p. 2006

LIPIATOU, E; SALIOT, A. Fluxes and transport of Anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, v. 32, p. 51-71. 1991

LIU, Y. et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. **Science of the Total Environment,** 407, 2931–2938. 2009

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, Formação, Reatividade e Quntificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos na Atmosfera. **Quimica Nova,** 19(5). 497-516. 1996

LOUREIRO, L. M J; GAMEIRO, M. G. H. Interpretação crítica dos resultados estatísticos: para lá da significância estatística. **Revista de Enfermagem** Refrência III, série nº3, 151-161. 2011

MACHADO, M. C. S. et al. Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes from a Bus-Station in the Rio de Janeiro Metropolitan Area, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc**., Vol. 20, No. 9, 1565-1573. 2009

MANOLI, E.; KOURAS, A.; SAMARA, C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. **Chemosphere** 56, 867–878. 2004

MARIANI, R. L.; MELLO, W, Z. PM2.5–10, PM2.5 and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment**, 41. 2887–2892. 2007

MARQUES, L. F. C. S. et al. Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Region of Rio de Janeiro, Brazil, with Industrial and Traffic Emissions. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 3, 518-529. 2009

MARR, L. C. et al. Real-Worls Emissions of PAH in the exhaust of California Reformulated Gasoline and Heavy Duty Diesel Fueled Vehicles. **J. Aerosol Sci**. 29, 73-74. 1998

MARR, L.C. et al. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. **Atmospheric Chemistry and Physics** 6, 1733-1745. 2006

MARTINIS, BRUNO S. DE et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM 10 collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric. Environment,** v. 36, p. 307-314. 2002

MASTRAL, A. M. et al. Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. **The Science of the Total Environment**, 307. 111–124. 2003

MASSONE, C. G. Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, Estação de Tratamento de Efluentes de Cabiúnas e Emissário de Ipanema,RJ. **Dissertação de Mestrado**. Departamento de Geoquímica. Universidade Federal Fluminense. 98p. 2004

MAUAD, C. R. et al. Aporte Fluvial de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) no Material Particulado em Suspensão para a Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, RJ. In: **Congresso Brasileiro de Oceanografia**. 13 a 16 de novembro de 2012. Rio de Janeiro, RJ. 2012

MAYR, L.M. et al. Hydrobiological characterization of Guanabara Bay. In: **Maggon, O.T. & Neves, C, (eds), Coastlines of Brazil**. Am Soc Civil Engen, NY, p 124-139. 1989

MAZQUIARÁN, M. A. B. et al. Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Research**, 85. 288–299. 2007

MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Interpretation of High-Resolution Gas Chromatography and High-Resolution Gas Chromatography / Mass Spectrometry Data Acquired from Atmospheric Organic Aerosol Samples. **Aerosol Science and Technology**, 10:2, 408-420. 1989 MEDEIROS, P. M. et al. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International**, 31, 77–87. 2005

MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, 114. 235-242. 2001

MENICONI, M. F. G. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: Diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos de peixes. **Tese de Doutorado**, UFRN, Natal. 192p. 2007

MENICONI, M. F. G. et al. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization-Case Studies. **Environmental Forensics**, 3 (3-4), 303-321. 2002

MI, H-H. et al. Effect of the gasoline additives on PAH emission. **Chemosphere**, 36 (9). 2031-2041. 1998

MOSTAFA, A. R. et al. Source characterization and the environmental impact of urban street dusts from Egypt based on hydrocarbon distributions. **Fuel** 88. 95–104. 2009

NASCIMENTO, K. H. Determinação de Compostos Orgânicos no Aerossol Atmosférico em Sítios da América do Sul. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. 139p. 2006

NEFF, J. M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment – Sourses, Fates and Biological Effects.1 ed. Londres. Applied Science Publishers, 262p. 1979

NIENCHESKI, L. F.; BAUNGARTEN, M. G. Z. Oceanografia Química: Levantamento bibliográfico e identificação do estado atual do conhecimento. Rio de Janeiro: FEEMAR/MMA/Cirm. 171p. 1999

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BICEGO, M. C. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin,** 42 (11), 1064-1072. 2001

NRC - National Research Council. **Oil in the Sea: Imputs, Fates, and Effects**. National Academy Press, 1985. 601p OCHS, S. M. et al. Evaluation of C1eC13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. **Atmospheric Environment**, 45. 5183-5190. 2011

OLIVEIRA, C. et al. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. **Chemosphere**, 83. 1588–1596. 2011

OMAR, N. Y. M. J. et al. Levels and distributions of organic source tracers in air and roadside dust particles of Kuala Lumpur, Malaysia. **Environ Geol**, 52:1485– 1500. 2007

OROS, D. R. et al. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. **Applied Geochemistry** 21. 919–940. 2006

OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. **Fuel**, 79. 515-536. 2000

OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. **Applied Geochemistry**, 16. 1513 – 1544. 2001a

OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduos trees. **Applied Geochemistry**, 16. 1545 – 1565. 2001b

PAGE, D. S. et al. Identification of hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska Following the Exxon Valdez oil spill. **Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters.** ASTM STP 1219, Peter G. Wells, James N. Butler, James S Hughes, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995. 41-83. 1993

PANDEY, P.K., PATEL, K.S., LENICEK, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India. **Environmental Monitoring and Assessment** 59, 287–319. 1999

PANKOW, J. F. A simple box model for the annual cycle of partioning of semivolatile organic compounds between the atmosphere and the Earth's surface. **Atmospheric Environment**. 27A, 7, 1139-1152. 1993 PANTHER, B.C., HOOPER, M.A., TAPPER, N.J. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. **Atmospheric Environment** 33, 4087–4099. 1999

PARK, S.S., KIM, Y.J., KANG, C.H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. **Atmospheric Environment** 36, 2917–2924. 2002

PEREIRA NETTO, A. D. et al. Preliminary Comparison of PAH in Total Suspended Particulate Samples Taken at Niterói and Rio de Janeiro Cities, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol**. 66:36 – 43. 2001

PEREIRA NETTO, A. D. et al. PAHs in Diurnal and Nocturnal Samples of Total Suspended Particulate in a Highly Trafficked Area of Rio de Janeiro City, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol**. 75:1004–1011. 2005

PEREIRA NETTO, A. D. et al. Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Street Dust of Niterói City, RJ, Brazil. **Bull. Environ. Contam. Toxicol**. 68:831–838. 2002

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S. A. Monitoramento Ambiental da Área de Influência do Emissário de Cabiúnas, Região de Macaé/RJ: Caracterização Pré-operacional e Monitoramento Pós-operacional: Relatório Final. Rio de Janeiro, 276 pp. 2002

PIETROGRANDE, M. C. et al. Seasonal variation and source estimation of organic compounds in urban aerosol of Augsburg, Germany. **Environmental Pollution** 159, 1861-1868. 2011

POWELL, F. G. Pristane/Phytane ratio as environment indicator. **Nature**, 333, 604. 1988

PRAHL, F. G.; CARPENTER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) - phase associations in Washington coastal sediment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 47, 1013-1023. 1983

PRAHL, F.G., CRECELLIUS, E., CARPENTER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: an evaluation of atmospheric and riverine routes of introduction. **Environ. Sci. Technol**. 18, 687–693. 1984

PRAHL, F.G.; CARENTER, R. The role of zooplankton fecal pellets in the sedimentation of polycuclic aromatic hydrocarbons in Dabob Bay, Washington. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p.1959-1972. 1979

QUARESMA, V. S. Caracterização da dinâmica sedimentar da Baía de Guanabara. RJ. **Dissertação de Mestrado**. LAGEMAR. Universidade Federal Fluminense, 97pp. 1997

QUITÉRIO, S. L. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Molecular Diagnostic Ratios in Airborne Particles (PM10) Collected in Rio de Janeiro, Brazil. **Water Air Soil Pollut** 179:79–92. 2007

QUITÉRIO, S. L. et al. Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, 39, 3503–3512. 2005

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <u>http://www.R-project.org/</u>. 2012

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulat ion. **Atmospheric Environment**, 42. 2895 – 2921. 2008a

RAVINDRA, K.; WAUTERS, E.; GRIEKEN, R. V. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. **Science of the Total Environment,** 396. 100-110. 2008b

READMAN, J. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**,44 (1), 48-62. 2002

RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air ofCampo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, 39. 2839–2850. 2005

RIBEIRO, A. M. et al. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations in urban streams at Niterói City, RJ, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 64. 2834–2838. 2012

RIBEIRO, C.H.A. Uma análise da qualidade de água da Baía de Guanabara entre 1980 e 1993. **Dissertação de Mestrado**, UFF, Niterói. 136 p. 1996

RIDDLE, S. et al. Large PAHs detected in fine particulate matter emitted from light-duty gasoline vehicles. **Atmospheric Environment,** 41. 8658 – 8668. 2007

ROGGE, W. F. et al. Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. **Environ. Sci. Techno**. 27, 636-651. 1993a

ROGGE, W. F. et al. Sources of Fine Organic Aerosol. 4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants. **Environ. Sci. Technol**. 27, 2700-2711. 1993b

SANTOS, C.Y.M., AZEVEDO, D.A., AQUINO NETO, F.R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment** 36, 3009-3019. 2002

SAVINOV, V. M. et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments of the White Sea, Russia. **Marine Pollution Bulletin**, 40 (10), 807-818. 2000

SCHAUER, J. J. et al. Measurement of emissions from air pollution sources 3 .C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood. **Environ. Sci. Technol.** 35 ,1716–1728. 2001

SHARMA, H.; JAIN, V. K.; KHAN, Z. H. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi. **Chemosphere** 66, 302–310. 2007

SHEN, G. et al. Retene Emission from Residential Solid Fuels in China and Evaluation of Retene as a Unique Marker for Soft Wood Combustion. **Environmental Science e Technology,** 46. 4666-4672. 2012

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Diferrent Sized Aerosols Over The Mediterranean Sea: Ocurrence and Origin. **Atmospheric Environment**, v. 21, n. 10, p. 2247-2259. 1987

SILLIMAN, J. E.; MEYERS, P. A.; EADIE, B. J. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? **Organic Geochemistry**, 29. 5-7, 1737-1744. 1998

SILLIMAN, J. E. et al. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediments of Green Bay, Wisconsin. **Chemical Geology**, 177 (3-4), 309-322. 2001

SILLIMAN, J. E. et al. Insights into the origin of perylene from isotopic analyses of sediments from Saanich Inlet, British Columbia. **Organic Geochemistry**, 31. 1133-1142. 2000

SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. J. Braz. Chem. Soc. 18, 628-637. 2007

SIMONEIT, B. R. T. Organic Matter of the Troposphere – III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. **Atmospheric Environment**, 18. 51-67. 1984

SIMONEIT, B. R. T. Application of Molecular Marker Analysis to Vehicular Exhaust for Source Reconciliations. International **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 22, 203-233. 1985

SIMONEIT, B. R. T. Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particulates in tropospheric aerosols. **Science of The Total Environment,** 36 (1), 61-72. 1986

SIMONEIT, B. R. T. Organic Matter of the Troposphere- V: Application of Molecular Marker Analysis to Biogenic Emissions into the Troposphere for Source Reconciliations. Journal of Atmospheric Chemistry, 8. 251-275. 1989

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

SIMONEIT, B. R. T.; CARDOSO, J. N.; ROBINSON, N. An assessment of the origin and composition of high molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. **Chemosphere**, 21. 1285-1301. 1990

SIMONEIT, B. R. T.; COX, R. E.; STANDLEY, L. J. Organic matter of the troposphere-IV. Lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. **Atmos. Environ**., 22, 983–1004. 1988

SIMONEIT, B. R. T. et al. Molecular Marker Study of Extractable Organic Matter in Aerosols fromUrban Areas os China. **Atmospheric Environment**, 25A (10) 2111-2129. 1991a

SIMONEIT, B. R. T. et al. Composition of Organic Matter from the Blue Mountains and Southeast Coast of Australia. **Environment International**, 17, 405-419. 1991b

SIMONEIT, B. R. T; MAZUREK, M. A. Organic matter of the troposphere—II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western united states. **Atmospheric Environment**, 16 (9), 2139-2159. 1982

SOARES-GOMES, A. et al. Changes and variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in fish, barnacles and crabs following an oil spill in a mangrove of Guanabara Bay, Southeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 60 (8). 1359-1363. 2010

SOCLO, H. H.; GARRIDES, P.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, 40 (5), 387-396. 2000

SOFOWOTE, U.M., MCCARRY, B.E., MARVIN, C.H. Source apportionment of PAH in Hamilton Harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods. **Environmental Science Technology**. 42, 6007–6014. 2008

SOUSA, C. A.; LIRA, M. A.; FERREIRA, R. L. C. Avaliação de testes estatísticos de comparações múltiplas de médias. **Rev. Ceres, Viçosa**, v. 59, n.3, p. 350-354, mai/jun, 2012

SOUZA, C. D. R. et al. Inventory of conventional air pollutants emissions from road transportation for the state of Rio de Janeiro. **Energy Policy**, 53. 125–135. 2013

SOUZA, D. Z. A Variação Sazonal da Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Material Particulado MP₁₀ na Atmosfera de São Paulo. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo. 75p. 2006

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P, D. The Composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for Detecting Anthropogenic Hydrocarbons Inputs. **Marine Environment Research**,v. 33, p. 223-253. 1992

STEINHAUER, M. S.; CERCELIUS, E.; STEINHAUER, W. Temporal and spatial changes in the concentrations of hydrocarbonsand trace metals in the vicinity of an offshore oil-production platform. **Marine Environmental Research**,v. 37, n. 2, p.129-163. 1994

TAKADA, H.; ONDA, T.; OGURA, O. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dusts and Their Source Materials by Capillary Gas Chromatography. **Environ. Sci. Technol**, 24. 1179-1186. 1990

TASDEMIR, Y., ESEN, F., 2007. Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. **Atmospheric Research** 84, 1-12.

TAVARES, M. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, 38. 5039–5044. 2004

THAM, Y. W. F.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. **Atmospheric Research**, 88. 224–233. 2008

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, 162. 110-119. 2012

TOLOSA, I. et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, 48, 44–60. 2004

TOLUN, L. G. et al. The pollution status and the toxicity of surface sediments in Izmit Bay (Marmara Sea), Turkey. **Environment International**, 26, 163-168. 2001

TRINDADE, H. A. et al. Meteorological parameters and concentration of total suspended particulates in the urban área of Rio de Janeiro. **Atmospheric Environment**. 14, 973-978. 1980

TRINDADE, H. A. et al. Atmospheric Concentration of Metals and Total Suspended Particulates in Rio de Janeiro. **Environ. Sci. Technol.**, 15 (1), pp 84–89. 1981

TRINDADE, H. A; PFEIFFER, W. C. Relationship between ambient lead concentration and lead in gasoline in Riode Janeiro. Brazil. SHORT COMUNICATION. **Atmospheric Environmet**. Vol. 16, 2749-2751. 1982

TSAI, J-H.; CHANG, S-Y.; CHIANG, H-L. Volatile organic compounds from the exhaust of light-duty diesel vehicles. **Atmospheric Environment**, 61. 499-506. 2012

VADAR, N.; ESEN, F.; TASDEMIR, Y. Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. **Environmental Pollution**, 155. 298-307. 2008

VALENTIN, J.L. et al. O sistema planctônico da Baía de Guanabara: síntese do conhecimento. In: Silva, S.H.G., Lavrado, H.P. (Ed.), Ecologia de Ambientes Costeiros do Estado do Rio de Janeiro. **Oecologia Brasiliensis**. PPGE-UFRJ, Rio de Janeiro, 35–59. 1999

VASCONCELLOS, P. C. et al. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Quimica Nova,** 21(4). 385-393. 1998

VASCONCELLOS, P. C. et al. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. **Atmospheric Environment** 45, 5770-5777. 2011

VASCONCELLOS, P. C. et al. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment** 37, 3009–3018. 2003

VASCONCELLOS, P. C. et al. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosolcollected in urban, biomass burning and

forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment** 408, 5836– 5844. 2010

VENKATARAMAN, C., FRIEDLANDER, S. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurement and effects of atmospheric processes. **Environmental Science Technology** 28, 563-572. 1994

VENKATESAN, M. I. Occurrence and PossibleSources of Perylene in Marine Sediments - a Review. Marine Chemistry, 25, 1-27. 1988

VENKATESAN, M. I. et al. Hydrocarbons in age-dated sediments cores from two basins in the Southern California Bight. **Geochimica et Cosmochimioca Acta**,. 44 (6), 789-802. 1980

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

VILLAC, M.C., MAYR, L., TENENBAUM, D.R., PARANHOS, R. Sampling strategies proposed to monitor Guanabara Bay, RJ, Brazil. **7th International Symposium on Coastal and Ocean Manage-ment-Coastal Zone** 91. 1991

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTHA, D. G.; NEILLA, G. P.; BAVOR, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment,** v. 112, p. 203-219. 1992

WAGENER, A. DE L.R. Estado atual de conhecimento de algumas característicasquímicas de águas costeiras e estuarinas da região Sul-Sudeste do Brasil, in: **Anais do II Simpósio de Ecossistemas da Costa Sul-Sudeste Brasileira,** vol I.Academia de Ciências do Estado de São Paulo, São Paulo, pp. 28–39. 1990

WAGENER, A. DE L. R. et al. Evaluation of Tools to Identify Hydrocarbon Sources in Recent and Historical Sediments of a Tropical Bay. **Marine Chemistry**. 21, 67–79. 2010

WAGENER, A. L. et al. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin** 62 (2011) 1877–1882. 2011

WAGENER, A. L.R. et al. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. Marine Pollution Bulletin, 64. 284–294. 2012

WAKEHAM S. G. Synchronous Fluorescence Spectroscopy and Its Application to Indigenous and Petroleum-Derived Hydrocarbons in Lacustrine Sediments. **Environmental Science & Technology**, 11, 272-276. 1977

WAKEHAM, S. G.; SCHAFENER, C.; GIGER, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments - II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, p.415-429. 1980a

WAKEHAM, S. G.; SCHAFENER, C.; GIGER, W. Diagenetic polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent sediments: Structural information obtained by high performance liquid chromatography. **Physics and Chemistry of The Earth**, v. 12, p.353-363. 1980b

WAKEHAM, S. G.; SCHFENER, C.; GIGER, W. Diagenetic polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent sediments: Structural information obtained by high performance liquid chromatography. **Physics and Chemistry of The Earth**, 12, 353-363. 1980c

WAKEHAM, S. G.; SHAFFNER, C.; GIGER, W. Perylene in sediments from the Nambian Shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p.1141-1144. 1979

WANG, C. et al. Fingerprint and weathering characteristics of crude oils after Dalian oil spill, China. **Marine Pollution Bulletin**. Artigo no Prelo. 2013

WANG, L. et al. Characterization, ecological risk assessment and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in water column of the Yellow River Delta, one of the most plenty biodiversity zones in the world. **Journal of Hazardous Materials**, 169, 460–465. 2009

WANG, Y. et al. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China. Identification of sources and meteorological influences. **Atmospheric Research** 95. 1–7. 2010

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. Journal of Chromatography A, v. 843, n. 1-2, p. 369-411. 1999a

WANG, Z. et al. Quantitative Characterization of PAHs in Burn Residue and Soot Samples and Differentation of Pyrogenic PAHs from Petrogenic PAHs - The 1994 Mobile Burn Study. *Environ. Sci. Technol* 33 (18), pp 3100–3109. 1999b

WANG, Z.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L. Characterization and identification of a "mystery" oil spill from Quebec (1999). **Journal of Chromatography A**, 909 (2), 155-169. 2001

WANG, Z.D., FINGAS, M. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin** 47. 423–452. 2003

WANG, Z.D. et al. Using systematic and comparative analytical data to identify the source of an unknown oil on contaminated birds. **J. Chromatogr. A** 775, 251–265. 1997

WESTERHOLM, R.; CHRISTENSEN, A.; ROSÉN, A. Regulated and unregulated exhaust emissions from two three-way catalyst equipped gasoline fuelled vehicles. **Atmospheric Environment**, 30. 3529-3536. 1996

WESTERHOLM, R.; STENBERG, U.; ALSBERG, T. Some aspects o the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) between particles and gas phase from diluted gasoline exhausts generated with the use o dilution tunnel, and its validity rom measurement in ambient air. **Atmospheric Environment**, 22. 1005-1010. 1998

WHITE, H. K. et al. Unresolved Complex Mixture (UCM) in Coastal Environments Is Derived from Fossil Sources. **Environ. Sci. Technol.** 47, 726 – 731. 2013

WILKEN, R. D.; MOREIRA, I.; REBELLO. 210Pb and 137Cs fluxes in a sediment core from Guanabara Bay, Brazil. **The Ecience of the Total Environment**, 58. 195-198. 1986

WISE, S. A. et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Coal Tar Standard Reference Material. **Anal. Chem**. 60, 887-894. 1988

WISE, S.A. et al. Characterization of the polycyclic aromatic hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples. **Anal. Chem**. 58, 3067–3077. 1986

WU, S-P. et al. Characterization of TSP-boundn-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons at rural and urban sites of Tianjin, China. **Environmental Pollution**, 147. 203-210. 2007

XIE, M. et al. Aliphatic alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM10 aerosols from Baoji, China: Implications for coal burning. **Atmospheric Research** 93. 840–848. 2009

YAO, Y-C. et al. Emissions of gaseous pollutant from motorcycle powered by ethanol–gasoline blend. **Applied Energy**, 102. 93–100. 2013

YASSA, N. et al. Particulaten-alkanes,n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. **Atmospheric Environment**, 35. 1843-1851. 2001

YOUNGBLOOD W. W.; BLUMER, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soilsand recent marine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 39, 1303-1314. 1975

YUNKER, M. B. et al. Assessment of Natural and Anthropogenic Hydrocarbon Inputs Using PAHs as Tracers. The Fraser River Basin and Strait of Georgia 1987-1997. Report DOE FRAP, Vancouver; BC: Environment Canada and Fisheries and Oceans Canada. p. 128. 2000

YUNKER, M. B. et al. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry**, 42. 1109–1146. 2001

YUNKER, M. B. et al. Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, 33, 489–515. 2002

YUNKER, M.B. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas. **Environmental Science & Technology**. 30, 1310–1320. 1996

ZANARDI, E. et al. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in Sao Sebastiao, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. 38 (4), 261-267. 1999

ZERI, M.; OLIVEIRA-JUNIOR, J. F.; LYRA, G. B. Spatiotemporal analysis of particulate matter, sulfur dioxide and carbon monoxide concentrations over the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Meteorol Atmos Phys**, 113:139–152. 2011

ZHANG, Y. et al. Potential source contributions and risk assessment of PAHs in sediments from Taihu Lake, China: Comparison of three receptor models. **Water Resesearch**, 46, 3065-3073. 2012

ZHOU, J. et al. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and suburban sites of Beijing, China. **Chemosphere** 61, 792-799. 2005

8 Anexos

Gráficos de intensidade e direção do vento



Dados de direção e intensidade (m s⁻¹) dos ventos para a estação do INMET de Copacabana



Dados de direção e intensidade (m s⁻¹) dos ventos para a estação do INMET de Copacabana



Dados de direção e intensidade (m s⁻¹) dos ventos para a estação do INMET de Seropédica.



Dados de direção e intensidade (m s⁻¹) dos ventos para a estação do INMET de Seropédica.



Dados de direção e intensidade (m s⁻¹) dos ventos para a estação do INMET de Seropédica.



Dados de direção e intensidade (nós) dos ventos para a estação do Aeroporto Santos Dumont.



Dados de direção e intensidade (nós) dos ventos para a estação do Aeroporto Santos Dumont.



Dados de direção e intensidade (nós) dos ventos para a estação do Aeroporto Santos Dumont.


Dados de direção e intensidade (nós) dos ventos para a estação do Aeroporto Internacional Antonio Carlos Jobim (Galeão).



Dados de direção e intensidade (nós) dos ventos para a estação do Aeroporto Internacional Antonio Carlos Jobim (Galeão).



Dados de direção e intensidade (nós) dos ventos para a estação do Aeroporto Internacional Antonio Carlos Jobim (Galeão).

Dados de precipitação e temperatura das estações do Sistema Alerta Rio e do INMET



Variação da precipitação acumulada (mm) e da média da temperatura do ar para o ano de 2011 na estação do INMET de Copacabana



Variação da precipitação acumulada (mm) e da média da temperatura do ar para o ano de 2011 na estação do Sistema Alerta Rio de São Cristovão.



Variação da precipitação acumulada (mm) e da média da temperatura do ar para o ano de 2011 na estação do INMET de Seropédica



Variação da precipitação acumulada (mm) e da média da temperatura do ar para o ano de 2011 na estação do INMET de Xerém - Dados de dezembro para a estação de Xerém não coletados para chuvas e falhas na amostragem desde agosto acentuando-se para o fim de ano



Variação da precipitação acumulada (mm) para o ano de 2011 na estação do Sistema Alerta Rio de Saúde.



Variação da precipitação acumulada (mm) para o ano de 2011 na estação do Sistema Alerta Rio de Irajá.



Variação da precipitação acumulada (mm) e da média da temperatura do ar para o ano de 2011 na estação do INMET da Vila Militar.

DADOS DE ALIFÁTICOS EM AMOSTRAS MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Código	C8	C14	C26	C32	C44	C50	C56	C92	C98
Data	8-jan	14-jan	26-jan	1-fev	13-fev	19-fev	25-fev	2-abr	8-abr
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,20	0,24
C16	nd	0,24	nd	nd	nd	0,26	nd	nd	0,23
C17	nd	0,29	nd	0,27	0,24	0,31	nd	0,38	0,32
Pristano	nd	0,21	nd	0,31	0,25	0,28	nd	0,49	0,63
C18	nd	0,61	nd	0,48	0,37	0,47	0,51	0,66	0,78
Fitano	nd	0,35	nd	0,22	0,23	0,27	nd	0,40	0,45
C19	0,19	0,76	0,31	0,60	0,39	0,43	0,60	0,67	1,09
C20	0,27	0,73	0,43	0,66	0,35	0,45	0,70	0,64	1,08
C21	0,22	0,65	0,36	0,52	0,32	0,32	0,65	0,50	0,75
C22	0,31	0,77	0,41	0,55	0,35	0,35	0,80	0,61	0,94
C23	0,39	0,85	0,45	0,56	0,37	0,41	0,92	0,67	0,79
C24	0,49	0,99	0,65	0,94	0,64	0,55	1,51	0,86	1,14
C25	0,61	1,18	0,75	0,94	0,88	0,99	2,13	1,06	1,24
C26	0,73	1,50	1,16	1,51	3,27	2,73	2,16	1,57	2,00
C27	0,93	1,33	1,24	2,08	8,97	5,69	2,82	1,35	1,83
C28	0,87	0,55	1,42	2,43	12,72	6,92	2,85	1,26	1,82
C29	1,23	0,25	1,69	3,31	19,10	10,33	3,46	1,49	2,30
C30	0,64	nd	1,14	2,31	13,56	7,32	2,18	0,99	1,22
C31	nd	nd	0,61	2,73	13,67	6,63	1,19	0,95	0,58
C32	nd	nd	nd	0,85	5,31	2,36	nd	nd	nd
C33	nd	nd	nd	1,47	6,01	2,66	nd	nd	nd
C34	nd	nd	nd	nd	1,01	nd	nd	nd	nd
C35	nd	nd	nd	0,46	0,62	0,30	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	6,88	10,70	10,62	22,69	88,15	49,48	22,48	13,85	18,34
HR	10,67	43,80	41,11	48,95	171,79	96,62	400,09	44,26	57,11
MCNR	67,5	318,2	198,0	246,9	195,3	168,6	138,5	198,2	399,4
Alifáticos Totais	78,2	362,0	239,1	295,8	367,1	265,2	538,6	242,5	456,5
Rec (%)	64	63	64	57	65	69	101	144	57

Código	C104	C110	C116	C122	C128	C152	C164	C170	C182
Data	14-abr	20-abr	26-abr	2-mai	8-mai	1-jun	13-jun	19-jun	1-jul
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd
C14	0,65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	0,76	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C16	nd	0,40	0,44	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C17	nd	0,67	0,65	0,26	0,42	0,42	0,60	0,45	0,57
Pristano	0,54	0,34	0,33	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18	0,21	1,08	0,98	nd	0,25	0,31	0,52	0,42	0,60
Fitano	0,98	0,41	0,45	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C19	0,79	1,35	1,20	nd	nd	0,23	0,45	0,35	0,57
C20	0,72	1,21	1,17	nd	nd	0,23	0,48	0,35	0,43
C21	0,90	0,92	0,99	nd	nd	nd	0,27	nd	0,25
C22	0,71	0,99	1,18	0,30	nd	0,22	0,51	0,24	0,40
C23	nd	0,92	1,14	0,24	nd	0,23	0,66	0,31	0,42
C24	1,00	1,13	1,50	0,52	0,34	0,41	1,07	0,66	0,71
C25	1,54	1,10	1,65	0,41	0,36	0,71	1,58	1,21	0,93
C26	2,43	1,66	2,00	0,70	0,54	0,92	2,60	2,47	1,48
C27	3,35	1,55	1,93	0,46	0,39	1,57	3,62	4,05	2,54
C28	5,31	1,34	1,45	nd	nd	1,48	4,60	5,04	3,12
C29	0,50	1,52	1,72	nd	nd	1,96	4,39	8,01	4,71
C30	6,98	0,96	0,91	nd	nd	1,42	4,89	6,14	3,28
C31	2,36	0,70	0,25	nd	0,28	2,29	5,00	9,36	5,47
C32	4,80	nd	nd	nd	nd	1,29	3,54	5,09	2,53
C33	1,52	nd	nd	nd	nd	1,89	4,79	7,58	4,11
C34	1,76	nd	nd	nd	0,40	1,49	3,48	3,64	2,41
C35	0,59	nd	nd	nd	nd	0,98	3,12	4,11	2,20
C36	0,35	nd	nd	nd	nd	nd	1,14	2,18	nd
C37	0,26	nd	nd	nd	nd	nd	0,40	1,86	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,37	1,55	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	37,48	17,53	19,16	2,90	2,99	18,26	48,05	65,06	36,74
HR	39,00	36,20	38,85	2,91	2,99	51,54	268,75	158,63	192,84
MCNR Alifáticos	4,57	266,0	305,1	370,9	452,5	293,1	1646,3	715,7	1046,8
Totais	43,6	302,2	343,9	373,8	455,5	344,7	1915,1	874,3	1239,7
Rec (%)	60	66	68	77	85	91	102	108	101

Código	C188	C194	C200	C206	C212	C218	C230	C236	C242
Data	7-jul	13-jul	19-jul	25-jul	31-jul	6-ago	18-ago	24-ago	30-ago
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd								
C16	nd	0,38	nd	nd	nd	0,32	0,68	nd	nd
C17	0,79	1,24	0,72	0,95	0,44	0,91	1,35	0,47	0,62
Pristano	nd	0,38	nd	nd	nd	0,21	0,40	nd	nd
C18	0,55	1,33	0,56	1,12	nd	0,68	1,18	0,31	0,34
Fitano	nd	0,37	nd	nd	nd	nd	0,32	nd	nd
C19	nd	1,06	0,26	0,86	nd	0,45	0,96	nd	0,30
C20	nd	0,78	nd	0,66	nd	0,28	0,88	nd	0,21
C21	nd	0,53	nd	0,49	nd	nd	0,58	nd	nd
C22	nd	0,71	nd	0,82	nd	0,30	0,74	nd	nd
C23	nd	1,04	nd	0,97	nd	0,34	0,88	0,24	0,22
C24	0,42	1,65	0,41	1,81	nd	0,56	1,27	0,59	0,45
C25	0,95	2,57	0,73	2,16	nd	0,68	2,04	1,01	1,04
C26	1,22	4,10	0,90	1,84	0,67	1,18	2,69	1,82	1,90
C27	2,10	6,24	1,24	1,76	1,06	1,78	4,39	2,27	3,42
C28	1,88	6,33	0,78	1,37	0,69	2,04	4,73	2,51	3,56
C29	1,68	9,27	nd	nd	nd	3,66	7,60	2,49	5,32
C30	0,53	1,55	0,23	0,81	nd	2,35	4,50	2,35	3,27
C31	3,26	7,77	nd	0,41	nd	4,03	7,38	2,55	5,84
C32	0,85	3,26	nd	nd	nd	1,91	3,17	1,30	1,81
C33	0,62	4,65	nd	nd	nd	4,16	5,52	0,88	2,35
C34	nd	2,42	nd	0,23	0,30	1,66	2,44	0,84	1,66
C35	0,51	1,27	nd	0,57	nd	2,01	2,89	0,57	1,24
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,39	nd	nd
C37	nd								
C38	nd								
C39	nd								
C40	nd								
n-alcanos	15,35	58,13	5,83	16,82	3,15	29,30	56,27	20,21	33,55
HR	163,49	225,35	108,12	115,07	49,45	120,17	123,01	243,33	138,17
MCNR	793,9	1123,2	852,4	918,8	371,7	533,6	615,5	1099,6	841,1
Alifáticos Totais	957,4	1348,5	960,5	1033,9	421,2	653,8	738,5	1342,9	979,3
Rec (%)	91	99	78	111	105	108	106	96	88

Código	C248	C 254	C 260	C272	C284	C290	C314	C333	C350
Data	5-set	11-set	17-set	29-set	11-out	17-out	10-nov	29-nov	16-dez
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,62
C15	nd	nd	nd	0,48	nd	nd	nd	nd	4,54
C16	0,78	0,64	0,45	1,02	nd	0,51	0,39	nd	4,19
C17	1,24	0,59	0,37	1,02	0,28	0,80	0,64	0,33	4,99
Pristano	0,92	0,64	0,67	1,03	0,23	0,35	0,37	nd	0,86
C18	1,77	0,71	0,67	0,96	0,40	0,98	0,73	0,43	7,84
Fitano	0,88	0,44	0,43	0,64	nd	0,29	0,35	0,25	2,30
C19	1,87	0,62	0,73	0,87	0,54	0,96	0,76	0,47	11,92
C20	1,87	0,54	0,58	0,84	0,61	0,82	0,71	0,45	15,27
C21	1,29	0,26	0,37	0,68	0,46	0,61	0,58	0,39	11,97
C22	1,49	0,30	0,50	0,83	0,62	0,86	0,69	0,62	7,82
C23	1,62	0,24	0,45	0,71	0,57	0,85	0,62	0,66	5,26
C24	2,11	0,43	0,82	1,20	0,79	1,27	0,86	1,16	9,38
C25	2,71	0,52	1,03	1,74	1,02	1,46	0,95	1,51	15,52
C26	3,78	0,86	1,54	2,89	1,37	1,65	1,32	1,94	9,36
C27	3,23	0,64	1,32	3,10	2,06	1,67	1,50	1,92	4,61
C28	1,67	0,23	0,81	2,94	2,01	1,47	1,62	1,66	5,70
C29	0,95	nd	0,65	3,51	2,33	1,25	1,82	1,45	3,36
C30	0,93	nd	nd	2,42	1,52	1,09	1,28	1,31	3,95
C31	nd	nd	nd	3,01	2,65	1,09	1,04	1,12	3,52
C32	nd	nd	nd	0,47	1,05	0,54	0,29	0,54	1,87
C33	nd	nd	nd	1,59	1,97	0,70	0,26	0,81	0,82
C34	nd	nd	nd	nd	0,71	0,35	0,25	0,31	2,50
C35	nd	nd	nd	nd	1,04	0,28	0,52	0,62	1,51
C36	nd	nd	nd	nd	0,29	nd	nd	nd	0,48
C37	nd	nd	nd	nd	0,24	nd	nd	nd	0,37
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	27,29	6,57	10,29	30,29	22,55	19,24	16,83	17,71	140,35
HR	89,15	31,61	34,51	100,87	22,78	48,61	43,80	70,83	1477,95
MCNR	635,2	138,5	167,8	511,0	304,8	428,3	188,1	361,4	7935,3
Alifaticos Totais	724,4	170,1	202,3	611,8	327,6	476,9	231,9	432,2	9413,3
Rec (%)	59	79	86	78	81	79	55	57	50

Código	C356	C362
Data	22-dez	28-dez
C12	nd	nd
C13	nd	nd
C14	nd	nd
C15	nd	nd
C16	0,25	0,24
C17	0,56	0,58
Pristano	0,25	nd
C18	0,87	0,77
Fitano	0,34	nd
C19	1,13	0,75
C20	1,15	0,62
C21	0,98	0,47
C22	1,05	0,74
C23	0,91	0,71
C24	1,04	1,10
C25	1,16	1,17
C26	1,85	1,21
C27	2,39	0,98
C28	2,36	0,98
C29	2,34	0,79
C30	1.97	0.62
C31	2.56	0.26
C32	1.12	nd
C33	1,80	nd
C34	1.16	nd
C35	0.99	0.31
C36	nd	nd
C37	nd	nd
C38	nd	nd
C39	nd	nd
C40	nd	nd
n-alcanos	27.63	12.30
HR	111.26	48.00
MCNR	522.6	216.9
Alifâticos	<u>.</u> ,.	004.0
Totais	033,8	204,9
Rec (%)	69	63

Código	CE 50	CE 56	CE 62	CE 68	CE 74	CE 80	CE 92	CE 104	CE 116
Data	19-fev	25-fev	3-mar	9-mar	15-mar	21-mar	2-abr	14-abr	26-abr
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,11
C15	nd	nd	0,20	nd	nd	0,09	nd	nd	nd
C16	nd	nd	nd	0,28	0,31	nd	nd	2,55	0,37
C17	nd	nd	0,53	0,42	nd	0,44	0,27	nd	0,88
Pristano	nd	nd	nd	nd	0,73	0,11	nd	0,38	0,66
C18	nd	nd	0,17	nd	0,39	0,17	nd	0,15	0,57
Fitano	nd	nd	0,48	0,31	0,46	0,42	0,24	0,55	0,90
C19	nd	nd	0,23	nd	0,42	0,30	0,19	0,39	0,70
C20	nd	nd	0,17	0,25	0,45	0,23	0,25	0,40	0,80
C21	nd	nd	0,15	nd	0,23	0,22	0,17	0,37	0,36
C22	nd	nd	0,17	nd	0,21	0,23	0,18	0,33	0,41
C23	nd	nd	0,20	nd	0,17	0,15	nd	0,29	0,37
C24	nd	0,29	0,47	nd	0,17	0,24	0,24	0,35	0,69
C25	0,47	0,49	0,80	nd	0,32	0,23	0,24	0,35	0,61
C26	1,93	1,62	0,75	nd	0,58	0,57	0,39	0,52	0,79
C27	5,30	4,20	0,54	nd	0,83	0,74	0,48	0,40	0,55
C28	7,85	5,04	0,61	nd	1,47	1,24	0,56	nd	0,43
C29	13,18	5,03	0,94	nd	2,50	2,19	0,19	nd	0,21
C30	10,38	nd	0,80	nd	2,38	2,00	nd	nd	nd
C31	12,67	nd	1,05	nd	2,96	3,00	nd	nd	nd
C32	5,15	nd	0,18	nd	0,73	1,52	nd	nd	nd
C33	9,89	nd	0,20	nd	nd	1,72	nd	nd	nd
C34	1,92	nd	nd	nd	nd	0,32	nd	nd	nd
C35	4,52	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	73,25	16,67	8,16	0,95	14,12	15,59	3,17	6,10	7,86
HR	48,43	16,68	8,21	1,27	61,04	16,41	12,62	7,04	17,33
MCNR	101,0	44,0	66,1	95,4	159,7	82,5	96,7	75,1	117,2
Alifáticos Totais	149,4	60,7	73,4	96,7	220,7	96,0	109,3	82,1	134,5
Rec (%)	79	101	97	82	79	75	70	65	60

Código	CE 122	CE 128	CE 134	CE 140	CE 146	CE 152	CE 158	CE 164	CE 170
Data	2-mai	8-mai	14-mai	20-mai	26-mai	1-jun	7-jun	13-jun	19-jun
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd								
C16	nd								
C17	nd	0,32	0,49	nd	nd	0,20	nd	0,36	nd
Pristano	nd	nd	nd	nd	nd	0,29	nd	nd	0,25
C18	nd	0,29	nd	nd	nd	0,20	nd	0,25	nd
Fitano	nd	nd	0,21	nd	nd	0,20	nd	nd	0,22
C19	nd	nd	nd	nd	nd	0,20	nd	nd	0,21
C20	nd	0,32							
C21	nd	0,24							
C22	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd	0,35
C23	nd	nd	nd	nd	0,25	0,22	nd	0,25	0,27
C24	nd	0,45	nd	nd	0,66	0,35	nd	1,06	0,42
C25	nd	1,27	nd	nd	1,18	0,57	0,27	2,41	0,60
C26	0,45	3,25	0,45	0,49	3,08	1,49	1,23	6,61	1,39
C27	0,45	5,74	0,36	0,92	5,26	2,52	2,86	14,79	2,57
C28	0,67	7,89	0,39	1,32	7,04	3,37	3,72	18,31	3,25
C29	0,63	9,88	nd	2,02	10,33	5,28	7,16	23,91	5,87
C30	nd	0,59	nd	0,81	8,77	4,37	4,88	20,62	3,90
C31	nd	0,80	nd	2,10	12,27	6,23	8,52	26,75	7,35
C32	nd	nd	nd	1,71	7,59	3,66	3,57	17,22	3,57
C33	nd	nd	nd	1,77	9,94	4,04	4,40	17,61	5,75
C34	nd	0,38	nd	1,27	4,68	1,86	0,88	7,20	2,65
C35	nd	0,43	nd	1,53	4,07	1,53	0,39	3,89	3,10
C36	nd	nd	nd	0,58	1,30	0,36	nd	nd	1,64
C37	nd	nd	nd	0,23	0,30	nd	nd	1,64	1,50
C38	nd	1,50							
C39	nd	1,47	1,17						
C40	nd	0,98							
n-alcanos	2,20	31,29	1,68	14,76	76,91	36,46	37,88	164,37	48,58
HR	2,20	88,36	49,73	71,49	195,23	107,00	153,73	466,20	86,72
MCNR	104,31	265,9	265,5	180,1	365,4	321,6	468,8	720,1	242,7
Totais	106,5	354,2	315,2	251,6	560,7	428,6	622,5	1186,3	329,5
Rec (%)	106	62	100	95	90	77	97	112	73

Código	CE 176	CE 182	CE 188	CE 194	CE 200	CE 206	CE 242	CE 248	CE 254
Data	25-jun	1-jul	7-jul	13-jul	19-jul	25-jul	30-ago	5-set	11-set
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd	nd	nd	nd	nd	4,41	nd	nd	nd
C16	nd	0,27	nd						
C17	nd	0,41	0,69	0,67	0,37	0,36	0,45	0,34	0,28
Pristano	nd	0,97	0,42						
C18	nd	0,30	0,26	0,64	nd	nd	0,32	0,46	0,53
Fitano	nd	0,65	0,36						
C19	nd	nd	nd	0,46	nd	nd	nd	0,51	0,76
C20	0,31	nd	nd	0,26	nd	nd	nd	0,56	2,69
C21	nd	0,33	2,30						
C22	nd	nd	nd	0,29	nd	nd	nd	0,49	1,35
C23	0,24	nd	nd	0,38	nd	nd	nd	0,72	3,15
C24	0,43	0,37	nd	1,05	nd	nd	0,40	1,54	4,11
C25	1,37	1,19	nd	2,64	0,24	0,50	2,02	5,56	8,70
C26	3,52	3,82	0,37	11,83	1,21	2,00	4,87	12,05	14,04
C27	6,13	6,92	0,67	18,06	2,77	2,98	10,51	19,45	21,91
C28	7,61	8,62	1,02	20,36	3,02	2,63	11,30	21,29	25,64
C29	13,00	12,77	1,57	31,06	3,73	1,26	20,13	31,49	32,06
C30	10,06	9,89	1,38	20,65	0,75	2,47	10,90	10,26	28,86
C31	14,48	13,25	2,04	26,54	nd	nd	17,00	2,61	31,30
C32	8,25	5,81	1,09	14,94	nd	nd	7,99	0,95	27,39
C33	11,73	4,41	0,77	16,80	nd	nd	11,47	2,42	25,83
C34	4,87	0,75	1,67	4,54	nd	2,42	3,43	0,30	20,29
C35	5,05	nd	0,27	2,63	0,25	0,22	1,61	2,46	17,94
C36	1,86	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,63	13,14
C37	0,99	nd	12,11						
C38	0,55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,72	8,86
C39	0,20	nd	nd	nd	nd	0,92	nd	nd	9,07
C40	nd	6,00							
n-alcanos	90,65	68,49	11,81	173,82	12,35	20,17	102,40	115,43	318,30
HR	230,08	149,89	175,17	648,39	33,29	152,27	439,16	185,36	498,68
MCNR	499,4	347,2	327,0	915,1	207,0	379,6	773,4	347,2	1031,6
Alifáticos Totais	729,5	497,1	502,2	1563,5	240,3	531,9	1212,6	532,6	1530,2
Rec (%)	112	103	95	98	73	60	91	54	109

Código	CE 266	CE 272	CE 284	CE 290	CE 296	CE 308	CE 338	CE 344	CE 350
Data	23-set	29-set	11-out	17-out	23-out	4-nov	4-dez	10-dez	16-dez
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd	nd	nd	nd	0,77	nd	nd	0,41	nd
C16	nd	0,35	nd						
C17	0,57	0,75	0,23	nd	nd	nd	0,30	nd	nd
Pristano	0,21	0,25	0,25	nd	nd	nd	0,27	nd	nd
C18	0,18	0,36	0,29	nd	nd	nd	0,25	nd	nd
Fitano	0,31	0,48	0,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C19	0,34	0,49	0,25	nd	nd	nd	0,23	nd	nd
C20	0,33	0,36	0,60	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C21	0,21	0,26	0,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C22	0,28	0,29	0,75	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C23	0,21	0,23	0,57	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C24	0,36	0,42	0,96	nd	nd	nd	0,26	nd	nd
C25	0,60	0,61	1,11	nd	nd	nd	0,35	nd	0,54
C26	1,44	1,75	1,61	nd	0,41	nd	0,41	nd	0,95
C27	2,74	3,02	2,24	nd	0,53	nd	0,49	0,28	1,60
C28	3,13	3,71	2,45	0,28	0,66	0,30	0,55	0,39	2,20
C29	5,26	5,45	4,05	0,47	0,94	0,63	0,88	0,50	3,18
C30	2,54	1,76	2,32	nd	1,69	nd	0,72	nd	2,72
C31	2,01	nd	4,35	nd	1,07	nd	1,15	0,64	3,80
C32	nd	nd	1,89	nd	0,76	nd	0,62	0,31	2,88
C33	nd	nd	3,73	nd	0,82	nd	0,90	0,32	2,95
C34	nd	nd	0,99	nd	0,36	nd	0,47	nd	2,10
C35	nd	nd	1,31	nd	0,52	nd	0,56	nd	1,95
C36	nd	nd	0,60	nd	0,26	nd	0,32	nd	1,45
C37	nd	nd	0,57	nd	nd	nd	0,28	nd	1,24
C38	nd	nd	0,48	nd	nd	nd	0,26	nd	0,76
C39	nd	nd	0,24	nd	0,34	nd	nd	nd	nd
C40	0,22	nd	0,44	nd	nd	nd	0,26	nd	0,44
n-alcanos	20,44	19,80	32,53	0,75	9,13	0,93	9,27	2,85	28,74
HR	41,52	44,49	83,08	0,79	28,87	0,95	23,40	12,32	20,29
MCNR	92,7	121,2	105,9	nd	89,6	28,6	nd	93,7	173,6
Totais	134,2	165,7	189,0	0,7	118,5	29,5	23,4	106,0	193,8
Rec (%)	68	45	74	74	65	61	60	75	78

Código	CP8	CP14	CP20	CP26	CP38	CP44	CP56	CP92	CP98
Data	8-jan	14-jan	20-jan	26-jan	7-fev	13-fev	25-fev	2-abr	8-abr
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,16	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,85	nd
C16	nd	nd	nd	nd	0,13	0,40	nd	nd	0,25
C17	nd	nd	nd	nd	nd	0,38	nd	nd	0,25
Pristano	nd	nd	nd	0,53	0,27	0,50	nd	0,17	0,65
C18	nd	nd	nd	nd	0,24	0,48	0,19	0,23	0,44
Fitano	nd	nd	nd	nd	0,30	0,39	nd	0,22	0,41
C19	nd	nd	nd	nd	0,31	0,35	0,18	0,22	0,45
C20	nd	0,19	0,30	nd	0,32	0,30	nd	0,18	0,40
C21	nd	nd	0,32	nd	0,24	nd	nd	0,19	0,26
C22	nd	0,18	0,38	nd	0,30	nd	0,18	0,19	0,28
C23	nd	0,21	0,49	0,23	0,28	nd	0,21	0,19	0,27
C24	nd	0,26	0,52	0,31	0,30	0,26	0,29	nd	0,33
C25	0,20	0,29	0,55	0,45	0,41	0,38	0,36	0,16	0,40
C26	0,29	0,37	0,53	0,66	0,81	1,93	0,90	0,47	0,66
C27	0,31	0,45	0,52	0,76	1,19	7,01	1,78	0,55	0,93
C28	0,33	0,52	0,49	0,85	0,60	11,03	2,08	0,77	1,10
C29	0,51	0,97	0,78	1,32	nd	18,42	3,23	1,20	1,75
C30	0,20	0,57	0,39	0,84	nd	13,33	1,83	1,30	1,00
C31	nd	0,94	0,21	1,15	nd	15,75	1,26	0,82	1,08
C32	nd	nd	nd	nd	nd	5,80	nd	0,28	nd
C33	nd	nd	nd	0,45	nd	7,41	nd	nd	nd
C34	nd	nd	nd	nd	nd	0,98	nd	0,93	nd
C35	nd	nd	nd	nd	nd	0,91	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,56	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	1,84	4,95	5,48	7,03	5,13	85,11	12,50	11,27	9,86
HR	14,91	4,96	5,57	18,48	11,46	115,36	26,05	36,51	34,75
MCNR	28,7	37,4	54,3	42,0	136,2	109,2	93,7	129,3	96,6
Alifáticos Totais	43,6	42,3	59,8	60,5	147,7	224,6	119,8	165,8	131,4
Rec (%)	68	72	59	79	66	80	66	75	73

Código	CP104	CP110	CP116	CP194	CP200	CP206	CP212	CP218	CP224
Data	14-abr	20-abr	26-abr	13-jul	19-jul	25-jul	31-jul	6-ago	12-ago
C12	nd	nd	nd						
C13	nd	nd	nd						
C14	nd	nd	nd						
C15	nd	0,24	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	0,19
C16	nd	nd	0,32						
C17	0,25	0,14	nd	0,75	0,47	nd	0,45	0,23	0,66
Pristano	nd	0,77	0,50	nd	nd	nd	nd	nd	0,48
C18	nd	0,29	0,23	0,60	0,28	nd	nd	nd	0,63
Fitano	0,32	0,33	0,29	nd	nd	nd	nd	nd	0,40
C19	0,35	0,33	0,29	0,38	nd	nd	nd	nd	0,44
C20	0,41	0,28	0,30	0,26	nd	nd	nd	nd	0,28
C21	0,36	0,23	0,31	nd	nd	nd	nd	nd	0,21
C22	0,38	0,23	0,36	nd	nd	nd	nd	nd	0,23
C23	0,31	0,15	0,23	nd	nd	nd	nd	nd	0,19
C24	0,42	0,16	0,38	0,37	nd	nd	nd	nd	0,20
C25	0,44	0,20	0,36	0,65	nd	nd	nd	nd	0,29
C26	0,77	0,50	0,81	2,59	nd	nd	nd	0,66	0,84
C27	1,42	0,78	0,88	4,36	0,63	0,45	0,39	1,19	1,17
C28	1,75	0,88	0,79	4,57	0,67	0,34	0,72	1,31	1,13
C29	2,02	1,58	1,15	8,61	1,50	0,70	1,50	2,99	1,73
C30	0,53	0,93	0,48	5,32	0,27	0,23	0,64	1,95	0,69
C31	nd	2,51	0,84	11,17	2,43	1,12	2,16	5,26	0,49
C32	nd	0,21	nd	4,55	0,51	0,22	0,65	1,56	nd
C33	nd	1,06	nd	7,47	0,30	nd	1,12	3,85	nd
C34	nd	nd	nd	2,45	nd	0,21	0,53	0,58	0,18
C35	nd	nd	nd	1,47	nd	nd	0,51	0,78	nd
C36	nd	nd	nd						
C37	nd	nd	nd						
C38	nd	nd	nd						
C39	nd	nd	nd						
C40	nd	nd	nd						
n-alcanos	9,42	10,71	7,56	55,58	7,05	3,27	8,66	20,36	9,86
HR	24,32	17,46	8,88	94,07	101,69	154,51	38,29	93,23	52,64
MCNR Alifáticos	190,39	74,3	87,9	540,8	223,0	140,8	83,2	438,8	218,5
Totais	214,7	81,7	91,8	634,8	324,7	295,4	121,5	532,1	271,1
Rec (%)	101	74	66	114	84	58	76	92	55

Código	CP230	CP236	CP242	CP248	CP254	CP260	CP266	CP272	CP284
Data	18-ago	24-ago	30-ago	5-set	11-set	17-set	23-set	29-set	11-out
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	0,27	nd	0,33	nd	nd	nd	nd
C16	nd	nd	0,28	0,29	nd	0,26	0,35	0,93	0,23
C17	0,50	0,89	0,63	0,38	nd	0,33	0,77	1,09	0,31
Pristano	nd	nd	0,64	0,33	0,17	0,69	nd	1,15	0,26
C18	0,30	0,56	0,53	0,31	nd	0,39	0,21	1,11	0,30
Fitano	nd	nd	0,51	0,26	nd	0,31	0,40	1,91	0,22
C19	nd	nd	0,41	0,38	0,14	0,34	0,26	25,50	0,35
C20	nd	nd	0,25	0,38	0,22	0,29	0,32	18,64	0,29
C21	nd	nd	0,22	0,24	0,19	nd	0,21	0,35	0,24
C22	nd	nd	0,27	0,33	0,21	0,17	0,28	0,46	0,36
C23	nd	nd	0,25	0,29	0,20	nd	0,27	0,36	0,29
C24	nd	nd	0,29	0,42	0,23	nd	0,40	0,28	0,38
C25	nd	nd	0,51	0,53	0,28	nd	0,57	0,77	0,40
C26	0,43	0,62	1,26	0,90	0,38	0,34	1,02	0,89	0,79
C27	0,94	1,08	2,31	1,27	0,53	0,30	1,62	3,82	1,18
C28	0,74	0,74	2,32	0,18	0,79	nd	1,48	20,75	0,98
C29	1,30	0,44	5,65	nd	1,46	nd	1,91	10,48	1,95
C30	0,17	nd	1,95	nd	0,96	nd	nd	5,95	0,93
C31	0,28	1,92	4,12	nd	1,68	nd	nd	0,84	2,80
C32	nd	nd	0,52	nd	0,53	nd	nd	nd	0,93
C33	nd	nd	nd	nd	1,56	nd	nd	nd	1,85
C34	0,19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,64
C35	nd	nd	nd	nd	0,37	nd	nd	nd	0,67
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,22
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,83	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	4,85	6,23	22,03	5,91	10,06	2,42	9,67	93,05	16,07
HR	12,70	48,88	79,64	19,87	12,56	38,42	32,98	411,19	22,51
MCNR	105,9	293,7	270,9	144,0	13,9	88,2	131,1	1920,3	134,0
Totais	118,6	342,6	350,5	163,9	26,4	126,6	164,0	2331,5	156,5
Rec (%)	74	85	96	65	53	94	74	93	75

Código	CP290	CP314	CP326	CP344
Data	17-out	10-nov	22-nov	10-dez
C12	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd
C15	nd	0,76	nd	nd
C16	0,29	0,26	0,30	nd
C17	0,46	0,48	0,53	nd
Pristano	0,36	0,42	0,38	nd
C18	0,52	0,49	0,52	nd
Fitano	0,51	0,38	0,38	nd
C19	0,35	0,41	0,40	nd
C20	0,56	0,30	0,36	nd
C21	0,39	nd	0,29	nd
C22	0,41	0,29	0,36	nd
C23	0,45	nd	0,31	nd
C24	0,72	0,30	0,43	nd
C25	1,54	0,31	0,52	0,56
C26	2,88	0,42	0,74	1,15
C27	5,06	1,06	1,03	2,06
C28	5,99	1,11	1,19	2,61
C29	7,36	2,10	2,01	3,54
C30	6,02	0,78	1,33	2,90
C31	6,98	3,19	3,17	3,97
C32	4,41	0,97	0,96	2,75
C33	4,16	2,14	1,96	2,64
C34	2,63	0,27	0,96	1,69
C35	2,26	0,74	0,85	1,50
C36	1,41	nd	nd	0,92
C37	1,17	nd	nd	0,75
C38	0,83	nd	nd	0,55
C39	0,52	nd	nd	nd
C40	0,59	nd	nd	nd
n-alcanos	57,98	16,39	18,24	27,56
HR	111,91	51,42	28,14	28,01
MCNR	248,6	148,1	169,5	81,0
Totais	360,5	199,6	197,6	107,0
Rec (%)	68	59	68	74

Código	NT 20	NT 26	NT 32	NT 38	NT 44	NT 50	NT 56	NT 92	NT 98
Data	20-jan	26-jan	1-fev	7-fev	13-fev	19-fev	25-fev	2-abr	8-abr
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	nd	2,41	nd	nd	nd	nd	nd
C16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pristano	nd	nd	0,28	nd	nd	0,16	nd	0,33	0,25
C18	nd	nd	0,18	0,28	nd	0,12	nd	0,34	nd
Fitano	nd	nd	nd	nd	nd	0,11	nd	0,27	nd
C19	nd	nd	0,25	0,30	nd	nd	nd	0,33	0,30
C20	nd	nd	0,24	0,41	0,36	nd	nd	0,27	0,33
C21	nd	nd	nd	0,46	0,28	nd	nd	nd	0,21
C22	nd	nd	nd	0,54	0,33	0,21	nd	nd	0,21
C23	nd	nd	0,19	0,67	0,42	0,49	nd	nd	0,20
C24	nd	nd	0,26	1,04	0,66	1,08	0,19	nd	nd
C25	0,26	nd	0,38	1,08	1,22	1,70	0,28	nd	0,22
C26	0,38	nd	0,67	1,50	2,99	3,09	0,60	nd	0,41
C27	0,55	nd	1,59	2,28	8,16	6,58	0,77	0,30	0,66
C28	0,87	0,81	2,42	2,83	12,51	8,95	0,54	0,59	0,96
C29	2,07	0,19	4,63	5,05	19,99	13,41	0,33	0,96	2,07
C30	1,51	nd	3,01	2,96	14,28	10,32	nd	0,64	1,03
C31	2,28	nd	4,92	4,51	14,63	10,34	nd	0,43	1,54
C32	0,66	nd	2,01	1,77	5,58	4,37	nd	nd	0,27
C33	1,18	nd	3,09	2,78	6,46	4,99	nd	nd	0,57
C34	nd	nd	0,82	0,42	nd	0,98	nd	nd	nd
C35	nd	nd	1,16	nd	nd	0,89	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	9,76	0,99	25,82	31,31	87,88	67,51	2,71	3,87	8,98
HR	32,40	14,36	39,26	118,48	159,11	91,86	3,48	4,80	10,11
MCNR	68,6	20,9	77,9	223,9	150,3	26,9	42,7	83,5	77,7
Alifaticos Totais	101,0	35,3	117,1	342,4	309,4	118,8	46,2	88,3	87,8
Rec (%)	74	75	57	64	63	70	84	70	82

Código	NT 104	NT 110	NT 116	NT 122	NT 128	NT 134	NT 140	NT 146	NT 152
Data	14-abr	20-abr	26-abr	2-mai	8-mai	14-mai	20-mai	26-mai	1-jun
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd								
C16	nd								
C17	0,24	0,22	nd	nd	nd	0,21	0,31	0,30	0,10
Pristano	0,21	0,35	nd						
C18	0,39	0,43	nd						
Fitano	0,24	0,26	nd						
C19	0,50	0,41	nd						
C20	0,45	0,26	nd						
C21	0,29	nd							
C22	0,32	nd							
C23	0,30	nd							
C24	0,45	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,22	nd
C25	0,62	0,30	nd	nd	nd	nd	1,38	0,50	0,07
C26	1,06	0,72	nd	nd	0,26	nd	0,39	1,66	0,21
C27	2,14	1,19	0,32	nd	0,71	0,22	1,93	3,53	0,46
C28	3,26	1,43	0,52	nd	0,89	0,23	0,96	4,76	0,60
C29	7,67	2,64	0,56	nd	0,80	0,25	3,41	7,47	0,93
C30	4,39	1,59	0,38	nd	nd	nd	1,19	5,69	0,76
C31	8,22	2,55	0,65	nd	0,77	0,60	2,43	8,00	1,14
C32	3,16	0,69	0,40	nd	nd	0,69	0,57	3,33	0,53
C33	4,71	1,37	0,44	nd	nd	0,73	nd	1,54	0,65
C34	1,65	nd	nd	nd	nd	0,83	nd	nd	0,21
C35	1,89	nd	nd	nd	0,30	0,72	0,35	nd	0,17
C36	0,67	nd	nd	nd	nd	0,24	nd	nd	nd
C37	0,40	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd
C38	0,25	nd	nd	nd	nd	0,22	nd	nd	nd
C39	0,29	nd							
C40	nd								
n-alcanos	43,30	13,81	3,26	nd	3,72	5,14	12,93	37,00	5,83
HR	143,16	16,08	20,63	nd	3,72	19,19	12,93	37,00	44,17
MCNR	302,55	67,0	326,7	88,7	174,7	96,4	255,5	211,1	145,2
Totais	445,7	83,1	347,3	88,7	178,4	115,6	268,4	248,1	189,4
Rec (%)	76	71	72	59	57	85	80	72	101

Código	NT 158	NT 164	NT 176	NT 182	NT 188	NT 206	NT 212	NT 218	NT 224
Data	7-jun	13-jun	25-jun	1-jul	7-jul	25-jul	31-jul	6-ago	12-ago
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd	nd	nd	0,93	nd	nd	nd	nd	0,37
C16	nd	0,41							
C17	0,24	0,09	nd	0,50	nd	nd	0,72	0,42	0,76
Pristano	nd	0,69							
C18	nd	0,05	nd	0,29	nd	nd	0,37	0,34	0,69
Fitano	nd	0,60							
C19	nd	0,23	0,49						
C20	nd	0,32							
C21	nd	0,26							
C22	nd	0,26							
C23	nd	0,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,21
C24	nd	0,15	nd	nd	nd	nd	nd	0,26	0,21
C25	nd	0,28	nd	0,37	nd	nd	nd	0,47	0,87
C26	0,38	1,48	nd	1,36	nd	nd	0,58	1,13	1,93
C27	0,86	2,53	nd	2,81	0,45	0,39	1,32	2,48	2,99
C28	1,15	3,21	nd	3,26	0,64	0,53	1,50	3,32	3,57
C29	2,84	4,28	nd	6,11	1,12	1,12	2,97	7,64	8,03
C30	1,39	3,47	nd	2,55	nd	nd	1,66	4,39	1,96
C31	3,66	3,31	0,22	7,30	1,83	nd	3,21	10,18	1,07
C32	1,21	2,54	nd	2,15	0,55	nd	1,10	3,48	nd
C33	2,23	2,05	0,21	2,28	0,42	nd	0,37	6,31	nd
C34	0,43	0,81	nd	0,49	nd	0,25	nd	1,43	nd
C35	0,34	0,39	nd	0,45	0,36	nd	nd	0,71	nd
C36	nd								
C37	nd								
C38	nd								
C39	nd								
C40	nd								
n-alcanos	14,74	24,69	0,43	30,84	5,38	2,29	13,81	42,77	24,39
HR	35,76	89,84	0,43	203,16	31,83	13,80	53,50	121,82	70,63
MCNR	112,1	151,3	nd	659,6	218,7	182,9	189,1	415,3	233,4
Alifáticos Totais	147,9	241,1	0,4	862,8	250,5	196,7	242,6	537,1	304,1
Rec (%)	101	113	107	82	82	98	75	104	52

Código	NT 230	NT 236	NT 242	NT 248	NT 254	NT 260	NT 266	NT 272	NT 284
Data	18-ago	24-ago	30-ago	5-set	11-set	17-set	23-set	29-set	11-out
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	0,47	nd	0,39	nd	nd	0,19	0,18	nd	nd
C16	0,66	nd	nd	0,26	nd	nd	nd	nd	nd
C17	1,21	0,24	1,08	0,21	nd	0,19	nd	nd	nd
Pristano	0,89	0,21	0,40	0,57	nd	0,19	nd	nd	nd
C18	1,06	0,26	0,85	0,46	nd	0,18	0,16	nd	nd
Fitano	0,68	0,18	nd	0,38	nd	0,20	nd	nd	nd
C19	0,77	0,26	0,39	0,56	nd	0,19	0,27	nd	nd
C20	0,47	nd	nd	0,55	nd	nd	0,26	nd	nd
C21	0,37	nd	nd	0,35	nd	nd	0,23	nd	nd
C22	0,39	nd	nd	0,36	0,20	nd	0,28	nd	nd
C23	0,40	nd	nd	0,36	0,19	nd	0,25	nd	nd
C24	0,51	0,19	nd	0,64	0,21	nd	0,27	nd	nd
C25	1,13	0,35	0,51	1,21	0,27	nd	0,42	0,20	0,24
C26	2,81	0,95	1,10	2,25	0,57	0,50	1,20	0,82	0,76
C27	4,74	1,57	2,20	3,38	0,56	0,62	2,00	1,96	1,56
C28	5,07	1,87	1,07	1,56	0,89	0,77	2,34	1,58	1,58
C29	10,67	3,64	nd	0,32	0,92	1,47	3,83	2,08	2,65
C30	5,55	2,35	nd	nd	nd	0,46	1,10	0,38	1,32
C31	9,98	3,98	0,33	nd	nd	0,42	0,42	0,30	2,68
C32	2,72	2,04	nd	nd	nd	nd	0,24	nd	1,04
C33	2,41	2,52	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,45
C34	nd	1,49	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,65
C35	nd	1,28	0,34	nd	nd	nd	nd	0,17	1,25
C36	nd	0,65	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,30
C37	nd	0,48	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,32
C38	nd	0,28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,27
C39	nd								
C40	nd	0,18	nd						
n-alcanos	51,40	24,59	8,25	12,48	3,82	4,98	13,46	7,50	17,06
HR	148,77	30,82	46,27	42,29	63,62	41,29	33,32	30,80	17,06
MCNR	401,9	159,3	341,2	224,1	173,9	126,9	205,7	204,3	99,2
Totais	550,7	190,1	387,5	266,4	237,5	168,2	239,0	235,1	116,3
Rec (%)	103	71	140	80	75	72	44	67	55

Código	NT 290	NT 326	NT 350	NT 356
Data	17-out	22-nov	16-dez	22-dez
C12	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	nd	nd
C16	nd	nd	nd	nd
C17	nd	nd	0,31	0,31
Pristano	nd	nd	0,25	0,34
C18	nd	nd	0,40	0,53
Fitano	nd	nd	0,33	0,91
C19	nd	nd	0,39	0,29
C20	nd	nd	0,36	0,65
C21	nd	nd	0,27	0,60
C22	nd	nd	0,29	0,59
C23	nd	nd	0,27	0,76
C24	nd	nd	0,38	1,29
C25	nd	nd	0,53	2,99
C26	0,42	0,31	0,64	5,39
C27	0,83	0,42	1,03	10,27
C28	0,93	0,58	0,90	13,98
C29	1,09	1,51	0,97	19,71
C30	0,74	0,93	0,65	19,92
C31	1,55	1,87	0,63	23,39
C32	0,86	0,78	nd	19,69
C33	1,43	1,16	nd	18,56
C34	0,62	0,65	0,31	14,17
C35	0,89	0,63	nd	12,54
C36	nd	0,37	nd	9,76
C37	nd	0,31	nd	7,84
C38	nd	0,30	nd	5,68
C39	nd	0,30	nd	5,01
C40	nd	0,29	nd	4,17
n-alcanos	9,37	10,41	8,33	198,08
HR	9,37	27,89	53,96	308,66
MCNR	294,7	45,8	208,1	409,6
Totais	304,1	73,7	262,1	718,3
Rec (%)	76	52	80	75

Código	SE 8	SE 12	SE 14	SE 18	SE 20	SE 26	SE 29	SE 34	SE 38
Data	8-jan	12-jan	14-jan	18-jan	20-jan	26-jan	29-jan	3-fev	7-fev
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,45
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,50
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,51
C15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,36
C16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,51
C17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,82
Pristano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,39
C18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,82
Fitano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,21	0,47
C19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,65
C20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,61
C21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,50
C22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,57
C23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,48
C24	nd	nd	nd	0,24	nd	nd	nd	nd	0,60
C25	nd	nd	nd	0,27	nd	nd	nd	nd	0,56
C26	nd	nd	nd	0,35	nd	0,32	0,29	0,27	0,77
C27	nd	nd	nd	0,37	nd	0,36	0,51	0,33	0,55
C28	nd	nd	nd	0,53	nd	0,60	0,45	0,61	0,20
C29	nd	0,28	nd	1,21	nd	1,21	0,30	1,35	nd
C30	nd	nd	nd	0,74	nd	0,76	nd	1,11	nd
C31	1,97	0,35	nd	0,87	0,73	1,06	nd	1,77	nd
C32	nd	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	0,88	nd
C33	nd	nd	nd	0,36	0,95	0,73	nd	0,84	nd
C34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,22	nd
C35	nd	nd	nd	nd	1,36	nd	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	1,97	0,78	nd	4,93	3,05	5,04	1,55	7,37	9,46
HR	1,97	0,78	nd	16,10	4,39	30,71	10,19	9,02	10,45
MCNR	34,6	41,0	43,2	20,8	nd	32,0	126,2	75,5	91,6
Alifáticos Totais	36,6	41,8	43,2	36,9	4,4	62,7	136,4	84,5	98,0
Rec (%)	83	65	124	74	56	65	68	70	49

Código	SE 40	SE 44	SE 50	SE 56	SE 62	SE 68	SE 74	SE 80	SE 86
Data	9-fev	13-fev	19-fev	25-fev	3-mar	9-mar	15-mar	21-mar	27-mar
C12	nd	0,48	nd	0,46	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	0,50	nd	0,47	0,22	nd	nd	nd	nd
C14	nd	0,52	nd	0,48	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	0,41	nd	0,37	nd	nd	nd	nd	nd
C16	nd	0,60	nd	0,52	nd	nd	nd	nd	nd
C17	nd	0,97	nd	0,82	nd	nd	nd	nd	nd
Pristano	nd	0,52	0,23	0,41	nd	0,43	0,34	0,29	0,33
C18	nd	0,89	0,21	0,77	nd	nd	nd	nd	0,29
Fitano	nd	0,52	0,20	0,45	nd	nd	nd	nd	0,28
C19	nd	0,67	nd	0,60	nd	nd	nd	nd	0,37
C20	nd	0,63	nd	0,58	nd	nd	nd	nd	0,32
C21	nd	0,47	nd	0,47	nd	nd	nd	nd	nd
C22	nd	0,53	nd	0,55	nd	nd	nd	nd	nd
C23	nd	0,53	nd	0,50	0,26	nd	nd	nd	nd
C24	nd	0,91	0,25	0,61	0,34	nd	nd	nd	nd
C25	nd	1,68	0,57	0,84	nd	nd	nd	nd	nd
C26	0,81	3,89	1,51	1,82	nd	nd	nd	nd	0,23
C27	2,09	7,19	2,75	4,23	nd	nd	nd	nd	0,54
C28	1,81	9,56	1,44	5,71	nd	0,24	nd	0,28	0,75
C29	0,83	13,73	nd	8,76	nd	0,25	0,48	0,32	1,61
C30	nd	11,00	nd	6,45	nd	nd	nd	nd	0,88
C31	nd	13,30	nd	6,62	nd	nd	nd	nd	1,01
C32	nd	6,56	nd	0,93	nd	nd	nd	nd	nd
C33	nd	5,92	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,52
C34	nd	1,29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	0,82	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	86,51	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	261,39	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	347,91	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	5,54	82,21	6,74	42,56	697,45	0,49	0,48	0,60	6,51
HR	5,54	143,08	7,17	69,20	86,51	94,28	138,29	156,48	134,44
MCNR Alifáticos	88,22	150,8	69,2	105,2	174,9	166,0	255,0	587,1	342,2
Totais	93,8	293,8	76,3	174,4	261,4	260,3	393,3	743,5	476,7
Rec (%)	62	88	87	88	58	65	91	74	66

Código	SE 92	SE 98	SE 104	SE 152	SE 164	SE 182	SE 188	SE 200	SE 206
Data	2-abr	8-abr	14-abr	1-jun	13-jun	1-jul	7-jul	19-jul	25-jul
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C17	nd	nd	nd	0,27	0,31	0,28	0,25	nd	0,38
Pristano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C18	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fitano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C19	nd	0,02	0,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C20	0,22	nd	0,28	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C21	0,23	nd	0,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C22	0,25	nd	0,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C23	0,23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C24	0,36	nd	nd	0,26	0,25	nd	nd	nd	nd
C25	0,47	0,02	nd	0,65	0,98	nd	nd	nd	nd
C26	0,76	0,03	0,29	1,57	2,70	nd	nd	0,41	0,54
C27	0,77	0,05	0,49	2,53	3,98	nd	nd	0,98	1,30
C28	0,90	0,06	0,80	2,83	4,81	nd	0,31	1,15	1,53
C29	0,69	0,07	1,58	4,05	7,40	nd	0,54	2,27	2,95
C30	0,79	0,07	1,13	2,82	5,07	nd	0,22	1,14	1,46
C31	0,64	0,07	1,62	5,36	6,14	nd	1,22	2,62	2,54
C32	0,51	0,04	0,51	2,44	3,56	nd	0,32	1,13	0,76
C33	0,44	0,02	1,17	5,72	3,23	nd	0,22	1,58	0,29
C34	0,36	0,03	nd	1,88	0,70	nd	0,37	0,78	nd
C35	0,32	0,02	nd	3,05	0,68	nd	0,29	0,75	nd
C36	0,25	nd	nd	0,55	nd	nd	nd	nd	nd
C37	0,26	nd	nd	0,45	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	0,22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	0,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	8,88	0,49	8,48	34,42	39,80	0,28	3,75	12,79	11,75
HR	26,76	1,03	29,57	38,56	2935	0,28	19,87	55,34	108,12
MCNR	nd	2,1	56,0	118,1	2312,2	96,0	105,5	191,4	233,1
Alifaticos Totais	26,8	3,1	85,5	156,6	5247,0	96,2	125,3	246,8	341,3
Rec (%)	73	72	85	98	106	95	90	96	83

Código	SE 212	SE 218	SE 224	SE 230	SE 236	SE 242	SE 254	SE 260	SE 266
Data	31-jul	6-ago	12-ago	18-ago	24-ago	30-ago	11-set	17-set	23-set
C12	nd								
C13	nd	0,34	nd	nd	nd	nd	0,12	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	nd	nd
C15	nd	nd	nd	nd	nd	0,29	0,28	nd	nd
C16	nd	nd	nd	nd	nd	0,68	0,95	0,32	0,33
C17	0,53	0,29	0,89	nd	0,69	1,57	0,85	0,41	0,33
Pristano	nd	0,32	0,41	nd	nd	1,03	1,00	0,39	0,45
C18	0,26	0,22	0,62	nd	0,44	1,59	1,04	0,29	0,29
Fitano	nd	0,27	0,23	nd	nd	1,17	0,60	0,38	0,46
C19	nd	0,28	0,26	nd	nd	1,64	0,59	0,33	0,38
C20	nd	nd	nd	nd	nd	1,64	0,94	0,27	0,34
C21	nd	nd	nd	nd	nd	1,98	0,29	nd	nd
C22	nd	nd	nd	nd	nd	2,76	0,84	nd	nd
C23	nd	nd	nd	nd	nd	3,11	0,38	nd	nd
C24	nd	0,24	nd	nd	nd	3,24	1,24	0,28	0,33
C25	nd	nd	0,97	0,55	nd	3,17	1,23	0,34	0,51
C26	1,10	0,73	3,28	1,37	0,32	3,28	2,66	0,58	0,85
C27	2,83	1,09	4,82	2,00	0,29	3,97	3,15	0,73	1,57
C28	2,96	1,45	2,65	0,96	nd	2,88	4,60	0,41	1,57
C29	6,68	2,84	2,20	0,71	nd	5,36	5,77	nd	2,06
C30	3,14	0,70	nd	nd	nd	1,11	5,86	nd	nd
C31	8,63	1,76	nd	0,88	nd	0,75	6,94	nd	nd
C32	2,77	nd	nd	nd	nd	0,26	6,23	nd	nd
C33	6,16	nd	nd	0,48	nd	nd	6,24	nd	nd
C34	1,64	nd	0,20	nd	nd	nd	5,38	nd	nd
C35	2,04	1,84	0,36	nd	nd	nd	5,13	nd	nd
C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,19	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,82	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2,82	nd	nd
C39	nd	1,44	nd	nd	nd	nd	3,19	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,85	nd	nd
n-alcanos	38,74	13,24	16,26	6,95	1,75	39,29	76,70	3,96	8,56
HR	205,16	82,32	43,55	10,70	2,95	100,80	121,24	15,98	12,75
MCNR	313,1	113,5	253,9	143,2	108,7	378,2	146,7	52,5	46,5
Totais	518,2	195,8	297,5	153,9	111,6	479,0	268,0	68,4	59,2
Rec (%)	98	65	46	58	77	53	114	88	84

Código	SE 320	SE 350	SE 356	SE 362
Data	16-nov	16-dez	22-dez	28-dez
C12	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd
C15	nd	nd	nd	nd
C16	nd	nd	nd	nd
C17	nd	nd	nd	nd
Pristano	nd	nd	nd	nd
C18	nd	nd	nd	nd
Fitano	nd	nd	nd	nd
C19	0,28	nd	nd	nd
C20	nd	nd	nd	nd
C21	nd	nd	nd	nd
C22	nd	nd	nd	nd
C23	nd	nd	nd	nd
C24	nd	nd	nd	nd
C25	nd	0,39 nd		0,52
C26	nd	0,70	0,70 0,37	
C27	nd	1,37	0,82	0,50
C28	nd	1,67	0,73	nd
C29	nd	2,46	1,49	0,91
C30	nd	1,84	0,69	nd
C31	0,32	2,49	1,06	0,52
C32	nd	1,67	nd	nd
C33	nd	1,60	nd	nd
C34	nd	1,02	nd	nd
C35	nd	0,87	nd	nd
C36	nd	0,63	nd	nd
C37	nd	0,46	nd	nd
C38	nd	0,32	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd
C40	nd	0,23	nd	nd
n-alcanos	0,61	17,71	5,16	2,44
HR	20,69	92,46	48,51	17,52
MCNR	3,9	57,4	75,1	nd
Totais	24,6	149,9	123,6	17,5
Rec (%)	61	67	58	69

Código	SJ 14	SJ 20	SJ 26	SJ 32	SJ 38	SJ 44	SJ 56	SJ 62	SJ 68
Data	14-jan	20-jan	26-jan	1-fev	7-fev	13-fev	25-fev	3-mar	9-mar
C12	0,49	nd	nd	nd	0,44	0,45	nd	nd	nd
C13	0,53	nd	nd	nd	0,49	0,52	nd	nd	nd
C14	0,53	nd	nd	nd	0,50	0,52	nd	0,11	nd
C15	0,35	nd	nd	nd	0,40	0,40	nd	0,21	nd
C16	0,47	nd	nd	0,26	0,61	0,60	nd	nd	nd
C17	0,67	nd	nd	0,36	0,86	0,90	nd	0,27	nd
Pristano	nd	nd	nd	0,39	0,38	0,44	0,23	0,64	nd
C18	0,59	nd	nd	0,48	0,79	0,83	0,28	0,45	nd
Fitano	0,24	nd	0,20	0,36	0,39	0,44	nd	0,37	nd
C19	0,45	nd	0,23	0,45	0,61	0,59	0,30	0,46	nd
C20	0,48	nd	0,37	0,35	0,62	0,50	0,29	0,41	nd
C21	0,48	nd	0,44	0,21	0,52	0,44	nd	0,29	nd
C22	0,53	0,19	0,45	0,23	0,58	0,51	0,23	0,36	nd
C23	0,53	0,29	0,77	0,22	0,51	0,49	0,23	0,24	nd
C24	0,62	0,43	1,19	0,23	0,60	0,59	0,29	0,25	nd
C25	0,63	0,74	0,89	0,33	0,61	0,59	0,30	0,30	nd
C26	0,68	1,00	1,12	0,78	0,86	0,97	0,52	0,57	nd
C27	0,58	1,06	0,41	1,50	1,27	2,00	0,25	0,63	nd
C28	0,29	0,97	0,44	2,39	1,71	3,38	nd	0,93	nd
C29	nd	1,23	nd	3,87	2,55	6,10	nd	1,23	0,44
C30	nd	0,72	nd	3,17	1,87	4,51	nd	0,98	0,26
C31	nd	0,49	nd	4,31	2,83	6,01	nd	1,11	0,72
C32	nd	nd	nd	2,19	0,67	1,55	nd	nd	0,38
C33	nd	nd	nd	2,73	0,46	1,35	nd	nd	0,18
C34	nd	nd	nd	1,07	nd	nd	nd	nd	0,20
C35	nd	nd	nd	0,83	nd	nd	nd	nd	0,20
C36	nd	nd	6,51	0,26	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	66,00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	93,50	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	159,50	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	8,90	7,13	331,83	26,23	20,34	33,79	2,69	8,80	2,39
HR	9,15	49,28	66,00	119,06	42,55	48,16	2,91	22,58	16,61
MCNR	110,4	70,0	27,5	60,8	168,6	126,9	136,6	184,8	205,1
Totais	119,5	119,3	93,5	179,8	211,2	175,0	139,5	207,4	221,8
Rec (%)	71	68	67	85	83	71	78	70	62

Código	SJ 74	SJ 80	SJ 86	SJ 92	SJ 98	SJ 104	SJ 110	SJ 116	SJ 140
Data	15-mar	21-mar	27-mar	2-abr	8-abr	14-abr	20-abr	26-abr	20-mai
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	0,10	nd	nd	nd	nd	nd
C15	nd	0,26	nd	nd	nd	nd	0,21	nd	nd
C16	0,23	nd	nd	0,42	0,37	nd	nd	nd	nd
C17	0,33	0,40	nd	0,28	0,33	nd	0,15	nd	0,51
Pristano	nd	0,78	nd	0,78	0,65	nd	0,64	nd	nd
C18	nd	0,63	nd	0,31	0,67	nd	0,39	nd	0,20
Fitano	0,22	0,58	nd	0,36	0,71	0,20	0,48	nd	nd
C19	nd	0,56	nd	0,35	0,85	0,23	0,51	nd	0,20
C20	0,23	0,57	nd	0,30	0,80	0,34	0,34	nd	0,22
C21	0,19	0,33	nd	0,21	0,67	0,26	0,43	nd	nd
C22	nd	0,45	nd	0,25	0,73	0,35	0,39	nd	0,20
C23	nd	0,28	nd	0,19	0,68	0,22	0,28	nd	0,26
C24	0,22	0,37	nd	0,30	0,92	0,34	0,33	nd	0,46
C25	nd	0,30	nd	0,31	1,37	0,40	0,31	nd	0,58
C26	0,23	0,85	nd	0,52	2,12	nd	0,61	0,21	0,98
C27	nd	0,97	0,25	0,66	2,51	0,24	0,75	nd	1,23
C28	nd	1,39	0,71	0,72	3,04	nd	1,01	nd	1,27
C29	nd	2,12	1,59	0,41	4,24	nd	1,69	nd	0,63
C30	nd	1,63	1,34	nd	3,23	nd	1,21	nd	3,05
C31	nd	2,19	3,12	nd	3,11	nd	1,74	nd	0,59
C32	nd	0,40	1,62	nd	0,98	nd	0,20	nd	nd
C33	nd	nd	2,04	nd	0,64	nd	0,33	nd	nd
C34	nd	nd	1,21	nd	0,58	nd	nd	nd	2,31
C35	nd	nd	1,25	nd	0,63	nd	nd	nd	0,64
C36	nd	nd	0,25	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	1,43	13,68	13,38	5,34	28,47	2,37	10,88	0,21	13,32
HR	4,42	14,13	14,52	64,30	78,33	2,58	25,79	0,21	13,32
MCNR	41,57	138,5	180,2	341,5	420,1	157,1	103,6	55,9	675,2
Totais	46,0	142,6	194,7	405,8	498,4	159,7	129,4	56,2	688,5
Rec (%)	52	100	96	58	64	70	82	85	91

Código	SJ 146	SJ 152	SJ 158	SJ 164	SJ 170	SJ 176	SJ 182	SJ 188	SJ 194
Data	26-mai	1-jun	7-jun	13-jun	19-jun	25-jun	1-jul	7-jul	13-jul
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd	nd	nd	0,82	nd	nd	nd	nd	nd
C16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,25	nd	nd
C17	0,34	0,22	0,32	0,48	0,23	0,24	0,74	0,38	0,71
Pristano	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,21	nd	nd
C18	0,26	nd	nd	0,26	nd	nd	0,47	0,25	0,64
Fitano	nd								
C19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,23	nd	0,42
C20	nd								
C21	nd								
C22	nd								
C23	nd	nd	nd	0,35	nd	nd	nd	nd	0,23
C24	0,46	0,21	0,25	0,51	0,34	nd	0,23	nd	0,43
C25	nd	0,24	0,35	1,52	0,49	0,21	0,25	nd	0,78
C26	1,49	0,55	0,85	3,22	1,10	0,85	0,91	0,40	3,25
C27	3,14	1,41	1,54	5,88	1,87	1,44	1,38	0,80	6,53
C28	3,86	1,88	2,14	7,65	2,51	2,05	1,96	1,26	8,12
C29	6,73	2,79	3,88	7,03	4,25	3,54	3,38	2,00	8,73
C30	4,79	2,06	3,00	9,51	3,03	2,48	2,37	1,02	9,31
C31	8,42	3,16	4,36	10,61	5,73	4,14	4,21	1,05	11,60
C32	4,45	1,69	2,09	7,46	2,60	2,27	1,62	nd	7,01
C33	5,03	1,72	2,42	8,81	3,10	3,37	1,08	nd	7,18
C34	3,33	1,75	nd	5,31	1,32	2,05	0,45	0,30	3,20
C35	2,69	0,94	nd	5,85	0,91	2,25	nd	0,34	1,83
C36	1,63	0,44	nd	3,55	nd	0,73	nd	nd	nd
C37	0,98	nd	nd	2,55	nd	0,59	nd	nd	nd
C38	0,52	nd	nd	1,96	nd	0,28	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	0,90	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd								
n-alcanos	48,11	19,06	21,19	84,22	27,49	26,50	19,53	7,80	69,97
HR	179,83	64,03	79,57	470,77	130,11	79,71	66,24	47,95	308,38
MCNR	366,3	274,0	424,2	1792,9	634,7	430,5	392,7	343,6	817,6
Alifáticos Totais	546,2	338,0	503,7	2263,7	764,8	510,2	458,9	391,5	1126,0
Rec (%)	92	93	98	98	92	87	115	87	97

Código	SJ 200	SJ 212	SJ 218	SJ 230	SJ 236	SJ 242	SJ 248	SJ 254	SJ 260
Data	19-jul	31-jul	6-ago	18-ago	24-ago	30-ago	5-set	11-set	17-set
C12	nd								
C13	nd								
C14	nd								
C15	nd	nd	nd	nd	0,36	0,59	nd	nd	nd
C16	nd	nd	0,58	nd	0,59	0,88	0,44	nd	nd
C17	0,24	0,41	1,19	0,78	0,98	1,44	0,63	nd	nd
Pristano	nd	nd	0,37	nd	0,74	0,87	0,67	nd	nd
C18	nd	nd	0,82	0,50	0,84	1,32	0,67	nd	0,24
Fitano	nd	nd	0,19	nd	0,60	0,80	0,59	0,34	nd
C19	nd	nd	0,53	nd	0,61	0,96	0,59	0,24	0,26
C20	nd	nd	0,37	nd	0,36	0,64	0,44	0,23	0,18
C21	nd	nd	0,19	nd	0,28	0,55	0,37	nd	nd
C22	nd	nd	0,37	nd	0,29	0,59	0,45	nd	0,19
C23	nd	nd	0,35	nd	0,25	0,44	0,48	nd	0,18
C24	nd	nd	0,51	0,20	0,24	0,44	0,83	nd	0,18
C25	nd	nd	0,63	0,40	0,30	0,52	1,45	nd	0,18
C26	0,49	nd	1,05	1,30	0,99	1,29	2,25	0,26	0,37
C27	1,25	0,56	1,81	1,63	1,11	1,92	2,97	0,34	0,55
C28	1,44	0,32	2,00	1,23	1,40	2,13	3,49	0,45	0,78
C29	1,97	nd	2,80	0,97	2,05	3,80	4,09	0,69	0,63
C30	0,50	nd	0,74	nd	0,88	1,55	1,60	nd	0,53
C31	0,85	nd	0,29	0,59	0,73	1,08	nd	nd	0,75
C32	nd	nd	nd	nd	0,27	nd	nd	nd	nd
C33	nd	nd	nd	nd	0,40	nd	nd	nd	nd
C34	0,26	nd	0,30	nd	0,22	0,39	nd	nd	nd
C35	0,47	nd	nd	0,30	nd	nd	nd	nd	0,32
C36	nd								
C37	nd								
C38	nd								
C39	nd								
C40	nd								
n-alcanos	7,45	1,29	14,52	7,89	13,13	20,53	20,75	2,21	5,34
HR	55,60	6,19	127,20	31,91	60,58	89,43	66,83	6,13	33,13
MCNR	430,6	201,6	568,6	295,7	289,3	387,8	369,0	55,6	214,2
Alifâticos Totais	486,2	207,8	695,8	327,6	349,9	477,2	435,8	61,7	247,3
Rec (%)	82	87	75	73	90	67	61	49	100

Código	SJ 266	SJ 272	SJ 314	SJ 320	SJ 326	SJ 338	SJ 344	SJ 356
Data	23-set	29-set	10-nov	16-nov	22-nov	4-dez	10-dez	22-dez
C12	nd							
C13	nd							
C14	nd							
C15	nd	nd	0,27	nd	nd	nd	nd	nd
C16	nd							
C17	0,73	nd	nd	nd	0,28	nd	nd	nd
Pristano	nd	nd	nd	nd	0,26	nd	nd	nd
C18	0,64	nd	nd	nd	0,32	nd	nd	0,29
Fitano	nd	0,35	nd	nd	0,37	nd	0,23	0,34
C19	0,32	0,36	0,29	nd	0,34	nd	nd	0,31
C20	nd	0,43	0,26	nd	0,36	nd	nd	0,45
C21	nd	0,35	nd	nd	0,27	nd	nd	0,37
C22	nd	0,35	nd	nd	0,31	nd	nd	0,40
C23	nd	0,38	nd	nd	0,25	nd	0,24	0,39
C24	0,23	0,38	nd	nd	0,35	nd	0,30	0,52
C25	0,21	0,46	nd	nd	0,41	nd	0,90	0,78
C26	0,73	0,85	nd	nd	0,60	0,27	0,46	0,95
C27	1,48	1,21	0,30	nd	0,73	0,35	1,22	1,35
C28	1,65	1,24	0,40	0,30	0,88	0,45	0,77	1,57
C29	1,99	1,86	0,56	1,51	1,11	0,52	1,88	2,47
C30	0,76	0,65	0,50	0,83	0,96	nd	0,40	1,61
C31	1,24	nd	0,38	2,65	1,24	nd	0,89	1,55
C32	nd	nd	nd	0,63	0,70	nd	nd	0,51
C33	nd	nd	nd	0,74	0,92	nd	nd	nd
C34	0,71	nd	nd	nd	0,65	nd	nd	0,32
C35	0,49	nd	nd	nd	0,52	nd	nd	0,23
C36	nd	nd	nd	nd	0,29	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	0,25	nd	nd	nd
C38	nd							
C39	nd							
C40	nd							
n-alcanos	11,17	8,53	2,95	6,66	11,77	1,58	7,05	14,09
HR	11,17	26,87	92,21	12,25	30,16	28,66	39,39	58,71
MCNR Alifáticos	149,9	180,7	92,3	29,1	95,8	23,8	70,7	250,1
Totais	161,0	207,6	184,5	41,3	126,0	52,4	110,1	308,8
Rec (%)	87	54	54	72	62	73	51	89
DADOS DE ALIFÁTICOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO

Código	А	Α	AA	AA	В	В	BB	BB	С
C12	nd	nd	5,282	4,546	4,636	4,628	nd	nd	3,673
C13	0,255	0,234	5,762	4,935	4,468	4,440	nd	nd	4,048
C14	0,237	nd	5,837	4,963	4,190	4,169	nd	nd	4,625
C15	nd	nd	7,965	6,833	4,382	4,423	nd	nd	3,793
C16	nd	nd	6,634	5,639	3,432	3,290	nd	nd	3,023
C17	nd	nd	7,308	6,190	2,872	2,629	nd	nd	2,419
Pristano	nd	nd	4,423	3,801	3,830	3,530	nd	nd	2,882
C18	nd	nd	5,181	4,394	2,172	2,008	nd	nd	1,961
Fitano	0,255	nd	6,537	5,620	2,220	2,056	nd	nd	1,941
C19	nd	nd	4,872	4,125	1,764	1,719	nd	nd	1,524
C20	nd	nd	4,441	3,741	1,534	1,378	nd	nd	1,327
C21	nd	nd	4,449	3,727	1,337	1,242	nd	nd	1,228
C22	nd	nd	4,551	3,778	1,318	1,255	nd	nd	1,259
C23	nd	nd	4,855	4,074	1,438	1,242	nd	nd	1,400
C24	nd	nd	4,749	3,986	1,390	1,172	nd	nd	1,384
C25	nd	0,512	4,837	4,111	1,409	1,299	nd	nd	1,332
C26	nd	nd	4,031	3,394	1,275	1,225	nd	nd	1,181
C27	nd	nd	4,070	3,440	1,242	1,234	nd	nd	1,217
C28	nd	nd	3,256	2,759	1,127	1,172	nd	nd	1,082
C29	nd	nd	3,115	2,597	1,457	1,374	nd	nd	1,103
C30	0,318	0,320	2,282	1,917	0,916	1,041	nd	nd	0,952
C31	0,237	nd	2,000	1,704	0,801	0,652	nd	nd	0,895
C32	nd	nd	1,379	1,144	0,547	0,538	nd	nd	0,593
C33	nd	nd	0,815	0,671	0,407	0,249	nd	nd	0,458
C34	nd	nd	0,718	0,574	0,345	0,551	nd	nd	0,338
C35	nd	nd	0,890	0,736	nd	nd	nd	nd	0,271
C36	nd	nd	0,317	0,231	nd	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	0,322	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	1,30	1,07	110,88	93,63	50,51	48,52	nd	nd	45,91
HR	38,1	32,6	226,5	169,3	144,4	118,5	19,1	64,0	126,3
MCNR	23,7	22,1	164,9	185,3	140,6	115,1	108,5	161,0	73,9
Alifáticos Totais	61,7	54,8	391,4	354,6	285,0	233,6	127,6	225,0	200,2

Código	С	CC	CC	D	D	DD	DD	E	E
C12	3,958	15,552	15,212	7,034	7,380	8,435	7,628	2,184	2,097
C13	4,090	11,694	11,398	6,910	7,240	8,605	7,810	1,705	1,639
C14	4,946	8,403	8,050	6,459	6,781	8,816	7,988	0,576	0,535
C15	4,051	7,040	6,789	6,672	6,739	0,355	0,301	0,433	0,419
C16	3,294	4,593	4,384	5,810	6,058	8,476	7,596	nd	nd
C17	2,719	2,742	2,594	5,604	5,821	8,033	7,299	nd	nd
Pristano	3,181	2,456	2,401	3,373	3,441	4,047	3,691	4,581	4,470
C18	2,070	1,637	1,546	4,899	5,041	6,730	6,191	nd	nd
Fitano	2,026	1,065	1,044	2,847	2,899	3,095	2,755	2,493	2,483
C19	1,657	1,024	0,952	4,451	4,608	6,035	5,511	nd	nd
C20	1,377	0,629	0,589	4,522	4,684	5,819	5,269	nd	nd
C21	1,318	0,383	0,368	4,534	4,800	5,149	4,694	nd	nd
C22	1,362	0,302	0,262	4,556	4,740	4,737	4,507	nd	nd
C23	1,318	0,230	nd	4,646	5,064	4,660	4,443	nd	nd
C24	1,332	nd	nd	4,433	4,703	4,459	4,024	nd	nd
C25	1,382	nd	nd	4,463	4,672	3,980	3,577	nd	nd
C26	1,264	nd	nd	3,843	4,104	3,532	3,111	nd	nd
C27	1,313	nd	nd	3,690	3,878	2,842	2,582	nd	nd
C28	1,185	nd	nd	3,019	3,268	2,508	2,272	nd	nd
C29	1,175	nd	nd	2,784	2,963	2,075	1,898	0,493	0,486
C30	1,008	nd	nd	2,149	2,380	1,514	1,382	nd	nd
C31	0,949	nd	nd	1,653	1,916	1,045	0,949	nd	nd
C32	0,708	nd	nd	1,116	1,299	0,711	0,648	nd	nd
C33	0,482	nd	nd	0,858	1,020	0,525	0,470	nd	nd
C34	0,393	nd	nd	0,634	0,821	0,448	0,452	0,387	0,442
C35	0,261	nd	nd	0,578	0,610	0,268	nd	nd	nd
C36	nd	nd	nd	0,265	0,313	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	0,216	0,256	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	0,211	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	48,82	57,75	55,59	102,02	107,71	106,90	97,05	12,85	12,57
HR	117,4	155,3	139,7	200,8	183,5	303,0	307,2	105,4	116,7
MCNR	70,6	124,7	113,6	126,6	136,6	135,8	107,5	116,5	153,8
Alifáticos Totais	188,0	280,0	253,3	327,5	320,1	438,7	414,7	221,9	270,5

Código	FF	FF	F	F	FF	FF	G	6	н
C12	nd	0 220	4 302	4 596	3 626	3 429	2 492	2 542	1 462
C13	nd	nd	4 067	4 429	3 805	3 607	2,132	2 735	1 401
C14	nd	nd	3,858	4,158	3,765	3,538	3,470	_,, 35 nd	0.564
C15	nd	nd	4,241	4.573	4.096	3,883	2,492	2.458	0.500
C16	nd	nd	3,225	3.472	3,133	2,999	2.025	2.055	nd
C17	nd	nd	2.640	2.845	2,525	2,357	1,838	1.870	nd
Pristano	nd	nd	3.619	3.865	3,491	3,335	2,569	2,640	4,820
C18	nd	nd	2,223	2,415	1.911	1,793	1,473	1.356	nd
Fitano	nd	nd	2,773	2,986	2.041	1.927	1.518	1,565	2.655
C19	nd	nd	1.946	2.092	1.513	1.418	1.185	1.265	nd
C20	nd	nd	1.829	1.966	1.294	1.275	1.035	1.063	nd
C21	nd	nd	1.574	1.721	1.235	1.151	0.929	0.968	nd
C22	nd	nd	1.662	, 1.799	1.316	1.206	1.039	1.130	nd
C23	nd	nd	1,525	1,651	0,962	0,934	1,100	1,352	nd
C24	nd	nd	1,684	1,810	1,594	1,487	1,104	1,166	nd
C25	nd	nd	1,870	2,025	1,419	1,374	1,136	1,190	nd
C26	nd	nd	1,491	1,591	1,155	1,038	1,075	1,142	nd
C27	nd	nd	1,244	1,358	1,101	1,028	1,120	1,150	nd
C28	nd	nd	1,074	1,165	1,092	1,028	0,950	1,016	nd
C29	0,548	0,490	0,971	1,046	1,513	1,443	0,990	1,004	0,550
C30	nd	0,593	0,986	1,050	1,003	0,944	0,897	0,901	0,236
C31	nd	0,207	0,747	0,827	0,927	0,904	0,812	0,814	nd
C32	0,608	0,556	0,603	0,627	0,568	0,543	0,528	0,518	nd
C33	2,489	2,241	0,531	0,582	0,474	0,445	0,386	0,411	nd
C34	0,553	0,506	0,486	0,679	0,255	0,282	0,369	0,269	0,412
C35	nd	nd	0,406	0,456	nd	0,277	0,219	0,206	nd
C36	nd	nd	nd	0,200	nd	nd	nd	nd	nd
C37	0,261	nd	0,209	0,245	nd	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	0,185	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	4,46	4,81	51,79	56,41	45,81	43,64	35,46	32,79	12,60
HR	58,5	58,9	107,8	138,8	88,3	92,6	74,6	79,7	119,2
MCNR	136,9	136,3	108,7	122,5	173,0	183,3	36,6	40,1	144,8
Alifáticos Totais	195,4	195,2	216,5	261,3	261,3	275,8	111,2	119,9	263,9

Código	Н	Ι	I	J	J	К	К	L	L
C12	1,455	0,768	0,262	13,141	13,172	1,274	1,276	1,134	1,336
C13	1,348	0,307	0,412	13,243	12,973	0,232	1,880	1,893	2,384
C14	0,573	nd	nd	12,681	12,573	2,371	2,246	2,426	3,226
C15	0,545	0,525	0,290	12,676	12,496	2,264	2,392	6,435	3,771
C16	nd	nd	nd	11,627	11,299	1,518	1,446	2,300	3,208
C17	nd	nd	nd	11,162	10,777	0,999	0,915	2,046	2,742
Pristano	4,933	nd	nd	3,589	3,604	4,194	3,934	3,418	4,558
C18	nd	nd	nd	10,124	9,701	0,759	0,659	1,377	1,983
Fitano	2,702	0,358	nd	2,405	2,407	2,393	2,264	2,389	3,245
C19	nd	nd	nd	10,276	9,846	0,407	0,375	1,287	1,895
C20	nd	nd	nd	9,832	9,252	0,300	0,270	1,092	1,532
C21	nd	nd	nd	10,670	9,790	0,227	nd	0,823	1,192
C22	nd	nd	nd	11,011	9,741	nd	nd	0,802	1,080
C23	nd	0,354	nd	12,330	10,570	0,257	nd	0,775	1,085
C24	nd	nd	nd	11,897	9,883	0,270	nd	0,807	1,150
C25	nd	nd	nd	13,211	10,712	0,292	0,302	0,960	1,192
C26	nd	nd	nd	11,611	8,940	nd	nd	0,765	0,978
C27	nd	nd	nd	12,773	9,713	nd	0,229	0,738	0,885
C28	nd	nd	nd	11,432	8,511	nd	nd	0,807	0,899
C29	0,584	1,583	nd	11,038	8,115	0,729	0,668	0,939	0,805
C30	nd	0,734	0,674	8,827	6,521	0,399	0,380	0,796	0,750
C31	nd	nd	nd	7,211	5,303	nd	nd	0,723	0,694
C32	nd	nd	nd	5,346	3,968	nd	nd	0,543	0,470
C33	nd	nd	nd	4,211	3,167	0,223	nd	0,501	0,442
C34	0,444	0,239	nd	3,059	2,371	0,395	0,384	0,443	0,447
C35	nd	nd	nd	2,562	2,095	nd	nd	0,359	0,447
C36	nd	nd	nd	2,919	1,278	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	1,432	1,222	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	1,146	0,947	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	1,086	0,943	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	0,800	0,684	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	12,58	4,87	1,64	255,33	222,57	19,50	19,62	36,58	42,39
HR	108,0	64,6	60,7	336,2	259,5	89,5	87,5	118,9	109,0
MCNR	153,5	135,7	135,9	161,1	157,2	128,9	126,4	75,7	95,6
Alifáticos Totais	261,4	200,3	196,6	497,3	416,7	218,3	213,9	194,6	204,6

Código	М	М	N	N	0	0	Р	Р	Q
C12	2,740	3,190	5,107	8,581	13,206	11,196	8,231	8,031	2,063
C13	3,118	3,839	5,181	8,260	12,306	10,488	8,168	8,031	3,238
C14	3,198	3,669	13,196	21,394	11,072	9,442	7,995	7,834	2,487
C15	3,401	4,015	7,319	13,041	11,433	9,933	7,139	7,027	3,005
C16	2,596	3,267	4,202	7,285	9,672	8,229	6,038	5,956	2,190
C17	2,084	2,310	3,497	5,701	8,517	7,242	5,076	4,976	2,000
Pristano	2,265	2,354	2,848	4,540	6,206	5,104	3,222	3,228	1,963
C18	1,567	1,760	2,880	4,633	6,900	5,863	4,340	4,241	1,741
Fitano	1,429	1,529	1,953	2,990	4,400	3,729	1,876	1,806	1,799
C19	1,242	1,513	2,305	3,780	7,039	5,217	3,703	3,545	1,529
C20	1,002	1,106	2,217	3,404	5,644	4,833	3,529	3,545	1,349
C21	0,975	1,023	1,957	3,205	4,839	4,158	3,302	3,497	1,122
C22	0,933	1,023	1,934	3,438	4,428	3,908	3,320	3,492	1,217
C23	1,007	1,293	2,087	3,176	4,339	3,679	3,681	3,660	1,212
C24	0,949	1,144	2,022	3,171	3,989	3,204	3,316	3,132	1,122
C25	0,933	1,067	2,147	3,180	3,483	2,892	3,311	3,184	1,132
C26	0,869	1,051	1,943	3,003	2,900	2,396	2,928	2,839	1,079
C27	0,848	1,089	1,892	2,897	2,317	1,867	2,865	2,810	0,947
C28	0,837	1,177	1,753	2,576	1,961	1,629	2,473	2,382	0,905
C29	1,109	1,480	1,614	2,331	1,783	1,429	2,286	2,142	0,852
C30	0,805	1,150	1,262	1,841	1,500	1,271	1,725	1,623	0,783
C31	0,597	0,693	1,030	1,546	1,383	1,125	1,502	1,460	0,444
C32	0,432	0,600	0,724	1,085	0,983	0,800	1,029	0,913	0,354
C33	0,309	0,418	0,506	0,815	0,922	0,788	0,829	0,687	0,291
C34	nd	0,347	0,366	0,785	0,906	0,692	0,441	0,480	nd
C35	nd	nd	0,288	0,456	0,472	0,450	0,272	nd	0,402
C36	nd	nd	nd	nd	0,317	0,263	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	nd	0,242	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	nd	nd	0,213	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	35,25	42,11	72,23	117,11	132,92	112,28	92,60	90,52	35,23
HR	88,8	94,6	173,5	238,8	308,9	306,6	170,5	172,1	109,0
MCNR	140,6	151,2	75,3	153,5	128,1	103,3	77,3	68,0	136,2
Alifáticos Totais	229,4	245,8	248,8	392,3	437,0	409,9	247,7	240,1	245,2

Código	Q	R	R	S	S	Т	Т	U	U
C12	1,984	5,820	6,321	11,343	12,293	5,166	5,881	1,451	1,409
C13	3,172	5,788	6,220	11,243	12,306	5,034	5,535	1,572	1,519
C14	2,432	6,232	6,547	10,898	12,306	4,596	5,111	1,647	1,457
C15	2,977	5,448	5,638	11,375	12,390	4,709	5,204	2,177	2,029
C16	2,159	4,560	4,733	10,803	11,851	4,036	4,504	2,022	1,822
C17	1,980	4,076	4,253	10,113	11,138	3,454	3,934	2,022	1,678
Pristano	1,917	2,872	2,958	3,172	3,432	3,912	4,527	3,403	2,918
C18	1,719	3,284	3,442	9,142	10,080	2,838	3,111	1,902	1,688
Fitano	1,769	1,940	2,046	2,123	2,306	2,846	3,265	1,867	1,654
C19	1,528	2,904	3,029	9,369	10,371	2,343	2,650	1,797	1,596
C20	1,364	2,728	2,770	8,966	9,878	2,434	2,708	1,947	1,712
C21	1,118	2,512	2,564	9,673	10,750	2,139	2,327	2,082	1,909
C22	1,200	2,544	2,763	9,923	10,957	1,984	2,248	2,112	2,048
C23	1,200	2,764	2,872	11,075	12,142	1,965	2,186	2,462	2,115
C24	1,072	2,844	2,782	10,526	11,518	2,052	2,327	2,377	2,351
C25	1,095	2,596	2,639	11,511	12,597	1,837	2,190	2,442	2,413
C26	1,267	2,552	2,575	9,914	11,096	1,602	1,774	2,052	1,918
C27	0,955	2,500	2,361	10,717	11,745	1,175	1,319	1,887	1,875
C28	0,869	2,368	2,185	9,410	10,245	1,168	1,279	1,557	1,519
C29	0,830	2,208	1,926	9,043	9,810	1,054	1,164	1,707	1,673
C30	0,678	1,784	1,753	7,182	7,736	0,922	1,058	1,216	1,202
C31	0,444	1,508	1,096	5,808	6,277	0,854	0,982	1,101	1,072
C32	0,394	1,080	0,739	4,301	4,625	0,635	0,686	0,616	0,615
C33	0,405	0,852	0,556	3,421	3,668	0,578	0,642	0,586	0,438
C34	0,226	0,588	0,432	2,477	2,643	0,624	0,646	0,305	0,284
C35	0,401	0,432	0,229	2,105	2,264	0,397	0,363	nd	0,313
C36	nd	0,224	nd	1,307	1,370	nd	nd	nd	nd
C37	nd	nd	nd	1,248	1,261	nd	nd	nd	nd
C38	nd	nd	nd	0,971	0,919	nd	nd	nd	nd
C39	nd	nd	nd	0,926	0,974	nd	nd	nd	nd
C40	nd	nd	nd	0,681	0,645	nd	nd	nd	nd
n-alcanos	35,16	75,01	75,43	220,77	241,59	60,36	67,62	44,31	41,23
HR	101,0	159,5	149,7	301,1	340,0	216,8	191,8	112,0	101,4
MCNR	132,4	88,4	86,2	159,1	157,1	147,0	135,3	192,3	191,1
Alifáticos Totais	233,4	247,9	235,9	460,2	497,0	363,9	327,1	304,3	292,5

Código	V	V	W	W	Y	Y	Z	Z
C12	nd	nd	2,443	2,167	8,610	8,659	5,190	4,765
C13	nd	nd	3,137	2,833	8,160	8,108	5,123	4,666
C14	nd	nd	2,671	2,414	7,772	7,645	4,714	4,460
C15	nd	nd	3,157	2,902	7,735	7,897	0,190	4,325
C16	nd	nd	2,463	2,205	6,807	6,781	3,818	3,542
C17	nd	nd	2,359	2,121	6,198	6,203	3,439	3,159
Pristano	nd	nd	2,532	2,219	3,888	3,962	3,532	3,336
C18	nd	nd	1,952	1,772	5,253	5,230	2,595	2,393
Fitano	nd	nd	1,972	1,716	2,841	2,741	2,190	2,026
C19	nd	nd	1,670	1,493	4,428	4,504	2,338	2,133
C20	nd	nd	1,318	1,358	4,509	4,435	2,108	1,993
C21	nd	nd	1,383	1,265	3,904	3,889	2,026	1,878
C22	nd	nd	1,249	1,205	3,896	3,838	2,212	2,059
C23	nd	nd	1,313	1,177	3,418	3,531	2,097	1,985
C24	nd	nd	1,363	1,423	3,316	3,393	2,390	2,179
C25	nd	nd	1,333	1,205	3,013	3,012	2,212	2,076
C26	nd	nd	1,140	1,065	2,604	2,580	2,164	2,018
C27	nd	nd	0,877	0,847	2,110	2,121	2,011	1,857
C28	nd	nd	0,961	0,870	1,881	1,887	1,978	1,800
C29	nd	nd	0,897	0,828	1,733	1,699	2,316	2,117
C30	nd	nd	0,565	0,619	1,582	1,607	1,442	1,347
C31	nd	nd	0,575	0,586	1,316	1,304	1,126	1,075
C32	nd	nd	0,411	0,377	1,038	1,019	0,743	0,680
C33	nd	nd	0,337	0,298	0,834	0,849	0,580	0,552
C34	nd	nd	0,263	0,312	0,883	0,799	0,584	0,478
C35	nd	nd	0,733	0,386	0,572	0,574	0,353	0,338
C36	nd	nd	nd	nd	0,278	0,271	nd	nd
C37	nd	nd	nd	nd	0,237	nd	nd	nd
C38	nd							
C39	nd							
C40	nd							
n-alcanos	nd	nd	39,07	35,66	98,82	98,54	59,47	59,24
HR	34,4	58,4	155,9	163,7	220,1	196,7	190,3	199,1
MCNR	122,3	148,1	193,3	193,1	146,9	147,7	99,6	123,4
Alifáticos Totais	156,8	206,5	349,2	356,8	366,9	344,4	289,9	322,5

DADOS DE ALIFÁTICOS EM AMOSTRAS SEDIMENTO

Resultado de hidrocarbonetos alifáticos, em µg g⁻¹, para as amostras sedimento coletadas na Baia de Guanabara.

Código	P1	P2	P3	P4	P5	P6
C12	nd	0,014	0,010	nd	nd	nd
C13	nd	0,029	0,011	0,011	0,011	nd
C14	nd	0,022	0,018	0,011	0,019	nd
C15	0,013	0,184	0,065	0,054	0,103	0,021
C16	0,026	0,112	0,111	0,067	0,160	0,025
C17	0,043	0,215	0,173	0,138	0,293	0,060
Pristano	0,049	0,497	0,145	0,172	0,180	0,066
C18	0,099	0,280	0,238	0,201	0,366	0,119
Fitano	0,098	0,616	0,254	0,264	0,254	0,170
C19	0,105	0,034	0,110	0,172	0,332	0,017
C20	0,062	0,058	0,153	0,023	0,138	0,044
C21	0,107	0,295	0,422	0,315	0,661	0,143
C22	0,079	0,166	0,138	0,105	0,136	0,171
C23	0,064	0,263	0,206	0,108	0,166	0,223
C24	0,104	0,541	0,403	0,140	0,227	0,237
C25	0,050	0,467	0,182	0,105	0,323	0,418
C26	0,074	0,347	0,214	0,125	0,373	0,195
C27	0,050	0,360	0,259	0,145	0,477	0,589
C28	0,053	0,305	0,294	0,138	0,370	0,344
C29	0,107	1,472	1,261	0,452	1,435	1,844
C30	0,085	0,925	0,844	0,260	0,679	0,726
C31	0,108	1,180	1,305	0,383	1,380	1,524
C32	0,041	0,542	0,613	0,137	0,465	0,593
C33	0,064	0,946	0,927	0,228	0,977	1,107
C34	0,035	1,037	0,542	0,095	0,315	0,434
C35	0,037	0,629	0,462	0,149	0,525	0,526
C36	0,017	0,267	0,205	0,057	0,148	0,177
C37	0,020	0,320	0,185	0,054	0,182	0,195
C38	0,019	0,142	0,183	0,041	0,136	0,147
C39	0,021	0,252	0,303	0,066	0,170	0,193
C40	0,018	0,172	0,247	0,012	0,143	0,187
n-alcanos	1,65	12,69	10,48	4,23	11,14	10,50
HR	5,9	60,5	42,4	13,9	29,5	50,2
MCNR	40,9	1025,3	645,6	171,5	312,8	663,4
Alifáticos Totais	46,8	1085,8	688,0	185,5	342,3	713,6

Resultado de hidrocarbonetos alifáticos, em µg g⁻¹, para as amostras sedimento coletadas na Baia de Guanabara.

Código	P7	P8	Р9	P10	P11
C12	0,012	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd
C14	nd	nd	nd	nd	nd
C15	0,015	nd	0,021	nd	0,020
C16	0,015	0,023	0,019	nd	0,017
C17	0,019	0,062	0,048	0,010	0,026
Pristano	0,022	0,032	0,044	0,013	0,040
C18	0,022	0,092	0,099	0,012	0,048
Fitano	0,034	0,092	0,110	0,025	0,073
C19	0,022	0,072	0,041	0,015	0,044
C20	0,036	0,041	0,060	0,023	0,055
C21	0,097	0,229	0,212	0,079	0,185
C22	0,111	0,059	0,107	0,055	0,090
C23	0,321	0,246	0,172	0,052	0,080
C24	0,237	0,153	0,167	0,084	0,133
C25	0,936	0,744	0,165	0,040	0,096
C26	0,329	0,291	0,227	0,067	0,151
C27	1,551	1,417	0,273	0,042	0,124
C28	0,604	0,649	0,159	0,046	0,096
C29	3,254	3,314	0,732	0,101	0,402
C30	0,574	0,777	0,424	0,069	0,246
C31	1,908	2,398	0,739	0,088	0,388
C32	0,292	0,480	0,351	0,031	0,184
C33	1,100	1,430	0,670	0,053	0,284
C34	0,123	0,264	0,123	0,027	0,166
C35	0,312	0,531	0,210	0,037	0,136
C36	0,034	0,094	0,078	nd	0,064
C37	0,062	0,146	0,101	nd	0,076
C38	0,029	0,078	0,065	nd	0,040
C39	0,067	0,104	0,087	nd	0,045
C40	nd	0,059	0,076	nd	0,028
n-alcanos	12,14	13,88	5,58	0,97	3,34
HR	26,4	19,3	36,7	6,0	15,6
MCNR	47,2	109,0	538,1	45,4	172,4
Alifáticos Totais	73,6	128,3	574,8	51,4	188,0

DADOS DE HPAS EM AMOSTRAS MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

<u></u>		a · ·				• · ·	0	0	
Código	C8	C14	C26	C32	C38	C44	C50	C56	C80
Data Início	8-jan	14-jan	26-jan	1-fev	7-fev	13-fev	19-fe v	25-fev	21-mar
N	0,054	0,081	0,051	0,075	nd	0,063	0,068	0,089	0,119
C1N	0,032	0,013	0,033	0,010	0,069	nd	0,037	0,072	0,140
C2N	0,039	0,129	0,041	0,090	0,114	0,083	0,050	0,088	0,195
C3N	0,012	0,091	0,016	0,089	0,108	0,051	0,019	0,034	0,191
C4N	0,013	0,095	0,015	0,076	0,081	0,056	0,017	0,031	0,188
ACF	nd	0,011	nd	0,012	0,022	nd	0,008	0,010	0,026
ACE	nd	nd	nd	nd	0,010	nd	nd	nd	nd
F	nd	0,009	nd	0,012	0,023	nd	nd	nd	0,039
C1F	0,011	0,043	0,015	0,048	0,043	0,031	0,017	0,027	nd
C2F	0,067	0,254	0,076	0,152	nd	0,123	0,068	0,140	0,045
C3F	0,199	0,460	0,238	0,319	0,468	0,172	0,180	0,564	0,643
DBT	0,011	0,040	0,012	0,023	0,035	0,018	0,010	0,027	0,072
C1DBT	0,062	0,285	0,073	0,109	nd	0,069	0,047	0,198	0,316
C2DBT	0,225	1,038	0,284	0,387	0,384	0,234	0,136	0,670	0,589
C3DBT	0,347	1,434	0,453	0,457	0,433	0,285	0,208	1,007	0,606
Fe	0,081	0,265	0,122	0,199	0,258	0,118	0,108	0,187	0,495
C1Fe	0,126	0,462	0,190	0,296	0,323	0,147	0,115	0,373	0,733
C2Fe	0,219	0,825	0,335	0,460	0,453	0,221	0,172	0,724	0,812
C3Fe	0,263	0,941	0,413	0,374	0,497	0,175	0,178	1,014	0,817
C4Fe	0,312	0,583	0,326	0,174	0,341	0,077	0,140	0,746	0,678
A 	0,010	0,045	0,014	0,032	0,038	0,018	0,012	0,024	0,101
FI	0,160	0,395	0,284	0,270	0,339	0,118	0,148	0,645	0,513
PI	0,201	0,618	0,364	0,403	0,492	0,174	0,1/1	1,009	nd
C1Pi	0,160	0,475	0,265	0,336	0,431	0,123	0,124	0,605	0,472
C2Pi	0,216	0,529	0,262	0,414	0,513	0,166	0,165	0,476	0,481
ВаА	0,082	0,150	0,125	0,168	0,165	0,077	0,133	0,155	0,117
Cr of On	0,238	0,395	0,331	0,601	0,468	0,261	0,312	0,389	0,244
C1Cr	0,130	0,305	0,150	0,383	0,236	0,182	0,166	0,215	na
	0,049	0,210	0,035	0,303	nu 0.442	0,173	0,080	0,089	0.000
BOFI	0,100	0,380	0,272	0,004	0,443	0,463	0,297	0,198	0,060
	0,030	0,047	0,050	0,115	0,102	0,072	0,000	0,041	0,013
BePi	0,093	0,201	0,157	0,330	0,200	0,270	0,103	0,123	0,050
Dari	0,001	0,139	0,100	0,201	0,100	0,155	0,123	0,000	0,029
	0,014	0,022	0,029	0,049	0,020	0,029	0,025	0,021	0,014
DRahA	0,050	0,121	0,073	0,300	0,147	0,340	0,100	0,041	0.000
BabiPor	0,013	0,040	0,010	0,070	0,000	0,047	0,004	0,017	0,009
	1 28	2 00	1 00	3 53	2.04	2 31	1.88	2 08	1.80
Σ HPA	3.88	2,55	1,99 5.41	3,33 8 41	2,94 7 76	5 00	4 00	2,30	8.84
	60	102	82	102	79	114	82	105	62
2.6+3.5 2MFe	0.021	0.099	0.040	0.034	0.074	0.017	0.015	0.084	0.523
1.7 2MFe	0.199	0.631	0.318	0.342	0.435	0.153	0.159	0.853	0.865
1.5 2MFe	nd	0.460	nd	0.262	nd	0.144	nd	nd	0.601
Acef	0,018	0,092	0,038	0,070	0,067	0,025	0,023	0,099	0,145
BeFe	nd	nd	nd	nd	0,035	nd	nd	nd	0,039
I-Cr	0,036	0,063	0,035	0,175	0,066	0,224	0,082	0,028	nd
DajA	0,012	0,025	0,016	0,057	0,017	0,163	0,042	0,015	nd
Pf	nd	nd	nd	0,010	nd	0,010	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	0,016	nd	0,016	0,009	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	0.033	nd	0.052	0.013	nd	nd

Código	C92	C98	C104	C110	C116	C122	C128	C152	C164
Data Início	2-abr	8-abr	14-abr	20-abr	26-abr	2-mai	8-mai	1-jun	13-jun
N	0.108	0.046	0.098	0.113	0.139	0.040	0.069	0.071	0.127
C1N	0.107	0.039	0.075	0.085	0.102	0.038	0.071	0.075	0.124
C2N	0,145	0,061	0,103	0,146	0,134	nd	nd	0,016	0,150
C3N	0.087	0.030	0.049	0.084	0.085	0.023	0.046	0.010	0.098
C4N	0.085	0.030	0.042	0.089	0.124	0.019	0.036	0.008	0.067
ACF	0.017	0.008	0.015	0.015	0.015	nd	nd	nd	0.021
ACE	nd	nd	nd	0,007	nd	nd	nd	nd	nd
F	0.019	nd	0.011	0.024	0.016	nd	nd	0.011	0.019
C1F	0.049	0.029	0.029	0.062	0.078	0.011	0.020	nd	0.041
C2F	0,165	0,155	0,107	0,268	0,388	0,056	0,067	nd	0,136
C3F	0,400	0,429	0,352	0,575	0,881	0,151	0,119	0,034	0,011
DBT	0,035	0,020	0,019	0,052	0,051	nd	0,010	nd	0,016
C1DBT	0,152	0,147	0,091	0,264	0,286	0.037	0,051	0,046	0,048
C2DBT	0,354	0,464	0,261	0,627	0,559	0,136	0,139	nd	0,152
C3DBT	0,441	0,643	0,297	0,626	0,654	0,172	0,160	nd	0,186
Fe	0,271	0,190	0,206	0,357	0,294	0,074	0,106	0,108	0,195
C1Fe	0,334	0,334	0,290	0,599	0,523	0,119	0,141	0,144	0,201
C2Fe	0,506	0,619	0,395	0,826	0,819	0,179	0,180	0,274	0,295
C3Fe	0,605	0,643	0,412	0,794	0,893	0,144	0,140	0,164	0,292
C4Fe	0,393	0,439	0,273	0,530	0,541	0,052	0,051	0,133	0,214
Α	0,037	0,029	0,032	0,047	0,046	0,012	0,015	0,016	0,039
FI	0,398	0,385	0,374	0,394	0,486	0,235	0,181	0,112	0,315
Pi	0,509	0,587	0,406	0,522	0,676	0,248	0,206	0,296	0,345
C1Pi	0,347	0,410	0,235	0,379	0,407	0,123	0,126	0,287	0,314
C2Pi	0,309	0,333	0,230	0,286	0,373	0,129	0,141	0,325	0,524
BaA	0,172	0,156	0,184	0,118	0,151	0,135	0,143	0,192	0,454
Cr	0,346	0,357	0,404	0,244	0,297	0,579	0,332	0,334	0,815
C1Cr	0,177	0,168	0,207	0,149	0,168	0,158	0,107	0,202	0,394
C2Cr	0,158	0,082	0,049	0,105	0,063	0,082	0,043	0,029	0,158
BbFl	0,349	0,272	0,958	0,292	0,180	0,700	0,219	0,536	1,043
BkFl	0,087	0,059	0,232	nd	0,036	0,171	0,067	0,144	0,319
BePi	0,158	0,140	0,422	0,118	0,125	0,379	0,105	0,280	0,444
BaPi	0,138	0,086	0,332	0,066	0,082	0,171	0,084	0,210	0,572
Per	0,025	0,014	0,062	0,028	0,017	0,014	0,010	0,017	0,100
I-Pi	0,135	0,057	0,545	0,042	0,038	0,375	0,189	0,252	0,571
DBahA	0,033	0,024	0,120	0,014	nd	0,092	0,062	0,044	0,117
BghiPer	0,305	0,159	0,696	0,120	0,111	0,448	0,246	0,350	0,735
16 HPA	2,93	2,41	4,61	2,38	2,57	3,28	1,92	2,68	5,69
Σ ΗΡΑ	7,96	7,64	8,61	9,07	9,84	<u>5,</u> 30	3,68	4,72	9,65
%p-terfenil	214	82	68	95	100	112	99	98	81
2,6+3,5 2MFe	0,074	0,093	0,088	0,088	0,201	0,041	0,040	0,009	0,036
1,7 2MFe	0,493	0,657	0,432	0,543	0,883	0,176	0,182	0,070	0,188
1,5 2MFe	nd	nd	nd	0,401	nd	0,134	0,148	0,074	0,108
Acef	0,072	0,075	0,068	0,072	0,102	0,037	0,038	0,017	0,083
BeFe	0,046	nd	nd	0,041	nd	0,029	0,036	nd	0,061
I-Cr	0,066	0,048	0,317	0,029	0,020	0,147	0,109	0,064	0,232
DajA	0,024	0,011	0,096	nd	nd	0,061	0,043	nd	0,082
Pf	nd	nd	0,018	nd	nd	nd	0,020	nd	0,016
BbCr	0,011	nd	0,029	nd	nd	nd	0,020	nd	0,041
Pc	0,011	nd	0,068	nd	nd	nd	nd	nd	0,062

Código	C170	C176	C182	C188	C194	C200	C206	C212	C218
Data Início	19-iun	25-iun	1-iul	7-iul	13-iul	19-iul	25-iul	31-iul	6-ago
N	0.049	0.090	0.032	0.083	0.096	0.080	0.091	0.067	0.080
C1N	0.043	0.082	0.046	0.069	0,110	0.055	0.069	0.045	0.092
C2N	0.069	0.110	0.048	0.106	nd	0,101	0.132	0.054	nd
C3N	0.059	0.077	nd	0.042	0.065	0.045	0.061	0.023	0.059
C4N	0.057	0.062	nd	0.048	0.053	0.041	0.052	0.021	0.055
ACF	nd	0.013	0.014	0.013	0.028	0.010	0.014	nd	0.019
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	0.011	0.010	0.015	0.018	0.013	0.016	0.009	0.016
C1F	0,024	0,032	nd	0,027	0,035	0,022	0,034	0,013	0,036
C2F	0,125	0,098	nd	0,063	0,140	0,065	0,111	0,022	0,110
C3F	nd	0,014	nd	0,121	0,258	0,168	0,257	0,010	0,231
DBT	0,009	0,011	0,015	0,018	0,018	0,015	0,025	nd	0,012
C1DBT	0,041	0,044	nd	0,059	0,053	0,070	0,126	0,017	0,047
C2DBT	0,114	0,118	nd	0,141	0,138	0,245	0,402	0,047	0,143
C3DBT	0,145	0,149	nd	0,167	0,157	0,319	0,524	0,061	0,160
Fe	0,156	0,153	0,129	0,135	0,290	0,098	0,204	0,033	0,139
C1Fe	0,162	0,153	nd	0,142	0,236	0,155	0,321	0,041	0,148
C2Fe	0,227	0,218	nd	0,194	0,267	0,293	0,581	0,075	0,181
C3Fe	0,172	0,150	nd	0,197	0,234	0,361	0,715	0,091	0,156
C4Fe	0,101	0,121	nd	0,164	0,089	0,276	0,510	0,071	0,062
Α	0,033	0,021	0,035	0,030	0,055	0,017	0,038	nd	0,027
FI	0,350	0,191	0,256	0,220	0,481	0,171	0,440	0,059	0,283
Pi	0,385	0,254	0,295	0,217	0,565	0,186	0,477	0,052	0,248
C1Pi	0,232	0,190	nd	0,170	0,334	0,140	0,364	0,054	0,165
C2Pi	0,347	0,218	nd	0,175	0,358	0,131	0,272	0,056	0,210
BaA	0,294	0,134	0,284	0,180	0,579	nd	0,094	nd	0,239
Cr	0,590	0,364	0,538	0,288	0,937	0,093	0,201	0,100	0,514
C1Cr	0,300	0,174	nd	0,138	0,326	0,041	0,119	0,046	0,181
C2Cr	0,130	0,074	nd	0,086	0,161	0,033	0,089	0,044	0,071
BbFl	1,648	0,714	0,955	0,486	1,200	0,071	0,237	0,186	0,718
BkFl	0,502	0,202	0,169	0,111	0,345	nd	nd	0,028	0,197
BePi	0,732	0,361	0,349	0,190	0,526	0,033	0,096	0,072	0,295
BaPi	0,673	0,252	0,311	0,217	0,616	0,016	0,058	0,031	0,275
Per	0,105	0,034	0,080	0,054	0,084	0,009	0,026	0,012	0,036
I-Pi	0,930	0,399	0,537	0,229	1,010	0,013	0,036	0,046	0,558
DBahA	0,206	0,077	0,086	0,033	0,278	nd	0,011	0,013	0,128
BghiPer	1,048	0,465	0,618	0,399	1,130	0,018	0,106	0,059	0,662
16 HPA	6,86	3,34	4,27	2,65	7,63	0,79	2,02	0,68	4,10
ΣΗΡΑ	10,06	5,83	4,81	5,02	11,27	3,41	6,91	1,56	6,56
%p-terfenil	84	85	87	74	110	66	89	72	104
2,6+3,5 2MFe	0,029	0,025	0,029	0,018	0,068	0,025	0,053	nd	0,048
1,7 2MFe	0,130	0,112	0,205	0,122	0,300	0,160	0,452	0,031	0,183
1,5 2MFe	0,086	0,077	0,147	0,072	0,190	0,114	0,260	0,031	0,132
Acet	0,054	0,039	0,059	0,060	0,116	0,024	0,043	0,016	0,060
Bele	0,035	0,023	0,056	0,041	0,098	0,011	0,040	nd	0,051
I-Ur	0,355	0,163	0,254	0,111	0,462	0,007	0,026	0,026	0,233
DajA	0,182	0,054	0,057	0,027	0,222	0,005	0,009	0,011	0,105
PT PhO:	0,034	0,009	0,015			na	na	na	0,033
BOUT	0,068	0,025	0,030	0,013	0,102	na	na	na	0,057
20	0,120	0,053	0,040	0,015	0,183	nd	nd	nd	0,035

Código	C230	C236	C242	C248	C254	C260	C272	C284	C290
Data Início	18-ago	24-ago	30-ago	5-set	11-set	17-set	29-set	11-out	17-out
N	0 101	0.038	0.045	0.057	0.065	0.056	0.058	0.063	0.081
C1N	0.114	0.044	0.049	0.032	0.029	0.009	0.027	0.044	0.068
C2N	nd	0 044	0.068	0 071	0.058	0.048	0.064	0.066	0 121
C3N	0.093	nd	nd	0.052	0.040	0.042	0.041	0.051	0,116
C4N	0.079	nd	nd	0.053	0.033	0.034	0.028	0.048	0.095
ACF	0.037	0.012	0.016	0.013	nd	nd	0.016	nd	0.010
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	0.020	0.009	0.011	0.011	0.007	nd	0.012	nd	0.013
C1F	0.051	nd	nd	0.032	0.020	0.023	0.033	0.022	0.058
C2F	0,141	nd	nd	0,169	0,068	0,086	0,112	0,111	0,180
C3F	0,268	nd	nd	0,491	0,141	0,278	0,241	0,329	0,518
DBT	0,021	0,009	0,011	0,021	0,013	0,017	0,022	0,010	0,022
C1DBT	0,084	nd	nd	0,128	0,059	0,097	0,103	0,075	0,102
C2DBT	0,199	nd	nd	0,401	0,126	0,367	0,281	0,260	0,275
C3DBT	0,209	nd	nd	0,465	0,134	0,474	0,342	0,348	0,368
Fe	0,237	0,082	0,119	0,248	0,108	0,114	0,183	0,100	0,210
C1Fe	0,225	nd	nd	0,390	0,136	0,212	0,238	0,209	0,328
C2Fe	0,267	nd	nd	0,662	0,168	0,396	0,364	0,397	0,593
C3Fe	0,196	nd	nd	0,658	0,147	0,421	0,421	0,376	0,620
C4Fe	0,062	nd	nd	0,429	0,099	0,299	0,259	0,350	0,490
Α	0,047	0,020	0,023	0,035	0,012	0,016	0,024	0,014	0,035
FI	0,343	0,159	0,184	0,570	0,111	0,259	0,225	0,213	0,361
Pi	0,442	0,188	0,195	0,972	0,214	0,420	0,391	0,254	0,442
C1Pi	0,183	nd	nd	0,660	0,129	0,261	0,309	0,230	0,334
C2Pi	0,184	nd	nd	0,546	0,118	0,204	0,354	0,286	0,324
BaA	0,164	0,248	0,179	0,262	0,032	0,061	0,102	0,083	0,085
Cr	0,459	0,442	0,387	0,619	0,117	0,197	0,347	0,291	0,239
C1Cr	0,182	nd	nd	0,288	0,054	0,075	0,177	0,192	0,158
C2Cr	0,120	nd	nd	0,191	0,041	0,062	0,126	0,088	0,125
BbFl	0,894	0,700	0,814	0,639	0,081	0,178	0,333	0,214	0,145
BkFl	0,247	0,117	0,144	0,179	0,013	0,030	0,089	0,052	0,036
BePi	0,421	0,240	0,293	0,312	0,051	0,075	0,185	0,112	0,097
BaPi	0,363	0,259	0,246	0,249	0,024	0,041	0,123	0,065	0,062
Per	0,047	0,063	0,060	0,042	nd	0,012	0,025	nd	nd
I-Pi	0,688	0,398	0,469	0,289	0,024	0,048	0,122	0,071	0,031
DBahA	0,163	0,058	0,067	0,048	nd	0,012	0,011	0,014	nd
BghiPer	0,770	0,459	0,513	0,405	0,060	0,087	0,238	0,147	0,110
16 HPA	4,97	3,19	3,41	4,59	0,87	1,52	2,27	1,58	1,86
Σ ΗΡΑ	8,12	3,59	3,89	10,68	2,53	5,01	6,03	5,18	6,85
%p-terfenil	113	87	85	94	112	96	96	70	68
2,6+3,5 2MFe	0,072	0,014	0,023	0,072	0,017	0,036	0,034	0,043	0,073
1,7 2MFe	0,267	0,125	0,137	0,538	0,121	0,317	0,324	0,238	0,388
1,5 2MFe	0,189	0,091	0,124	na	nd	na	nd	0,153	0,271
Acet	0,069	0,046	0,036	0,122	0,016	0,023	0,044	0,036	0,038
Bele	0,039	0,048	0,031	0,096	0,010	0,027	0,039	0,015	0,019
I-Ur	0,299	0,167	0,212	0,153	0,015	0,036	0,056	0,032	0,021
DajA	0,122	0,040	0,048	0,049	na	na	0,014	nd	0,007
FI PhC+	0,042	0,010	0,011	0.012	nu	nu	nu	nu	nu
	0,000	0,020	0,022	0,01Z	nu	nd	nd	nd	nd
гv	0,001	0,019	0,033	nu	nu	nu	nu	nu	nu

Código	C314	C333	C350	C356	C362
Data Início	10-nov	29-nov	16-dez	22-dez	28-dez
N	0.089	0.041	0.058	0.095	0.033
C1N	0.073	0.045	0.045	0.088	0.015
C2N	0.081	0.060	0.041	0.096	0.037
C3N	0.021	0.014	nd	0.026	0.023
C4N	nd	nd	nd	0.015	0.021
ACF	0.013	nd	nd	0.016	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	0.017	0.014	0.018	0.030	0.035
C2F	0.073	0.062	0 104	0 157	0 113
C3E	0,265	0.251	0 479	0,107	0 337
DBT	0,200	0.021	0,470	0,077	0,007
CIDBT	0,024	0,021	0,013	0,023	0,023
CODBT	0,004	0,007	0,110	0,143	0,110
CIDBT	0,270	0,217	0,400	0,020	0,303
En	0,309	0,334	0,043	0,040	0,470
C1Eo	0,100	0,100	0,100	0,207	0,222
C2Eo	0,199	0,109	0,323	0,434	0,290
C2Fe	0,320	0,350	0,000	0,717	0,513
СЗГЕ	0,323	0,429	0,900	0,710	0,493
C4Fe	0,176	0,294	0,672	0,416	0,296
A 	0,020	0,022	0,023	0,033	0,030
FI	0,296	0,355	0,541	0,605	0,406
PI	0,399	0,462	0,708	0,792	0,538
C1Pi	0,298	0,358	0,549	0,486	0,341
C2Pi	0,344	0,364	0,633	0,477	0,256
BaA	0,162	0,164	0,258	0,256	0,079
Cr	0,486	0,331	0,521	0,634	0,216
C1Cr	0,311	0,223	0,371	0,327	0,128
C2Cr	0,290	0,162	0,260	0,264	0,084
BbFl	0,396	0,222	0,351	0,776	0,092
BkFl	0,136	0,084	0,118	0,231	0,036
BePi	0,198	0,129	0,203	0,372	0,064
BaPi	0,120	0,108	0,192	0,262	0,035
Per	0,032	0,027	0,044	0,059	0,019
I-Pi	0,095	0,050	0,119	0,335	0,018
DBahA	0,033	0,024	0,034	0,064	0,018
BghiPer	0,175	0,119	0,317	0,539	0,034
16 HPA	2,57	2,12	3,40	4,90	1,76
Σ HPA	6,34	5,74	9,37	10,90	5,80
%p-terfenil	79	67	82	89	84
2,6+3,5 2MFe	0,089	0,095	0,165	0,190	0,146
1,7 2MFe	0,351	0,429	0,728	0,749	0,530
1,5 2MFe	0,209	0,244	0,470	0,501	0,372
Acef	0,053	0,080	0,102	0,107	0,056
BeFe	0,030 0,024		0,050	0,051	0,015
I-Cr	0,057	0,031	0,058	0,163	0,014
DajA	0,024	0,022	0,031	0,062	0,017
Pf	0,017	0,017	0,018	0,023	0,016
BbCr	0,017	nd	0,021	0,024	0,017
Pc	nd	0.018	0.018	0.036	nd

Código	CE50	CE56	CE62	CE68	CE74	CE80	CE92	CE104	CE116
Data Início	11.mar	21_mar	0_i2n	20_jan	2.abr	0_0br	1_mai	0_mai	1-200
	0.058	21-IIIai	9-jan	20-jan	0.031	0.057	0.032	0.086	0.047
N C1N	0,000	0,050 nd	0,040	0,034	0,031 nd	0,037	0,032	0,000	0,047
C2N	0,059	0.052	0,034	0,020	0.033	0,044	0,015	0,003	0,012
C3N	0,037	0,032	0,041	0,030	0,033	0,000	0,023	0,070	0,034
CAN	0,022	0,039	0,013	0,014	0,017	0,023	0,009 nd	0,029	0,010
ACE	0,010	nd	0,010	nd	nd	nd	nd	0,024	0,010 nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	0.010	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	0.013	0.016	0.011	nd	0.011	0.011	nd	0.015	0.010
C2F	0.035	0.016	0.031	0.017	0.025	0.035	0.013	0.034	0.030
C3F	0.011	0.065	0.109	0.092	0.121	0.126	0.060	0.105	0.115
DBT	0.010	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1DBT	0,017	nd	0,011	nd	0,014	0,012	nd	0,015	0,019
C2DBT	0,041	0,031	0,020	0,017	0,032	0,033	0,015	0,035	0,041
C3DBT	0,057	0,053	0,021	0,021	0,036	0,042	0,022	0,043	0,049
Fe	0,062	nd	0,061	0,024	0,036	0,050	0,018	0,078	0,045
C1Fe	0,048	0,014	0,039	0,018	0,038	0,043	0,017	0,053	0,046
C2Fe	0,073	0,029	0,041	0,026	0,048	0,055	0,027	0,067	0,057
C3Fe	0,084	0,034	0,034	0,022	0,041	0,055	0,025	0,057	0,051
C4Fe	0,054	0,035	0,026	0,018	0,028	0,030	0,015	0,034	0,032
Α	0,014	nd	0,009	nd	nd	0,009	nd	0,014	0,007
FI	0,061	0,011	0,050	0,020	0,032	0,056	0,036	0,104	0,040
Pi	0,047	0,014	0,049	0,019	0,046	0,053	0,033	0,095	0,060
C1Pi	0,034	0,025	0,025	0,015	0,033	0,034	0,020	0,050	0,037
C2Pi	0,051	0,020	0,022	0,019	0,027	0,035	0,022	0,046	0,043
BaA	0,083	0,011	0,051	0,027	0,025	0,064	0,034	0,073	0,076
Cr	0,125	0,026	0,077	0,053	0,068	0,108	0,066	0,164	0,139
C1Cr	0,086	0,031	0,035	0,036	0,030	0,066	0,030	0,060	0,056
C2Cr	0,115	0,027	0,047	0,037	0,026	0,099	0,038	0,066	0,045
BbFl	1,153	0,111	0,408	0,199	0,301	0,526	0,292	0,487	0,371
BkFl	0,251	nd	0,123	0,047	0,061	0,140	0,077	0,120	0,096
BePi	0,498	0,070	0,203	0,092	0,135	0,239	0,138	0,205	0,178
BaPi	0,503	0,054	0,267	0,081	0,106	0,288	0,119	0,182	0,189
Per	0,125	nd	0,043	nd	0,016	0,048	0,020	0,029	0,032
1-P1	1,580	0,228	0,704	0,193	0,225	0,633	0,445	0,565	0,279
DBanA	0,345	0,033	0,091	0,053	0,053	0,140	0,118	0,107	0,041
BgniPer	1,297	0,232	0,876	0,226	0,245	0,722	0,480	0,562	0,305
	5,60 7,00	0,70	2,82	1,00	1,23	2,85	1,70	2,71	1,09
2 III A	117	1,50	3,05	68	1,90	3,95	72	3,01 97	2,01
2 6+3 5 2MFo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1 7 2MEo	0.030	nd	0.031	0.016	0.031	0.046	0 022	0.059	0.040
1.5 2MFe	0,000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acef	0,042	nd	0.013	nd	0.008	0.016	0.010	0.021	0.010
BeFe	nd	nd	0,005	nd	nd	0.007	nd	0.011	nd
I-Cr	0.751	0.175	0.203	0.084	0.099	0.249	0.191	0.241	0.102
DaiA	0.243	0.056	0.069	0.036	0.035	0.087	0.071	0.088	0.035
Pf	0.064	0.013	0.025	0.016	0.007	0.022	0.015	0.021	0.007
BbCr	0,145	0,015	0,051	0,027	0,020	0,053	0,033	0,040	0,016
Pc	0,291	0,012	0,045	0,030	nd	0,065	0,012	0,060	nd

Código	CE122	CE128	CE134	CE140	CE146	CE152	CE158	CE164	CE170
Data Início	21-ago	12-set	23-set	12-out	26-out	27-out	8-nov	27-nov	28-nov
N	0.045	0.042	0.070	0.029	0.030	0.090	0.064	0.094	0.066
C1N	0,036	0,036	0,059	0,025	0,013	0,057	0,044	0,064	0,037
C2N	nd	nd	nd	0,026	0,027	nd	0,043	0,071	0,041
C3N	0.016	0.017	0.026	nd	nd	0.021	0.034	0.047	0.029
C4N	0.013	0.014	0.019	nd	nd	0.016	nd	0.039	0.024
ACF	nd	nd	0,009	0,008	nd	0,017	nd	0,012	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd	nd	0,009	nd	nd	nd
C1F	nd	0,008	0,011	nd	nd	0,010	nd	0,016	0,008
C2F	0,037	0,027	0,028	0,022	0,026	0,043	0,034	0,048	0,028
C3F	0,068	0,048	0,056	0,096	nd	0,078	nd	nd	nd
DBT	nd	nd	nd	0,009	nd	nd	nd	nd	nd
C1DBT	0,009	0,009	0,008	0,011	0,010	0,012	nd	0,016	nd
C2DBT	0,023	0,021	0,020	0,019	0,033	0,031	0,024	0,043	0,026
C3DBT	0,031	0,021	0,023	0,034	0,047	0,038	0,045	0,055	0,042
Fe	0,038	0,045	0,043	0,054	0,044	0,087	0,042	0,091	0,059
C1Fe	0,035	0,031	0,031	0,021	0,048	0,057	0,032	0,073	0,042
C2Fe	0,040	0,027	0,031	0,022	0,078	0,067	0,062	0,103	0,057
C3Fe	0,029	0,021	0,025	0,015	0,061	0,057	0,053	0,091	0,044
C4Fe	0,011	0,008	nd	nd	0,030	0,027	0,031	0,067	nd
Α	nd	0,008	0,008	0,010	nd	0,017	nd	0,020	nd
FI	0,096	0,081	0,062	0,092	0,127	0,153	0,097	0,141	0,218
Pi	0,080	0,063	0,056	0,050	0,142	0,164	0,116	0,168	0,157
C1Pi	0,038	0,031	0,034	0,022	0,097	0,085	0,082	0,149	0,077
C2Pi	0,038	0,041	0,032	0,020	0,110	0,089	0,087	0,329	0,067
BaA	0,070	0,088	0,085	0,076	0,128	0,127	0,121	0,474	0,087
Cr	0,224	0,153	0,110	0,128	0,279	0,283	0,227	0,853	0,271
C1Cr	0,049	0,087	0,043	0,037	0,110	0,094	0,089	0,567	0,069
C2Cr	0,022	0,075	0,019	0,023	0,031	0,077	0,044	0,308	0,026
BbFl	0,690	0,628	0,509	0,380	1,108	0,997	0,835	2,750	0,700
BkFl	0,193	0,180	0,169	0,124	0,336	0,339	0,264	0,869	0,207
BePi	0,386	0,395	0,270	0,190	0,575	0,526	0,427	1,201	0,386
BaPi	0,233	0,401	0,485	0,217	0,577	0,494	0,416	1,844	0,265
Per	0,026	0,071	0,067	0,042	0,093	0,081	0,088	0,338	0,043
I-Pi	0,702	1,439	1,280	0,306	1,288	1,063	0,945	2,121	0,767
DBahA	0,164	0,489	0,319	0,058	0,247	0,166	0,181	0,554	0,147
BghiPer	0,731	1,459	1,257	0,302	1,390	1,169	0,998	2,161	0,775
16 HPA	3,27	5,08	4,46	1,84	5,70	5,18	4,31	12,15	3,72
ΣΗΡΑ	4,17	6,06	5,26	2,47	7,09	6,64	5,53	15,78	4,77
%p-terfenil	120	111	114	52	66	115	74	94	83
2,6+3,5 2MFe	nd	nd	nd	0,020	nd	0,008	nd	0,009	nd
1,7 2MFe	0,042	0,030	0,030	0,025	0,038	0,049	0,003	0,059	0,023
1,5 2MFe	0,031	0,023	0,021	nd	0,025	nd	0,002	0,032	0,022
Acef	0,022	0,023	0,023	0,024	0,024	0,029	0,002	0,036	0,021
BeFe	0,012	0,014	0,011	nd	0,016	0,018	0,001	0,049	0,015
I-Cr	0,274	0,675	0,529	0,111	0,493	0,382	0,036	0,827	0,290
DajA	0,120	0,303	0,247	0,044	0,184	0,127	0,015	0,464	0,099
PT 0	0,045	0,152	0,119	0,020	0,041	0,032	0,002	0,132	0,019
BDCr	0,044	0,210	0,202	0,032	0,103	0,072	0,006	0,314	0,051
PC	0,034	0,065	nd	0,051	0,176	0,114	0,012	0,412	0,156

Código	CE176	CE182	CE188	CE194	CE200	CE206	CE242	CE248	CE254
Data Início	17-dez	30-dez	11-ian	15-ian	5-fev	5-mar	29-mar	16-abr	22-iun
N	0.031	0.035	0.080	0.044	0.057	0.019	0.045	0.035	0.033
C1N	0,013	0,037	0,048	0,044	0.037	0,010	0,038	0,027	0,009
C2N	0.024	0.034	0.072	0.051	0.050	0.023	0.044	0.036	0.014
C3N	0.020	0.017	0.023	0.031	0.020	nd	0.022	0.024	nd
C4N	nd	0.021	0.028	0.025	0.015	nd	0.017	0.021	nd
ACF	nd	0.011	0.014	0.017	0.010	nd	0.014	0.008	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	0.012	0.014	0.011	nd	0.009	0.007	nd
C1F	nd	0.011	0.015	0.020	0.013	0.010	0.018	0.012	nd
C2F	0.025	0.030	0.026	0.038	0.023	0.021	0.035	0.030	0.023
C3F	nd	0.072	nd	0.099	0.010	0.010	0.083	0.104	0.187
DBT	nd	nd	0.012	0.012	nd	nd	0.008	0.007	nd
C1DBT	nd	0,017	0,019	0,031	0,013	0,011	0,016	0,018	nd
C2DBT	0,033	0,043	0,039	0,065	0,022	0,022	0,040	0,058	0,012
C3DBT	0,066	0,049	0,038	0,081	0,027	0,023	0,048	0,075	0,022
Fe	0,022	0,060	0,070	0,113	0,054	0,031	0,086	0,084	0,010
C1Fe	0,033	0,049	0,044	0,081	0,035	0,028	0,066	0,051	0,018
C2Fe	0,066	0,061	0,058	0,109	0,055	0,050	0,100	0,075	0,070
C3Fe	0,060	0,064	0,058	0,107	0,050	0,045	0,077	0,091	0,074
C4Fe	0,053	0,055	0,041	0,138	0,033	0,043	0,067	0,075	0,082
Α	nd	0,020	0,018	0,029	0,014	0,012	0,025	0,018	nd
FI	0,085	0,123	0,074	0,210	0,099	0,061	0,169	0,142	0,027
Pi	0,099	0,112	0,059	0,193	0,070	0,051	0,148	0,118	0,028
C1Pi	0,080	0,061	0,034	0,176	0,038	0,036	0,102	0,090	0,036
C2Pi	0,155	0,068	0,041	0,351	0,028	0,042	0,116	0,184	0,050
BaA	0,121	0,143	0,107	0,861	0,054	0,130	0,405	1,096	0,027
Cr	0,288	0,226	0,157	1,149	0,141	0,172	0,528	2,310	0,054
C1Cr	0,151	0,126	0,108	0,839	0,042	0,100	0,349	0,591	0,028
C2Cr	0,056	0,073	0,110	0,449	0,031	0,091	0,244	0,512	0,039
BbFl	1,121	1,078	0,862	3,743	0,676	1,094	2,402	3,618	0,174
BkFl	0,315	0,187	0,236	0,780	0,135	0,247	0,461	0,976	0,046
BePi	0,591	0,456	0,389	1,408	0,271	0,443	1,119	1,346	0,090
BaPi	0,388	0,376	0,422	1,930	0,171	0,553	0,929	1,758	0,048
Per	0,069	0,095	0,098	0,428	0,048	0,096	0,206	0,349	0,008
I-Pi	1,004	1,092	0,776	2,380	0,490	0,955	1,826	2,560	0,260
DBahA	0,211	0,227	0,122	0,618	0,100	0,205	0,476	0,644	0,047
BghiPer	1,015	1,085	0,868	2,115	0,491	0,926	1,750	2,117	0,308
16 HPA	4,70	4,78	3,88	14,20	2,57	4,46	9,27	15,49	1,06
Σ ΗΡΑ	6,20	6,22	5,18	18,78	3,43	5,56	12,08	19,27	1,83
%p-terfenil	76	71	76	102	85	83	100	74	63
2,6+3,5 2MFe	nd	0,009	nd	0,013	nd	nd	0,108	nd	nd
1,7 2MFe	0,038	0,049	0,023	0,093	0,022	0,017	0,710	0,062	0,010
1,5 2MFe	0,026	0,045	0,026	0,061	0,022	0,021	0,867	nd	nd
Acef	0,019	0,033	0,025	0,059	0,024	0,024	0,425	0,039	0,010
BeFe	0,011	0,019	nd	0,107	nd	0,012	0,475	0,062	nd
I-Cr	0,407	0,614	0,361	1,330	0,250	0,543	10,508	1,001	0,156
DajA	0,140	0,146	0,085	0,492	0,067	0,140	3,176	0,407	0,037
PT D	0,037	0,039	0,028	0,144	0,018	0,047	0,867	0,170	0,021
BDCr	0,072	0,085	0,059	0,343	0,035	0,114	2,055	0,307	0,014
PC	U.185	0.095	0.046	0.408	nd	nd	3.211	0.067	0.008

Código	CE266	CE272	CE284	CE290	CE296	CE308	CE338	CE344	CE350
Data Início	8-iul	13-iul	5-ago	14-set	16-set	16-dez	31-dez	17-fev	3-mar
N	0,096	0,040	0,045	0,055	0,083	0,030	0,097	0,105	0,005
C1N	0,045	0,019	0,021	0,026	0,055	0,038	0,053	0,059	0,002
C2N	0,072	0,029	0,034	0,051	nd	0,042	0,034	nd	nd
C3N	0,031	0,016	0,026	0,031	0,027	nd	nd	0,015	0,001
C4N	0,022	0,012	0,022	nd	0,013	nd	nd	nd	nd
ACF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	0,018	nd	nd	0,010	nd	nd	nd	nd	nd
C2F	0,040	0,021	0,031	0,029	0,043	0,011	0,012	0,038	0,005
C3F	0,134	0,083	nd	nd	0,112	0,092	0,087	nd	0,014
DBT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,010	nd	nd
C1DBT	nd	nd	nd	0,011	0,024	0,013	0,010	nd	0,002
C2DBT	0,039	0,021	0,022	0,032	0,083	0,024	0,015	0,020	0,007
C3DBT	0,049	0,029	nd	0,050	0,084	0,023	nd	0,022	0,009
Fe	0,086	0,036	0,020	0,021	0,051	0,013	0,019	0,028	0,005
C1Fe	0,060	0,026	0,024	0,031	0,066	0,011	nd	nd	0,006
C2Fe	0,073	0,036	0,045	0,054	0,101	0,014	nd	0,029	0,011
C3Fe	0,060	0,033	0,037	0,044	0,072	0,011	nd	0,015	0,012
C4Fe	0,037	0,019	0,028	0,050	0,033	nd	nd	nd	0,007
Α	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
FI	0,168	0,057	0,040	0,028	0,115	0,034	0,031	0,027	0,010
Pi	0,138	0,046	0,030	0,026	0,154	0,013	0,012	0,046	0,010
C1Pi	0,069	0,024	0,021	0,026	0,104	nd	nd	0,015	0,006
C2Pi	0,057	0,025	0,029	0,043	0,114	nd	nd	0,022	0,007
BaA	0,125	0,052	0,016	0,032	0,089	nd	nd	0,027	0,009
Cr	0,284	0,122	0,067	0,088	0,241	0,029	0,031	0,099	0,019
C1Cr	0,114	0,050	0,019	0,067	0,062	0,017	nd	0,044	0,008
C2Cr	0,126	0,083	0,012	0,018	0,049	0,017	nd	0,032	0,007
BbFl	1,152	0,633	0,206	0,178	0,169	0,121	0,111	0,292	0,061
BkFl	0,293	0,162	0,054	0,053	0,057	0,048	0,036	0,097	0,023
BePi	0,495	0,264	0,105	0,087	0,124	0,059	0,050	0,176	0,031
BaPi	0,413	0,225	0,056	0,076	0,076	0,056	0,027	0,101	0,025
Per	0,090	0,055	0,008	nd	0,016	0,018	0,013	0,021	0,004
I-PI	1,178	0,629	0,205	0,134	0,137	0,153	0,1/1	0,321	0,061
DBahA	0,329	0,213	0,033	0,023	0,014	0,047	0,039	0,040	0,010
BghiPer	1,269	0,624	0,222	0,206	0,241	0,169	0,157	0,573	0,079
	5,53	2,84	0,99	0,92	1,43	0,71	0,73	1,76	0,32
	7,16	3,69	1,48	1,58	2,61	1,11	1,01	2,26	0,46
%p-terfenil		73	70	/5	107	65	95	68	85
2,6+3,5 2MFe	na	na	na	na	0,010	0,020	0,018	nd	na
1,7 2MFe	0,052	0,028	0,020	0,025	0,069	0,016	na	0,019	0,007
1,5 2MFe	na	nd	0,024	0,021	nd	na	na	0,022	na
Acer	0,034	0,014	0,005	0,005	0,015	0,020	0,018	na	0,002
Dere	0,020	0,000		0.042	0,015	110	0.052	0 100	0.025
	0,023	0,303	0,001	0,042	0,032	0,000	0,000	0,123	0,025
DajA	0,100	0,112	0,020	0,021	nu	0,034	0,033	0,033	0,000
FI PhCr	0,047	0,024	0.000	nd	nd	0,021	0,010	0,012	0.004
Pr	nd	0.014	0.034	0.030	nd	0.027	0.021	0.027	0.008
Pc	na	0,014	0,034	0,030	na	0,036	0,039	0,027	0,008

Código	CP8	CP14	CP20	CP26	CP38	CP44	CP50	CP56	CP92
Data Início	8-jan	14-jan	20-jan	26-jan	7-fev	13-fev	19-fe v	25-fev	2-abr
N	0,069	0,074	0,045	0,048	0,050	0,048	0,073	0,046	0,042
C1N	0,048	0,050	0,025	0,025	0,008	0,007	0,054	na	0,039
C2N	0,053	0,046	0,035	0,027	0,063	0,053	0,043	0,033	0,033
C3N	0,013	0,016	0,016	nd	0,050	0,036	0,011	0,024	nd
C4N	0,010	0,012	0,045	nd	0,049	0,042	0,012	0,022	na
ACF	na	na	na	na	na	na	na	na	0,009
ACE	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	na	na	na	na	na	na	na	na	0,008
C1F	na	0,013	0,020		0,026	0,021	na	0,010	na
C2F	0,032	0,058	0,112	0,027	0,083	0,062	0,039	0,043	nd
	0,098	0,205	0,338	0,093	0,115	0,098	na	0,081	nu
DBI	0.000	0,008	0,011	0.000		0,009	nu 0.010	0.000	0,007
CIDBI	0,023	0,038	0,075	0,008	0,038	0,026	0,016	0,029	na
	0,059	0,120	0,194	0,030	0,128	0,076	0,040	0,101	nd
	0,112	0,100	0,288	0,071	0,148	0,062	0,102	0,133	0.050
re Cara	0,047	0,079	0,074	0,024	0,000	0,073	0,035	0,030	0,050
CIFE	0,049	0,092	0,130	0,027	0,099	0,002	0,030	0,040	nu
C2Fe	0,000	0,130	0,279	0,051	0,103	0,063	0,052	0,007	nu
CAFe	0,000	0,140	0,303	0,051	0,127	0,056	0,057	0,079	nu
C4Fe	0,043	0,111	0,231 nd	0,043	0,073	0,044	0,035 nd	0,047	0.012
A	0.055	0,010	11U	0.046	0,013	0,012	0.061	0.040	0,013
	0,055	0,133	0,107	0,040	0,100	0,002	0,001	0,040	0,072
	0,000	0,139	0,140	0,052	0,110	0,001	0,047	0,043	0,085
CIFI	0,039	0,090	0,104	0,038	0,007	0,044	0,033	0,039	nd
Ba A	0,031	0,120	0,110	0,049	0,104	0,044	0,040	0,000	0 090
Cr	0,041	0,120	0,001	0,000	0,072	0,032	0,007	0,040	0,030
C1Cr	0,110	0,200	0.076	0,120	0,107	0.054	0.052	0,000	nd
C2Cr	nd	0,120	0.017	0,000	0,121	0.053	0,002	0,002	nd
BhFl	0 205	0,004	0.446	0,024	0,100	0,000	0,010	0,000	0 330
BkFl	0.038	0,724	0,101	0.043	0,400	0.033	0.054	0,008	0.044
BePi	0,000	0.327	0 195	0 110	0 181	0 128	0,001	0.062	0 1 1 9
BaPi	0.084	0.302	0 104	0,096	0 112	0.098	0 111	0.050	0 102
Per	0.017	0.055	0.024	0.022	0.019	0.017	0.024	nd	0.031
I-Pi	0.145	0.554	0.277	0.157	0.290	0.318	0.244	0.075	0.169
DBahA	0,022	0,086	0,046	0,029	0,069	0,055	0,032	0,014	0,023
BghiPer	0,243	0,717	0,344	0,241	0,432	0,382	0,350	0,139	0,355
16 HPA	1,13	3,41	2,02	1,11	2,01	1,53	1,35	0,70	1,55
ΣHPA	2,09	5,39	4,66	1,87	3,79	2,60	2,14	1,75	1,78
%p-terfenil	98	273	123	83	100	110	127	86	100
2,6+3,5 2MFe	nd	0,021	0,023	nd	0,017	0,008	0,008	nd	0,012
1,7 2MFe	0,058	0,111	0,258	0,041	0,116	0,050	0,037	0,062	0,085
1,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	0,105	0,034	0,012	0,039	0,062
Acef	nd	0,022	0,025	nd	0,022	0,010	0,007	0,009	0,019
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,010
I-Cr	0,068	0,210	0,111	0,053	0,193	0,239	0,086	0,037	0,075
DajA	0,019	0,070	0,041	0,016	0,051	0,109	0,061	0,017	0,014
Pf	nd	0,021	0,015	0,008	0,010	0,014	0,010	nd	nd
BbCr	0,008	0,027	0,012	0,009	0,019	0,018	0,011	0,006	0,008
Pc	0,015	0,051	0,030	0,013	0,008	nd	0,030	nd	nd

Código	CP98	CP104	CP110	CP116	CP194	CP200	CP206	CP212	CP218
Data Início	8-abr	14-abr	20-abr	26-abr	13-jul	19-iul	25-jul	31-iul	6-200
N	0 071	0.025	0.062	0.076	0.089	0 072	0.025	0.031	0.035
C1N	0.043	0.013	0.034	0.060	0.092	0.053	0.019	0.024	0.036
C2N	0.048	0 024	0.039	0 072	nd	0 074	0.025	0.031	0.031
C3N	0.022	0.012	0,000	0.036	0.035	0.027	nd	nd	nd
C4N	0.017	0.011	0.013	0.034	0.025	0.025	nd	0.010	nd
ACF	0.008	nd	nd	0,008	0.013	0.011	nd	nd	0.009
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	0.007	0.009	0.010	0.012	nd	0.009	nd
C1F	0.012	0.008	0.010	0.019	0.017	0.015	nd	0.010	nd
C2F	0,042	0,033	0,035	0,067	0,045	0,034	0,017	0,015	nd
C3F	0,110	0,107	0,098	0,200	0,092	0,012	nd	0,008	nd
DBT	0,008	nd	nd	0,016	nd	0,012	nd	nd	nd
C1DBT	0,034	0,017	0,029	0,069	0,021	0,030	0,011	0,008	nd
C2DBT	0,086	0,050	0,070	0,167	0,045	0,072	0,027	0,013	nd
C3DBT	0,091	0,064	0,083	0,185	0,054	0,084	0,033	0,015	nd
Fe	0,067	0,063	0,056	0,110	0,124	0,074	0,021	0,019	0,040
C1Fe	0,077	0,066	0,054	0,143	0,079	0,066	0,024	0,014	nd
C2Fe	0,104	0,093	0,071	0,179	0,067	0,107	0,039	0,021	nd
C3Fe	0,094	0,095	0,071	0,176	0,059	0,108	0,046	0,021	nd
C4Fe	0,057	0,050	0,036	0,109	0,020	0,073	0,025	0,016	nd
Α	0,010	0,011	0,009	0,016	0,022	0,016	0,008	nd	0,012
FI	0,072	0,143	0,056	0,144	0,189	0,108	0,028	0,027	0,093
Pi	0,108	0,134	0,057	0,145	0,180	0,076	0,017	0,011	0,079
C1Pi	0,064	0,072	0,039	0,103	0,083	0,043	0,013	nd	nd
C2Pi	0,073	0,080	0,056	0,112	0,088	0,057	0,020	nd	nd
BaA	0,038	0,110	0,056	0,080	0,143	0,050	0,012	nd	0,066
Cr	0,131	0,228	0,134	0,172	0,313	0,140	0,037	0,029	0,142
C1Cr	0,061	0,111	0,069	0,088	0,122	0,058	0,019	0,012	nd
C2Cr	0,046	0,133	0,072	0,075	0,075	0,041	0,015	0,013	nd
BbFl	0,178	0,682	0,139	0,122	0,852	0,420	0,054	0,127	0,548
BkFl	0,027	0,164	0,038	0,037	0,233	0,076	0,010	0,020	0,081
BePi	0,081	0,270	0,078	0,075	0,403	0,132	0,028	0,056	0,194
BaPi	0,044	0,227	0,068	0,073	0,392	0,089	0,021	0,024	0,160
Per	0,010	0,038	0,007	0,010	0,050	0,020	nd	nd	0,036
I-Pi	0,061	0,546	0,112	0,073	1,011	0,179	0,032	0,069	0,424
DBahA	0,011	0,107	0,019	0,016	0,245	0,027	nd	0,012	0,042
BgniPer	0,106	0,592	0,188	0,188	1,137	0,214	0,054	0,075	0,515
16 ΗΡΑ Σ ΗΡΔ	0,93	3,03	1,00	1,27	4,95	1,57	0,32	0,45	2,24
%n-torfonil	2,11	78	00	0/	121	2,71	62	65	2,34
2 6+3 5 2MFe	0.011	nd	nd	0.018	0.013	0.010	nd	nd	nd
1 7 2MFe	0.085	0 099	0.065	0,010	0,010	0,010	0.016	nd	0 044
1.5 2MFe	nd	0,000 nd	0,000 nd	nd	0,000	0,047	0.025	nd	0,044
Acef	0.013	0.031	0 010	0.025	0.043	0.023	0.013	0.013	0.021
BeFe	nd	0.017	0 007	0.015	0.028	nd	nd	nd	0,009
I-Cr	0.028	0.230	0.046	0.044	0.468	0.082	0.015	0.025	0.151
DaiA	0.012	0.093	0.018	nd	0.205	0.022	0.005	0.011	0.034
Pf	nd	0.024	0.009	nd	0.060	nd	nd	nd	0.008
BbCr	nd	0,039	0,011	0,009	0,110	0,012	nd	nd	0,018
Pc	nd	nd	0.010	nd	0.183	0.018	nd	nd	0.025

Código	CP224	CP230	CP236	CP242	CP248	CP254	CP260	CP266	CP272
Data Início	12-ago	18-ado	24-ago	30-ado	5-set	11-set	17-set	23-set	29-set
N	0,025	0,042	0,043	0,027	0,067	0,010	0,076	0,053	0,049
C1N	0,032	0,036	0,042	0,026	0,031	nd	0,033	0,039	0,030
C2N	0,060	0,051	0,066	0,053	0,042	nd	0,034	0,047	0,052
C3N	0,034	0,024	0,031	0,029	0,020	nd	0,014	0,022	0,108
C4N	0,025	0,024	0,030	0,022	0,014	nd	0,010	0,018	0,325
ACF	0,009	0,009	0,012	0,009	0,009	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	0,011	0,010	0,012	0,012	nd	nd	nd	nd	0,010
C1F	0,014	0,018	0,019	0,017	0,011	nd	0,007	0,010	0,134
C2F	0,032	0,029	0,041	0,035	0,025	0,012	0,018	0,026	0,549
C3F	0,007	nd	0,014	nd	0,088	nd	0,059	0,101	1,005
DBT	0,009	0,010	0,013	0,009	0,008	nd	nd	nd	0,017
C1DBT	0,030	0,022	0,040	0,022	0,015	nd	0,018	0,013	0,293
C2DBT	0,058	0,046	0,087	0,053	0,037	0,024	0,042	0,034	0,470
C3DBT	0,067	0,052	0,089	0,052	0,049	0,053	0,048	0,035	0,762
Fe	0,075	0,069	0,091	0,096	0,068	0,007	0,032	0,048	0,093
C1Fe	0,064	0,057	0,081	0,073	0,056	0,019	0,032	0,044	0,198
C2Fe	0,089	0,083	0,105	0,094	0,077	0,043	0,042	0,056	0,283
C3Fe	0,070	0,070	0,100	0,081	0,064	0,034	0,037	0,047	0,176
C4Fe	0,035	0,042	0,052	0,042	0,045	0,014	0,023	0,025	0,099
Α	0,018	0,014	0,017	0,017	0,010	nd	nd	0,008	0,098
FI	0,065	0,117	0,071	0,114	0,101	0,022	0,026	0,064	0,065
Pi	0,056	0,080	0,054	0,090	0,160	0,023	0,045	0,064	0,081
C1Pi	0,032	0,033	0,035	0,043	0,073	0,015	0,027	0,034	0,060
C2Pi	0,038	0,027	0,046	0,041	0,059	0,019	0,033	0,039	0,083
BaA	0,048	nd	0,056	0,049	0,043	0,009	0,017	0,037	0,072
Cr	0,099	0,160	0,126	0,127	0,156	0,049	0,069	0,112	0,124
C1Cr	0,065	0,047	0,063	0,064	0,061	0,015	0,029	0,055	0,171
C2Cr	0,065	0,028	0,048	0,053	0,049	0,007	0,022	0,057	0,526
BbFl	0,308	0,523	0,411	0,519	0,368	0,032	0,112	0,124	0,315
BkFl	nd	0,088	0,082	0,103	0,083	nd	0,018	0,030	0,103
BePi	0,117	0,200	0,147	0,195	0,185	0,019	0,058	0,069	0,116
BaPi	0,107	0,094	0,110	0,127	0,120	0,011	0,033	0,045	0,088
Per	0,030	0,025	0,030	0,035	0,021	na	na	na	0,036
I-PI	0,159	0,253	0,245	0,312	0,222	0,021	0,055	0,074	0,148
Deana	0,023	0,032	0,043	0,048	0,031	0.051	0,011	0,018	0,000
BgniPer	0,202	0,299	0,310	0,371	0,332	0,051	0,092	0,140	0,237
	1,27	1,79	1,09	2,02	1,77	0,24	0,58	0,82	1,55
<u>2</u> IIF A	2,24	2,12	2,07	3,00	2,00	0,51 81	1,17	78	101
2 6+3 5 2MEo	0.012	0.008	0.010	0.000	nd	nd	nd	nd	0.025
1 7 2MFo	0,012	0,000	0,010	0,009	0.045	0 020	0.027	0.046	0,025
1,7 2MFe	0,000	0,030	0,000	0,042	0,040 nd	0,023 nd	0,027	0,040 nd	0,234
	0,030	0,042	0,040	0,007	0.018	nd	nd	0.011	0,044
ReFe	nd	0,020 nd	0,022 nd	0,020	0,010	nd	nd	nd	nd
I-Cr	0 071	0.093	0 116	0 135	0.098	0 011	0.016	0.046	0.090
DaiA	0.020	0.024	0.029	0.039	0.024	nd	nd	0.013	0.031
Pf	nd	nd	0.010	0.009	nd	nd	nd	nd	0.024
BbCr	0.012	0.010	0.018	0.017	nd	nd	nd	0.008	0.017
Pc	nd	nd	nd	0.008	nd	nd	nd	nd	nd

Código	CP284	CP290	CP314	CP326	CP344
Data Início	11-out	17-out	10-nov	22-nov	10-dez
Ν	0,065	0,225	nd	0,047	0,126
C1N	0,043	0,149	nd	0,055	0,069
C2N	0,053	nd	nd	0,058	nd
C3N	0,036	0,059	nd	nd	0,020
C4N	0,033	0,039	nd	nd	0,014
ACF	nd	0,020	nd	0,010	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	0,013	nd	nd	nd
C1F	0,014	0,021	nd	nd	nd
C2F	0,034	0,095	0,023	0,024	0,048
C3F	nd	0,186	0,134	0,083	0,128
DBT	nd	0,013	0,011	0,012	nd
C1DBT	0,025	0,055	0,021	0,021	0,030
C2DBT	0,080	0,160	0,062	0,050	0,112
C3DBT	0,102	0,180	0,078	0,064	0,122
Fe	0,058	0,120	0,038	0,049	0,043
C1Fe	0,077	0,148	0,043	0,046	0,057
C2Fe	0,132	0,218	0,059	0,058	0,106
C3Fe	0,125	0,182	0,046	0,043	0,105
C4Fe	0.093	0.084	0.023	0.019	0.057
Α	nd	0.018	0.011	0.011	nd
FI	0.104	0.167	0.102	0.085	0.067
Pi	0.095	0.181	0.084	0.082	0.085
C1Pi	0,063	0,125	0,048	0,046	0,073
C2Pi	0.076	0.114	0.070	0.064	0.089
BaA	0.045	0.055	0.062	0.072	0.039
Cr	0.172	0.178	0.159	0.163	0.145
C1Cr	0,078	0,075	0,083	0,090	0,053
C2Cr	0,063	0,060	0,057	0,077	0,037
BbFl	0,197	0,104	0,258	0,263	0,090
BkFl	0,049	0,040	0,078	0,082	0,032
BePi	0,100	0,074	0,122	0,127	0,058
BaPi	0,053	0,046	0,118	0,124	0,036
Per	0,009	nd	0,028	0,024	nd
I-Pi	0,095	0,046	0,156	0,113	0,050
DBahA	0,011	nd	0,030	0,033	nd
BghiPer	0,158	0,137	0,243	0,210	0,118
16 HPA	1,10	1,35	1,34	1,34	0,83
ΣHPA	2,34	3,39	2,25	2,31	2,01
%p-terfenil	78	94	57	63	88
2,6+3,5 2MFe	0,012	0,016	0,033	0,030	nd
1,7 2MFe	0,079	0,153	0,064	0,069	0,062
1,5 2MFe	0,058	nd	0,042	0,036	nd
Acef	0,014	0,013	0,030	0,027	nd
BeFe	nd	0,010	nd	nd	nd
I-Cr	0,036	0,020	0,063	0,050	0,021
DajA	0,007	nd	0,028	0,025	nd
Pf	nd	nd	0,018	0,017	nd
BbCr	nd	nd	0,021	0,019	nd
Рс	0,008	nd	0,025	0,023	nd

Código	NT20	NT26	NT32	NT38	NT44	NT50	NT56	NT92	NT98
Data Início	20-ian	26-ian	1-fev	7-fev	13-fev	19-fev	25-fev	2-abr	8-abr
<u>N</u>	0.039	0.043	0.028	0.041	0.098	0.053	0.039	0.093	0.053
C1N	0.018	0.014	0.011	nd	0.013	0.039	nd	0.059	0.030
C2N	0.025	0.022	0.029	0.040	0.025	0.033	0.037	0.056	0.032
C3N	nd	nd	0.012	0.037	nd	0.009	0.028	0.019	nd
C4N	nd	nd	0.011	0.059	nd	0.009	0.034	nd	nd
ACF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	nd	nd	0.011	0.021	nd	nd	0.011	0.009	nd
C2F	0.023	0.012	0.031	0.110	0.022	0.024	0.054	0.049	0.026
C3F	nd	nd	0.094	0.270	nd	nd	0.073	0.164	nd
DBT	nd	nd	nd	0.009	nd	nd	nd	nd	nd
C1DBT	0.009	nd	0.013	0.043	nd	0.008	0.017	0.024	0.015
C2DBT	0.030	0.016	0.035	0.158	0.039	0.022	0.066	0.056	0.043
C3DBT	0,073	0,056	0,066	0,208	0,129	0,051	0,079	0,071	0,060
Fe	0,048	0,020	0,091	0,061	0,035	0,034	0,032	0,048	0,043
C1Fe	0,033	0,016	0,056	0,099	0,026	0,028	0,043	0,052	0,042
C2Fe	0,047	0,021	0,064	0,246	0,045	0,030	0,067	0,067	0,055
C3Fe	0,047	0,026	0,067	0,196	0,059	0,029	0,055	0,058	0,059
C4Fe	0,034	0,022	0,051	0,149	0,056	0,029	0,036	0,035	0,042
Α	nd	nd	0,013	0,010	nd	nd	nd	nd	nd
FI	0,097	0,025	0,141	0,104	0,077	0,041	0,034	0,064	0,083
Pi	0,093	0,028	0,128	0,083	0,059	0,043	0,035	0,074	0,083
C1Pi	0,046	0,019	0,069	0,096	0,033	0,031	0,032	0,048	0,049
C2Pi	0,042	0,022	0,067	0,082	0,041	0,035	0,046	0,069	0,063
BaA	0,039	0,016	0,077	0,065	0,024	0,030	0,043	0,070	0,085
Cr	0,111	0,051	0,179	0,128	0,079	0,071	0,076	0,155	0,177
C1Cr	0,039	0,025	0,062	0,072	0,021	0,033	0,062	0,081	0,063
C2Cr	nd	nd	0,028	0,066	nd	0,013	0,072	0,020	0,014
BbFl	0,313	0,184	0,523	0,539	0,229	0,351	0,276	0,426	1,156
BkFl	0,063	0,036	0,138	0,083	0,055	0,085	0,034	0,103	0,256
BePi	0,153	0,090	0,266	0,247	0,142	0,187	0,111	0,216	0,462
BaPi	0,106	0,084	0,208	0,180	0,121	0,162	0,110	0,185	0,407
Per	0,017	0,014	0,051	0,044	0,034	0,038	0,018	0,031	0,066
I-Pi	0,378	0,233	0,712	0,512	0,504	0,585	0,213	0,372	0,958
DBahA	0,065	0,041	0,110	0,136	0,064	0,131	0,027	0,042	0,297
BghiPer	0,428	0,261	0,818	0,490	0,509	0,609	0,268	0,517	0,802
16 HPA	1,78	1,02	3,16	2,43	1,85	2,19	1,19	2,15	4,40
Σ HPA	2,42	1,39	4,26	4,69	2,54	2,84	2,13	3,34	5,52
%p-terfenil	97	89	90	59	131	58	94	91	78
2,6+3,5 2MFe	nd	nd	nd	0,014	nd	nd	nd	nd	nd
1,7 2MFe	0,038	0,016	0,064	0,160	0,035	0,020	0,049	0,050	0,046
1,5 2MFe	nd	nd	nd	0,100	nd	0,042	0,033	nd	0,018
Acef	0,015	nd	0,027	0,022	0,010	0,008	0,009	0,013	0,020
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	0,177	0,112	0,358	0,289	0,158	0,319	0,142	0,122	0,470
DajA	0,046	0,034	0,077	0,104	0,156	0,115	0,041	0,045	0,168
Pf	0,011	nd	0,020	0,020	0,012	0,018	0,010	nd	0,033
BbCr	0,019	0,017	0,039	0,047	0,019	0,033	0,016	0,014	0,074
Pc	0,049	0,030	0,086	0,117	0,062	0,077	0,009	0,027	0,142

Código	NT104	NT110	NT116	NT122	NT128	NT134	NT140	NT146	NT152
Data Início	14-abr	20-abr	26-abr	2-mai	8-mai	14-mai	20-mai	26-mai	1-iun
N	0.053	0.074	0.065	nd	0.044	0.029	0.054	0.046	0.025
C1N	0.032	0.045	0.028	nd	0.039	0.012	0.041	0.025	0.019
C2N	0.039	0.074	0.052	nd	nd	0.020	nd	nd	0.018
C3N	0.011	0.027	0.040	0.011	0.015	0.013	0.017	0.016	0.011
C4N	0.010	0.020	nd	0.010	0.010	nd	0.015	0.014	0.008
ACF	nd	0,011	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	0,011	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	nd	0,015	0,020	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C2F	0,058	0,037	0,072	0,028	0,027	0,025	0,034	0,035	0,012
C3F	0,012	0,014	0,015	0,066	0,053	nd	0,088	nd	nd
DBT	nd	0,009	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1DBT	0,025	0,023	0,045	0,013	nd	nd	0,012	0,010	0,004
C2DBT	0,074	0,060	0,128	0,031	0,014	0,014	0,034	0,025	0,014
C3DBT	0,091	0,067	0,192	0,039	0,014	0,023	0,038	0,026	0,025
Fe	0,110	0,056	0,079	0,033	0,034	0,015	0,043	0,056	0,023
C1Fe	0,103	0,057	0,107	0,036	0,025	0,016	0,040	0,042	0,020
C2Fe	0,122	0,095	0,163	0,039	0,027	0,026	0,045	0,044	0,032
C3Fe	0,113	0,102	0,130	0,032	0,019	0,024	0,042	0,036	0,026
C4Fe	0,061	0,061	0,070	0,012	nd	0,012	0,015	0,010	0,012
Α	0,014	0,014	0,012	nd	nd	nd	nd	0,010	0,004
FI	0,191	0,054	0,084	0,082	0,063	0,026	0,074	0,133	0,036
Pi	0,204	0,045	0,122	0,070	0,061	0,027	0,072	0,117	0,038
C1Pi	0,104	0,036	0,111	0,038	0,032	0,021	0,043	0,049	0,029
C2Pi	0,095	0,041	0,195	0,043	0,030	0,023	0,055	0,046	0,044
BaA	0,111	0,093	0,122	0,060	0,049	0,023	0,128	0,077	0,043
Cr	0,261	0,132	0,275	0,232	0,078	0,044	0,199	0,167	0,078
C1Cr	0,102	0,066	0,150	0,054	0,029	0,027	0,085	0,054	0,038
C2Cr	0,050	0,060	0,052	0,023	0,016	nd	0,038	0,028	0,008
BbFl	0,779	0,622	0,259	0,645	0,270	0,155	0,420	0,570	0,218
BkFl	0,189	0,136	0,068	0,160	0,084	0,048	0,130	0,143	0,073
BePi	0,402	0,228	0,136	0,321	0,139	0,089	0,187	0,288	0,102
BaPi	0,307	0,247	0,134	0,140	0,159	0,106	0,237	0,232	0,112
Per	0,054	0,063	0,013	0,012	0,023	0,015	0,037	0,034	0,017
I-PI	0,868	0,463	0,135	0,481	0,701	0,199	0,489	0,826	0,162
DBahA	0,140	0,071	0,021	0,109	0,189	0,035	0,121	0,254	0,029
BgniPer	0,938	0,434	0,253	0,501	0,732	0,284	0,577	0,826	0,195
16 HPA	4,16	2,46	1,63	2,51	2,46	0,99	2,54	3,46	1,04
	5,72	3,66	3,35	3,32	2,98	1,35	3,41	4,24	1,47
%p-tertenii	90	100	101	112	115	123	106	120	96
2,6+3,5 2MFe	0,010	nd	0,017	0,009	nd	nd	nd		0,003
1,7 ZMFe	0,097	0,042	0,080	0,042	0,024	0,015	0,047	0,047	0,016
1,5 ZIVIFE		0,059	0,055	0,032	0,018	0,010	0,039	0,033	0,011
Acer	0,032	0,025	0,022	0,019	0,020	nd	0,024	0,033	0,010
Dere	0 400	0.212	0,009	0,011	0,009		0,014	0,010	0,003
	0,422	0,212	0,003	0,100	0,347	0,072	0,193	0,479	0,000
DajA	0,099		0,015	0,073	0,110	0,021 nd	0,100	0,159	0,018
FI PhOr	0,010	0,014	nd	0,020	0,049		0,042	0,007	0,005
	0,039	0,020	nd	0,037 nd	0,004 nd	0,015	0,000	0,090	0,011
FU	0,095	0,040	nu	nu	nu	0,027	0,041	0,134	0,020

Código	NT158	NT164	NT176	NT182	NT188	NT206	NT212	NT218	NT224
Data Início	7-jun	13-jun	25-jun	1-jul	7-jul	25-jul	31-jul	6-ago	12-ago
N	0,061	0,016	0,055	0,038	0,049	0,020	0,027	0,019	0,045
C1N	0,041	0,011	0,028	0,038	0,033	0,019	0,023	0,027	0,042
C2N	0,037	0,011	0,038	0,066	0,044	0,012	0,036	0,033	0,075
C3N	0,022	0,006	0,030	0,027	0,015	0,014	0,014	nd	0,034
C4N	0,019	0,006	nd	0,022	0,020	0,017	0,019	nd	0,042
ACF	nd	0,002	nd	0,012	nd	nd	0,009	0,011	0,012
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	0,014	0,010	0,008	0,011	0,008	0,012
C1F	nd	0,002	nd	0,017	0,011	0,009	0,010	nd	0,021
C2F	0,028	0,008	0,026	0,038	0,022	0,022	0,024	nd	0,044
C3F	nd	nd	nd	0,076	0,010	0,011	nd	nd	0,009
DBT	nd	nd	nd	0,012	nd	nd	nd	nd	0,010
C1DBT	nd	nd	0,010	0,025	0,014	0,012	0,012	nd	0,022
C2DBT	0,021	0,007	0,034	0,054	0,037	0,024	0,021	nd	0,042
C3DBT	0,030	0,011	0,052	0,067	0,043	0,031	0,024	nd	0,048
Fe	0,031	0,013	0,050	0,107	0,029	0,018	0,040	0,057	0,083
C1Fe	0,027	0,011	0,045	0,087	0,030	0,019	0,025	nd	0,060
C2Fe	0,039	0,014	0,059	0,103	0,048	0,029	0,030	nd	0,065
C3Fe	0,041	0,013	0,048	0,107	0,058	0,054	0,029	nd	0,069
C4Fe	0,015	0,008	0,058	0,076	0,046	0,042	0,021	nd	0,045
Α	nd	0,002	0,011	0,026	0,010	nd	0,013	0,013	0,021
FI	0,055	0,021	0,093	0,142	0,045	0,025	0,046	0,121	0,072
Pi	0,063	0,025	0,107	0,120	0,035	0,012	0,029	0,105	0,056
C1Pi	0,041	0,020	0,092	0,077	0,032	0,015	0,015	nd	0,040
C2Pi	0,050	0,028	0,144	0,067	0,042	0,023	0,016	nd	0,046
BaA	0,041	0,030	0,105	0,143	0,075	0,036	0,014	0,111	0,084
Cr	0,092	0,056	0,211	0,225	0,150	0,065	0,045	0,190	0,117
C1Cr	0,033	0,033	0,105	0,128	0,061	0,039	0,017	nd	0,095
C2Cr	0,013	0,019	0,047	0,090	0,055	0,030	0,022	nd	0,123
BbFl	0,251	0,173	0,686	0,968	0,501	0,273	0,286	0,854	0,713
BkFl	0,074	0,055	0,181	0,212	0,085	nd	0,048	0,166	0,146
BePi	0,125	0,091	0,402	0,378	0,170	0,079	0,120	0,389	0,276
BaPi	0,108	0,110	0,323	0,333	0,172	0,070	0,071	0,362	0,289
Per	0,013	0,022	0,049	0,067	0,043	0,022	0,024	0,073	0,072
I-Pi	0,221	0,172	0,714	0,632	0,268	0,126	0,227	0,755	0,509
DBahA	0,037	0,040	0,137	0,110	0,043	0,022	0,040	0,127	0,108
BghiPer	0,263	0,212	0,796	0,709	0,377	0,172	0,278	0,869	0,555
	1,30	0,93	3,47	3,79	1,85	0,85	1,18	3,77	2,82
	1,89	1,25	4,74	5,41	2,08	1,37	1,08	4,29	4,10
%p-terrenii	94 pd	99 pd	75 nd	70	07 nd	73 nd	92	0.009	91 pd
2,0+3,5 ZIVIFE	0.010	0.007	0.020	0,012	0.021	0.010	0.010	0,000	0.020
1,7 ZWI E	0,013	0,007	0,030	0,039	0,021	0,010	0,010	0,040	0,029
Acof	0,014	0,005	0,021	0,040	0,019	0,023	0,017	0,001	0,013
BoEo	nd	0,000	0,022	0,040	0,019 nd	0,014 nd	0,017 nd	0,020	0,027
	0.075	0,003	0,011	0,020	0 121	0.060	0 106	0,013	0,000
l-ol Dai∆	0,073	0,000	0,230	0,040	0,121	0,000	0,100	0,417	0,202
Pf	nd	0,020	0.028	0,077	0.012	nd	0,020 nd	0,000	0,000
BhCr	0.012	0.013	0.020	0.042	0.021	0.011	0 014	0.056	0.063
Pr	0.024	0.034	0 120	0.040	0.022	nd	nd	0.038	nd

Código	NT230	NT236	NT242	NT248	NT254	NT260	NT266	NT272	NT284
Data Início	18-ago	24-ago	30-ago	5-set	11-set	17-set	23-set	29-set	11-out
N	0.035	0.052	nd	0.050	0.043	0.037	nd	0.039	0.060
C1N	0.053	0.030	0.008	0.011	0.029	0.029	nd	0.023	0.037
C2N	0,061	nd	0,010	0,032	0,042	0,025	0,011	0,026	0,044
C3N	nd	0.010	nd	0.017	0.014	nd	nd	0.008	0.030
C4N	nd	nd	nd	0.013	0.012	nd	nd	nd	nd
ACF	0,019	nd	0,008	0,007	nd	0,008	0,007	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	0,014	nd	0,009	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	nd	nd	0,021	0,011	nd	nd	nd	0,006	0,011
C2F	nd	nd	0,041	0,030	0,013	nd	nd	0,012	0,042
C3F	nd	0,071	nd	0,091	0,008	nd	nd	0,009	nd
DBT	0,010	nd	0,009	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1DBT	nd	0,011	0,022	0,019	0,009	nd	nd	0,010	0,012
C2DBT	nd	0,034	0,053	0,058	0,032	nd	nd	0,028	0,036
C3DBT	nd	0,039	0,061	0,068	0,035	nd	nd	0,041	0,065
Fe	0,123	0,040	0,071	0,074	0,013	0,015	0,013	0,017	0,031
C1Fe	nd	0,033	0,075	0,067	0,017	nd	nd	0,023	0,036
C2Fe	nd	0,052	0,130	0,082	0,037	nd	nd	0,040	0,073
C3Fe	nd	0,044	0,105	0,074	0,052	nd	nd	0,053	0,065
C4Fe	nd	nd	0,061	0,045	0,037	nd	nd	0,041	0,062
Α	0,028	nd	0,017	0,012	nd	0,009	0,007	0,007	nd
FI	0,181	0,072	0,111	0,143	0,025	0,017	0,076	0,044	0,058
Pi	0,171	0,084	0,099	0,172	0,014	0,011	0,080	0,035	0,061
C1Pi	nd	0,045	0,063	0,092	0,013	nd	nd	0,021	0,037
C2Pi	nd	0,050	0,059	0,086	0,018	nd	nd	0,024	0,049
BaA	0,129	0,090	0,081	0,148	0,020	0,014	0,082	0,044	0,024
Cr	0,273	0,236	0,207	0,278	0,041	0,028	0,155	0,073	0,098
C1Cr	nd	0,087	0,106	0,126	0,027	nd	nd	0,046	0,044
C2Cr	nd	0,082	0,105	0,212	0,033	nd	nd	0,049	0,061
BbFl	0,993	0,793	0,947	0,889	0,287	0,146	0,563	0,398	0,231
BkFl	0,135	0,229	nd	0,234	0,050	0,020	0,095	0,080	0,069
BePi	0,414	0,364	0,378	0,398	0,099	0,056	0,208	0,152	0,108
BaPi	0,302	0,269	0,253	0,422	0,057	0,045	0,178	0,132	0,064
Per	0,067	0,044	0,067	0,081	0,021	0,012	0,032	0,034	nd
I-Pi	0,745	0,468	0,468	0,680	0,189	0,137	0,436	0,314	0,187
DBahA	0,122	0,084	0,096	0,169	0,036	0,019	0,058	0,051	0,025
BghiPer	0,817	0,568	0,585	0,728	0,246	0,182	0,489	0,329	0,270
16 HPA	4,09	2,98	2,95	4,01	1,02	0,69	2,24	1,56	1,18
Σ HPA	4,69	3,98	4,32	5,62	1,57	0,81	2,49	2,21	1,99
%p-terfenil	9	100	91	93	93	97	83	91	73
2,6+3,5 2MFe	0,012	nd	0,023	nd	nd	nd	0,007	nd	nd
1,7 2MFe	0,063	0,028	0,051	0,058	0,016	0,012	0,038	0,017	0,036
1,5 2MFe	0,067	0,035	0,079	nd	0,028	0,034	0,039	0,031	0,026
Acef	0,039	0,018	0,026	0,039	0,015	0,010	0,022	0,017	0,010
BeFe	0,020	nd	0,016	0,027	nd	nd	0,013	nd	nd
I-Cr	0,371	0,258	0,256	0,358	0,096	0,063	0,203	0,148	0,084
DajA	0,078	0,060	0,064	0,126	0,025	0,013	0,049	0,038	0,018
PT	0,022	0,017	0,015	0,033	0,008	nd	0,012	0,012	nd
BDCr	0,046	0,036	0,029	0,060	0,013	0,008	0,021	0,024	na
PC	0,076	0,061	nd	0,007	nd	nd	nd	nd	0,028

Código	NT290	NT326	NT350	NT356
Data Início	17-out	22-nov	16-dez	22-dez
N	0,061	0,068	0,107	0,207
C1N	0,038	0,059	0,079	0,130
C2N	0,046	0,050	0,064	nd
C3N	0,024	nd	nd	0,027
C4N	0,026	nd	nd	0,020
ACF	nd	nd	0,012	0,012
ACE	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd
C1F	0,012	nd	nd	nd
C2F	0,042	0,029	0,024	nd
C3F	nd	0,129	0,132	0,131
DBT	nd	0,011	0,011	nd
C1DBT	0,020	0,023	0,029	0,017
C2DBT	0,072	0,060	0,084	0,061
C3DBT	0,120	0,067	0,107	0,065
Fe	0,035	0,031	0,053	0,047
C1Fe	0,055	0,029	0,058	0,055
C2Fe	0,098	0,042	0,086	0,084
C3Fe	0,099	0,030	0,069	0,068
C4Fe	nd	0,015	0,043	0,050
Α	nd	0,009	0,013	nd
FI	0,056	0,051	0,117	0,045
Pi	0,059	0,041	0,114	0,047
C1Pi	0,060	0,022	nd	0,039
C2Pi	0,086	0,035	0,125	0,041
BaA	0,057	0,037	0,209	0,030
Cr	0,139	0,101	0,322	0,075
C1Cr	0,083	0,054	0,167	0,062
C2Cr	0,052	0,042	0,091	0,093
BbFl	0,137	0,180	0,489	0,194
BkFl	0.041	0.058	0.169	0.064
BePi	0.073	0,101	0.228	0,110
BaPi	0.066	0.085	0.237	0.073
Per	nd	0.018	0.040	0.012
I-Pi	0.086	0.099	0.232	0.152
DBahA	0.014	0.025	0.040	0.031
BahiPer	0.205	0.175	0.423	0.249
16 HPA	0.96	0.96	2.54	1.23
Σ ΗΡΑ	1,96	1.77	3,97	2 29
	71	68	80	87
2.6+3.5 2MFe	nd	0.025	0.037	0.012
1.7 2MFe	0.050	0 047	0 094	0.049
1.5.2MFe	0.036	0 022	0.051	nd
	0,000	0 021	0,001	nd
RoFo	0,000 nd	nd	nd	nd
LCr	0.035	0.043	0 001	0.080
n=on Dai∆	0,000	0,040	0,031	0,000
Pf	0,007 nd	0,023	0,004	0,0∠1 nd
BhCr	nd	0,017	0,019	0.016
	nd	0,010	0,022 nd	0,010

<u> </u>	0.14.4	0.100	0.100	0.100	0.100	0.144	0.150	0.100	0.100
Codigo	SJ14	SJ20	SJ26	SJ32	SJ38	SJ44	SJ56	SJ62	SJ68
Data Inicio	14-jan	20-jan	26-jan	1-tev	7-tev	13-tev	25-te v	3-mar	9-mar
N	0,028	0,087	0,092	0,072	0,044	0,047	0,028	0,070	0,051
C1N	0,012	0,054	0,067	0,053	0,035	0,030	na	0,063	0,029
C2N	0,021	0,090	0,070	0,065	0,048	0,038	0,060	0,080	0,035
C3N	na	0,033	0,026	0,027	0,016	0,012	0,034	0,039	0,029
C4N	nd	0,027	0,019	0,037	0,012	0,009	0,050	0,029	na
ACF	na	0,009	0,008	0,009	na	na	na	0,012	nd
ACE	na	na	na	na	na	na	na	na	nd
F	na	0,012	na	0,009	na	na	na	0,010	na
C1F	na	0,022	0,014	0,024	0,010	0,009	0,014	0,018	0,010
C2F	0,026	0,055	0,051	0,064	0,033	0,028	0,058	0,052	0,039
C3F	0,108	0,009	0,163	0,187	0,008	0,084	0,088	0,151	nd
DBI	na	0,012	na	0,010	na	na	na	0,011	na
C1DB1	0,013	0,027	0,020	0,023	0,016	0,013	0,024	0,029	0,012
C2DB1	0,044	0,061	0,049	0,060	0,052	0,038	0,073	0,072	0,035
	0,115	0,081	0,076	0,128	0,102	0,086	0,099	0,080	0,055
Fe OIT-	0,024	0,076	0,071	0,137	0,000	0,037	0,059	0,128	0,038
C1Fe	0,036	0,070	0,058	0,109	0,054	0,027	0,066	0,116	0,048
C2Fe	0,062	0,095	0,063	0,121	0,084	0,044	0,096	0,123	0,067
C3Fe	0,070	0,109	0,058	0,093	0,068	0,040	0,078	0,109	0,052
C4Fe	0,055	0,067	0,051	0,075	na	0,030	0,055	0,069	0,021
A		0,014	0,014	0,019	0,009	nu	0,015	0,022	10
	0,077	0,078	0,102	0,213	0,120	0,049	0,087	0,103	0,039
	0,075	0,065	0,088	0,237	0,120	0,055	0,100	0,150	0,049
C1PI	0,046	0,048	0,042	0,115	0,060	0,030	0,069	0,093	0,039
	0,066	0,052	0,045	0,127	0,059	0,034	0,052	0,124	0,068
BaA	0,090	0,073	0,005	0,134	0,002	0,029	0,110	0,302	0,003
Cr C1Cr	0,207	0,139	0,111	0,297	0,183	0,082	0,139	0,514	0,121
C1Cr	0,076	0,067	0,040	0,153	0,054	0,029	0,000	0,175	0,057
C2Cr BhEl	0,021	0,000		0.004	0.017	0,015	0,092	0,101	0,013
	0,007	0,000	0,004	0,994	0,017	0,370	0.200	0,004	0,290
	0,149	0,129	0,200	0,392	0,210	0,108	0,290	0,232	0,093
BaBi	0,207	0,234	0,400	0,013	0,007	0,249	0,007	0,300	0,172
Bor	0,104	0,139	0,474	0,299	0,001	0,210	0,724	0,444	0,130
Fei I Di	1 227	0,022	0,092 5,006	0,000	2 107	0,038	0,199	0,000	0,010
DBabA	0.001	0,020	0 351	2 245	0 202	0 164	0 320	0,079	0,455
BahiPor	0,031	0,070	1 035	1 584	1 246	1 363	2 506	0,112	0,000
	3 / 8	2 44	0.46	7 17	6.67	5.25	2,000	/ 80	1 60
	4 57	2,44	9,40 10 95	9.51	7 94	5,25 6 14	10.20	4,09 6.96	2 49
%n_terfenil	105	101	0,30 Q3	149	113	120	10,23	0,30	100
2 6+3 5 2MEo	0.000	0.012	nd	0.017	0.008	nd	0 000	0.012	nd
1 7 2MFo	0,003	0,012	0.050	0,017	0,000	0.031	0,003	0,012	0.030
1,7 2MT C	0,040 nd	0,002	0,000 nd	0,030 nd	0,004 nd	0,001	0,032	0,110 nd	0,000
Acof	0.012	0,040	0.013	0.045	0.019	0,014	0,001	0.036	0,020 nd
RoFo	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,000	nd
l-Cr	0 204	0 160	0.651	0.635	0 468	0 497	1,335	0 195	0.080
. J. DaiΔ	0.037	0.035	0 220	0,000	0 115	0 110	0 308	0.053	0.019
Pf	0,007 nd	0,000	0,220	nd	0,113	0,110	0,000	0,000	0,010
BhCr	0.019	0.022	0,042	0 163	0.058	0.041	0.198	0.029	0.016
Pc	nd	0,044	0,141	0,555	0,009	0,010	0,029	0,011	0,025

Código	S.174	SJ80	S.J86	S.J92	S.J98	SJ104	SJ110	SJ116	SJ140
Data Início	15-mar	21_mar	27.mar	2_2hr	8_2 hr	14.2hr	20-abr	26.ahr	20-mai
N	0.038	0.054	0.013	0.060	0.035	0.017	0.016	0.041	0.056
C1N	0,000	0,004	nd	0.009	0,000	0,017 nd	0,010	0,041	0,000
C2N	0.030	0,047	0.010	0.066	0,009	0.013	0.016	0,031	0,002 nd
C3N	0.012	0,003	0.008	0.034	0,000	0.007	0.008	0.017	0.040
C4N	0,012	0,021	nd	0,004	0.020	0,007	0,000	0.017	0,040
ACE	0,003 nd	0,020 nd	nd	0,027	0,020	0,000 nd	0,000 nd	0,010 nd	0,030
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	0.008	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	nd	0.012	nd	0,000	0.016	0.007	nd	nd	0.018
C2F	0.018	0.039	nd	0.046	0.054	0.028	0.021	0.025	0.068
C3F	0.066	0.124	nd	0.106	0,166	0.088	0.137	0.073	0.155
DBT	nd	nd	nd	nd	0.007	nd	nd	nd	nd
C1DBT	0.009	0.023	nd	0.021	0.025	0.009	0.009	0.011	0.021
C2DBT	0.024	0.061	nd	0.049	0.068	0.031	0.034	0.032	0.056
C3DBT	0,038	0,078	0,016	0.057	0,090	0,047	0,057	0,048	0,070
Fe	0,023	0,070	nd	0,094	0,109	0,052	0,029	0,035	0,127
C1Fe	0,024	0,066	nd	0,079	0,118	0,049	0,038	0,035	0,112
C2Fe	0,035	0,093	0,013	0,094	0,161	0,076	0,065	0,051	0,107
C3Fe	0,034	0,086	0,009	0,069	0,137	0,088	0,074	0,055	0,078
C4Fe	0,025	0,052	nd	0,045	0,082	0,042	0,042	0,037	0,025
Α	nd	0,013	nd	0,016	0,018	0,009	nd	nd	0,033
FI	0,029	0,096	0,012	0,097	0,156	0,129	0,094	0,061	0,231
Pi	0,031	0,092	0,016	0,144	0,219	0,121	0,078	0,054	0,211
C1Pi	0,021	0,063	0,011	0,077	0,120	0,067	0,047	0,041	0,115
C2Pi	0,030	0,080	0,011	0,073	0,119	0,069	0,057	0,064	0,115
BaA	0,058	0,224	nd	0,106	0,186	0,124	0,159	0,139	0,451
Cr	0,108	0,345	0,021	0,210	0,326	0,256	0,216	0,239	0,577
C1Cr	0,048	0,153	nd	0,102	0,154	0,093	0,093	0,082	0,241
C2Cr	0,048	0,162	nd	0,091	0,109	0,236	0,134	0,070	0,138
BbFl	0,216	0,990	0,065	0,618	0,706	1,039	1,794	0,476	1,215
BkFl	0,055	0,240	0,014	0,191	0,202	0,253	0,508	0,123	0,455
BePi	0,095	0,412	0,042	0,376	0,338	0,429	0,760	0,194	0,567
BaPi	0,090	0,515	0,024	0,289	0,311	0,361	0,826	0,232	0,777
Per	0,016	0,079	nd	0,031	0,058	0,073	0,173	0,035	0,096
I-Pi	0,205	0,716	0,151	1,449	0,637	1,577	1,879	0,354	1,247
DBahA	0,035	0,156	0,019	0,068	0,086	0,256	0,314	0,051	0,260
BghiPer	0,233	0,975	0,104	0,508	0,459	1,022	1,877	0,456	1,216
16 HPA	1,12	4,49	0,44	3,88	3,46	5,22	7,79	2,26	6,87
ΣΗΡΑ	1,72	6,23	0,56	5,40	5,37	6,68	9,57	3,21	8,98
%p-terfenil	73	85	26	100	101	74	74	66	105
2,6+3,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	0,015	nd	nd	nd	0,026
1,7 2MFe	0,025	0,079	nd	0,062	0,128	0,077	0,058	0,041	0,120
1,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,088
Acef	0,008	0,023	nd	0,026	0,036	0,031	0,023	0,014	0,072
BeFe	nd	0,017	nd	0,012	0,028	0,024	0,014	0,015	0,047
I-Cr	0,066	0,254	0,041	0,182	0,212	0,421	0,576	0,133	0,474
DajA	0,021	0,099	0,009	0,034	0,056	0,153	0,211	0,047	0,189
Pf	0,010	0,023	nd	nd	0,010	0,033	0,035	0,017	0,095
BbCr	0,017	0,047	nd	0,008	0,021	0,083	0,101	0,027	0,155
Pc	nd	0,028	0,013	nd	nd	0,011	0,058	0,008	nd

Código	SJ146	SJ152	SJ158	SJ164	SJ170	SJ170	SJ176	SJ182	SJ188
Data Início	26-mai	1-jun	7-jun	13-jun	19-jun	19-jun	25-jun	1-jul	7-jul
N	0,037	0,038	0,072	0,093	0,033	0,061	0,040	0,097	0,072
C1N	0,018	0,019	0,068	0,092	0,018	0,042	0,021	0,102	0,051
C2N	0,032	0,037	0,072	0,101	0,026	0,041	0,032	nd	0,063
C3N	0,020	nd	0,053	0,061	0,021	0,041	0,024	0,044	0,021
C4N	0,017	nd	0,043	0,049	0,019	nd	nd	0,029	0,037
ACF	nd	nd	0,011	0,020	nd	nd	nd	0,019	0,011
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	0,009	0,015	nd	nd	nd	0,011	0,011
C1F	0,009	nd	0,022	0,025	0,009	nd	0,012	0,019	0,014
C2F	0,035	nd	0,077	0,085	0,043	0,045	0,043	0,050	0,030
C3F	nd	0,022	0,015	nd	nd	0,012	nd	0,093	0,010
DBT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1DBT	nd	0,015	0,023	0,018	0,010	0,014	0,011	0,020	0,017
C2DBT	0,026	0,059	0,084	0,052	0,028	0,053	0,042	0,050	0,035
C3DBT	0,034	0,136	0,100	0,077	0,046	0,080	0,060	0,062	0,035
Fe	0,062	0,058	0,142	0,200	0,087	0,060	0,064	0,134	0,058
C1Fe	0,045	0,073	0,130	0,148	0,062	0,062	0,056	0,079	0,046
C2Fe	0,072	0,123	0,174	0,173	0,075	0,089	0,074	0,073	0,050
C3Fe	0,050	0,095	0,138	0,124	0,059	0,073	0,067	0,060	0,066
C4Fe	0,027	0,048	0,071	0,103	0,034	0,033	0,047	0,017	0,044
Α	0,012	0,011	0,030	0,042	0,014	nd	0,011	0,026	0,015
FI	0,126	0,140	0,238	0,263	0,249	0,125	0,111	0,192	0,078
Pi	0,126	0,225	0,277	0,284	0,208	0,144	0,116	0,173	0,062
C1Pi	0,082	0,151	0,173	0,215	0,103	0,107	0,084	0,085	0,042
C2Pi	0,079	0,141	0,214	0,293	0,119	0,109	0,130	0,081	0,032
BaA	0,133	0,169	0,356	0,508	0,135	0,086	0,091	0,210	0,083
Cr	0,218	0,290	0,489	0,762	0,355	0,203	0,211	0,342	0,128
C1Cr	0,086	0,128	0,225	0,374	0,119	0,088	0,090	0,112	0,061
C2Cr	0,028	nd	0,121	0,296	0,058	nd	0,083	0,075	0,049
BbFl	0,772	0,762	1,822	2,243	1,270	0,770	0,789	1,084	0,615
BkFl	0,262	0,224	0,676	0,726	0,383	0,218	0,239	0,345	0,132
BePi	0,394	0,559	0,837	0,933	0,616	0,493	0,415	0,552	0,247
BaPi	0,381	0,487	1,109	1,393	0,411	0,321	0,309	0,594	0,288
Per	0,069	0,049	0,216	0,252	0,079	0,042	0,066	0,089	0,070
I-Pi	0,846	1,263	1,565	1,987	1,251	1,368	0,826	1,658	0,495
DBahA	0,137	0,107	0,208	0,376	0,217	0,188	0,157	0,281	0,081
BghiPer	0,765	0,763	1,604	2,029	1,376	1,140	0,812	1,295	0,633
16 HPA	3,88	4,54	8,61	10,94	5,99	4,68	3,78	6,46	2,76
Σ ΗΡΑ	5,00	6,19	11,46	14,41	7,53	6,11	5,13	8,15	3,79
%p-terfenil	102	94	102	98	86	94	73	119	86
2,6+3,5 2MFe	nd	0,008	0,018	0,019	nd	nd	0,008	0,016	nd
1,7 2MFe	0,046	0,065	0,104	0,105	0,039	0,043	0,039	0,080	0,031
1,5 2MFe	0,028	0,041	0,070	0,071	0,028	0,033	0,031	0,061	0,021
Acef	0,033	0,026	0,067	0,084	0,036	0,025	0,026	0,052	0,027
BeFe	0,015	0,013	0,030	0,055	0,019	0,011	0,011	0,033	nd
I-Cr	0,251	0,206	0,424	0,659	0,471	0,338	0,290	0,496	0,238
DajA	0,089	0,057	0,099	0,238	0,135	0,110	0,089	0,224	0,057
Pf	0,023	0,019	0,038	0,093	0,030	0,018	0,027	0,088	0,019
BbCr	0,055	0,038	0,082	0,181	0,066	0,051	0,049	0,148	0,041
Pc	0.099	0.062	0.107	0.275	0.169	0.118	0.122	0 122	nd

Conigo SJ244 SJ200 SJ246 SJ216 SJ230 SJ236 SJ242 SJ248 Data Inicio 13-jul 19-jul 25-jul 31-jul 6-ago 18-ago 24-ago 30-ago 5-set N 0,057 0,045 0,074 0,059 0,073 0,037 0,043 0,059 0,041 C1N 0,070 0,055 0,046 0,021 0,046 0,114 0,074 0,088 0,296 0,054 C3N 0,039 0,022 0,028 0,021 0,064 0,041 0,050 0,141 0,037 C4N 0,033 0,020 0,025 0,016 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd
Data Inicio 13-jui 29-jui 31-jui 6-ago 18-ago 24-ago 30-ago 5-set N 0,057 0,045 0,074 0,059 0,073 0,037 0,043 0,059 0,041 C1N 0,070 0,050 0,055 0,034 0,076 0,037 0,055 0,106 0,019 C2N 0,085 0,046 0,021 0,046 0,114 0,074 0,088 0,296 0,054 C3N 0,039 0,022 0,028 0,021 0,064 0,041 0,050 0,141 0,037 C4N 0,033 0,020 0,025 0,016 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd
N 0,057 0,045 0,074 0,059 0,073 0,037 0,043 0,059 0,041 C1N 0,070 0,050 0,055 0,034 0,076 0,037 0,055 0,106 0,019 C2N 0,085 0,046 0,021 0,046 0,114 0,074 0,088 0,296 0,054 C3N 0,039 0,022 0,028 0,021 0,064 0,041 0,050 0,141 0,037 C4N 0,033 0,020 0,025 0,016 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd 0,017 0,011 0,016 0,008 ACE nd
C1N 0,070 0,050 0,055 0,034 0,076 0,037 0,055 0,106 0,019 C2N 0,085 0,046 0,021 0,046 0,114 0,074 0,088 0,296 0,054 C3N 0,039 0,022 0,028 0,021 0,064 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd 0,017 0,011 0,011 0,016 0,008 ACE nd
C2N 0,085 0,046 0,021 0,046 0,114 0,074 0,088 0,296 0,034 C3N 0,039 0,022 0,028 0,021 0,064 0,041 0,050 0,141 0,037 C4N 0,033 0,021 0,013 0,016 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd 0,017 0,011 0,011 0,016 0,008 ACE nd <
C4N 0,039 0,022 0,028 0,021 0,064 0,041 0,030 0,141 0,037 C4N 0,033 0,020 0,025 0,016 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd 0,017 0,011 0,011 0,016 0,008 ACE nd </th
C4N 0,033 0,020 0,025 0,016 0,041 0,029 0,036 0,066 0,025 ACF 0,021 0,013 0,013 nd 0,017 0,011 0,011 0,016 0,008 ACE nd
ACF 0,021 0,013 0,013 nd 0,017 0,011 0,011 0,016 0,008 ACE nd <t< th=""></t<>
ACE nd
F 0,014 nd 0,015 nd 0,021 0,013 0,013 0,030 0,008 C1F 0,024 0,011 0,016 0,010 0,032 0,021 0,023 0,043 0,017 C2F 0,053 0,025 0,043 0,023 0,074 0,046 0,044 0,090 0,060 C3F 0,132 0,088 0,016 nd 0,022 0,012 0,013 0,021 0,173 DBT 0,009 nd nd nd 0,013 0,011 0,012 0,019 nd C1DBT 0,028 0,013 0,022 0,013 0,026 0,065 0,029 C2DBT 0,057 0,035 0,048 0,025 0,069 0,067 0,059 0,141 0,096 C3DBT 0,070 0,039 0,050 0,032 0,074 0,066 0,058 0,186 0,115 Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 <t< th=""></t<>
C1F 0,024 0,011 0,016 0,010 0,032 0,021 0,023 0,043 0,017 C2F 0,053 0,025 0,043 0,023 0,074 0,046 0,044 0,090 0,060 C3F 0,132 0,088 0,016 nd 0,022 0,011 0,012 0,013 0,021 0,173 DBT 0,009 nd nd nd 0,013 0,011 0,012 0,019 nd C1DBT 0,028 0,013 0,022 0,013 0,026 0,065 0,029 C2DBT 0,057 0,035 0,048 0,025 0,069 0,067 0,059 0,141 0,096 C3DBT 0,070 0,039 0,050 0,032 0,074 0,066 0,058 0,186 0,115 Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 0,180 0,101 0,089 0,235 0,115 C1Fe 0,143 0,042 0,088
C2F 0.053 0.025 0.043 0.023 0.074 0.046 0.044 0.090 0.060 C3F 0.132 0.088 0.016 nd 0.022 0.012 0.013 0.021 0.173 DBT 0.009 nd nd nd 0.013 0.011 0.012 0.019 nd C1DBT 0.028 0.013 0.022 0.013 0.026 0.026 0.065 0.029 C2DBT 0.057 0.035 0.048 0.025 0.069 0.067 0.059 0.141 0.096 C3DBT 0.070 0.039 0.050 0.032 0.074 0.066 0.058 0.186 0.115 Fe 0.143 0.043 0.111 0.023 0.180 0.101 0.089 0.235 0.115 C1Fe 0.105 0.042 0.088 0.021 0.149 0.083 0.082 0.224 0.108 C2Fe 0.115 0.056 0.095
C3F 0,132 0,088 0,016 nd 0,022 0,012 0,013 0,021 0,173 DBT 0,009 nd nd nd 0,013 0,011 0,012 0,013 0,021 0,173 DBT 0,009 nd nd nd 0,013 0,011 0,012 0,019 nd C1DBT 0,028 0,013 0,022 0,013 0,035 0,026 0,026 0,065 0,029 C2DBT 0,057 0,035 0,048 0,025 0,069 0,067 0,059 0,141 0,096 C3DBT 0,070 0,039 0,050 0,032 0,074 0,066 0,058 0,186 0,115 Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 0,180 0,101 0,089 0,235 0,115 C1Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 <
DB1 0,009 nd nd nd nd 0,013 0,011 0,012 0,012 0,019 nd C1DBT 0,028 0,013 0,022 0,013 0,035 0,026 0,012 0,019 nd C1DBT 0,028 0,013 0,022 0,013 0,035 0,026 0,065 0,029 C2DBT 0,057 0,035 0,048 0,025 0,069 0,067 0,059 0,141 0,096 C3DBT 0,070 0,039 0,050 0,032 0,074 0,066 0,058 0,186 0,115 Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 0,180 0,101 0,089 0,235 0,115 C1Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,029 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112
C1DB1 0,028 0,013 0,022 0,013 0,035 0,026 0,026 0,026 0,026 0,025 0,025 0,025 0,026 0,025 0,026 0,026 0,025 0,026 0,026 0,026 0,026 0,026 0,026 0,025 0,026 0,026 0,026 0,025 0,026 0,011 0,089 0,235 0,115 Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,029 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117
C2DB1 0,057 0,035 0,048 0,025 0,069 0,067 0,059 0,141 0,096 C3DBT 0,070 0,039 0,050 0,032 0,074 0,066 0,058 0,186 0,115 Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 0,180 0,101 0,089 0,235 0,115 C1Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,029 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117 0,097 0,063 0,249 0,142 C4Fe 0,044 0.047 0.075 0.028 0.074 0.065 0.046 0.130 0.108
C3DB1 0,070 0,039 0,050 0,032 0,074 0,066 0,058 0,186 0,115 Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 0,180 0,101 0,089 0,235 0,115 C1Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,029 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117 0,097 0,063 0,249 0,142 C4Fe 0.094 0.047 0.075 0.028 0.074 0.065 0.046 0.130 0.108
Fe 0,143 0,043 0,111 0,023 0,180 0,101 0,089 0,235 0,115 C1Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,029 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117 0,097 0,063 0,249 0,142 C4Fe 0,094 0.047 0.075 0.028 0.074 0.065 0.108
C1Fe 0,105 0,042 0,088 0,021 0,149 0,083 0,082 0,224 0,108 C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,021 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117 0,097 0,063 0,249 0,142 C4Fe 0.094 0.047 0.075 0.028 0.074 0.065 0.046 0.130 0.108
C2Fe 0,115 0,058 0,105 0,029 0,159 0,094 0,104 0,260 0,158 C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117 0,097 0,063 0,249 0,142 C4Fe 0.094 0.047 0.075 0.028 0.074 0.065 0.046 0.130 0.108
C3Fe 0,112 0,056 0,095 0,034 0,117 0,097 0,063 0,249 0,142 C4Fe 0.094 0.047 0.075 0.028 0.074 0.065 0.046 0.130 0.108
A 0,036 0,017 0,034 nd 0,035 0,024 0,019 0,045 0,019
Fi 0.252 0.097 0.149 0.031 0.174 0.094 0.073 0.198 0.197
PI 0,229 0,103 0,117 0,019 0,169 0,074 0,062 0,184 0,236
CIPI 0,181 0,065 0,084 0,015 0,090 0,046 0,042 0,113 0,148
$\begin{array}{c} \textbf{C2P} \\ \textbf{0}, 209 \\ \textbf{0}, 0/7 \\ \textbf{0}, 0/9 \\ \textbf{0}, 0/16 \\ \textbf{0}, 0/9 \\ \textbf{0}, 0/49 \\ \textbf{0}, $
BA $0,594$ $0,147$ $0,420$ $0,010$ $0,240$ $0,067$ $0,089$ $0,208$ $0,288$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
C2CF 0,200 0,059 0,150 0,055 0,117 0,110 0,064 0,215 0,100 DEE 2,229 0,750 2,214 0,412 2,224 0,750 0,610 red 1,067
BDFI 2,428 0,709 2,211 0,442 2,334 0,759 0,019 110 1,007
BKPI 0,492 0,140 0,574 0,091 0,510 0,500 0,400 0,022 0,524 $0,524$ 0,524 0,
Berli 0,251 0,209 0,700 0,220 1,127 0,220 0,269 110 0,010
Bar 1,104 0,200 0,505 0,110 0,500 0,205 0,190 0,213 0,444
Fei 0,245 0,050 0,171 0,021 0,150 0,057 0,026 0,055 0,050
1-FI 1,740 0,004 1,040 0,004 2,102 0,029 0,459 0,009 4,240 $\mathbf{P}_{2,240}$
BabiPor 1,600 0,621 1,270 0,300 1,780 0,512 0,600 0,710 0,240
16 HDA 0.07 3 13 7.02 1 80 0.10 3.65 2.77 3.60 8.57
5 HPA 13 20 4 33 10 00 2 58 12 07 5 06 4 10 6 41 10 96
2 .
76:35 2015 0.017 pd 0.012 pd 0.017 0.011 0.009 0.033 0.013
17 2ME 0,017 11 0,058 0,059 0,011 0,001 0,005 0,003 0,010
1,7 201 6 0,125 0,056 0,056 0,011 0,066 0,056 0,056 0,125 0,107
$A_{conf} = 0.057 - 0.057 - 0.051 - 0.016 - 0.046 - 0.022 - 0.040 - 0.044$
Refe 0.075 0.016 0.026 nd 0.028 0.012 0.010 0.027 0.027
$\mathbf{Daid} \qquad 0.203 0.203 0.012 0.143 0.003 0.241 0.141 0.203 0.020 0.$
Def 0.082 0.013 0.045 0.012 0.068 0.020 0.022 0.000 0.119
BbC 0.203 0.028 0.099 0.018 0.143 0.034 0.036 nd 0.060
Pc 0.239 nd nd nd nd nd nd nd 0.011

Código	SJ254	SJ260	SJ266	SJ272	SJ314	SJ320	SJ326	SJ332	SJ338
Data Início	11-set	17-set	23-set	29-set	10-nov	16-nov	22-nov	28-nov	4-dez
N	0.027	0.041	0.034	0.021	0.094	0.020	0.016	0.018	0.105
C1N	0.008	0.024	0.031	0.026	0.068	0.029	0.032	0.028	0.060
C2N	0.015	0.029	0.033	0.030	0.062	0.027	0.043	0.033	0.042
C3N	nd	0.012	0.015	0.013	nd	nd	nd	nd	nd
C4N	nd	0.010	0.016	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ACF	nd	nd	0,009	0,008	0,011	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	0,007	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F	nd	0,009	0,013	0,011	nd	nd	0,010	nd	nd
C2F	0,007	0,020	0,027	0,027	0,025	0,021	0,029	0,015	0,012
C3F	nd	nd	0,077	0,104	0,109	0,136	0,118	0,052	0,118
DBT	nd	nd	nd	nd	0,011	nd	0,011	nd	nd
C1DBT	nd	0,014	0,022	0,018	0,020	0,018	0,027	0,015	0,013
C2DBT	0,022	0,030	0,057	0,046	0,043	0,045	0,064	0,025	0,028
C3DBT	0,050	0,037	0,069	0,064	0,053	0,011	0,077	0,032	nd
Fe	0,018	0,030	0,053	0,029	0,051	0,030	0,054	0,014	0,020
C1Fe	0,021	0,036	0,055	0,046	0,043	0,038	0,052	0,016	0,021
C2Fe	0,038	0,046	0,085	0,087	0,046	0,063	0,072	0,021	0,027
C3Fe	0,028	0,046	0,064	0,102	0,029	0,062	0,037	0,021	0,021
C4Fe	0,015	0,034	0,049	0,076	nd	0,040	0,019	nd	0,019
Α	nd	0,008	0,016	0,011	0,011	nd	0,012	nd	nd
FI	0,034	0,043	0,082	0,085	0,095	0,082	0,090	0,054	0,047
Pi	0,040	0,039	0,087	0,088	0,095	0,084	0,082	0,027	0,028
C1Pi	0,023	0,021	0,053	0,059	0,038	0,057	0,038	nd	0,012
C2Pi	0,024	0,023	0,045	0,073	0,043	0,078	0,045	nd	nd
BaA	0,021	0,055	0,132	0,097	0,074	0,081	0,077	nd	nd
Cr	0,072	0,078	0,158	0,205	0,189	0,192	0,147	0,054	0,040
C1Cr	0,024	0,047	0,086	0,097	0,053	0,068	0,067	0,014	0,018
C2Cr	nd	0,105	0,119	0,102	nd	nd	nd	nd	nd
BbFl	0,176	0,830	0,843	0,522	0,638	0,151	0,726	0,158	0,337
BkFl	0,036	0,246	0,198	0,092	0,264	0,059	0,369	0,062	0,152
BePi	0,130	0,385	0,315	0,200	0,315	0,143	nd	0,090	0,282
BaPi	0,034	0,364	0,300	0,132	0,160	0,089	0,226	0,056	0,137
Per	0,009	0,053	0,040	0,023	0,041	0,022	0,064	0,018	0,041
I-Pi	0,844	0,987	0,691	0,663	1,370	0,076	1,807	0,115	0,525
DBahA	0,041	0,105	0,081	0,046	0,329	0,136	0,328	0,033	0,135
BghiPer	0,262	0,680	0,617	0,322	0,417	0,233	0,551	0,113	0,816
16 HPA	1,61	3,51	3,30	2,32	3,80	1,23	4,48	0,70	2,34
	2,02	4,50	4,57	3,53	4,80	2,09	5,29	1,09	3,05
%p-tertenii	89	94	87	101	88	96	72	65	100
2,6+3,5 2MFe	nd	0,009	0,009	0,009	0,029	0,032	0,033	0,023	0,023
1,7 2MFe	0,022	0,023	0,055	0,073	0,052	0,065	0,068	0,028	0,023
1,5 ZMFe	na	0,025	0,059	0,044	0,035	0,037	0,044	na	na
Acet	na	0,018	0,025	0,021	0,030	0,025	0,028	0,023	0,021
Веге		na	0,011	0,013	na	na		na	na
	0,075	0,289	0,240	0,113	0,130	0,038	0,107	0,004	0,240
DajA	0,014	0,074	0,052	0,025	0,041	0,021	0,044	0,029	0,000
FI PhOr	nd	0,020	0,010	0,009	0,024	0,020	0,020	0,020	0,035
Dool	nd	0,040 nd	0,030 nd	0,012 nd	0,031 nd	0,020	0,031	0,021	0,000
FU	nu	nu	nu	nu	nu	0,021	0,041	0,027	0,009

Cádigo	S 1244	S 1256							
Data Inícia	40 2	30,920							
	iu-aez	22-aez							
N	0,030	0,041							
C1N	0,033	0,036							
C2N	0,037	0,034							
C3N	nd	nd							
C4N	nd	nd							
ACF	nd	nd							
ACE	nd	nd							
F	nd	nd							
C1F	nd	nd							
C2F	0,015	0,025							
C3F	0,066	0,103							
DBT	nd	0,010							
C1DBT	0,016	0,020							
C2DBT	0,033	0,047							
C3DBT	0,039	0,071							
Fe	0,025	0,059							
C1Fe	0,022	0,052							
C2Fe	0,028	0,078							
C3Fe	0,020	0,060							
C4Fe	0,013	0,030							
Α	nd	0,010							
FI	0,058	0,134							
Pi	0,032	0,128							
C1Pi	0,022	0,071							
C2Pi	0.029	0.081							
BaA	0.068	0.103							
Cr	0.132	0.193							
C1Cr	0.050	0.085							
C2Cr	nd	nd							
BbFl	0.264	0.848							
BkFl	0 102	0,267							
BePi	0.126	0.375							
BaPi	0.071	0.215							
Per	0.020	0.048							
I-Pi	0.430	0.335							
DBahA	0 141	0.079							
BahiPer	0 190	0,576							
16 HPA	1 54	2 99							
Σ HPA	2 11	4 22							
%n-terfenil	83	74							
2 6+3 5 2MFe	0.022	0.035							
1 7 2MFe	0,022	0,000							
1.5 2MEo	0,000	0.044							
Acof	0.022	0.034							
BoEo	0,022 nd	0,004 nd							
	0.046	0.256							
Doi A	0,040	0,200							
DajA Df	0,024	0,000							
	0,010	0,029							
BDCF	0,019	0,038							
EC.	0.015	111122							
Código	SES	SE12	SE14	SE19	SE20	SE26	SE20	SE24	SE38
--------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------	-------------	-------------	-------------
Data Início	8 ion	12.12	14.100	18.10	20.100	26.100	20.100	2.6.1	7.61
	0.060	0.026	14-jan	0.041	20-jan	20-jan	29-jan	3-lev	0.024
	0,000	0,030	0,000	0,041	0,044	0,009	0,035	0,049	0,034
CIN	0,010	0,019 nd	0,032	0,021	0,020	0,031	0,015 nd	0,025	0,014
C2N	0,032	0.011	0,040		0,023	0,020	0.011	0.014	0,027
CAN	0,022	0,011	0,032	0,009 nd	nd	nd	0,011	0,014	nd
	0,024 nd	0,017 nd	0,032 nd	nd	nd	nd	0,015 nd	0,011 nd	nd
	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
- C1E	0.026	nd	0.020	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C2E	0,020	0.033	0,020	0.012	0.018	0.020	0.025	0.025	0.018
C3E	0,020	0,000	0,000	0,012	0,010 nd	0,020	0,023	0,023	0,010 nd
DBT	0,200 nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,040 nd	nd
C1DBT	0.011	0.011	0.014	nd	nd	nd	0.008	nd	0.009
C2DBT	0,011	0.027	0,014	0.011	0.013	0.016	0,000	0.015	0.026
C3DBT	0,020	0.027	0,020	0,011	0.044	0.026	0,017	0,010	0.078
Fe	0,000	0.020	0.025	0.019	0,044	0.019	0,010	0,014	0.027
C1Fe	0.022	0.027	0.024	0.015	0.016	0.017	0.027	0.025	0.023
C2Fe	0.035	0.035	0.039	0.013	0.021	0.024	0.027	0.022	0.034
C3Fe	nd	0.034	0.045	0,010	0.020	0.028	0.020	0.015	0.036
C4Fe	0.030	0,010	0.032	nd	0.014	0.026	nd	nd	nd
Α	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
FI	0.019	0.023	0.028	0.035	0.054	0.027	0.055	0.138	0.067
Pi	0.026	0.022	0.035	0.032	0.040	0.027	0.050	0.105	0.056
C1Pi	0.028	0.017	0.028	0.020	0.022	0.021	0.025	0.044	0.031
C2Pi	0.036	0.021	0.041	0.019	0.024	0.018	0.025	0.035	0.034
BaA	0,020	0,016	0,034	0,018	0,027	0,014	0,024	0,079	0,027
Cr	0,027	0,032	0,063	0,037	0,088	0,039	0,057	0,149	0,091
C1Cr	0,023	0,014	0,030	nd	0,025	0,011	0,013	0,032	0,023
C2Cr	0,042	nd	0,026	nd	nd	nd	nd	nd	0,013
BbFl	nd	0,067	0,728	0,113	0,303	0,121	0,143	0,367	0,253
BkFl	0,024	0,019	0,216	0,032	0,083	0,025	0,040	0,130	0,065
BePi	0,027	0,029	0,237	0,050	0,161	0,066	0,081	0,189	0,131
BaPi	0,026	0,024	0,182	0,042	0,161	0,053	0,069	0,215	0,101
Per	nd	nd	0,028	nd	0,039	0,012	nd	0,045	0,027
I-Pi	0,118	0,075	0,439	0,215	0,474	0,303	0,333	0,703	0,448
DBahA	nd	0,029	0,060	0,078	0,098	0,040	0,085	0,204	0,061
BghiPer	0,102	0,059	0,316	0,149	0,475	0,299	0,297	0,585	0,492
16 HPA	0,44	0,42	2,18	0,81	1,86	1,03	1,22	2,77	1,72
Σ HPA	1,11	0,82	3,11	1,04	2,32	1,39	1,58	3,32	2,25
%p-terfenil	89	132	66	118	87	60	125	144	108
2,6+3,5 2MFe	nd	nd	0,011	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,7 2MFe	0,022	0,043	0,022	0,017	0,017	0,015	0,031	0,023	0,022
1,5 2MFe	0,020	0,021	0,022	0,011	0,017	nd	0,019	0,019	nd
Acef	0,128	0,008	nd	0,013	nd	nd	0,013	0,021	0,008
BeFe	0,127	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,013	nd
I-Cr	0,113	0,032	0,084	0,105	0,075	0,121	0,125	0,201	0,203
DajA	nd	0,022	0,064	0,050	0,070	0,036	0,054	0,154	0,055
Pf	nd	nd	0,015	nd	0,023	0,009	nd	0,070	0,016
BbCr	nd	0,014	0,029	0,031	0,041	0,016	0,030	0,101	0,023
Pc	nd	0,019	0,055	0,026	0,078	0,031	0,019	0,037	0,012

Código	SE40	SE44	SE50	SE56	SE62	SE68	SE74	SE80	SE86
Data Início	9-fev	13-fev	19-fe v	25-fev	3-mar	9-mar	15-mar	21-mar	27-mar
N	0,049	0,034	0,024	0,032	0,071	0,095	0,101	0,089	0,075
C1N	0,021	0,008	nd	0,014	0,044	0,080	0,072	0,065	0,044
C2N	nd	0,024	0,041	0,027	0,043	0,075	0,111	0,067	0,051
C3N	0,012	nd	0,029	nd	0,010	0,021	0,039	0,017	0,011
C4N	0,009	nd	0,032	nd	nd	0,019	0,028	0,014	nd
ACF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,010	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,014	nd	nd
C1F	nd	nd	0,013	nd	nd	0,011	0,017	0,010	nd
C2F	0,024	0,019	nd	0,012	0,032	0,034	0,039	0,038	0,030
C3F	0,026	nd	0,085	0,050	nd	nd	0,016	nd	nd
DBT	nd	nd	nd	nd	0,008	nd	0,011	nd	nd
C1DBT	nd	nd	0,016	0,008	0,011	0,022	0,029	0,019	nd
C2DBT	0,012	0,016	0,056	0,023	0,044	0,053	0,061	0,046	0,028
C3DBT	0,013	0,044	0,076	0,063	0,051	0,068	0,066	0,059	0,040
Fe	0,026	0,021	0,029	0,032	0,063	0,042	0,059	0,037	0,029
C1Fe	0,017	0,017	0,033	0,023	0,039	0,047	0,055	0,040	0,024
C2Fe	0,015	0,022	0,064	0,032	0,050	0,053	0,074	0,047	0,034
C3Fe	0,012	0,022	0,048	0,035	0,046	0,061	0,083	0,050	0,034
C4Fe	nd	0,018	0,037	0,028	0,037	0,044	0,038	0,043	0,024
Α	nd	nd	nd	nd	0,011	nd	0,013	nd	nd
FI	0,040	0,039	0,039	0,062	0,038	0,033	0,048	0,028	0,061
Pi	0,038	0,031	0,039	0,050	0,050	0,037	0,032	0,037	0,065
C1Pi	0,022	0,019	0,035	0,030	0,024	0,028	0,024	0,028	0,030
C2Pi	0,020	0,028	0,043	0,029	0,042	0,045	0,033	0,042	0,038
BaA	0,023	0,018	0,036	0,034	0,035	0,017	0,023	0,028	0,024
Cr	0,045	0,080	0,073	0,092	0,122	0,074	0,066	0,073	0,086
C1Cr	0,013	0,045	0,056	0,034	0,035	0,038	0,047	0,042	0,022
C2Cr	0,010	nd	0,056	nd	0,011	0,010	0,045	0,019	0,009
BbFl	0,152	0,447	0,394	0,357	0,379	0,183	0,284	0,165	0,171
BkFl	0,048	0,093	0,038	0,095	0,052	0,038	0,051	0,032	0,042
BePi	0,088	0,281	0,195	0,178	0,147	0,098	0,104	0,082	0,088
BaPi	0,078	0,164	0,148	0,136	0,100	0,058	0,068	0,066	0,064
Per	nd	0,032	0,022	0,029	0,017	0,011	0,012	0,010	0,012
I-Pi	0,579	0,668	0,510	0,510	0,211	0,143	0,137	0,136	0,200
DBahA	0,153	0,111	0,108	0,082	0,036	0,030	0,029	0,026	0,041
BghiPer	0,544	0,708	0,522	0,551	0,250	0,177	0,166	0,182	0,181
16 HPA	1,77	2,42	1,96	2,03	1,42	0,93	1,10	0,90	1,04
<u>Σ</u> HPA	2,09	3,01	2,90	2,65	2,11	1,74	2,11	1,64	1,56
%p-terfenil	122	99	104	103	91	115	102	89	94
2,6+3,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,7 2MFe	0,016	0,015	0,039	0,028	0,033	0,044	0,033	0,036	0,022
1,5 2MFe	0,012	nd	0,022	nd	nd	nd	0,037	0,016	nd
Acef	0,013	nd	nd	nd	0,005	nd	0,014	0,003	0,007
BeFe	0,007	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	0,285	0,291	0,398	0,245	0,091	0,067	0,060	0,056	0,074
DajA	0,125	0,087	0,102	0,058	0,024	0,022	0,021	0,021	0,028
Pt	0,046	0,029	0,032	0,024	0,007	0,009	nd	nd	0,010
BbCr	0,056	0,029	0,032	0,024	0,010	0,009	0,012	nd	0,010
Рс	0,032	0,008	0,025	0,015	0,019	0,023	0,023	0,013	0,027

Data Diska Diska <thd< th=""><th>Código</th><th>SE92</th><th>SE98</th><th>SE104</th><th>SE152</th><th>SE164</th><th>SE182</th><th>SE188</th><th>SE200</th><th>SE206</th></thd<>	Código	SE92	SE98	SE104	SE152	SE164	SE182	SE188	SE200	SE206
N 0.043 0.003 0.051 0.054 0.057 0.057 0.036 0.056 C1N 0.025 0.002 0.035 0.013 0.066 0.035 0.047 0.037 0.037 0.037 0.037 0.037 0.037 0.037 0.037 0.047 0.033 0.042 0.041 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.014 0.011 0.016 0.014 nd nd 0.010 nd nd 0.010 nd nd 0.010 0.013 ACE nd 0.001 0.014 nd nd 0.010 nd 0.010 0.011 0.022 nd nd nd 0.010 0.023 nd 0.020 CI31 CI21 nd 0.010 0.010 0.022 nd 0.011 0.022 nd 0.012 0.033 nd <t< th=""><th>Data Início</th><th>2-abr</th><th>8-abr</th><th>14-abr</th><th>1-jun</th><th>13-iun</th><th>1-iul</th><th>7-iul</th><th>19-iul</th><th>25-iul</th></t<>	Data Início	2-abr	8-abr	14-abr	1-jun	13-iun	1-iul	7-iul	19-iul	25-iul
C1N 0.025 0.002 0.035 0.013 0.036 0.033 0.040 0.037 0.038 C2N 0.026 0.002 0.025 nd 0.028 0.014 0.019 nd 0.014 CAN nd 0.001 0.018 nd 0.028 0.012 0.022 0.014 0.019 nd 0.014 CAN nd 0.001 0.018 nd nd nd nd 0.012 0.012 0.012 0.010 ACF nd 0.001 0.014 nd nd nd nd 0.010 C1F nd 0.001 0.014 nd nd nd nd nd nd nd 0.010 C2F nd 0.001 0.011 0.022 nd nd nd nd nd nd nd nd nd 0.023 nd 0.023 nd 0.023 nd 0.024 0.023 nd 0.024 <th>N</th> <th>0.043</th> <th>0.003</th> <th>0.051</th> <th>0.034</th> <th>0.083</th> <th>0.057</th> <th>0.057</th> <th>0.036</th> <th>0.056</th>	N	0.043	0.003	0.051	0.034	0.083	0.057	0.057	0.036	0.056
C2N 0.026 0.003 0.037 0.047 0.039 0.053 0.029 0.046 C3N 0.009 0.002 0.025 nd 0.028 0.014 0.019 nd 0.014 CAR nd nd 0.028 0.014 0.012 nd 0.014 ACE nd nd nd nd nd nd nd nd 0.010 C1F nd 0.001 0.010 nd nd nd 0.023 nd 0.023 nd 0.023 nd 0.023 nd 0.020 C3F 0.007 0.001 0.011 0.022 nd nd nd nd 0.023 nd 0.023 nd 0.023 nd 0.021 0.023 nd 0.022 nd nd 0.021 0.021 0.023 nd 0.021 0.023 nd 0.021 0.023 nd 0.021 0.023 nd 0.021 nd	C1N	0.025	0,002	0.035	0.013	0.056	0.035	0.040	0.037	0.038
C3N 0,009 0,002 0,025 nd 0,028 0,014 0,019 nd 0,014 C4N nd 0,001 0,018 nd 0,028 0,012 0,029 nd 0,019 nd 0,010 C4F nd nd 0,001 0,010 nd nd nd 0,011 nd 0,010 nd C1F nd 0,001 0,010 nd nd nd 0,010 0,010 C2F nd 0,003 0,033 nd nd nd nd 0,022 nd nd nd 0,020 C3F nd 0,012 0,002 0,016 nd nd nd 0,012 0,022 nd 0,023 0,044 0,023 0,044 0,024 0,023 0,044 0,026 0,038 0,033 0	C2N	0.026	0.003	0.057	0.037	0.047	0.039	0.053	0.029	0.046
C4N nd 0,001 0,018 nd 0,028 0,012 0,022 nd 0,013 ACF nd 0,010 0,010 0,011 0,012 nd 0,010 0,011 0,022 nd nd nd 0,000 0,001 0,011 0,022 nd nd nd 0,000 0,012 0,002 0,016 nd nd nd nd 0,001 0,012 0,022 nd 0,023 nd 0,021 0,022 0,021 0,023 0,041 0,033 0,011 0,012 0,022 0,022 0,021 0,023 0,042 0,015 0,033 0,011 0,021 0,023 0,024 0,022 0,022 0,022	C3N	0.009	0.002	0.025	nd	0.028	0.014	0.019	nd	0.014
ACF nd n	C4N	nd	0.001	0.018	nd	0.028	0.012	0.022	nd	0.013
ACE nd n	ACF	nd	nd	0.008	nd	nd	nd	nd	0.010	nd
F nd 0,001 0,010 nd nd nd 0,010 nd 0,010 C1F nd 0,001 0,014 nd nd nd 0,010 0,010 C3F 0,007 0,001 0,011 0,022 nd nd nd 0,023 nd 0,020 DBT nd nd nd nd nd nd nd 0,008 nd nd C1DBT 0,036 0,004 0,037 0,038 nd 0,009 0,023 nd 0,021 C3DBT 0,036 0,044 0,078 0,046 0,015 0,038 nd 0,022 C2DBT 0,036 0,044 0,037 0,045 0,019 0,038 nd 0,032 C2Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,022 0,023 0,044 0,037 C4Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,022 0,028 0,038	ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C1F nd 0.001 0.014 nd nd 0.012 nd 0.023 C3F 0.007 0.001 0.011 0.023 nd 0.023 nd 0.023 C3F 0.007 0.001 0.011 0.022 0.014 nd nd nd nd nd nd 0.009 DBT nd 0.008 nd 0.009 0.023 nd 0.009 0.023 nd 0.024 nd 0.024 C3DBT 0.044 0.005 0.048 0.078 0.042 0.015 0.038 nd 0.022 C1Fe 0.015 0.003 0.044 0.007 0.031 0.033 0.011 0.027 nd 0.024 C2Fe 0.046 0.007 0.037 0.042 0.023 0.044 0.037 C4Fe 0.046 0.001	F	nd	0.001	0.010	nd	nd	nd	0.010	nd	0.010
C2F nd 0,003 0,003 nd 0,037 nd 0,023 nd 0,020 C3F 0,007 0,001 0,011 0,022 nd nd nd nd nd nd nd 0,009 C3F 0,012 0,002 0,016 nd nd nd nd nd 0,009 0,023 nd 0,021 C3DBT 0,036 0,004 0,037 0,038 nd 0,009 0,023 nd 0,023 nd 0,021 C3DBT 0,034 0,007 0,045 0,015 0,038 0,026 0,038 C2Fe 0,043 0,007 0,041 0,037 0,045 0,019 0,388 nd 0,032 C3Fe 0,056 0,008 0,092 0,030 0,042 0,022 0,045 nd 0,038 nd 0,037 C4Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,070 0,024 <	C1F	nd	0,001	0,014	nd	nd	nd	0,012	nd	0,010
C3F 0,007 0,001 0,011 0,022 nd	C2F	nd	0,003	0,033	nd	0,037	nd	0,023	nd	0,020
DBT nd	C3F	0,007	0,001	0,011	0,022	nd	nd	nd	nd	0,009
C1DBT 0,012 0,002 0,016 nd nd nd nd 0,014 nd 0,012 C2DBT 0,036 0,004 0,037 0,038 nd 0,009 0,023 nd 0,021 C3DBT 0,044 0,005 0,048 0,072 0,015 0,038 0,026 0,036 C1Fe 0,022 0,004 0,047 0,030 0,045 0,019 0,038 nd 0,022 C2Fe 0,043 0,007 0,091 0,037 0,045 0,019 0,038 nd 0,032 C3Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,029 nd 0,024 A nd 0,001 0,011 nd nd 0,009 0,010 0,012 Fi 0,014 0,003 0,057 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,113 0,003 0,037 0,055 nd 0,014	DBT	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,008	nd	nd
C2DBT 0.036 0.004 0.037 0.038 nd 0.009 0.023 nd 0.021 C3DBT 0.044 0.005 0.048 0.078 0.046 nd 0.024 nd 0.023 Fe 0.015 0.038 0.022 0.004 0.047 0.030 0.043 0.011 0.027 nd 0.024 C2Fe 0.046 0.004 0.055 nd 0.028 0.022 0.029 nd 0.032 C3Fe 0.046 0.004 0.055 nd 0.022 0.029 nd 0.021 A nd 0.001 0.011 nd nd nd 0.028 0.039 0.010 0.011 FI 0.023 0.044 0.087 0.056 0.048 0.072 0.028 0.039 0.021 C1Fi 0.013 0.003 0.037 0.075 0.046 nd 0.018 nd 0.017 C2Fi 0.015 <t< th=""><th>C1DBT</th><th>0,012</th><th>0,002</th><th>0,016</th><th>nd</th><th>nd</th><th>nd</th><th>0,014</th><th>nd</th><th>0,012</th></t<>	C1DBT	0,012	0,002	0,016	nd	nd	nd	0,014	nd	0,012
C3DBT 0,044 0,005 0,048 0,078 0,046 nd 0,024 nd 0,023 Fe 0,015 0,003 0,045 0,023 0,042 0,011 0,027 nd 0,023 C1Fe 0,022 0,004 0,047 0,033 0,011 0,027 nd 0,024 C3Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,027 C4Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 FI 0,023 0,004 0,087 0,051 0,072 0,028 0,039 0,108 0,041 Pi 0,014 0,003 0,037 0,075 0,466 nd 0,018 nd 0,017 C2Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,0022 0,037 0,040	C2DBT	0,036	0,004	0,037	0,038	nd	0,009	0,023	nd	0,021
Fe 0,015 0,003 0,045 0,023 0,042 0,015 0,038 0,026 0,036 C1Fe 0,022 0,004 0,047 0,030 0,033 0,011 0,027 nd 0,024 C2Fe 0,056 0,008 0,092 0,037 0,045 0,019 0,038 nd 0,032 C3Fe 0,056 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 A nd 0,011 nd nd 0,012 0,004 0,014 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 C1Fi 0,013 0,003 0,054 0,067 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,014 0,018 BaA 0,010 0,002 0,037 0,404 0,051 nd 0,019 0,329 Cr 0,032 0,006 <th>C3DBT</th> <th>0,044</th> <th>0,005</th> <th>0,048</th> <th>0,078</th> <th>0,046</th> <th>nd</th> <th>0,024</th> <th>nd</th> <th>0,023</th>	C3DBT	0,044	0,005	0,048	0,078	0,046	nd	0,024	nd	0,023
C1Fe 0,022 0,004 0,047 0,030 0,033 0,011 0,027 nd 0,024 C2Fe 0,043 0,007 0,091 0,037 0,045 0,019 0,038 nd 0,032 C3Fe 0,046 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 A nd 0,001 0,011 nd nd nd 0,028 0,029 0,108 0,024 FI 0,023 0,004 0,087 0,051 0,072 0,028 0,039 0,108 0,041 Pi 0,013 0,003 0,054 0,087 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,015 0,002 0,037 0,075 0,046 nd 0,018 nd 0,017 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,024 nd 0,024 Cr 0,032	Fe	0,015	0,003	0,045	0,023	0,042	0,015	0,038	0,026	0,036
C2Fe 0,043 0,007 0,091 0,037 0,045 0,019 0,038 nd 0,032 C3Fe 0,056 0,008 0,092 0,030 0,042 0,023 0,045 nd 0,037 C4Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 A nd 0,001 0,011 nd nd 0,002 0,028 0,039 0,108 0,041 Pi 0,014 0,003 0,054 0,067 0,068 0,014 0,021 nd 0,017 C2P1 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,021 nd 0,024 C2Cr 0,021 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,022 nd 0,024 C2Cr 0,021 0,003	C1Fe	0,022	0,004	0,047	0,030	0,033	0,011	0,027	nd	0,024
C3Fe 0,056 0,008 0,092 0,030 0,042 0,023 0,045 nd 0,037 C4Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 A nd 0,001 0,011 nd nd 0,072 0,028 0,029 0,108 0,041 Pi 0,014 0,003 0,054 0,087 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,013 0,003 0,037 0,075 0,046 nd 0,018 nd 0,017 C2Pi 0,015 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 nd 0,023 0,066 0,113 0,023 0,066 0,110 0,051 C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 BbFI	C2Fe	0,043	0,007	0,091	0,037	0,045	0,019	0,038	nd	0,032
C4Fe 0,046 0,004 0,055 nd 0,028 0,022 0,029 nd 0,024 A nd 0,001 0,011 nd nd nd 0,009 0,010 0,012 FI 0,023 0,004 0,087 0,056 0,017 0,028 0,039 0,108 0,041 Pi 0,013 0,003 0,037 0,075 0,046 nd 0,018 nd 0,017 C2Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,019 0,039 0,029 Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,023 0,066 0,110 0,051 C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 BbFI 0,138 0,305 0,502 0,236 0,379 0,095 0,117 nd 0,020 nd 0,024 BbFI 0,138	C3Fe	0,056	0,008	0,092	0,030	0,042	0,023	0,045	nd	0,037
A nd 0,001 0,011 nd nd nd 0,009 0,010 0,012 FI 0,023 0,004 0,087 0,051 0,072 0,028 0,039 0,108 0,041 Pi 0,014 0,003 0,054 0,087 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,021 nd 0,014 C1Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,020 nd 0,024 C2Cr 0,021 0,003 0,037 nd 0,032 nd 0,020 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,027 0,011 0,126 0,117	C4Fe	0,046	0,004	0,055	nd	0,028	0,022	0,029	nd	0,024
FI 0,023 0,004 0,087 0,051 0,072 0,028 0,039 0,108 0,041 Pi 0,014 0,003 0,054 0,087 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,013 0,003 0,037 0,075 0,046 nd 0,018 nd 0,017 C2Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,019 0,039 0,029 Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,023 0,066 0,110 0,024 BbF1 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkF1 0,024 0,007 0,106 0,663 0,123 0,017 nd 0,055 0,668 BePi 0,049 0,014	Α	nd	0,001	0,011	nd	nd	nd	0,009	0,010	0,012
Pi 0,014 0,003 0,054 0,087 0,068 0,014 0,028 0,070 0,024 C1Pi 0,015 0,002 0,037 0,075 0,046 nd 0,018 nd 0,017 C2Pi 0,015 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,019 0,039 0,029 Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,024 nd 0,024 C2r 0,021 0,003 0,037 nd 0,032 nd 0,020 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,024 0,007 0,166 0,663 0,123 0,017 nd 0,055 0,668 BePi 0,027 0,111 0,126 0,112<	FI	0,023	0,004	0,087	0,051	0,072	0,028	0,039	0,108	0,041
C1Pi 0,013 0,003 0,037 0,075 0,046 nd 0,018 nd 0,017 C2Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,019 0,039 0,029 Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,023 0,066 0,110 0,051 C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,024 0,007 0,106 0,663 0,123 0,017 nd 0,055 0,068 BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,133 BaPi 0,027 0,011 0,126 <	Pi	0,014	0,003	0,054	0,087	0,068	0,014	0,028	0,070	0,024
C2Pi 0,015 0,002 0,045 0,067 0,053 nd 0,021 nd 0,014 BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,019 0,039 0,029 Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,023 0,066 0,110 0,051 C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,024 0,007 0,106 0,663 0,123 0,017 nd 0,055 0,068 BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,393 0,020 0,022 IPi 0,070 0,034 0,390 0,912 0,035 nd nd 0,020 0,022 DBahA 0,015 0,007 <	C1Pi	0,013	0,003	0,037	0,075	0,046	nd	0,018	nd	0,017
BaA 0,010 0,002 0,037 0,040 0,051 nd 0,019 0,039 0,029 Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,023 0,066 0,110 0,051 C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 C2Cr 0,021 0,003 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,049 0,014 0,199 0,117 0,198 0,045 0,071 0,131 0,138 BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,993 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 DBahA 0,015	C2Pi	0,015	0,002	0,045	0,067	0,053	nd	0,021	nd	0,014
Cr 0,032 0,006 0,115 0,095 0,113 0,023 0,066 0,110 0,051 C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,024 0,007 0,106 0,063 0,123 0,017 nd 0,055 0,068 BePi 0,049 0,014 0,199 0,117 0,188 0,045 0,071 0,131 0,138 BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,093 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 I-Pi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007	BaA	0,010	0,002	0,037	0,040	0,051	nd	0,019	0,039	0,029
C1Cr 0,020 0,003 0,046 0,031 0,056 nd 0,024 nd 0,024 C2Cr 0,021 0,003 0,037 nd 0,032 nd 0,020 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,024 0,007 0,106 0,063 0,123 0,017 nd 0,055 0,068 BePi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,093 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 IPi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033	Cr	0,032	0,006	0,115	0,095	0,113	0,023	0,066	0,110	0,051
C2Cr 0,021 0,003 0,037 nd 0,032 nd 0,020 nd 0,024 BbFI 0,138 0,035 0,502 0,236 0,379 0,095 0,195 0,426 0,402 BkFI 0,024 0,007 0,106 0,063 0,123 0,017 nd 0,055 0,068 BePi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,093 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 I-Pi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 DFHPA 0,93 0,23	C1Cr	0,020	0,003	0,046	0,031	0,056	nd	0,024	nd	0,024
BbFI0,1380,0350,5020,2360,3790,0950,1950,4260,402BkFI0,0240,0070,1060,0630,1230,017nd0,0550,068BePi0,0490,0140,1990,1170,1980,0450,0710,1310,138BaPi0,0270,0110,1260,1120,2400,0320,0390,0930,101Pernd0,0030,0340,0120,035ndnd0,0200,022I-Pi0,0700,0340,3900,1980,4240,0870,0610,2190,362DBahA0,0150,0070,0680,0380,0870,0170,0120,0350,067BghiPer0,0770,0330,3680,2130,4470,1010,0890,2120,35616 HPA0,490,151,981,192,130,490,661,451,61∑ HPA0,930,232,951,772,940,721,201,672,18%p-terfenil951001015398547480732,64*3,5 2MFendndndndndndndnd1,7 2MFe0,0220,0040,0370,0150,0220,0100,0150,0250,0121,5 2MFe0,0120,0010,020ndndndndndndnd60,0220,0	C2Cr	0,021	0,003	0,037	nd	0,032	nd	0,020	nd	0,024
BkFl 0,024 0,007 0,106 0,063 0,123 0,017 nd 0,055 0,068 BePi 0,049 0,014 0,199 0,117 0,198 0,045 0,071 0,131 0,138 BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,093 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 I-Pi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 I6 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 2 Z HPA 0,93	BbFl	0,138	0,035	0,502	0,236	0,379	0,095	0,195	0,426	0,402
BePi 0,049 0,014 0,199 0,117 0,198 0,045 0,071 0,131 0,138 BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,093 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 IPi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 I6 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 Σ HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95	BkFl	0,024	0,007	0,106	0,063	0,123	0,017	nd	0,055	0,068
BaPi 0,027 0,011 0,126 0,112 0,240 0,032 0,039 0,093 0,101 Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 I-Pi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 16 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 Σ HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,643,5 2MFe nd nd nd	BePi	0,049	0,014	0,199	0,117	0,198	0,045	0,071	0,131	0,138
Per nd 0,003 0,034 0,012 0,035 nd nd 0,020 0,022 I-Pi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 16 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 Σ HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd nd nd nd nd nd nd 1,4 1,5 2MFe 0,022 0,004 0,037 0,0	BaPi	0,027	0,011	0,126	0,112	0,240	0,032	0,039	0,093	0,101
I-Pi 0,070 0,034 0,390 0,198 0,424 0,087 0,061 0,219 0,362 DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 16 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 Σ HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd	Per	nd	0,003	0,034	0,012	0,035	nd	nd	0,020	0,022
DBahA 0,015 0,007 0,068 0,038 0,087 0,017 0,012 0,035 0,067 BghiPer 0,077 0,033 0,368 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 16 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 Σ HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd nd </th <th>I-Pi</th> <th>0,070</th> <th>0,034</th> <th>0,390</th> <th>0,198</th> <th>0,424</th> <th>0,087</th> <th>0,061</th> <th>0,219</th> <th>0,362</th>	I-Pi	0,070	0,034	0,390	0,198	0,424	0,087	0,061	0,219	0,362
BghiPer 0,077 0,033 0,388 0,213 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 16 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,447 0,101 0,089 0,212 0,356 2 HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd nd<	DBahA	0,015	0,007	0,068	0,038	0,087	0,017	0,012	0,035	0,067
16 HPA 0,49 0,15 1,98 1,19 2,13 0,49 0,66 1,45 1,61 Σ HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd nd<	BghiPer	0,077	0,033	0,368	0,213	0,447	0,101	0,089	0,212	0,356
2. HPA 0,93 0,23 2,95 1,77 2,94 0,72 1,20 1,67 2,18 %p-terfenil 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd	16 HPA	0,49	0,15	1,98	1,19	2,13	0,49	0,66	1,45	1,61
Yap-terrenii 95 100 101 53 98 54 74 80 73 2,6+3,5 2MFe nd		0,93	0,23	2,95	1,77	2,94	0,72	1,20	1,67	2,18
2,6+3,5 2MFe nd	%p-terfenil	95	100	101	53	98	54	/4	80	/3
1,7 2MFe 0,022 0,004 0,037 0,015 0,022 0,010 0,015 0,025 0,012 1,5 2MFe 0,022 0,002 0,039 0,013 0,019 0,012 nd 0,049 nd Acef 0,012 0,001 0,020 nd 0,012 0,013 0,016 0,015 0,018 BeFe nd nd nd nd nd nd nd nd nd I-Cr 0,033 0,018 0,159 0,075 0,147 0,034 0,029 0,084 0,175 DajA 0,011 0,005 0,053 0,028 0,079 0,014 0,010 0,026 0,044	2,6+3,5 2MFe	na	na	na	na	na	na	na	na	na
1,5 2MFe 0,022 0,002 0,039 0,013 0,019 0,012 nd 0,049 nd Acef 0,012 0,001 0,020 nd 0,012 0,013 0,016 0,015 0,018 BeFe nd	1,7 2MFe	0,022	0,004	0,037	0,015	0,022	0,010	0,015	0,025	0,012
Acer 0,012 0,001 0,020 nd 0,012 0,013 0,016 0,015 0,018 BeFe nd	1,5 ZIVIFE	0,022	0,002	0,039	0,013	0,019	0,012		0,049	na
Dere na n	ACET	0,012	0,001	0,020	na	0,012	0,013	0,016	0,015	0,018
I-Cr 0,033 0,018 0,159 0,075 0,147 0,034 0,029 0,084 0,175 DajA 0,011 0,005 0,053 0,028 0,079 0,014 0,010 0,026 0,044 Pf nd 0.001 0.013 nd 0.014 nd nd 0.014	Веге	na	na				na	na	na	
Prince 1,010 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,014 0,010 0,026 0,044 Prince 1,000 0,026 0,044 0,010 0,014 Prince 1,000 0,014 0,014 0,014 0,0014 0,00	I-Gr	0,033	0,018	0,159	0,075	0,147	0,034	0,029	0,084	0,1/5
FI 114 U.U.I U.U.IS 114 U.U.I4 114 114 114 114 114 114 114	DajA	0,011	0,005	0,000	0,028 nd	0,079	0,014	0,010	0,020	0,044
PhC , pd 0.003 0.021 pd 0.029 0.009 pd 0.014 0.029		nd	0,001	0,013	nd	0,014		nu	0.014	0,014
Pc nd 0.005 0.021 110 0.036 0.000 110 0.014 0.026	Pc	nd	0,003	0,021	0.021	0,030	0,000 nd	nd	0,014	0,020 nd

Código	SE212	SE218	SE224	SE230	SE236	SE242	SE254	SE260	SE266
Data Início	31-iul	6-ago	12-ago	18-ago	24-ago	30-ago	11-set	17-set	23-set
N	0.062	0.030	0.034	0.028	0.044	0.058	0.032	0.037	0.027
C1N	0.043	0.025	0.031	0.032	0.053	0.043	nd	nd	nd
C2N	0.062	0.032	0.051	0.039	0.063	0.054	0.023	0.022	0.017
C3N	0.020	0.014	0.026	nd	0.027	nd	0.010	0.008	nd
C4N	0.015	0.016	0.024	nd	0.031	nd	0.008	nd	nd
ACF	0,010	nd	0,009	0,010	0,009	0,010	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
F	0,010	nd	0,012	0,010	0,012	0,018	nd	nd	nd
C1F	nd	nd	0,017	nd	0,017	nd	nd	nd	nd
C2F	0,022	nd	0,024	nd	0,036	nd	0,018	0,014	0,014
C3F	nd	0,011	0,009	nd	0,008	nd	0,050	0,037	0,057
DBT	0,009	nd	0,009	nd	0,010	0,068	nd	nd	nd
C1DBT	0,014	0,013	0,024	nd	0,021	nd	0,008	nd	nd
C2DBT	0,022	0,021	0,049	nd	0,044	nd	0,017	0,012	0,015
C3DBT	0,025	0,028	0,064	nd	0,046	nd	0,019	0,015	0,017
Fe	0,045	0,021	0,068	0,020	0,069	0,238	0,022	0,018	0,017
C1Fe	0,026	0,019	0,051	nd	0,058	nd	0,016	0,012	0,016
C2Fe	0,033	0,029	0,063	nd	0,072	nd	0,017	0,018	0,019
C3Fe	0,032	0,035	0,060	nd	0,082	nd	0,018	0,017	0,019
C4Fe	0,027	0,028	0,036	nd	0,043	nd	0,012	0,015	0,016
Α	0,012	nd	0,015	0,010	0,014	0,016	nd	nd	nd
FI	0,056	0,056	0,061	0,036	0,059	0,151	0,020	0,024	0,033
Pi	0,035	0,028	0,046	0,028	0,036	0,129	0,025	0,040	0,045
C1Pi	0,019	0,020	0,026	nd	0,022	nd	0,011	0,023	0,019
C2Pi	0,019	0,020	0,029	nd	0,025	nd	0,010	0,018	0,019
BaA	0,021	0,019	0,050	0,041	0,028	0,102	nd	0,012	0,008
Cr	0,066	0,082	0,104	0,107	0,092	0,196	0,018	0,054	0,054
C1Cr	0,027	0,022	0,078	nd	0,054	nd	nd	0,013	0,011
C2Cr	0,025	0,014	0,102	nd	0,048	nd	nd	0,011	0,016
BbFl	0,497	0,458	0,982	0,729	0,352	0,441	0,075	0,230	0,166
BkFl	0,097	0,084	nd	0,137	0,063	0,065	0,016	0,038	0,035
BePi	0,202	0,209	0,377	0,329	0,121	0,160	0,037	0,104	0,063
BaPi	0,130	0,103	0,437	0,220	0,073	0,124	0,007	0,065	0,031
Per	0,039	0,027	0,103	0,059	0,017	0,055	nd	0,009	nd
I-Pi	0,484	0,334	0,784	0,789	0,143	0,302	0,056	0,189	0,082
DBahA	0,067	0,055	0,150	0,150	0,029	0,049	0,009	0,037	0,014
BghiPer	0,462	0,363	0,755	0,794	0,157	0,301	0,057	0,192	0,074
	2,05	1,63	3,51	3,11	1,18	2,20	0,34	0,94	0,59
	2,73	2,22	4,76	3,57	2,08	2,58	0,61	1,28	0,90
%p-terfenil	/8	54	85	83	99	99	102	103	100
2,6+3,5 2MFe	nd	na	nd		na	0,183	na	nd	na
1,7 2MFe	0,014	0,009	0,027	0,017	0,027	1,542	0,008	0,009	0,010
1,5 2IVIFe	0,024	0,017	0,031	0,017	0,067	0,719	na	na	na
Acer	0,019	0,010	0,021	0,015	0,018	0,032	na	na	0,005
Dere	0.047	0 110	0.426	0 4 2 0	10	0,013	0.007		0.020
n-or DaiA	0,217	0,112	0,420	0,420	0,003	0,110	0,027	0,000	0,039 nd
DajA Df	0,050	0,044	0,107	0,107	0,021 nd	0,043	0,000 nd	0,020	nd
FI BhCr	0,014	0,009	0,000	0,027	0.010	0,012 0,012	nd	nd	nd
Dool	0,020	0,010 nd	0,000 nd	0,000 nd	0,010 nd	0,010 nd	nd	nd	nd
10	0,040	iu	nu	nu	nu	nu	nu	nu	nu

Código	SE320	SE326	SE350	SE356	SE362
Data Início	16-nov	22-nov	16-dez	22-dez	28-dez
Ν	0,089	1,089	0,122	0,062	0,085
C1N	0,057	0,141	0,067	0,045	0,054
C2N	0,046	0,041	nd	0,040	0,039
C3N	nd	nd	0,014	nd	nd
C4N	nd	nd	0,009	nd	nd
ACF	nd	0,251	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd
F	nd	0,114	nd	nd	nd
C1F	nd	nd	nd	nd	nd
C2F	nd	nd	nd	0,012	0,014
C3F	0,071	0,136	0,106	0,045	0,077
DBT	nd	0,026	nd	nd	nd
C1DBT	0,013	nd	0,012	0,014	0,010
C2DBT	0,021	nd	0,028	0,029	0,017
C3DBT	0,035	0,017	0,034	0,037	nd
Fe	0,021	0,451	0,017	0,020	0,012
C1Fe	0,019	0,030	0,019	0,017	nd
C2Fe	0,016	nd	0,033	0,020	nd
C3Fe	nd	nd	0,029	0,013	nd
C4Fe	nd	nd	0,014	nd	nd
Α	nd	0,092	nd	nd	nd
FI	0,039	0,260	0,014	0,071	0,025
Pi	0,019	0,228	0,015	0,044	nd
C1Pi	nd	0,036	0,012	0,015	nd
C2Pi	0,014	nd	0,016	nd	nd
BaA	0,018	0,082	nd	nd	nd
Cr	0,081	0,066	0,031	0,070	0,032
C1Cr	0,036	nd	0,014	0,020	0,013
C2Cr	0,033	nd	0,013	nd	0,011
BbFl	0,148	0,104	0,076	0,208	0,088
BkFl	0,049	0,051	0,027	0,068	0,028
BePi	0,083	0,047	0,036	0,102	0,040
BaPi	0,053	0,084	0,022	0,075	0,022
Per	0,018	0,027	nd	0,022	0,012
I-Pi	0,065	0,040	0,055	0,107	0,043
DBahA	0,025	0,019	0,010	0,030	0,021
BghiPer	0,082	0,040	0,065	0,105	0,055
16 HPA	0,69	2,97	0,45	0,86	0,41
Σ HPA	1,15	3,47	0,91	1,29	0,70
%p-terfenil	92	-	98	90	85
2,6+3,5 2MFe	0,023	nd	nd	0,021	0,017
1,7 2MFe	0,019	nd	0,013	0,025	nd
1,5 2MFe	nd	nd	0,028	nd	nd
Acef	nd	0,045	nd	0,022	0,016
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	0,028	0,012	0,023	0,049	0,024
DajA	0,023	0,019	nd	0,025	0,018
Pf	0,020	0,017	nd	0,019	nd
BbCr	0,019	0,017	nd	0,020	0,016
Рс	0,023	0,018	nd	0,017	0,019

DADOS DE HPAS EM AMOSTRAS DE ÓLEO

Código	BB	BB	V	V	Y	Y	U	AA	AA
N	287	256	323	213	665	610	109	378	334
C1N	511	446	803	548	2680	2506	453	1296	1155
C2N	1017	917	2626	1933	3444	3124	941	2013	1816
C3N	684	561	2361	1539	2227	1912	782	1646	1534
C4N	363	352	1231	749	670	605	305	549	520
ACF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20	21
ACE	nd	nd	16	13	27	27	nd	19	16
F	35	32	129	100	170	165	25	60	56
C1F	128	104	365	304	419	399	82	115	118
C2F	290	260	706	521	643	610	217	200	205
C3F	526	538	1054	767	656	628	307	258	270
DBT	24	22	89	77	31	32	13	13	13
C1DBT	80	74	227	207	138	140	50	59	67
C2DBT	118	124	317	243	241	230	53	50	54
C3DBT	103	96	206	178	199	203	102	78	68
Fe	113	109	323	302	171	170	107	89	90
C1Fe	230	212	684	575	575	564	260	220	219
C2Fe	331	309	890	758	731	709	380	329	331
C3Fe	300	265	541	444	444	426	274	223	245
C4Fe	224	190	346	281	137	146	109	87	75
Α	nd	nd	19	16	nd	nd	nd	nd	nd
FI	nd	nd	24	25	nd	nd	15	16	13
Pi	25	20	47	41	28	25	14	14	13
C1Pi	82	81	147	137	55	55	28	22	27
C2Pi	172	161	239	197	144	142	91	67	71
BaA	nd	nd	9	nd	9	nd	nd	nd	nd
Cr	72	62	118	118	45	43	36	17	20
C1Cr	98	90	158	141	78	73	52	24	25
C2Cr	178	167	223	188	//	11	52	31	30
BDFI	15	nd	nd	10	12	12	13	10	11
BKFI	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BePI	29	22	29	27	19	17	12	na	na
Bari	20	na	12	10	9	11 nd	11	na	nd
	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBabA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BahiPer	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	567	478	1020	838	1136	1062	319	622	574
ΣΗΡΔ	6063	5471	14263	10663	14744	13660	4893	7902	7416
2.6+3.5 2MFe	66	54	197	155	111	108	49	27	26
1.7 2MFe	384	377	980	846	413	401	360	353	355
1,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acef	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DajA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Reteno	nd	nd	nd	nd	13	24	19	47	48

Resultado de hidrocarbonetos aromáticos, em µg g-1, para as amostras de petróleo e produtos de petróleo.

Código	FF	FF	DD	DD	7	7	W	W	Т
N	178	188	574	547	315	386	174	151	227
C1N	875	976	1760	1610	1227	1503	709	638	938
C2N	1582	1813	2211	1933	2022	2477	1707	1409	1771
C3N	1463	1605	1256	1069	1432	1886	1357	1103	1572
C4N	586	613	500	420	493	648	519	435	630
ACE	17	19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	12	14	12	11	16	17	14	nd
F	43	46	57	46	64	72	58	52	43
C1F	123	133	222	171	187	226	205	171	166
C2F	296	285	477	363	401	443	420	370	361
C3F	422	484	444	379	415	532	478	389	485
DBT	38	43	24	18	31	42	13	10	18
C1DBT	123	126	63	47	95	117	48	40	79
C2DBT	156	149	82	60	137	167	90	86	137
C3DBT	107	152	96	71	117	155	108	100	149
Fe	198	182	234	162	282	336	106	96	111
C1Fe	497	497	519	373	617	739	369	336	386
C2Fe	740	775	638	424	780	909	540	477	654
C3Fe	591	536	346	250	458	585	388	309	504
C4Fe	190	213	124	90	168	225	122	106	208
Α	nd	nd	nd	nd	16	nd	nd	14	11
FI	15	nd	nd	nd	nd	nd	19	19	nd
Pi	22	23	16	13	35	40	17	16	12
C1Pi	49	49	26	20	54	67	31	26	30
C2Pi	149	143	81	64	149	180	75	67	111
BaA	12	11	nd	nd	14	9	nd	13	nd
Cr	55	44	40	31	66	78	23	26	29
C1Cr	80	80	58	42	83	98	41	37	55
C2Cr	67	73	59	48	101	113	50	43	65
BbFl	12	11	14	14	15	18	nd	15	11
BkFl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BePi	16	16	11	nd	19	26	nd	nd	nd
BaPi	nd	14	nd	nd	nd	11	nd	12	nd
Per	10	nd	nd	nd	nd	10	nd	nd	nd
I-Pi	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBahA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BghiPer	na	na	na	na	nd	na	na	na	na
	55U 9700	550	950	825	819	963	414	427	444 9765
2 HPA	73	9312	131	80	9004	12113	2002	70	76
2,0+3,5 2MFe	876	874	363	251	717	867	356	317	362
1,7 2MFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acef	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DaiA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Reteno	17	17	16	14	13	14	18	14	13

Resultado de hidrocarbonetos aromáticos, em µg g-1, para as amostras de petróleo e produtos de petróleo.

D 497 Código N A 14 C 284 C 259 Т A 20 В В D 319 345 347 517 C1N 1138 42 57 1572 1561 1175 1102 1729 1812 C2N 1982 266 310 2729 2760 2272 2146 2578 2669 C3N 1747 559 764 2289 2257 2274 2175 1822 1914 C4N 756 1078 1361 1398 1326 1374 1266 997 972 ACF 19 18 nd nd 19 19 nd nd 19 ACE 28 29 12 nd 10 nd nd nd 10 F 47 nd 10 60 60 59 56 97 102 C1F 167 206 216 176 166 179 178 217 220 389 C2F 339 643 684 398 393 390 394 403 C3F 753 851 450 557 498 372 455 530 356 DBT 18 20 43 38 54 45 24 18 21 C1DBT 73 215 223 125 134 162 166 68 64 C2DBT 376 234 86 123 342 159 175 233 70 303 C3DBT 129 300 127 140 208 192 69 59 83 259 236 233 246 226 73 Fe 113 246 C1Fe 367 490 552 120 620 606 118 104 118 C2Fe 579 1168 1213 919 854 976 945 648 584 C3Fe 442 1070 589 633 429 375 1167 573 555 265 C4Fe 191 459 229 252 175 132 407 252 A Fl 18 nd 26 23 22 23 8 nd nd nd nd nd nd nd nd nd 11 nd Pi 20 10 48 41 23 19 24 25 18 C1Pi 28 156 151 82 77 84 90 77 74 101 254 162 137 122 C2Pi 278 153 138 112 BaA nd 24 25 14 14 11 nd 11 11 25 50 79 Cr 81 72 59 59 56 49 49 C1Cr 173 175 110 96 104 109 80 89 C2Cr 57 243 278 165 141 152 160 99 93 BbFI 12 nd nd 13 12 nd nd 14 13 BkFl nd nd nd nd nd nd nd nd nd BePi 10 33 36 18 16 17 27 18 19 BaPi nd 14 11 nd nd nd nd 9 8 Per nd nd nd nd nd nd nd nd nd I-Pi nd nd nd nd nd nd nd nd nd DBahA nd nd nd nd nd nd nd nd nd BghiPer nd nd nd nd nd nd nd nd nd 16 HPA 560 283 307 827 823 673 629 993 995 <u>Σ HPA</u> 2,6+3,5 2MFe 9311 8703 9779 12514 11980 <u>1111</u>6 12772 12445 11134 70 442 83 90 117 85 82 89 78 1,7 2MFe 995 330 468 494 974 585 609 615 537 1,5 2MFe 434 nd 442 nd nd 316 329 nd nd Acef BeFe nd I-Cr nd nd nd nd nd nd nd nd nd DajA nd nd nd nd nd nd nd nd nd Pf nd nd nd nd nd nd nd nd nd BbCr nd nd nd nd nd nd nd nd nd Рс nd nd nd nd nd nd nd nd nd Reteno 14 11 20 nd nd nd nd 16 12

Código	F	F	F	F	G	G	Н	Н	1
N	270	298	277	230	261	198	275	341	44
C1N	1220	1331	1068	923	917	705	1256	1516	176
C2N	2201	2468	2145	1778	1796	1381	2176	2569	1433
C3N	1939	2047	2002	1769	2003	1736	1876	2251	1336
C4N	124	143	1457	1201	1164	1067	124	151	830
ACF	19	23	14	13	nd	nd	19	21	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	12
F	62	66	42	36	28	29	60	69	70
C1F	167	186	156	151	125	106	173	192	194
C2F	377	405	384	318	277	272	349	415	436
C3F	400	557	455	386	381	338	454	551	469
DBT	49	59	22	18	22	18	46	65	19
C1DBT	152	169	75	70	92	83	153	203	93
C2DBT	166	200	137	116	130	119	166	220	131
C3DBT	159	174	135	113	114	115	150	198	92
Fe	236	259	104	92	172	154	231	292	320
C1Fe	605	639	63	57	445	384	556	675	134
C2Fe	820	863	531	465	752	714	814	983	720
C3Fe	506	622	469	475	615	559	618	698	531
C4Fe	214	224	222	193	255	259	212	287	253
A	14	nd	20	14	nd	nd	nd	21	17
FI	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13	nd	13
Pi	29	27	10	9	10	11	24	32	62
C1Pi	58	73	49	41	66	63	60	79	117
	175	217	91	87	117	117	178	225	166
BaA Or	13	10	na	7	11	11	10	18	15
	50 101	13	21	24 49	40	39	07	12	01
CICF	101	114	57 79	40	00 120	03 122	97	120	120
DhEi	123	147	10	00	129 nd	nd	121	16	25
BILEI	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BoPi	18	21	8	nd	13	13	19	22	.32
BaPi	10	12	nd	nd	nd	12	12	nd	12
Per	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Pi	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBahA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BghiPer	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16 HPA	726	787	504	434	523	454	719	883	670
Σ ΗΡΑ	10302	11445	10110	8710	10022	8707	10316	12462	8078
2,6+3,5 2MFe	80	86	61	55	62	57	79	94	121
1,7 2MFe	968	1080	323	278	446	401	948	1194	610
1,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	271	237	nd	nd	nd
Acef	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DajA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Reteno	19	20	10	nd	nd	nd	17	22	nd

Código		J	J	К	К	L	L	М	М
N	72	156	180	175	207	172	176	228	243
C1N	242	663	743	953	1107	743	757	1100	1178
C2N	1818	1195	1349	1881	2080	1330	1348	2060	2283
C3N	1611	950	1044	1684	1955	1281	1333	1776	1816
C4N	992	522	591	1159	1216	748	782	1166	1208
ACF	nd	nd	nd	16	nd	nd	nd	17	18
ACE	16	nd	nd	nd	10	nd	nd	11	12
F	79	31	25	42	53	31	38	54	58
C1F	208	79	79	120	139	180	173	147	155
C2F	481	180	180	320	323	482	457	383	370
C3F	472	69	73	410	405	572	511	441	414
DBT	21	nd	nd	38	38	nd	nd	41	41
C1DBT	89	34	33	128	131	42	45	144	131
C2DBT	133	52	48	160	159	109	113	178	174
C3DBT	94	59	35	135	136	113	107	168	172
Fe	320	109	115	212	223	104	97	237	217
C1Fe	132	39	37	100	99	364	345	126	113
C2Fe	713	300	326	725	762	672	612	876	818
C3Fe	563	200	238	533	533	514	438	665	600
C4Fe	223	76	94	242	242	1/1	160	262	246
A	13	na	13	20	18	na	na	22	19
FI	16	na	na	na	12	na	na	na	na
PI	62	11	8	19	20	20	9	24	24
C1Pi	104	26	24	75	68	55	52	97	78
	155	43 2d	41	125	111	97	84 2d	165	147
BaA	12	10	10	14 52	10	10	14	15	14
	105	39	30	53	23	15	14	115	00
CICF	105	40	41	93	09 141	44 67	40	159	90 136
BAEI	24	40 nd	41 nd	144	13	nd	04 nd	1/	12
BkEl	2 4 nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BoDi	36	nd	11	15	14	nd	nd	20	18
BaPi	12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Per	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Pi	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBahA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BghiPer	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16 HPA	700	345	378	563	624	343	335	687	675
ΣΗΡΑ	9028	4916	5408	9603	10374	7927	7756	10776	10870
2,6+3,5 2MFe	122	30	32	74	78	97	89	92	82
1,7 2MFe	585	228	230	846	863	273	251	992	876
1,5 2MFe	nd	nd	nd	nd	nd	243	222	nd	nd
Acef	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
l-Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DajA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Reteno	nd	nd	nd	9	9	nd	nd	nd	nd

Código	N	N	0	0	Р	Р	Q	0	R
N	457	463	649	481	602	669	193	164	313
C1N	870	897	2082	1685	2416	2689	785	655	1463
C2N	1243	1167	3083	2681	3969	4580	1895	1533	2764
C3N	1374	1418	2391	2293	3299	3667	1406	1192	2966
C4N	884	894	202	222	1487	1719	770	772	1519
ACF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ACE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13	13	nd
F	24	27	59	48	141	148	70	62	64
C1F	104	115	204	188	415	391	189	177	237
C2F	278	271	383	390	771	765	492	416	539
C3F	371	404	424	432	710	662	466	465	608
DBT	34	37	18	18	14	17	12	11	50
C1DBT	55	59	80	73	90	95	53	46	167
C2DBT	83	87	114	108	134	115	113	102	249
C3DBT	76	86	118	99	133	109	130	104	196
Fe	219	230	108	99	427	434	116	108	307
C1Fe	366	397	352	352	1190	1186	80	79	915
C2Fe	440	541	522	540	1506	1502	559	528	1312
C3Fe	371	407	394	397	981	937	399	415	810
C4Fe	183	174	147	175	286	287	154	128	310
Α	nd	nd	nd	nd	nd	nd	18	19	nd
FI	44	nd	nd	nd	nd	nd	14	11	nd
Pi	222	nd	12	10	22	19	21	15	24
C1Pi	39	40	18	24	93	106	60	44	83
C2Pi	63	70	54	76	170	188	84	nd	173
BaA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8	nd
Cr	41	48	23	19	89	89	30	22	70
C1Cr	48	57	36	36	141	146	55	47	122
C2Cr	78	/1	41	49	169	164	69	58	176
BDFI	na	na	nd	9	na	na	12	11	nd
BKFI	na	na	nd	na	na	na	na	na	na
BePI	10	12	nu	nu	24 nd	29	nu	na	27
Bari	nu	nu	nu	nu	nu	nu	14	9	na
Per	nu	nd	nd	nd	nd	nu	nd	nd	nu
I-FI DRahA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BabiDor	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	1007	768	851	666	1283	1359	487	443	779
ΣΗΡΔ	7978	7971	11517	10502	19281	20712	8267	7224	15465
2.6+3.5 2MFe	40	45	88	95	510	484	88	83	429
1.7 2MFe	227	245	260	261	721	682	405	370	721
1.5 2MFe	252	279	nd	nd	510	484	nd	nd	429
Acef	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DajA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Reteno	nd	nd	17	13	nd	nd	nd	nd	nd

Resultado de hidrocarbonetos aromáticos, em µg g-1, para as amostras de petróleo e produtos de petróleo.

Cádigo	D	S	6	00	00	CC	EE
N	259	3	3 100	025	1002	12	10
N C1N	200 1/67	104 600	122	900 1175	1002	13	10
CIN	2970	1170	1069	005	1292	200	259
C2N	2079	045	1000	995	1073 522	500	306
CAN	1/26	940 576	69Z	475	322	397	490
C4N	1430	576	524 nd	279	270	702 nd	/4/
ACF	nu	nu	nu	10	10	10	17
ACE	nu	10	10	16	10	19	17
Г С1Е	247	32 71	34 82	25	20	175	166
015	241	190	02	40	40	220	211
C2F	554 705	109	231	40 nd	40 nd	339	202
	705	204	209	nd	nd	329	292
	40	10	10	11	14	20	20
CIDBI	172	42	30	17	14	91	73
C2DBT	231	43	40	17	20	104	90
	210	120	49	10	10	125	13
C1Eo	309	120	53	∠ i nd	∠ i nd	30	26
CIFE	900	49	362	26	27	477	20
C2Fe	816	224	202	20	26	367	328
CAFe	276	80	292	20	20	164	136
C4F€ ∆	270 nd	11	99 nd	10	10	20	16
	nd	nd	22	8	Q	14	10
Di	25	Q	18	nd	nd	15	12
C1Pi	nd	20	26	a	nd	65	62
C2Pi	170	48	20 49	nd	nd	112	100
BaA	nd	nd	nd	nd	nd	11	10
Cr	63	39	43	nd	nd	30	26
C1Cr	130	46	52	nd	nd	54	45
C2Cr	170	45	69	8	nd	64	56
BbFl	nd	nd	9	nd	nd	11	11
BkFl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BePi	25	12	12	nd	nd	11	10
BaPi	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Per	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Pi	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DBahA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BghiPer	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
16 HPA	721	345	405	1025	1098	337	297
Σ ΗΡΑ	15255	5099	5174	4135	4441	4657	4179
2,6+3,5 2MFe	430	39	44	nd	nd	35	29
1,7 2MFe	710	231	260	22	23	435	372
1,5 2MFe	430	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acef	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BeFe	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
I-Cr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
DajA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pf	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BbCr	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pc	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Reteno	nd	nd	nd	nd	nd	24	21

DADOS DE AROMÁTICOS EM AMOSTRAS SEDIMENTO

Código	P1	P2	P3	P4	P5	P6
N	7.64	16 75	5.73	7 64	6.28	nd
C1N	9 15	13 71	11 52	14 19	10.37	1 04
C2N	8 73	118 50	24 01	13 54	16,07	4 71
C3N	5 21	212.03	25 53	8.81	16,67	3 20
CAN	6.87	348 39	49.05	12 29	24 30	10.53
	10 13	362.88	50 33	10.18	24,50	11 17
	1 81	80 30	2 97	5.61	2 10	nd
F	2.08	85.76	12 16	0.68	0,18	1 42
Г С1Е	2,90	255 72	12,10	3,00	9,10 25.06	1,42
C2E	23 72	200,70 468 38	120 75	56.87	25,00	11,04
C2E	25,72	977 40	120,75	102 11	102,57	41,34
	2 21	125.61	12 00	9.06	0.04	30,20
	2,31	511.06	15,09	0,90 17.56	9,04	12 00
CIDBI	7,17	1405 50	40,74	17,50	20,13	13,00
C2DBT	24,15	1495,59	141,40	42,40	00,20	39,07 61.67
CODD1	40,00	1310,00	60.69	40,80	52 42	21 50
ге С1Бо	22,90	409,00	09,00 140 61	00 20	02, 12 114 60	∠1,5U 41.14
C1Fe	30,00 64 24	1490,32	140,01	00,30 112 60	114,03	41,14 70.49
C2Fe	64,34 47.04	2181,90	236,00	113,08	172,28	70,48
СЗГЕ	47,24	1054,54	195,07	00,11	121,77	52,91
C4Fe	19,63	910,61	93,54	31,35	62,00	52,68
A	8,40	390,19	60,27	30,81	34,19	10,63
FI	119,97	3055,01	240,46	315,92	148,36	77,88
	102,62	4067,79	302,34	266,62	145,00	97,97
CIPI	11,15	4211,88	282,56	164,84	153,63	81,94
C2Pi	43,13	2285,02	175,31	80,03	102,21	88,76
ВаА	87,10	2382,15	190,52	186,11	124,15	68,80
Cr	71,80	1977,33	142,54	156,39	100,37	59,22
C1Cr	44,75	1943,49	174,32	82,84	118,13	74,80
	23,74	871,10	122,90	37,87	90,90	78,52
BDFI	125,52	2632,55	362,45	213,68	224,31	107,96
BKFI	39,41	1074,80	108,51	02,73	07,74	37,91
BePi D-Di	58,90	1358,00	164,42	89,62	97,30	50,90
BaPi	90,37	1919,64	232,63	125,70	144,14	58,70
Per	18,18	400,75	200,01	33,03	30,48	28,98
I-PI DDahA	85,52	1814,20	239,95	120,44	162,40	35,67
Deana	20,17	404,71	80,77	38,08	52,19	9,62
BgniPer	09,25	1645,36	196,72	92,04	119,16	30,63
	872 1497	22409 46187	2298 4765	2903	3062	629 1552
%p-terfenil	79	106	86	77	91	111
2.6+3.5 2MFe	10.63	247.70	24.84	18.44	27.24	9.82
1.7 2MFe	29.91	542.66	86.66	50.53	80.64	45.24
1,5 2MFe	28,74	757.32	102,03	53,60	81,96	47,18
Acef	9,41	333,70	48,06	11,77	29,43	7,93
BeFe	13.25	499.44	48.37	26.11	23.61	9,08
I-Cr	16.00	230.93	51.56	23.90	33,11	20.26
DaiA	20.56	291.44	74.05	21.16	41.28	14.90
Pf	12.49	139.18	34.32	16.17	19.44	19.70
BbCr	17.50	252.64	50.54	18.56	32.51	16.66
Pc	13 73	218 17	40.26	12 54	24 91	10.61

Resultado de hidrocarbonetos aromáticos, em ng g⁻¹, para as amostras sedimento coletadas na Baia de Guanabara.

Código **P7 P**8 **P9** P10 P11 2,08 2,14 7,77 13 25 N 4.45 C1N 5,12 4,78 5,98 12,08 6,11 C2N 6,70 31,54 6.19 12.15 7.28 C3N 5.26 4.25 27,65 5.72 5.14 C4N 6,17 10,19 43,81 6,15 9,82 250,90 19,08 ACF 2.29 12.46 4.11 ACE nd nd 4,61 2,03 1,27 27,01 3,93 1,19 2,62 4,04 F C1F 4,12 8.66 42.03 6.48 6.67 C2F 12,82 2,89 111,83 14,94 26,69 C3F 28,04 58,40 281,18 34,78 60,63 DBT 1.21 2.57 13.28 3.25 3.25 C1DBT 4,27 10,88 45,03 6,59 10,15 234,97 14,87 C2DBT 9,09 28,32 32,90 C3DBT 10,89 33,58 458,58 13,95 40,92 100,86 44,61 4,71 13,31 41,41 Fe C1Fe 9,39 30,86 257,08 44,63 54,67 C2Fe 14,66 50,43 559,34 53,18 88,82 C3Fe 9,59 41,81 490,11 32,31 67,02 193,34 12,48 37,16 C4Fe 4,00 21,08 2,43 8,43 93,94 17,36 19,66 Α 499,31 FI 26,82 58,92 210,71 236.75 Pi 22,35 62,46 683,86 188,10 240,49 16,35 62,12 1320,78 124,64 C1Pi 188,11 C2Pi 45,29 1043,64 62,38 123,83 10,37 BaA 15,29 45,69 810,16 185,05 225,99 14,76 44,31 745,39 151,72 185,42 Cr C1Cr 9,59 47,23 957,81 74,23 124,69 C2Cr 7,82 33,45 498,18 33,01 70,29 BbFI 34,66 100,92 1428,42 215,42 279,16 BkFl 8,44 32,50 555,52 69,12 91,52 BePi 13,69 45,07 590,10 94,88 120,51 BaPi 16,22 61,02 1280,94 155,25 183,52 Per 28,02 51,89 219,21 39,40 45,26 I-Pi 27,13 74,91 1065,46 137,52 176,89 DBahA 10,27 22,67 270,12 44,29 51,88 BghiPer 18,69 54,60 904,24 92,65 141,70 1532 16 HPA 207 597 8729 1906 Σ HPA 424 1197 16154 2234 3036 %p-terfenil 84 74 94 107 81 2,6+3,5 2MFe 2,28 6,43 66,26 8,05 11,88 44,88 8,70 28,55 146,25 22 60 1,7 2MFe 1,5 2MFe 6,57 30,28 198,27 20,77 42,18 Acef 2,02 9,49 123,71 5,24 14,47 BeFe 9,84 184,26 32.65 2,66 21,49 I-Cr 8,72 17,07 165,91 23,73 33,24 16,38 221,39 27,81 39,09 13,94 DajA Pf 6,37 9,47 109,63 18,90 18,46 BbCr 27,22 27,41 7,97 13,73 214,56 162,98 21,70 7,66 13,78 20,55 Рс

Resultado de hidrocarbonetos aromáticos, em ng g⁻¹, para as amostras sedimento coletadas na Baia de Guanabara.