



Cristiane Ribeiro Mauad

**Hidrocarbonetos e nitroaromáticos na
Baía de Guanabara: Aporte fluvial e
estudo geocronológico**

Tese de Doutorado

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

Orientadora: Profa. Angela de Luca Rebello Wagener

Co-orientadora: Profa Cássia de Oliveira Farias

Rio de Janeiro

Dezembro de 2014



Cristiane Ribeiro Mauad

**Hidrocarbonetos e nitroaromáticos na
Baía de Guanabara: Aporte fluvial e
estudo geocronológico**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química – Química Analítica 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. Cássia de Oliveira Farias

Co-orientadora
UERJ

Profa. Márcia Caruso Bicego

USP

Profa. Débora de Almeida Azevedo

UFRJ

Profa. Cláudia Hamacher

UERJ

Prof. Marcelo Corrêa Bernardes

UFF

Dr. Arthur de Lemos Scofield

PUC-Rio

Prof. Renato da Silva Carreira

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Marcus Godoy

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de dezembro de 2014

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

Cristiane Ribeiro Mauad

Bacharel pela Universidade Severino Sombra (USS) em 2008, possui Mestrado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2010), com ênfase em Química Analítica.

Ficha Catalográfica

Mauad, Cristiane Ribeiro

Hidrocarbonetos e nitroaromáticos na Baía de Guanabara: Aporte fluvial e estudo geocronológico / Cristiane Ribeiro Mauad ; orientadora: Angela de Luca Rebello Wagener ; co-orientadora: Cássia de Oliveira Farias. – 2014.

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

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2014.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. HPA. 3. *n*-alcanos. 4. MPS. 5. Sedimentos. 6. Rios. 7. Geocronologia. I. Wagener, Angela de Luca Rebello. II. Farias, Cássia de Oliveira. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, Jorge e Tania, que estão
sempre presentes e me incentivando.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço à minha orientadora Prof^a. Angela Wagener por todo apoio e incentivo na elaboração deste trabalho, por seu espírito motivador e inovador que muitas vezes me contagiou e por sempre estar disposta a novos desafios. Pela preocupação, não apenas com o nosso trabalho, mas também com nosso bem-estar. A você toda a minha admiração, carinho e gratidão.

À minha Co-orientadora, Dr^a. Cássia de Oliveira Farias, pela amizade, preocupação e bons conselhos. Mesmo de longe, sempre presente nos momentos que mais preciso.

Ao Dr. Arthur de Lemos Scofield, pela amizade, ensinamentos e momentos de descontração.

Ao Dr. Renato Carreira, pela amizade, incentivo, conselhos e sugestões.

Ao Prof. José Marcus Godoy, pela datação dos testemunhos sedimentares.

Ao Carlos Massone, pela ajuda com as análises estatísticas e pela amizade.

Ao CNPq e a CAPES, pelo apoio financeiro.

A PUC-Rio pela bolsa de estudos concedida.

À minha querida estagiária Mayara Aniceto, que foi meu braço direito e esquerdo ao longo de dois anos.

Às minhas amigas mais que queridas, Letícia Lazzari, Flavia Vieira, Lílian Almeida e Aída Baêta e Sara Regina que sempre estiveram presente, me proporcionando momentos felizes e com boas risadas, sempre me apoiando, me motivando e preocupadas comigo (“- Cris! Você está comendo??? Você está dormindo???”). Muito obrigada por fazerem parte da minha história e por fazerem de mim uma pessoa muito feliz!!!

Aos amigos do Labmam, por sempre estarem dispostos a ajudar.

À Fátima Almeida pela amizade e carinho.

Aos meus pais, por serem meu refúgio e minha segurança.

Ao Diego, pela alegria, carinho, preocupação e apoio.

Aos compadres Bárbara Braga Barbosa e Jonas Rosa, pelo carinho e momentos de alegria que passamos juntos. Foram fundamentais para manter o equilíbrio nas horas de estresse.

A Deus, por mais esta conquista, por me dar forças para continuar e me permitir ter a certeza que este é só o começo e que muitas coisas boas estão por vir.

Resumo

Mauad, Cristiane Ribeiro; Wagener, Angela de Luca Rebello. **Hidrocarbonetos e nitroaromáticos na Baía de Guanabara: Aporte fluvial e estudo geocronológico.** Rio de Janeiro, 2014. 271p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A avaliação do aporte continental de hidrocarbonetos para a zona costeira pelos corpos hídricos é de grande importância para melhor compreensão das características regionais quanto à ocupação do solo e do impacto que a urbanização exerce sobre um estuário. As distribuições de hidrocarbonetos alifáticos ($n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{40}$) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (46 HPAs) foram investigadas no material particulado em suspensão (MPS) e sedimentos ao longo de onze meses em seis dos principais rios e dois canais da bacia da Baía de Guanabara. O $\sum\text{HPAs}$ variou de 27,59 a 11.514 ng L^{-1} no MPS e de 14,60 a 64.961 ng g^{-1} para as amostras de sedimento. Foram determinadas a taxa de exportação média dos rios dos rios e canais, indo de 0,03 t ano^{-1} observada para o rio Suruí a 1,87 t ano^{-1} observada para o rio Iguaçu; a contribuição de HPAs para o sedimento parte norte da baía na e as principais fontes de hidrocarbonetos. Avaliações de tipologia e estatísticas permitiram demonstrar a proporção da contribuição de fontes petrogênicas e pirolíticas nas diferentes regiões e quantificar estas contribuições. A taxa de exportação de HPAs dos cinco principais rios ao norte da baía equivale a 3 t ano^{-1} , representando 30% do aporte total anual de HPAs nesta área da Baía de Guanabara. O estudo geocronológico mostra a evolução histórica do aporte de HPAs apontando para a transição da predominância das fontes de combustão no passado para fontes petrogênicas nos anos recente e mostrou que dentre os NHPAs avaliados, apenas os compostos 2-nitrofluoranteno, 3-nitrofluoranteno e 7-nitrobenzo(a)antraceno foram observados na região noroeste enquanto 2-nitronaftaleno, 5-nitroacenafteno e 2-nitrofluoreno foram observados ao sul da baía, sugerindo a deposição preferencial de subprodutos de reações atmosféricas. Pela primeira vez foi estimada a massa de

HPAs depositada ao longo do tempo no sedimento da Baía de Guanabara e realizado o estudo de NHPAs servindo como base para estudos futuros.

Palavras-chave

HPA; *n*-alcanos; MPS; Sedimentos; Rios; Geocronologia.

Abstract

Mauad, Cristiane Ribeiro; Wagener, Angela de Luca Rebello (Advisor). **Hydrocarbons and nitroaromatic compounds in Guanabara Bay: riverine inputs and geochronological study**. Rio de Janeiro, 2014. 271p. DSc. Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The evaluation of the hydrocarbons continental input by end members is of great importance for a better understanding the regional characteristics in terms of land use and the impact that urbanization has on an estuary. Aliphatic ($n\text{-C}_{12}$ to $n\text{-C}_{40}$) and polycyclic aromatic hydrocarbons (46 PAH) were investigated in suspended particulate matter (SPM) and sediments for eleven months in six major rivers and two canals in the basin of Guanabara Bay. The ΣPAH ranged 27.59 to 11,514 ng L^{-1} for SPM and of 14.60 to 64,961 ng g^{-1} for the sediment samples. PAH flow rates of the most contaminated rivers and channels ranging of 0,03 t year^{-1} for Suruí river to 1,87 t year^{-1} to Iguaçu river; the contribution to the PAH sediment load of the receiving bay, and the main sources of hydrocarbons were determined. Typology and statistical evaluation demonstrated contribution of distinct sources in different regions and allowed quantification of these contributions. Total flow rate for the five major rivers to the bay north amounts to 3 tons year^{-1} and responds for 30% of the total PAH annual input into the northern area of the Guanabara Bay. Geochronological study shows the historical evolution of the PAH contribution pointing to the transition from the predominance of combustion sources in the past to petrogenic sources in recent years and showed that among the nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) evaluated only, 2-nitrofluoranthene, 3-nitrofluoranthene and 7-nitrobenzo(a)anthracene compounds were observed in the region NW while 2-nitronaphthalene, 5-nitroacenaphthene and 2-fluoranthene were observed south of the bay, suggesting preferential deposition of atmospheric reactions byproducts. For the first time PAH mass deposited in the bay sediments has been estimated and conducted the study about NPAHs shall serve as base for future studies.

Keywords

PAH; *n*-alkanes; SPM; Sediments; Rivers; Geochronology.

Sumário

1 Introdução	27
2 Objetivos	29
2.1. Objetivo Geral	29
2.2. Objetivo específico	29
3 Revisão Bibliográfica	31
3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos	33
3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Nitroaromáticos (NHPAs)	36
4 Área de Estudo	44
4.1. Amostragem	48
4.1.1. Rios e Canais	48
4.1.2. Testemunhos Sedimentares	50
5 Materiais e Métodos	52
5.1. Padrões, Reagentes e Solventes Utilizados	52
5.2. Determinação de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e Carbono Negro (CN)	53
5.2.1. Sedimento	53
5.2.2. Material Particulado em Suspensão (MPS) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	54
5.2.3. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos	55
5.3. Determinação Hidrocarbonetos	55
5.3.1. Extração e fracionamento das amostras dos rios e canais	56
5.3.2. Extração e fracionamento dos testemunhos sedimentares	57
5.3.3. Condições instrumentais para determinação dos hidrocarbonetos	58

5.4. Avaliação Estatística	64
6 Resultados e Discussão	65
6.1. Avaliação do Material Particulado em Suspensão dos Rios e Canais da Baía de Guanabara	65
6.1.1. Oxigênio Dissolvido (OD), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Material Particulado em Suspensão (MPS) e pH	65
6.1.2. COP e NP	66
6.1.3. Hidrocarbonetos Alifáticos	67
6.1.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	73
6.1.4.1. Análise de Componentes Principais e Regressão Múltipla Linear	80
6.1.5. Taxa de exportação fluvial de HPA para a Baía de Guanabara	84
6.1.6. Taxa de exportação fluvial de COD e COP para a Baía de Guanabara	88
6.2. Avaliação do Sedimento dos rios e canais da Baía de Guanabara	89
6.2.1. pH, Eh, COT e NT	89
6.2.2. Hidrocarbonetos Alifáticos	91
6.2.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	95
6.2.3.1. Análise de Componentes Principais e Regressão Múltipla Linear	99
6.3. Avaliação Geocronológica do Sedimento da Baía de Guanabara	106
6.3.1. CT, COT, NT e CN	106
6.3.2. Hidrocarbonetos Alifáticos	110
6.3.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	114
6.3.3.1. Análise de Componentes Principais	117
6.3.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrados	124
7 Conclusão	126
8 Referências bibliográficas	128
9 Anexos	154

Lista de abreviaturas

ACP – análise de componentes principais;

ACP/RML – análise de componentes principais associada à regressão múltipla linear;

BG – Baía de Guanabara;

COD – carbono orgânico dissolvido

CN - carbono negro

COP – carbono orgânico total presente nas amostras de MPS; Carbono orgânico particulado;

COT – carbono orgânico total presente nas amostras de sedimento

CT – carbono total

GC-FID - cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama

GC-MS – cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas

HAs – hidrocarbonetos alifáticos;

HPAs – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;

HR – hidrocarbonetos resolvidos;

IPC – índice de preferência de carbono;

MCNR – mistura complexa não resolvida;

MPS – material particulado em suspensão;

n-alc – *n*-alcanos;

NHPAs - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados;
nitroaromáticos;

OD – oxigênio Dissolvido

PR – picos resolvidos;

RML – regressão múltipla linear;

RTA – razão terrestre/aquático;

RMRJ – região Metropolitana do Rio de Janeiro;

SIM – monitoramento de íons seletivos

Abreviatura dos isoprenóides e hidrocarbonetos analisados:

Pri – pristano

Phy - fitano

N – naftaleno

ACEN - acenafteno

Ace – acenaftileno

F – fluoreno

DBT – dibenzotiofeno

Ph – fenantreno

ANT – antraceno

Fl – fluoranteno

P – pireno

BaA – benzo(a)antraceno

Ch – criseno

BbFl – benzo(b)fluoranteno

BkFl – benzo(j,k)fluoranteno

BeP – benzo(e)pireno

BaP – benzo(a)pireno

Pe – Perileno

IP – indeno[1,2,3-cd]pireno

DBahA – dibenzo[a,h]antraceno

BghiPe – benzo(g,h,i)perileno

2,6+3,5-DMPH – 2,6 + 3,5-dimetil-fenantreno

1,7-DMPH – 1,7-dimetil-fenantreno

C1 – C4 – Alquilados do hidrocarboneto de interesse

Aceph – acefenantrileno

BcPh – benzo(c)fenantreno

DBajA – dibenzo(a,j)antraceno

Pf – pentafteno

lCh – indeno(7,1,2,3-cdef)criseno

Re – reteno

1NN – 1-nitronaftaleno

2NN – 2-nitronaftaleno

5NAce – 5-nitroacenafteno

2NF – 2-nitrofluoreno

9NAnt – 9-nitroantraceno

9NPh – 9-nitrofenantreno

3NPh – 3-nitrofenantreno

2NFI – 2-nitrofluoranteno

3NFI – 3-nitrofluoranteno

1NP – 1-nitropireno

7NBaA – 7-nitrobenzo(a)antraceno

6NCh – 6-nitrocriseno

1NNd₇ – 1-nitronaftaleno-d₇

3NFId₉ – 3-nitrofluoranteno-d₉

1NPd₉ – 1-nitropireno-d₉

6NChd₁₁ – 6-nitrocriseno-d₁₁

Abreviatura das estações estudadas:

CB – Caceribu

GM – Guapimirim

SU – Suruí

IG – Iguaçu

SJM – São João de Meriti

IR – Irajá

CC- Canal do Cunha

CM – Canal do Mangue

T1 – Testemunho 1

T2 – Testemunho 2

Lista de Figuras

- Figura 1 - Estrutura dos isoprenóides de hidrocarboneto pristano (C19) e fitano (C20). Fonte: (Bianchi, 2007). 34
- Figura 2 - 16 HPAs prioritários com destaque para os 7 HPAs considerados potencialmente carcinogênicos aos seres humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC). 37
- Figura 3 - Mecanismo de formação de HPAs por meio de pirólise. Fonte: Connell (2005). Modificado 39
- Figura 4 - Formação de HPAs por diferentes rotas e posterior formação de fuligem durante o processo de combustão. Fonte: Richter e Howard, 2000; Masiello, 2004. 39
- Figura 5 - Abundância relativa dos compostos de HPAs parentais e alquil-substituídos influenciados pela temperatura de formação. Fonte: UNEP/IOC/IEAE (1992). Modificado. 40
- Figura 6 - População da bacia da Guanabara entre os anos de 1940 e 2000. Fonte: PDRH-BG (2003). 44
- Figura 7 - Mapa batimétrico da Baía de Guanabara. Fonte: Quaresma (1997) *apud* Petrobras (2012). 46
- Figura 8. Ocupação do solo da Região Hidrográfica da Bacia da Baía de Guanabara (em vermelho). Fonte: SIG-RHBG, 2014. 48
- Figura 9 - Mapa da Baía de Guanabara com destaque para as estações amostradas. 49
- Figura 10 - Imagens de coleta de amostra de água para determinação de hidrocarbonetos, COT e NT (A); para determinação

de OD e dos parâmetros físico-químicos (B) e amostras de sedimento (C).	50
Figura 11 - Pontos de amostragem de testemunhos sedimentares.	51
Figura 12 - Histograma da recuperação percentual dos compostos subrogados (A) n -C ₃₀ d, (B) p -terfenil-d ₁₄ e (C) 3NFId ₉ .	61
Figura 13 - Cromatograma de íons totais dos padrões de NHPA na concentração de 100 ng mL ⁻¹ .	63
Figura 14 - Recuperação média percentual e desvios-padrão observados para os compostos de NHPA analisados.	64
Figura 15 - Concentrações de MPS exportado por km ² para Baía de Guanabara pela sub-bacia de cada estações ao longo dos 11 meses amostrados.	66
Figura 16 - Gráfico de barras com a média da razão entre COD e COP para cada estação com seus respectivos desvios-padrão, excetuando-se valores extremos e discrepantes.	67
Figura 17 - Gráfico de correlação do teor percentual de carbono orgânico total no particulado (COP) <i>versus</i> o teor percentual de nitrogênio total o particulado (NP).	67
Figura 18 - Média e desvios padrão das concentrações dos n -alcanos individuais encontrados em cada estação por 11 meses.	69
Figura 19 - Box-plot das concentrações (medianas) observadas para Σn -alc, ΣPR , MCNR e ΣHAs para cada estação observada durante 11 meses. Sendo que (*) representam valores extremos e (°) representam valores discrepantes.	70
Figura 20 - Exemplos de cromatogramas da fração alifática das amostras de MPS: CB e SU (1ª amostragem, Setembro/ 2012), IG (7ª amostragem, abril/ 2012), CM (9ª amostragem, junho/2013).	71

Figura 21 - Box-plot com as variações do IPC e das razões RTA e MCNR/P observadas para as oito estações.	72
Figura 22 - Gráfico Log-log da mistura complexa não resolvida (MCNR) versus picos resolvidos (PR).	73
Figura 23 - Média e desvios-padrão das concentrações dos HPAs individuais encontrados no MPS de cada estação por 11 meses.	76
Figura 24 - Gráfico Log-log da razão MCNR/PR <i>versus</i> Σ série dos 5 alquilados (5Alq). MCNR/PR > 4 (log = 0,6): limiar indicativo de resíduos de óleo degradado.	77
Figura 25 - Box-Plot da razões diagnósticas (média e desvio padrão) para as amostras de MPS.	78
Figura 26 - Gráfico log-log da soma dos HPAs de 3-6 anéis versus a soma das 5 séries de HPAs alquilados.	79
Figura 27 - <i>Factor Loading</i> dos três primeiros fatores resultantes da ACP com rotação Varimax.	82
Figura 28 - Contribuição de cada fator extraído da ACP para concentração predita (A); Contribuição de cada fator extraído da ACP para a variância cumulativa (B).	83
Figura 29 - Distribuição de massa de 37 HPAs por unidade de área e ano ($t\ km^{-2}ano^{-1}$) no sedimento da Baía de Guanabara.	86
Figura 30 - Exportação média de COP (A) e COD (B) e seus respectivos desvios-padrão para a Baía de Guanabara dos rios e canais em estudo.	88
Figura 31 - Gráficos de correlação de NT (% p.s) e Eh com COT (% p.s.).	90
Figura 32 - (A) Gráfico de correlação entre COT (% p.s.) e log Σ HPAs. (B) Gráfico de correlação entre Eh e Log Σ HPAs.	91

Figura 33 - Box-Plot da comparação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos presente no sedimento dos rios e canais em estudo com valores discrepantes (°) e extremos (*).	92
Figura 34 - Gráfico de barras da média dos n-alcenos e seus respectivos desvios-padrão do sedimento dos rios.	94
Figura 35 - Box-plot dos Índices de Preferência de Carbono e das razões RAN e C17/Pri dos sedimentos dos rios.	95
Figura 36 - Gráfico Log-log da razão MCNR/PR <i>versus</i> Σ série dos 5 alquilados (5Alq). MCNR/PR > 4 (log = 0,6): limiar indicativo de resíduos de óleo degradado.	97
Figura 37 - Razões diagnósticas para estimativa de fontes dos HPAs realizadas para as amostras de sedimento dos rios e canais.	98
Figura 38 - Distribuição dos fatores obtidos através da ACP com padronização e normalização dos dados de HPAs das amostras de sedimento dos rios e canais.	100
Figura 39 - Gráfico de barras do <i>Factor Scores</i> obtido através da ACP com padronização dos dados de HPAs das amostras de sedimento dos rios e canais.	101
Figura 40 - Gráfico de barras dos <i>Factor Loadings</i> obtidos para as amostras de sedimento dos rios e canais.	103
Figura 41 - Gráfico de correlação da concentração de HPAs prevista pelo modelo da RML em relação à observada para cada estação amostral (A) e dos desvios relativos (B) da RML.	104
Figura 42 - Contribuição de cada fator extraído da ACP para concentração de HPAs predita (A); Contribuição de cada fator extraído da ACP para a variância cumulativa (B) para as amostras de sedimento dos rios e canais.	105

Figura 43 - Correlação entre NT (%p.s.) e COT (%p.s.) das amostras dos testemunhos sedimentares.	107
Figura 44 - Variação das concentrações de COT e fluxo para o sedimento em T1 e T2.	108
Figura 45 - Variação das concentrações de CN e fluxo para o sedimento em T1 e T2.	109
Figura 46 - Correlação entre COT e CN para os testemunhos T1 e T2.	109
Figura 47 - Box-Plot da comparação das concentrações de n-alcanos, PR, MCNR e HAs presente nos testemunhos sedimentares com valores aberrantes e extremos.	111
Figura 48 - Aporte de $\sum C_{25-31}$ e IPC_{24-34} para os testemunhos T1 e T2	112
Figura 49 - Correlação entre COT (%p.s.) e $\sum C_{25-31}$ para os Testemunhos 1 e 2.	113
Figura 50 - Concentração e fluxo do \sum HPAs totais para a região noroeste da Baía de Guanabara (T1) e na entrada da Baía (T2).	114
Figura 51 - Taxa de sedimentação observada para os Testemunhos 1 e 2.	115
Figura 52 - Correlação entre COT (%p.s.) versus \sum HPAs ($ng\ g^{-1}$) para os testemunhos sedimentares 1 e 2.	116
Figura 53 - Gráfico Log-log da razão MCNR/PR <i>versus</i> \sum série dos 5 alquilados ($\sum 5Alq$) para os testemunhos sedimentares	116
Figura 54 - Gráfico log-log da soma dos HPAs de 3-6 anéis ($\sum 3-6$ anéis) versus a soma das 5 séries de HPAs alquilados ($\sum 5alq$) dos testemunhos sedimentares.	117

Figura 55 - Gráfico de distribuição dos fatores 1, 2 e 3 para o Testemunho 1.	119
Figura 56 - <i>Factor Scores</i> dos três primeiros fatores para o Testemunho 1	120
Figura 57 - Gráfico de distribuição hierárquica de agrupamentos para os dados relativos de HPAs dos segmentos analisados do Testemunho 1.	121
Figura 58 - Gráfico de distribuição dos fatores 1 e 2 para o Testemunho 2.	122
Figura 59 - <i>Factor Scores</i> dos dois primeiros fatores pra o Testemunho 2.	123
Figura 60 - Gráfico de distribuição hierárquica de agrupamentos para os dados relativos de HPAs dos segmentos analisados do Testemunho 2.	124
Figura 61 - Box-Plot com média e desvio padrão dos NHPAs encontrados nos testemunhos sedimentares T1 e T2.	125

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Municípios pertencentes à RHBG com dados do Censo de 2010 mostrando a área total, densidade demográfica e participação na RHBG.	45
Tabela 2 - Extensão, área de drenagem da sub-bacia e representação na RHBG dos rios e canais estudados.	47
Tabela 3 - Resultados do teste-t (bilateral) para os teores de CN (%p.s) do material de referência NIST 1941b ao nível de confiança de 99%.	54
Tabela 4 - Condições experimentais do GC-MS utilizado para determinação dos NHPAs.	61
Tabela 5 - Compostos de NHPA analisados com suas respectivas siglas, tempos de retenção (T_R), íon parental, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).	63
Tabela 6 - Faixa de concentração média de MPS presente na água dos rios e do Σ HPA e Σ 16HPA contido no MPS com valores máximos e mínimos.	75
Tabela 7 - Aporte anual de HPAs (Σ HPA t ano ⁻¹) através do MPS dos rios estudados estimado para a Baía de Guanabara baseado na vazão média anual reportada pela literatura.	84
Tabela 8 - Exportação de HPAs pelos rios ao redor do mundo (kg ano ⁻¹).	87
Tabela 9 - Valores médios e desvio padrão obtidos para os dados de pH, Eh, COT e NT do sedimento superficial das 8 estações em estudo.	90

Tabela 10 - Resultados médios para o Σ HPAs e Σ 16 HPA's das amostras de sedimento por estação de amostragem incluindo os valores mínimos e máximos para as 11 amostragens. 96

Tabela 11 - Concentrações médias e desvios-padrão do teor de CT, COT, NT e CN para os testemunhos 1 e 2. 106

“A única maneira de fazer um bom trabalho é amando o que você faz. Se ainda não encontrou isso, continue procurando. Não se acomode. Como tudo que diz respeito ao coração, você vai saber quando encontrar.”

Steve Jobs

1

Introdução

As principais causas do aumento da introdução de contaminantes no ambiente consistem no rápido desenvolvimento industrial, principalmente na segunda metade do século XX, o crescimento populacional sem precedentes, a desordenada ocupação do solo e a intensa urbanização.

Entre os contaminantes que põe em risco a saúde humana e de animais estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) devido a potencial ação como substâncias carcinogênicas e mutagênicas (USEPA, 1998) bem como atuam como disruptores endócrinos (Clemons *et al.*, 1998). Os hidrocarbonetos estão amplamente distribuídos em todos os compartimentos ambientais e a emissão dos derivados de atividades antropogênicas têm aumentado devido ao crescimento da frota veicular e da mobilidade baseada em motores de combustão interna em geral, principalmente em nações em desenvolvimento, em adição à crescente importância da exploração de petróleo e gás nestas regiões.

Entre as principais rotas da introdução de HPAs no ambiente marinho estão os derramamentos de óleo (Gabardo *et al.*, 2001; Neff *et al.*, 2003) deposição atmosférica de resíduos de combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis (Lammel *et al.*, 2013; Zhang e Tao, 2009), além da drenagem urbana (Hwang e Foster, 2006).

Devido a sua hidrofobicidade, os HPAs facilmente se associam à matéria orgânica particulada presente no meio aquoso e são então transferidos para o sedimento e podem contaminar uma vasta área da bacia hidrográfica. Recentemente, alguns estudos apontam para a estimativa da exportação de HPAs de diferentes bacias hidrográficas da Ásia (Guo *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2012), no entanto, estimativas baseadas em observações frequentes e contínuas são escassas.

Pode ser encontrada uma série de estudos sobre a contaminação por hidrocarbonetos em regiões costeiras no Brasil, inclusive abordando a questão da atribuição de fontes (Azevedo *et al.* 2007; Maioli *et al.* 2011; Wagener *et al.*, 2010; Martins *et al.*, 2011). Devido ao elevado risco de contaminação por atividades relacionadas à indústria petrolífera e a intensa ocupação antrópica de sua bacia

hidrográfica, a Baía de Guanabara tem sido foco de estudos direcionados à determinação de HPAs em sedimento (Silva *et al.*, 2007a; Wagener *et al.*, 2012; Mauad *et al.*, 2013). No entanto, não há estimativas do aporte derivados dos rios da bacia hidrográfica desta baía que possui a maior densidade populacional dentre os sistemas costeiros no Brasil.

Com relação a divisão deste trabalho, o Capítulo 2 traz os objetivos traçados para este estudo. O Capítulo 3 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre a importância do aporte do material continental em estuários através do transporte fluvial, e aborda também as principais características dos hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e sua relação com o carbono negro e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados.

O Capítulo 4 apresenta a área de estudo, com os principais aspectos da Baía de Guanabara, bem como a ocupação de sua bacia hidrográfica, adensamento demográfico e algumas características dos rios e canais estudados e contribuintes para o crescente lançamento de poluentes nas águas da Baía.

O Capítulo 5 traz os métodos utilizados para as determinações realizadas ao longo do trabalho, assim como a validação das mesmas.

No Capítulo 6 encontram-se os resultados obtidos e suas discussões. Este capítulo foi dividido em três partes de forma a abordar separadamente o estudo realizado no material particulado em suspensão presente nos rios e canais estudados ao longo de 1 ano (2012-2013), o sedimento dos corpos hídricos e o estudo dos testemunhos sedimentares coletados na entrada e ao fundo da Baía de Guanabara.

No Capítulo 7 apresenta a conclusão do trabalho com as principais observações feitas e no Capítulo 8 encontram-se as referências bibliográficas utilizadas para compor este trabalho.

2

Objetivos

2.1.

Objetivo Geral

O presente trabalho propõe compreender a relevância da tipologia e o aporte fluvial de hidrocarbonetos oriundos de áreas densamente povoadas e industrializadas tendo como estudo de caso a bacia hidrográfica da Baía de Guanabara localizada no Estado do Rio de Janeiro. Pretende-se comparar o material que flui para a baía e o que fica depositado no sedimento dos rios e contribuir com maiores informações quanto aos estudos de carbono negro (CN) que ainda é recente na região, carecendo de mais informações e com o estudo dos nitroaromáticos que é algo inético para a Baía de Guanabara além de realizar o estudo geocronológico dos hidrocarbonetos para a Baía.

2.2.

Objetivo específico

- Determinar as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos (HA) e HPAs no material particulado em suspensão (MPS) e no sedimento dos rios Caceribu, Guapimirim, Suruí, Iguaçu, São João de Meriti, Irajá e dos Canais do Cunha e do Mangue ao longo de 1 ano;
- Avaliar as possíveis fontes de HA e HPAs para a baía de Guanabara por transporte fluvial;
- Avaliar possíveis diferenças entre o material que é exportado para a baía pelos rios e canais e o que permanece preferencialmente depositado nestes corpos hídricos;
- Determinar as concentrações de HA, HPAs, NHPAs e CN em testemunhos sedimentares e com isso, realizar o estudo geocronológico do aporte dos hidrocarbonetos para o sedimento da Baía de Guanabara;

- Avaliar a relação entre o CN e os HPAs nas amostras de sedimento buscando maior compreensão da importância do CN da distribuição de HPAs na Baía de Guanabara.

3

Revisão Bibliográfica

O transporte fluvial constitui uma das principais formas de condução de matéria orgânica e inorgânica continental para o mar (Bianchi *et al.*, 2002). A matéria orgânica ribeirinha é de interesse geoquímico atuando como um integrador de processos dentro de bacias de drenagem assim como fonte de matéria orgânica para os sedimentos das margens continentais, sendo em última instância preservado como registro geológico (Onstad *et al.*, 2000). Uma vez que os compostos orgânicos hidrofóbicos como os HPAs possuem grande facilidade de se adsorverem na matéria orgânica, esta acaba sendo responsável pelo transporte destes contaminantes pelos rios e canais até chegarem aos estuários.

Embora os rios sejam amplamente conhecidos como a principal forma de transporte de matéria orgânica continental para o oceano, este material não é transportado de forma passiva (Mccallister *et al.*, 2006). Como exemplo, o carbono orgânico de origem terrestre pode sofrer rápida remoção ou decomposição durante o processo de deposição em ambientes estuarinos por degradação microbiana, foto oxidação ou floculação. Os estuários por sua vez recebem matéria orgânica de diversas fontes. Além do material alóctone terrestre exportado dos continentes pelos rios ou águas subterrâneas, eles também recebem materiais marinhos alóctones trazidos do oceano aberto pela ação das marés e produção autóctone de algas e vegetação litorânea (Goñi *et al.*, 2003; Spencer *et al.*, 2007). Desta forma, os rios e seus estuários constituem em uma ligação hidrológica e biogeoquímica vital entre o continente e o oceano.

Conhecer a quantidade de carbono transportada pelos rios é importante para uma melhor compreensão do ciclo global de carbono. Os rios e estuários transportam aproximadamente 4×10^{15} g de carbono orgânico anualmente, no qual aproximadamente 60% são representados pelo carbono orgânico dissolvido (COD) e os 40% restantes pelo carbono orgânico particulado (COP) (Raymond e Bauer, 2001; Abril, 2002). Ao contrário das partículas suspensas e detritos mais grosseiros que tendem a sedimentar, o COD pode ser transportado por longas distâncias, afetando o oceano em larga escala.

De acordo Chen (2009), acredita-se que a exportação fluvial de COD contribua com a remoção de aproximadamente $0,36 \text{ Pg ano}^{-1}$ das placas continentais.

O carbono orgânico possui grande importância em ambientes aquáticos, pois atua como um “modulador” (Prairie, 2008). Exemplos disto são a influência do carbono orgânico na absorção de luz solar incidente, na biodisponibilidade de metais pesados e no controle de pH de águas naturais de baixa alcalinidade (Stanley *et al.*, 2012).

O MPS consiste em uma grande mistura heterogênea de partículas orgânicas e inorgânicas de origem antropogênica e natural (Broman *et al.*, 1987). A biodisponibilidade e comportamento dos poluentes hidrofóbicos são influenciados pelo COP e pelo COD na coluna d’água (Stoffyn-Egli *et al.*, 1997).

Buscando identificar a origem da matéria orgânica em ambientes aquáticos, marcadores moleculares como os hidrocarbonetos têm sido utilizados como traçadores de atividades humanas ao longo de áreas costeiras, industriais e centros urbanos em várias regiões do mundo (Zakaria *et al.*, 2001; Bícego *et al.*, 2006; Martins *et al.*, 2012).

Os hidrocarbonetos são contaminantes ambientais amplamente difundidos em rios, lagos e sistemas estuarinos. Na região da Baía de Guanabara os hidrocarbonetos podem ser provenientes principalmente de petróleo e seus subprodutos, combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis; aportes naturais de plantas superiores e biomassa marinha, além de seus produtos de transformação a partir de precursores biogênicos (Wagener *et al.* 2012; Mauad *et al.* 2013).

A distribuição de hidrocarbonetos na água, sedimento e biota, fornece importantes indicações sobre o impacto no ambiente marinho dos lançamentos acidentais e rotineiros provenientes das atividades industriais do petróleo e, principalmente, da utilização dos derivados de petróleo. Os hidrocarbonetos mais utilizados neste tipo de estudo são os *n*-alcanos e os HPAs, além da mistura complexa não resolvida (MCNR) (PDRH-BG, 2003).

Muitos trabalhos vêm sendo realizados buscando distinguir as possíveis fontes de hidrocarbonetos para o ambiente aquático. (Readman *et al.*, 2002; Yunker e Macdonald, 2003; Commendatore e Esteves, 2004; Medeiros *et al.*, 2005; Azevedo *et al.*, 2007; Commendatore *et al.*, 2012; Wagener *et al.*, 2012). Uma vez que hidrocarbonetos petrogênicos, biogênicos e pirolíticos frequentemente coexistem nas matrizes ambientais e sofrem processos de degradação natural e transformações, se torna mais difícil a identificação de suas principais fontes. O aporte direto de vários

tipos de subprodutos refinados de petróleo, como óleo combustível, combustíveis veiculares entre outros também pode contribuir para a maior complexidade da identificação das fontes de hidrocarbonetos (Broman *et al.*, 1987).

3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem os n-alcanos, alcanos ramificados, isoprenóides e compostos cíclicos, incluindo biomarcadores geoquímicos como os hopanos e esteranos. Sua análise pode ser utilizada como impressão digital em derrames de petróleo e para proporcionar informações adicionais nas investigações sobre as fontes de contaminação por hidrocarbonetos e também na extensão da degradação do petróleo (Tolosa *et al.*, 2004).

Os n-alcanos são importantes constituintes da fração alifática dos hidrocarbonetos que estão presentes no petróleo e no combustível fóssil, como gasolina e óleo diesel. Além disso, podem ser provenientes do aporte de material vegetal terrestre, característico pela predominância de cadeias com número ímpar de carbonos (entre $n\text{-C}_{25}$ e $n\text{-C}_{35}$, como observado para ceras de plantas cuticulares), ou de sua decomposição, assim como pela atividade metabólica de organismos aquáticos e degradação de precursores alifáticos biológicos como n-alcoois e ácidos carboxílicos (Tissot e Welte, 1984; Lichtfouse *et al.*, 1994; Kanzari *et al.*, 2012).

Enquanto os n-alcanos petrogênicos apresentam ampla distribuição, e nenhuma predominância entre cadeias carbônicas ímpares ou pares, os n-alcanos específicos de organismos marinhos (microalgas e cianobactérias) possuem número de carbonos inferior a 21, com predominância de $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{17}$ (Volkman *et al.*, 1992; Zanardi *et al.*, 1999; Martins *et al.*, 2004; Kanzari *et al.*, 2012), sendo mais vulneráveis à degradação do que os n-alcanos de ceras de plantas cuticulares (Yunker e Macdonald, 2003).

Os alcanos isoprenóides pristano (Pri) e fitano (Phy) (Figura 1) são constituintes comuns da maioria dos sedimentos, mas suas abundâncias relativas variam bastante. Estão presentes em vários tipos de petróleo, geralmente como principais constituintes de uma gama muito mais ampla de alcanos isoprenóides e, assim, são muitas vezes considerados como bons indicadores de contaminação de petróleo (Volkman *et al.*,

1992). Porém, estes isoprenóides também podem ter origens naturais. O pristano pode ser originário do aporte direto de lipídeos de certos zooplânctons, enquanto o fitano pode ocorrer em lipídeos de Archaeobacterias, tais como as metanogênicas, sendo abundante em ambientes anaeróbios (Volkman *et al.*, 1986).

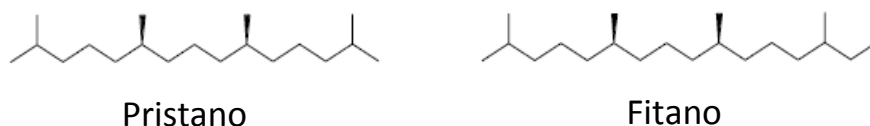


Figura 1 - Estrutura dos isoprenóides de hidrocarboneto pristano (C19) e fitano (C20). Fonte: (Bianchi, 2007).

As razões $n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$ e $n\text{-C}_{18}/\text{Phy}$ são normalmente utilizadas para avaliar a presença de óleo e a biodegradação relativa dos n-alcenos. De acordo com Blumer e Sass (1972), baixos valores destas razões (< 1) em amostras ambientais geralmente sugerem a presença de óleo degradado, enquanto valores mais elevados (> 1) mostram a presença do óleo recente. Todavia, estes índices devem ser utilizados com certo cuidado, pois o pristano e o fitano também podem ser hidrocarbonetos naturais ou de reações pós-deposicionais que envolve a hidrogenação catalítica de fitadienos e/ou oxidação (Pri) ou a redução (Phy) do lado fitol da cadeia da clorofila (UNEP/IOC/IAEA apud Mille, 2007).

A razão entre os isoprenóides também pode ser utilizada. Sedimentos recentes não contaminados apresentam elevado teor de pristano (oriundo de zooplâncton e outros animais marinhos) enquanto o fitano é praticamente ausente, proporcionando razão $\text{Pri}/\text{Phy} > 1$ (tipicamente entre 3 e 5). Valores $\text{Pri}/\text{Phy} < 1$ ou próximos sugerem contaminação petrogênica (Hu *et al.*, 2011).

A razão terrestres/aquáticos (RTA) é utilizada para determinar contribuição de matéria orgânica oriunda da flora terrestre e aquática como mostra a equação 1 (Bourbonniere e Meyers, 1996; Meyers, 1997). Resultados de $\text{RTA} < 1$ sugerem a contribuição aquática e valores > 1 , contribuição terrestre.

$$RTA = \frac{nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} \dots}{nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} \dots} \quad \text{Equação 1}$$

O índice de preferência de carbonos (IPC) mostra a preferência entre n-alcanos com cadeia carbônica ímpar *versus* n-alcanos com cadeia carbônica par como mostra a equação 2, para a qual “a” e “b” são n-alcanos com número par de carbonos. Para óleo cru e hidrocarbonetos de petróleo, este índice se encontra em torno de 1. Fontes biogênicas apresentam valores de $4 \leq IPC \leq 7$. A predominância de hidrocarbonetos ímpares (entre $n\text{-C}_{24}$ e $n\text{-C}_{32}$) é característico de restos plantas vasculares terrestres (Clark Jr e Blumer, 1967; Mille *et al.*, 2007). Sedimentos não contaminados e ceras epitculares de plantas vasculares, se caracterizam pelas elevadas concentrações de $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$, proporcionam valores entre $3 \leq IPC \leq 6$ (Colombo *et al.*, 1989).

$$IPC = 0,5 \times \left(\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^{b-1} \text{pares}} \right) \quad \text{Equação 2}$$

A mistura complexa não resolvida (MCNR) é outra parte importante dos hidrocarbonetos alifáticos. Ela compreende um grupo de aproximadamente 250.000 compostos, sendo eles cíclicos e ramificados, que não podem ser resolvidos pelas colunas capilares, aparecendo como uma elevação da linha de base do cromatograma (Volkman *et al.*, 1992; Sutton *et al.*, 2005). É conhecida por resistir à degradação microbiana de forma mais eficaz que os n-alcanos, tendo uma maior tendência para permanecer no ambiente após a degradação dos n-alcanos (Ajayi e Poxton, 1987; Bouloubassi e Saliot, 1993).

Segundo Ou *et al.* (2004), a MCNR é produto do intemperismo do petróleo sob prolongada exposição à luz solar e oxigênio atmosférico. A ocorrência de elevadas concentrações de MCNR no sedimento pode indicar que a região pode ter sido contaminada com óleo parafínico (de boa qualidade), intemperizado ou por derrame recente de óleo já degradado (óleo pesado), considerando que regiões contaminadas recentemente por óleo parafínico (de melhor qualidade) tendem a ter concentrações

relativamente elevadas de *n*-alcanos. Com isso, a relação MCNR/*n*-alcanos pode proporcionar informações úteis no histórico de poluição de uma área por hidrocarbonetos de petróleo. A razão entre a MCNR e os picos resolvidos (PR) pela coluna capilar pode ser utilizada para avaliar a origem da contaminação. Valores de MCNR/PR > 4 sugerem contaminação petrogênica (Readman *et al.*, 2002).

A MCNR pode se apresentar sob duas formas: unimodal e bimodal. Na primeira forma, ela normalmente se encontra com máximo entre *n*-C₁₈ e *n*-C₂₅, estando relacionada a presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos. A MCNR bimodal ocorre entre *n*-C₁₆ e *n*-C₂₂ podendo ser atribuída a degradação bacteriana da matéria orgânica (Farrington e Tripp, 1977; Venkatesan e Kaplan, 1982; Bouloubassi e Saliot, 1993).

Não há evidências da presença de MCNR em plantas vasculares nem em matéria orgânica recente (Peters *et al.*, 2005). As fontes naturais de MCNR incluem o petróleo cru degradado, o intemperismo de rochas antigas e o detrito de algas. Desta forma, a MCNR costuma ser um traçador de derramamento de petróleos pesados ou crônicos (PDRH-BG, 2003).

3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e Nitroaromáticos (NHPAs)

Os HPAs são substâncias orgânicas contendo somente carbono e hidrogênio em sua estrutura, compostos por dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Cada anel contém 5 ou 6 átomos de carbono, no qual o naftaleno é o composto mais simples deste grupo. Os anéis podem ou não estar substituídos por cadeias alifáticas, sendo denominados HPAs alquilados, como por exemplo, os derivados metílicos de naftaleno e fenantreno, (Neff, 1979; Netto, 2000; Meniconi e Barbanti, 2007).

Devido suas propriedades mutagênicas e/ou carcinogênicas, 16 HPAs foram classificados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) devido suas características (Figura 2).

As fontes de HPAs podem ser divididas em três principais classes de acordo com suas características. Embora possam ser provenientes de fontes petrogênicas e diagenéticas, os HPAs também são oriundos de processos pirolíticos que incluem as atividades industriais, incineração de resíduos sólidos, processos de combustão veicular

e queimadas sejam naturais ou intencionais. Os processos antropogênicos são responsáveis por mais de 90% da emissão dos HPAs na atmosfera (Laflamme e Hites, 1978; Yunker e Macdonald, 1995; De Martinis *et al.*, 2002; Achten e Hofmann, 2009; Callén *et al.*, 2011).

As fontes pirolíticas são conhecidas por proporcionam uma mistura complexa de compostos com abundância de HPAs parentais de alto peso molecular e baixa proporção de HPAs alquilados. Entre estas, as fontes veiculares de emissão possuem grande importância devido à complexidade e quantidades, cada vez maiores, de material que é lançado na atmosfera.

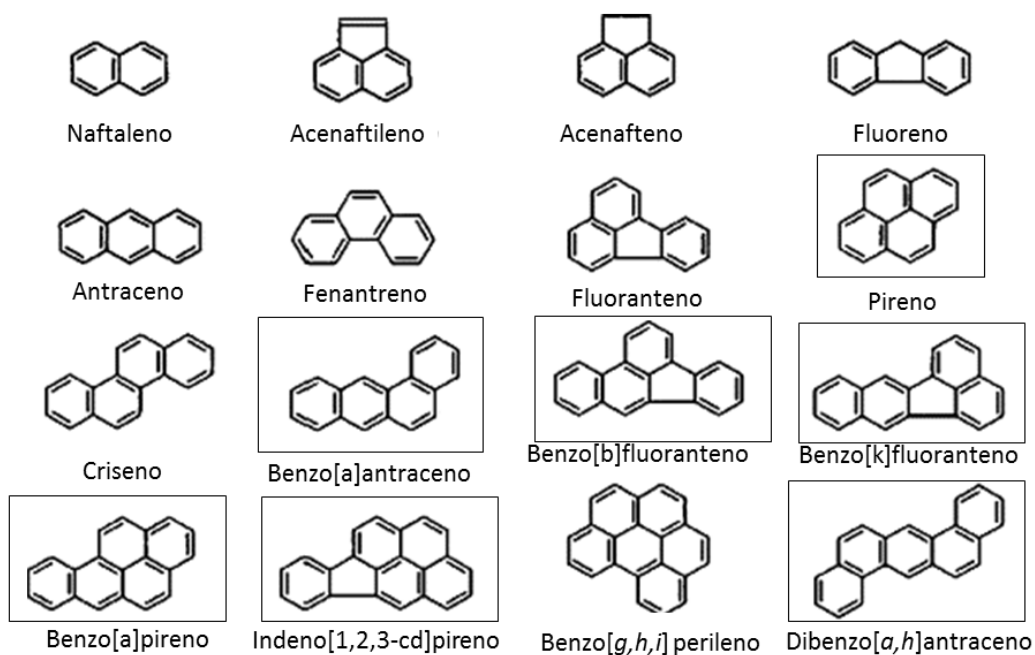


Figura 2 - 16 HPAs prioritários com destaque para os 7 HPAs considerados potencialmente carcinogênicos aos seres humanos pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC).

Os veículos motorizados contribuem para o aumento da contaminação por HPAs através da exaustão de gases, partículas de pneu e óleo lubrificante. O material particulado emitido por veículos a diesel, por exemplo, é constituído principalmente de carbono elementar que atua como superfície de condensação para HPAs e outros

compostos orgânicos (Lopes e Andrade, 1996). Além disso, durante o processo de combustão, os veículos que utilizam óleo diesel são os maiores contribuintes para o lançamento de HPAs de baixo peso molecular para a atmosfera, enquanto os veículos movidos à gasolina são fontes de HPAs de alto peso molecular (Holliger *et al.*, 1997).

Kennedy (1997) e Richter e Howard (2000) retratam a formação de HPAs como sendo intrínseca à formação de material fuliginoso, onde a primeira etapa para a produção da fuligem é a formação das primeiras espécies aromáticas e de hidrocarbonetos alifáticos.

Durante a queima de combustíveis fósseis, a formação dos HPAs e os mecanismos de emissão podem ser classificados em dois processos: pirólise e pirossíntese. Durante o aquecimento, normalmente a temperaturas maiores que 500 °C, os compostos orgânicos são parcialmente decompostos formando fragmentos menores e instáveis (pirólise). Estes fragmentos livres, altamente reativos e com um tempo de vida curto, formam compostos mais estáveis (HPAs) através de reações de recombinação (pirossíntese) com espécies alquiladas menores (Mastral e Callén, 2000; Connell, 2005).

A variedade de HPAs formados vai depender das condições existentes no momento de queima. Quanto maior a temperatura e o tempo de reação durante o processo de combustão, maior será a formação de estruturas mais condensadas, propiciando a formação de particulado. Desta forma, estes HPAs participam ativamente como precursores moleculares da fuligem em seu processo de nucleação (Lima, 2004) como é exemplificado na Figura 3 e na Figura 4.

Além da formação pirolítica, os HPAs podem ser formados por alguns processos distintos durante a formação geológica de combustível fóssil. No processo de formação do carvão e do petróleo, o material biológico é quebrado pela ação moderada da pressão e da temperatura (menos que 200 °C). Sob estas condições, os HPAs podem ser produzidos por mecanismos similares àqueles que envolvem a combustão incompleta. Devido às baixas temperaturas envolvidas, as transformações ocorrem em uma proporção muito menor (Connell, 2005).

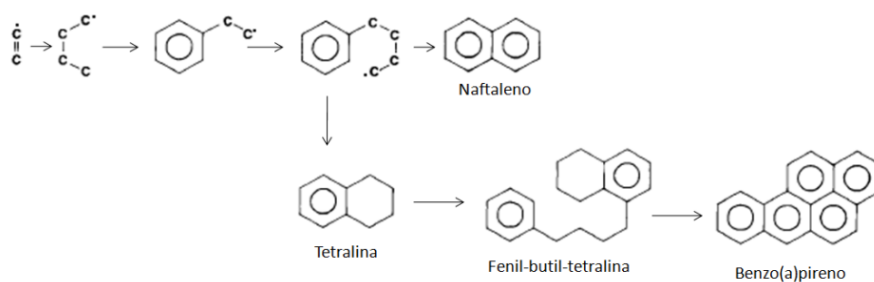


Figura 3 - Mecanismo de formação de HPAs por meio de pirólise. Fonte: Connell (2005). Modificado

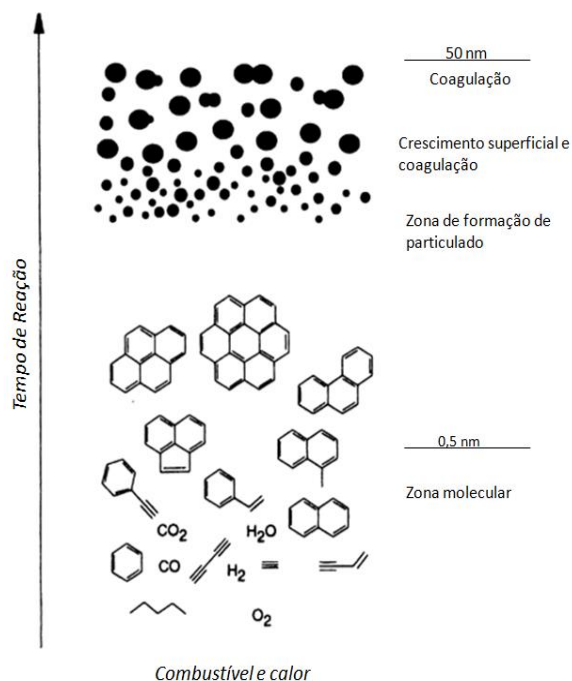


Figura 4 - Formação de HPAs por diferentes rotas e posterior formação de fuligem durante o processo de combustão. Fonte: Richter e Howard, 2000; Masiello, 2004.

Os HPAs petrogênicos encontrados em amostras de sedimento costumam ter como origem o transporte do petróleo, exploração offshore, derramamentos e escoamento natural de petróleo. A composição dos hidrocarbonetos de petróleo é muito complexa, é caracterizada pela alta abundância de HPAs alquilados (Mostafa *et al.*, 2009).

Poucos HPAs podem ter origem diagenética. O mais frequentemente encontrado é o perileno, que pode ser derivado de precursores biogênicos. O perileno também pode ser proveniente de material aquático, diatomáceas ou então, processos de combustão (Mostafa *et al.*, 2009).

Uma vez lançado no ambiente, os HPAs oriundos de processos de combustão podem ser distinguidos de óleo recentemente introduzido pela razão de HPAs alquil-substituídos em relação aos compostos parentais. Óleos e carvão apresentam uma maior proporção de compostos alquilados enquanto nos HPAs formados durante os processos de combustão predominam HPAs parentais.

Na Figura 5, o quadro 1 pode ser esperado para processos mais eficientes de combustão para a formação de gás natural. Os quadros 2 e 3 representam as características encontradas nos processos de combustão envolvendo a formação de carvão e óleo enquanto o quadro 4 mostra a distribuição característica de compostos parentais e alquilados encontrada para óleo cru e óleos combustíveis (Unep/Ioc/Iaea, 1992).

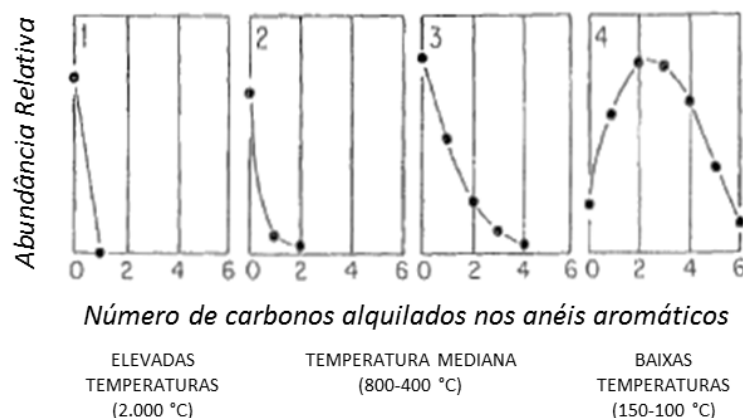


Figura 5 - Abundância relativa dos compostos de HPAs parentais e alquil-substituídos influenciados pela temperatura de formação. Fonte: UNEP/IOC/IEAE (1992). Modificado.

Os produtos derivados de petróleo diferem significativamente dos óleos brutos nas concentrações de HPAs e padrões de distribuição. Geralmente, em óleos crus não intemperizados, os derivados alquilados de naftaleno são mais abundantes e os alquilados de criseno são menos abundantes entre as cinco séries homólogas de HPAs

alquilados, enquanto muitos dos HPAs de 4-6 anéis não substituídos aparecem em baixas concentrações ou estão ausentes. Normalmente HPAs em óleos brutos ou refinados apresentam forma característica de sino (como mostrado no quadro 4 da Figura 5) dentro de cada série homóloga (Wang e Fingas, 2006).

A atmosfera é a principal rota de transporte de HPAs antropogênicos e naturais além de outros compostos orgânicos. Segundo Hwang e Foster (2006), o aporte global de HPAs provenientes de fontes estacionárias vem diminuindo desde a década de 1940, devido às modificações no uso de combustíveis, passando do carvão para o petróleo. Porém, as emissões por fontes móveis podem ser responsáveis pelo recente aumento das concentrações de HPAs nos sedimentos, observado a partir da década de 1980, havendo uma correlação positiva entre o crescimento populacional e a expansão urbana com o aumento do tráfego veicular.

Os HPAs são geralmente mais resistentes à biodegradação que muitos biomarcadores saturados e tendem a persistir em diferentes matrizes ambientais como o material particulado, sedimentos e alguns organismos marinhos (Maioli *et al.*, 2011)

Segundo Neff (1979) e Latimer e Zheng (2003), grandes concentrações de HPAs tem sido encontradas em estuários e ambientes costeiros próximos aos centros urbanos, onde a sua entrada é feita a partir das bacias hidrográficas e da atmosfera.

Os sedimentos costeiros costumam agir como sorvedouros temporários da matéria orgânica natural e/ou antropogênica tanto a curto quanto a longo prazo. Uma vez que os HPAs se encontram preferencialmente adsorvidos a matéria orgânica devido sua natureza hidrofóbica, quanto maior o conteúdo de matéria orgânica presente no sedimento, maior será a concentração de carbono orgânico e, conseqüentemente, mais significativo será o acúmulo dos HPAs no sedimento.

Os efeitos dos HPAs sobre a saúde humana estão diretamente associados ao mecanismo de contaminação que ocorre principalmente através da inalação de aerossóis atmosféricos (Lopes e Andrade, 1996). Segundo Cauwenberg (1985), a mutagenicidade de ação direta das partículas ambientais está associada predominantemente com o tamanho dos particulados respiráveis ($< 2 \mu\text{m}$) aos quais os HPAs acumulam preferencialmente através de processos de condensação nas fontes de emissão. Isto se justifica devido ao fato de quanto menor o tamanho das partículas maior será a área superficial disponível para a adsorção dos HPAs.

Diferentemente dos HPAs, os NHPAs são oriundos somente de emissões diretas de queima de combustíveis fósseis (fontes primárias) ou são formados como subprodutos de reações atmosféricas dos HPAs com espécies oxidantes como os radicais hidroxilas (OH), durante o dia, e com radicais nitrato (NO₃), durante a noite, na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) (Bamford e Baker, 2003; Hattori *et al.*, 2007; Walgraeve *et al.*, 2010). Como exemplo, Atkinson e Arey (1994), mostram que os compostos 1-nitropireno, 2-nitrofluoreno e 3-nitrofluoranteno são abundantes na exaustão de diesel, enquanto seus respectivos isômeros 2-nitropireno, 3-nitrofluoreno e 2-nitrofluoranteno, são formados por reações na fase gasosa.

Uma vez presentes na atmosfera, por serem compostos semivoláteis, os NHPAs possuem o potencial de se equilibrar entre a fase gasosa e de serem adsorvidos sobre o particulado atmosférico (Dimashki *et al.*, 2000). De acordo com Hattori *et al.* (2007), o particionamento de HPAs semivoláteis com menos de 4 anéis aromáticos entre a fase particulada e a fase gasosa depende de fatores como a temperatura do ar, a sua origem, além das características do aerossol. No entanto, HPAs com 5 e 6 anéis e NHPAs com 4 e 5 anéis encontram-se predominantemente associados ao material particulado (Atkinson e Arey, 1994). Sendo assim, estes compostos podem ser transportados pela atmosfera, até serem depositado no continente, próximo de sua fonte de emissão, ou serem deslocados por longas distâncias, até sedimentarem em ambientes marinhos.

Os NHPAs podem representar uma fração significativa de compostos mutagênicos de ação direta (Ozaki *et al.*, 2009). Embora a concentração dos NHPAs seja muito menor quando comparada aos HPAs parentais, na ordem de picograma por metro cúbico para amostras de particulado atmosférico - picograma por grama para amostras de sedimento (Niederer, 1998; Bamford e Baker, 2003; Albinet *et al.*, 2008; Ozaki *et al.*, 2009) - estes possuem toxicidade e mutagenicidade bem mais elevadas que os HPAs parentais. Os NHPAs podem ter efeitos carcinogênicos 10 vezes maiores e mutagênicos 100.000 vezes superiores quando comparados aos HPAs (Bamford *et al.*, 2003; De Martinis *et al.*, 2002; Barreto *et al.*, 2007).

Estudos realizados por Niederer (1998) mostram que mesmos os NHPAs sendo encontrados em concentrações de três a quatro ordens de grandeza inferiores aos HPAs parentais e se mostrando menos persistentes em amostras de solo, ainda assim são de suma importância quando se considera o seu elevado potencial mutagênico, que pode

ser estimado como da mesma magnitude que os HPAs encontrados em maiores concentrações.

A complexidade das matrizes ambientais associada às baixas concentrações dos NHPAs no ambiente torna indispensável o desenvolvimento de métodos analíticos de elevada sensibilidade e seletividade para sua determinação. Várias técnicas analíticas têm sido empregadas para determinação de NHPAs neste tipo de amostra. Normalmente isto envolve um extenso processo de manuseio da amostra para extrair os compostos e separar os analitos de interesse do restante do extrato.

Para isso, é comum o uso do HPLC ou a cromatografia líquida em coluna para a separação, seguida por análise cromatográfica de alta resolução, como a cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons (GC-ECD) (Teixeira *et al.*, 2011) ou a espectrometria de massas com ionização química de íons negativos (NCI-MS) (Bamford e Baker, 2003; Bezabeh *et al.*, 2003), além de ser possível o uso de cromatografia líquida (LC) (Ozaki *et al.*, 2009) e da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de fluorescência (FL) (Ohno *et al.*, 2009), para qual é necessária à redução dos compostos nitrados a aminas.

Muito poucos estudos foram desenvolvidos visando os NHPAs em compartimentos ambientais brasileiros, dentre os quais se pode citar Teixeira *et al.* (2011) que estudou NHPAs presente no material particulado da região metropolitana de Porto Alegre e Vasconcellos *et al.* (2007) que estudou em amostras atmosféricas das cidades de São Paulo, Paulínea, Araraquara e Piracicaba.

Embora atualmente se tenham alguns estudos buscando elucidar a dinâmica dos nitroaromáticos no ambiente (Sienra *et al.*, 2006; Ozaki, *et al.*, 2009; Zhang *et al.* 2011), observa-se de forma geral a necessidade da realização de mais estudos buscando uma melhor compreensão do comportamento destes compostos em áreas tropicais, que fossem além das matrizes de material particulado atmosférico e fase gasosa, de forma que estes possam servir como mais uma ferramenta na avaliação e interpretação dos processos de combustão nestas regiões e inclusive no Brasil.

4 Área de Estudo

Das regiões metropolitanas existentes no país, a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) apresenta a segunda maior densidade demográfica, com aproximadamente 2.100 hab km⁻² com alto grau de urbanização (Inea, 2009). Entre as décadas de 1950 e 1980, a bacia da Guanabara passou por um intenso crescimento populacional, seja por aumento de natalidade quanto por fluxo migratório devido ao desenvolvimento industrial ao redor da Baía de Guanabara (Figura 6) (PDRH-BG, 2003). Desta forma, elevou-se o processo de degradação deste ecossistema pela introdução de elevada carga poluidora proveniente, em sua maior parte, de esgotos domésticos e efluentes industriais. Após este período, o crescimento populacional foi bastante reduzido, chegando a 1,2% ao ano na década de 1990. Atualmente, existem várias potenciais fontes de hidrocarbonetos às margens da Baía como refinarias, duas instalações portuárias e 16 terminais de petróleo e 32 estaleiros navais (PDRH-BG, 2003).

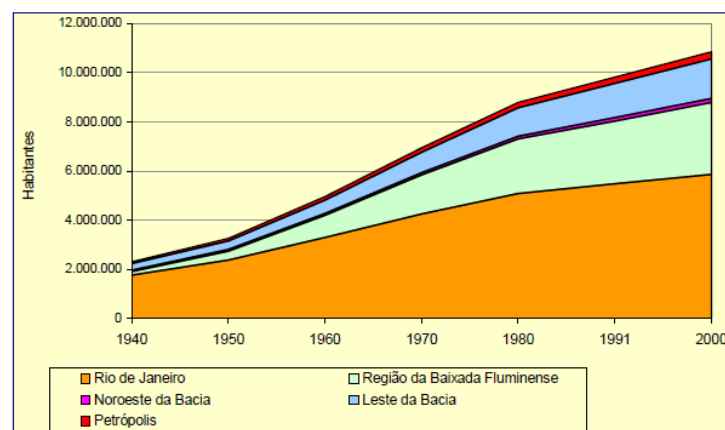


Figura 6 - População da bacia da Guanabara entre os anos de 1940 e 2000. Fonte: PDRH-BG (2003).

A Região Hidrográfica da Bacia da Guanabara (RHBG) possui aproximadamente 4.080 km² (Amador, 1997), com cerca de 11,5 milhões de habitantes (Tabela 1) equivalendo a 73% da população do Estado do Rio de Janeiro de acordo com o Censo de 2010. Além disso, a região possui 11.000 instalações industriais, das quais 455 são consideradas de elevado risco de poluição e 55 delas são responsáveis por aproximadamente 80 % da carga de contaminantes que chega a baía (PDRH-BG, 2003; IBGE, 2010).

Dos 17 municípios que correspondem a RMRJ (Duque de Caxias, Itaguaí, Mangaratiba, Nilópolis, Nova Iguaçu, São Gonçalo, Itaboraí, Magé, Maricá, Niterói, Paracambi, Petrópolis, São João de Meriti, Japeri, Queimados, Belford Roxo e Guapimirim), 11 fazem parte da RHBG, correspondendo a 90% da população total da RMRJ (5.570.341 hab) (IBGE, 2010).

Tabela 1 - Municípios pertencentes à RHBG com dados do Censo de 2010 mostrando a área total, densidade demográfica e participação na RHBG.

Município ^a	População Total ^b	Área Total km ² ^b	Densidade demográfica da unidade territorial (Hab/km ²) ^b	Participação percentual do município na RHBG ^a
Belford Roxo	469.332	788	6.031	100
Cachoeira de Macacu	54.273	953,8	5.657	94
Duque de Caxias	855.048	467,6	1.828	100
Guapimirim	51.483	360,8	143	100
Itaboraí	218.008	430,4	506	100
Magé	227.322	388,5	585	100
Mesquita	168.376	39,1	4.310	100
Nilópolis	157.425	19,4	8.118	100
Niterói	487.562	133,9	3.641	60
Nova Iguaçu	796.257	521,2	1.527	54
Petrópolis	295.917	795,8	372	5
Rio Bonito	55.551	456,5	122	42
Rio de Janeiro	6.320.446	1.200,3	5.266	30
São Gonçalo	999.728	247,7	4.036	100
São João de Meriti	458.673	35,2	13.026	100
Tanguá	30.732	145,5	211	100
Total	11.646.133	6.274	-	-

^a ICMBio *apud* Roberto (2009); ^b IBGE (2010)

Atualmente, a Baía de Guanabara ($22^{\circ}54'23''$ S ; $43^{\circ}10'02''$ O) possui superfície de 348 km^2 , com volume médio de $1,87 \times 10^9 \text{ m}^3$ e perímetro de 131 km. Do espelho d'água, 40 km^2 é ocupado por ilhas, sendo de 11,4 dias o tempo médio de renovação de 50 % das águas da baía. Para o interior da baía este tempo é mais longo, favorecendo a criação de zonas eutrofizadas altamente poluídas. Possui profundidade média de 6 m, atingindo mais de 30 m no canal central como pode ser visto na Figura 7 (Jica, 1994; Godoy *et al.*, 1998; Coelho, 2007; Nascimento e Villaça, 2008).

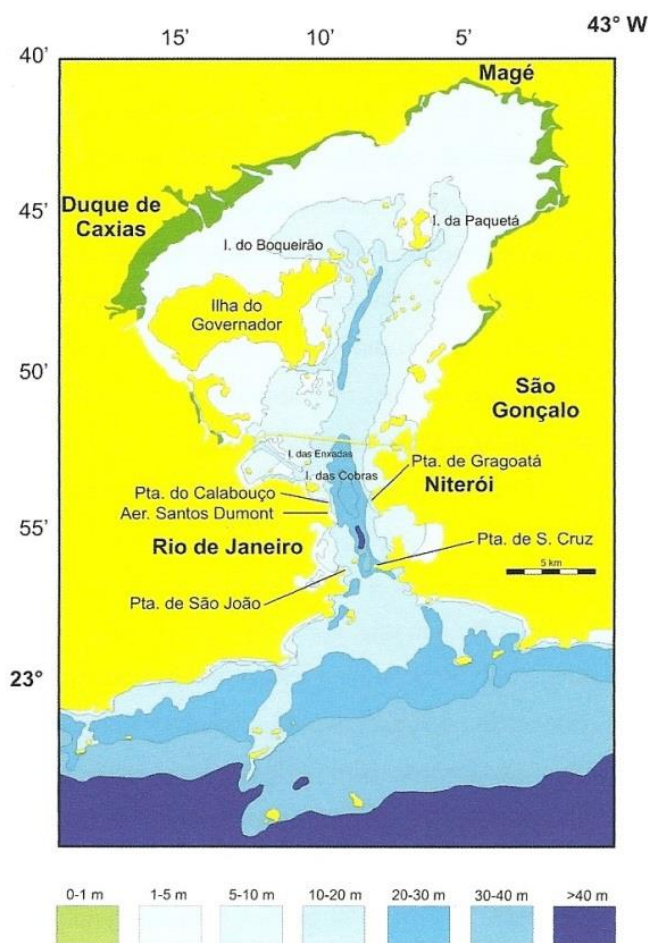


Figura 7 - Mapa batimétrico da Baía de Guanabara. Fonte: Quaresma (1997) *apud* Petrobras (2012).

A baía recebe o aporte de uma extensa rede de drenagem (média de $350 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) sendo que a maior parte desta descarga ocorre na região NE (PDRH-BG, 2003). A

região NO representa a mais importante entrada de sedimento para a baía, com volume de água variável durante o ano (Amador, 1997). De acordo com Rocha Filho (2000), entre 45 rios e canais que deságuam na Guanabara, os rios Caceribu, Guapimirim, Iguaçu, São João de Meriti, Irajá e o Canal do Cunha e o Canal do Mangue são responsáveis por 70 % do volume de água descarregado. A Tabela 2 apresenta a área de drenagem dos rios avaliados neste estudo e a área percentual da RHBG que eles ocupam.

Tabela 2 - Extensão, área de drenagem da sub-bacia e representação na RHBG dos rios e canais estudados.

Corpo hídrico	Sigla utilizada no estudo	Extensão (km) ^a	Área aproximada da sub-bacia (km ²) ^b	% da RHBG ^a
Rio Caceribu	CB	60	847	21
Rio Guapimirim	GM	14	1253	31
Rio Suruí	SU	-	69	-
Rio Iguaçu	IG	42,8	755	17
Rio São João de Meriti	SJM	5,6	165	-
Rio Irajá	IR	14	36	-
Canal do Cunha	CC	36,3	64	2
Canal do Mangue	CM	32,9	43	1

^aPDRH-BG(2005); ^bCoelho (2007); - Sem informação

A qualidade da água dos rios reflete o tipo e a intensidade da ocupação do solo. Desta forma, os rios da porção oeste da baía exibem nível de integridade condicionado à forte ocupação dos limites geográficos de cada sub-bacia, com grande influência dos esgotos sanitários. Em contrapartida, dentre os rios avaliados neste estudo, os rios ao norte refletem condições menos intensas de ocupação urbana e industrial (Figura 8), com exceção do rio Iguaçu que sofre influência de ocupação mais intensa com lançamento de efluentes industriais significativos em especial do complexo petroquímico em torno da REDUC e do rio Caceribu, que por muitos anos recebeu efluentes da CIBRAN-Companhia Brasileira de Antibióticos (PDRH-BG2003). De acordo com o relatório para o Programa de Despoluição da Baía de Guanabara (Jica, 1994), com exceção do rio Guapimirim, a maioria dos rios com maiores fluxos de água para a baía estão severamente poluídos. Os rios Estrela, Iguaçu, Sarapuí, Irajá, São João

de Meriti e os canais do Cunha e do Mangue contribuem com 90 a 95% da carga total de contaminantes que chega a baía.

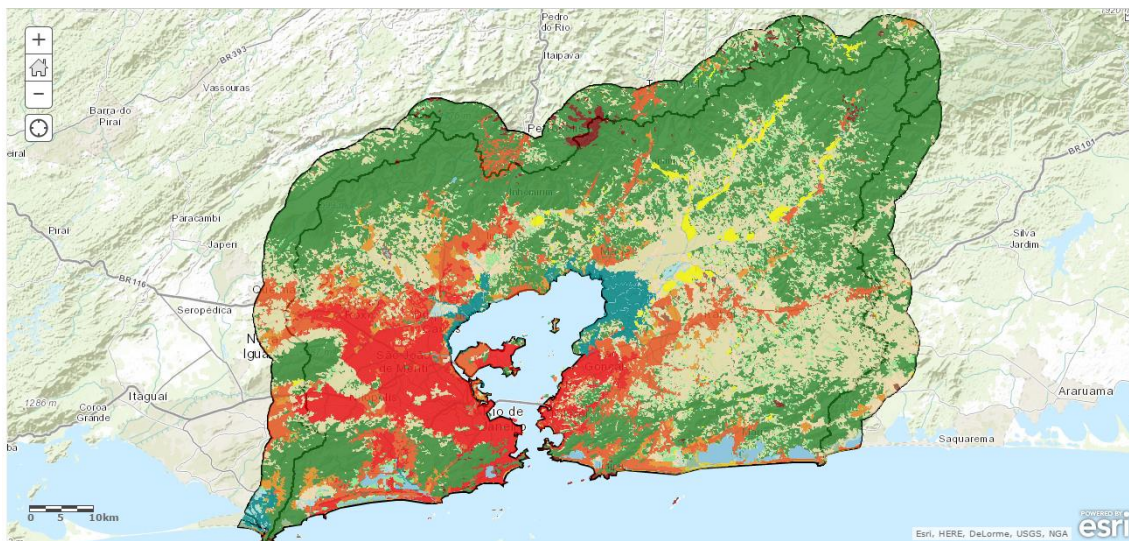


Figura 8. Ocupação do solo da Região Hidrográfica da Bacia da Baía de Guanabara (em vermelho). Fonte: SIG-RHBG, 2014.

4.1. Amostragem

Este trabalho compreende um amplo estudo realizado na região da Bacia da Guanabara, incluindo a análise de MPS e sedimento de rios e canais que desembocam na Baía de Guanabara assim como o estudo de testemunhos sedimentares coletados dentro da baía.

4.1.1. Rios e Canais

Foram realizadas 11 amostragens entre os meses de setembro/2011 e agosto/2012, com exceção do mês de dezembro de 2011. As amostragens foram realizadas todo final de mês entre os dias 27 e 31, independente das condições climáticas nos rios Caceribu (CB), Guapimirim (GM), Suruí (SU), Iguaçu (IG), São

João de Meriti (SJM), Irajá (IR), e nos canais do Cunha (CC) e do Mangue (CM) como apresentado na Figura 9.

Em cada ponto foram coletados 20L de amostra de água em garrafas âmbar de 4L (Figura 10-A). As amostras foram armazenadas sob refrigeração até sua recepção no laboratório para posterior filtração. Amostras para determinação de oxigênio dissolvido, salinidade, pH e temperatura foram coletadas com garrafa Van Dorn (Figura 10-B). Foram coletadas também amostras de sedimento com o auxílio de um amostrador Van Veen (Figura 10-C) que foram armazenadas em marmitas de alumínio previamente descontaminadas e mantidas sob refrigeração até sua chegada ao laboratório, sendo então congeladas a -4°C .

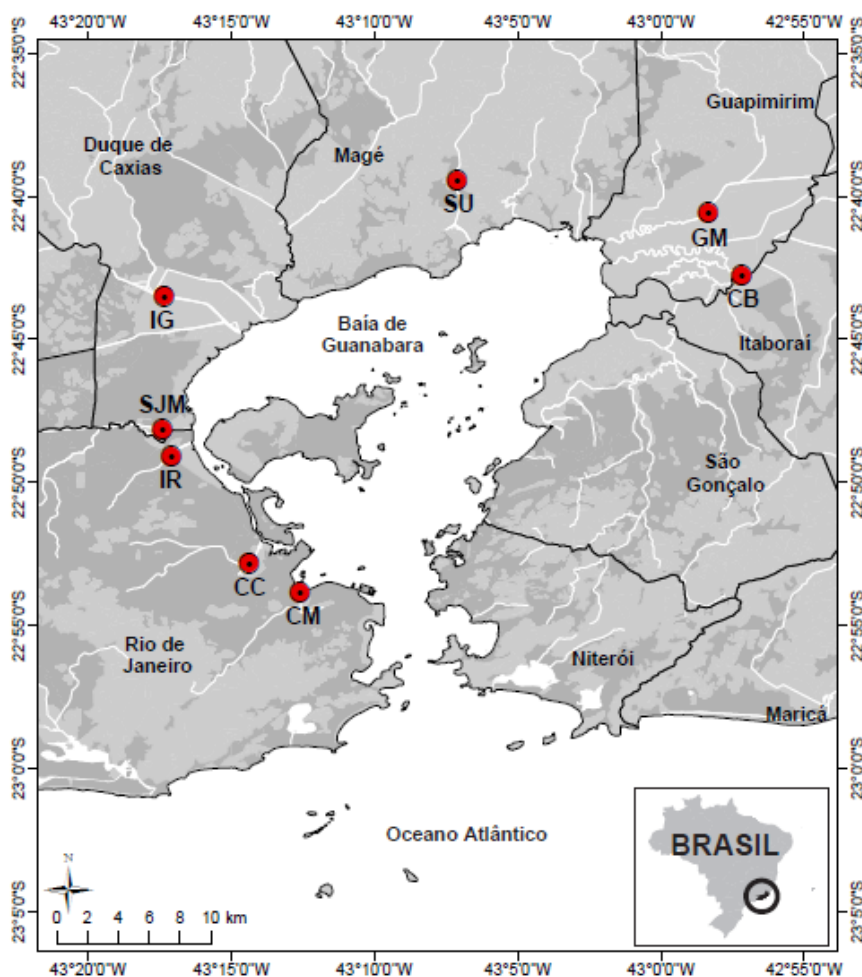


Figura 9 - Mapa da Baía de Guanabara com destaque para as estações amostradas.

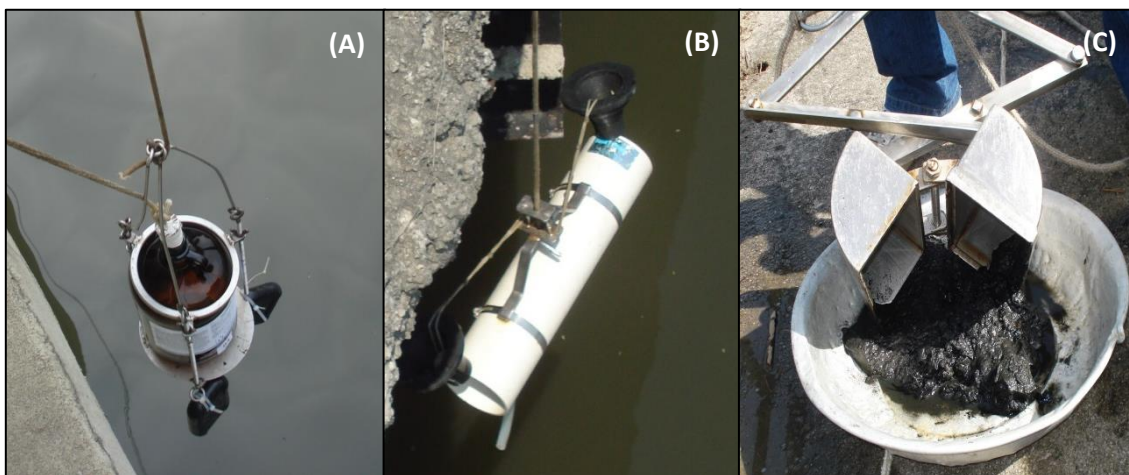


Figura 10 - Imagens de coleta de amostra de água para determinação de hidrocarbonetos, COT e NT (A); para determinação de OD e dos parâmetros físico-químicos (B) e amostras de sedimento (C).

4.1.2. Testemunhos Sedimentares

Em março de 2012 foram coletados três testemunhos sedimentares na Baía de Guanabara (Figura 11). O primeiro testemunho, coletado na região noroeste (22° 45' 50" S; 43° 12' 06" O), atrás da Ilha do Governador, com comprimento de 2,80 m; o segundo, coletado na entrada da baía, próximo à praia de Botafogo (22°56'34"S; 43°09'35"W), alcançou 2,45 m; e o terceiro, localizado próximo à margem leste (22°48'56"S; 43°06'19"W) com 1,85 m. Amostrador do tipo Piston Core e tubos de alumínio com diâmetro interno de 7,5 cm foram utilizados. Os testemunhos foram seccionados em intervalos de 2 cm levando em consideração a taxa de sedimentação de aproximadamente 2 cm ano⁻¹ (Godoy *et al.*, 1998).

As análises de datação por Pb²¹⁰ foram realizadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) sob supervisão do professor José Marcus Godoy da PUC-Rio.

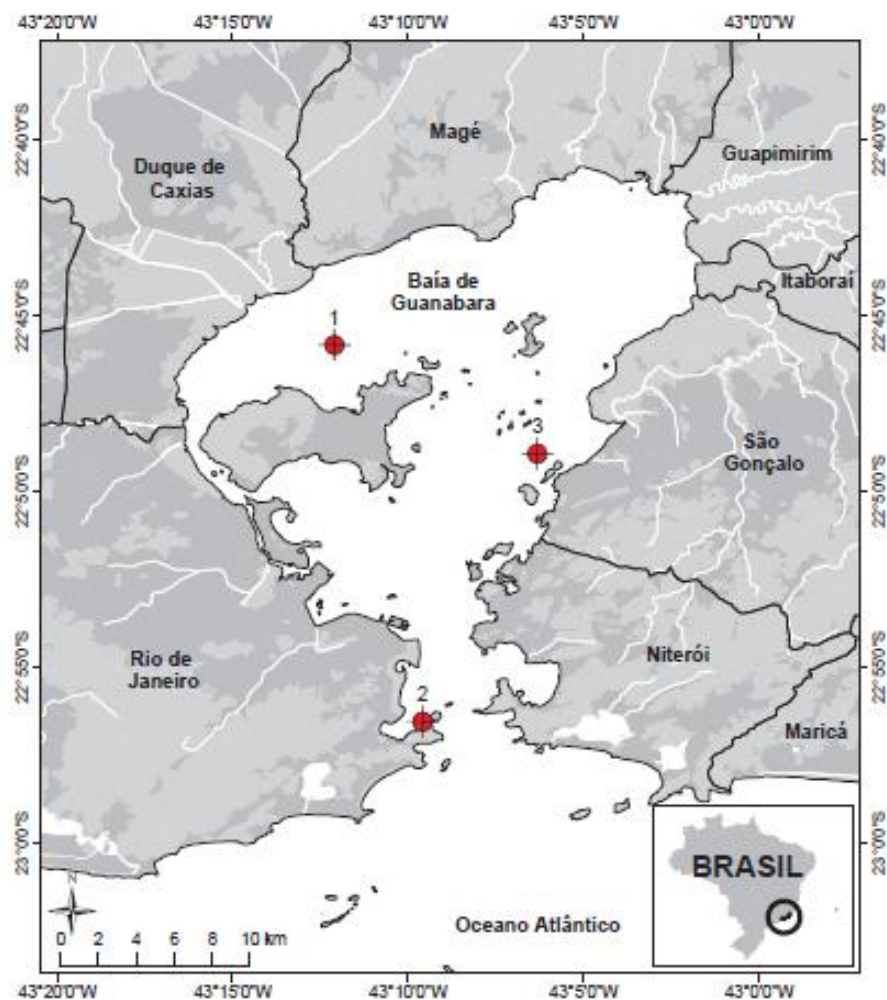


Figura 11 - Pontos de amostragem de testemunhos sedimentares.

5

Materiais e Métodos

5.1.

Padrões, Reagentes e Solventes Utilizados

Ácido clorídrico fumegante 37% P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha), diclorometano (Mallinckrodt Chemicals, Phillipsburg, NJ, USA), n-hexano (Mallinckrodt Chemicals), padrão surrogado de aromáticos p-terfenil-d₁₄ (AccuStandard, New Haven, USA), solução composta de padrões naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₄ (AccuStandard), padrões de 1 e 2-metilnaftalenos, 1,7-dimetil-fenantreno e 2,6 e 3,5-dimetil-fenantreno (CHIRON AS, Trondheim, Norway), Solução padrão com 16 HPAs prioritários (AccuStandard). Solução de padrões de n-alcanos n-C₁₂ - n-C₄₀, pristano e fitano (AccuStandard), padrão surrogado de n-alcano n-dC₃₀ (Chemservice, West Chester, PA, USA). Padrões de 1-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno, 5-nitroacenafteno, 2-nitrofluoreno, 9-nitrofenantreno, 3-nitrofenantreno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno, 7-nitrobenzo(a)antraceno, 6-nitrocriseno (Dr. Ehrenstorfer GmBh, Augsburg, Alemanha), 9-nitroantraceno (AccuStandard) e 2-nitrofluoranteno (Chiron AS, Trondheim, Noruega), 1-nitronaftaleno-d₇, 3-nitrofluoranteno-d₉, 1-nitropireno-d₉, 6-nitrocriseno-d₁₁ (C/D/N Isotopes, Pointe-Claire, Canadá). Zinco P.A (Merck), sulfato de cobre (Merck), óxido de cromo (Alpha, Stevensville, MI, USA), fios de cobre (Alpha). Sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm, Merck) descontaminadas por 24 h com diclorometano em extrator Soxhlet, sulfato de sódio anidro (Merck) e óxido de alumínio (alumina) (Merck) muflada a 450 °C por 6 h. Cápsulas de estanho e cápsulas de prata de 10x10 mm (Alpha).

5.2.

Determinação de Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e Carbono Negro (CN)

5.2.1.

Sedimento

Aproximadamente 10 mg de amostra previamente liofilizada, macerada e peneirada ($<63 \mu\text{m}$) foram pesadas diretamente em cápsulas de prata (10 mm x 10 mm) e descarbonatadas com HCl 6M para remoção de carbonatos permanecendo em banho de areia a 100°C até a secura. Este procedimento foi repetido algumas vezes de acordo até que a amostra não apresentasse mais efervescência. Após esta observação, o método foi repetido por mais duas vezes. Depois de secas e resfriadas à temperatura ambiente, parte das amostras destinou-se à quantificação de COT e NT e outra parte foi transferida para um forno com ventilação permanecendo por 24 h a $375^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (método CTO-375), para a oxidação térmica da matéria orgânica (Gustafsson *et al.*, 1997), partindo da temperatura ambiente, com aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 300°C seguido de 1°C min^{-1} até 375°C . Após as 24h, o forno é resfriado à temperatura ambiente, e as amostras seguem para determinação do CN.

Para a quantificação dos teores de COT, NT, CN foi utilizado um analisador elementar Thermo Scientific Flash 2000, utilizando de curva de calibração com padrão de ácido aspártico ($r > 0,999$). O material de referência NIST 1944 (New York/New Jersey Waterway Sediment; COT: $4,4\% \pm 0,3\%$ p.s.) foi utilizado para teste de exatidão no qual para $n=4$ a concentração média obtida foi de $4,65 \pm 0,29\%$ p.s. Os limites de detecção instrumental para C e N foram calculados como sendo igual a três vezes o desvio padrão dos resultados obtidos para a menor quantidade possível do padrão que poderia ser detectada pelo equipamento ($0,02 \text{ mg}$; $n = 7$). Encontrou-se $0,021\%$ p.s. para C e $0,006\%$ p.s. para N.

A avaliação da exatidão da determinação de CN por oxidação térmica (CTO-375) foi realizada a cada batelada de amostras oxidadas com o material de referência NIST SRM 1941b, que tem sido amplamente utilizado (Gustafsson *et al.*, 1997; Gélinas *et al.*, 2001; Gustafsson *et al.*, 2001; Hammes *et al.*, 2007; Flores-Cervantes, 2008).

De acordo com o teste t-student para diferença das médias para amostras independentes (pequenas amostras) os resultados de carbono negro da intercalibração

internacional (www.geo.unizh.ch/physisbcringtrial.html (2005) apud Luz, 2007) podem ser considerados iguais aos valores obtidos neste estudo como mostrado abaixo e na Tabela 3.

Hipótese nula: $H_0 : \mu_x = \mu_y$

Hipótese alternativa: $H_1 : \mu_x \neq \mu_y$

Região crítica: $(-\infty, -2,763] \cup [2,763, +\infty)$

$$t = \frac{(\bar{X} - \bar{Y})}{\sqrt{((S_x^2 / n_x) + (S_y^2 / n_y))}} = \frac{0,48 - 0,53}{\sqrt{(0,05^2 / 29) + (0,14^2 / 5)}} = \frac{-0,05}{0,06} \cong -0,79$$

Decisão: como $-0,79 \notin (-\infty, -2,763] \cup [2,763, +\infty)$, não se pode rejeitar H_0 ao nível de significância de 1%.

Tabela 3 - Resultados do teste-t (bilateral) para os teores de CN (%p.s) do material de referência NIST 1941b ao nível de confiança de 99%.

	Média	DP	n	Graus de liberdade	T _{calculado}	T _{crítico}
Intercalibração	0,53	0,14	5	4	- 0,79	2,76
Este estudo	0,48	0,05	29	28		

DP: desvio-padrão; n: número de réplicas.

5.2.2.

Material Particulado em Suspensão (MPS) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Para determinação de carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio particulado (NP), as amostras de água dos rios e canais foram filtradas em filtros de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro e 0,7 µm de tamanho de poro (Macherey-Nagel) previamente lavados e descontaminados (450°C por 6h) e pesados. Para este

procedimento foi utilizado um sistema de filtração de membrana com junta esmerilhada. Após a filtração, os filtros foram liofilizados e pesados até a obtenção de massa constante para obtenção da massa de particulado. Em seguida, os filtros foram subamostrados, em triplicata, em rodela de 5 mm de diâmetro, pesados novamente, para determinar a massa de amostra presente em cada rodela. Filtros brancos foram tratados da mesma maneira. Foram recortadas 30 rodela de filtros brancos e determinada a massa média para ser descontada e obtida assim a massa de particulado presente em cada rodela de amostra. O filtrado foi armazenado em frascos de vidro âmbar descontaminados e refrigerados para a determinação do COD que foi realizada em um analisador Shimatzu TOC-V após acidificação com HCl 2M. As amostras destinadas a COD foram determinadas em triplicata (volume de injeção de 150 µL) com variância < 2 %.

As amostras de MPS foram descarboxatadas com vapor de HCl durante uma noite. Posteriormente foram secas a 60 °C por 3h e inseridas em cápsulas de estanho para determinação do COP e NP como descrito para as amostras de sedimento na seção 5.2.1.

5.2.3. Determinação dos Parâmetros Físico-Químicos

Valores de pH e temperatura e salinidade foram obtidos com pHmetro e condutivímetro de campo (ambos Thermo Scientific - Orion 3 Star). As amostras destinadas à determinação de Oxigênio Dissolvido (OD) pelo método Winkler (Grasshoff *et al.*, 1999) foram fixadas em campo imediatamente após a coleta.

5.3. Determinação Hidrocarbonetos

Uma vez que as análises das amostras dos rios e canais e dos testemunhos sedimentares ocorreram em períodos distintos, houve uma modificação da metodologia ao longo do tempo. Por este motivo, serão descritos separadamente os processos de

extração e fracionamento das amostras dos rios e canais (MPS e sedimento) e dos testemunhos sedimentares.

5.3.1.

Extração e fracionamento das amostras dos rios e canais

- **Extração**

A água destinada a determinação de hidrocarbonetos foi coletada em garrafas âmbar de 4 L. Foram utilizados filtros de fibra de vidro de 142 mm de diâmetro e 0,7 µm de tamanho de poro (Macherey-Nagel) previamente lavados, descontaminados (450°C por 6h) e pesados. Como sistema de filtração foi utilizado o suporte de filtração de aço inoxidável 316 da Millipore. Após o procedimento de filtração, os filtros foram então congelados, liofilizados e pesados até obtenção de massa constante para a determinação da massa de particulado contida em cada filtro.

O método utilizado para a extração dos hidrocarbonetos das amostras fluviais foi baseada no método USEPA 3540C. Os filtros foram extraídos em Soxhlet por 24h com 200 mL de diclorometano (Suprasolv, Merck). A eficiência de todo o processo analítico foi monitorada através da adição de padrões subrogados antes da extração, sendo 2500 ng de n-dC₃₀ para fração alifática e 100 ng *p*-terfenil-d₁₄ para os HPAs. Após a extração, houve a concentração do extrato a 0,5 mL em evaporador Turbo Vap com posterior troca de solvente para hexano.

Para as amostras de sedimento, foram pesadas aproximadamente 5 g de amostra previamente liofilizada e macerada. O processo de extração ocorreu conforme descrito acima para as amostras de MPS.

- **Fracionamento (*clean-up*)**

O *clean-up* foi realizado em coluna de vidro (1,3 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento) preenchida com 7 g de alumina (2 % desativada com água), 10 g de sílica (10 % desativada com água) e 1 g de Na₂SO₄, para remoção de umidade, ambos os três obtidos da Merck. Para as amostras de sedimento foi adicionado 1 g de cobre reduzido para remoção de enxofre das amostras. A eluição foi feita com 35 mL de hexano para separação da fração alifática (F1) e 75 mL da mistura 1:1 (v/v) de

diclorometano:hexano para fração aromática (F2). Os extratos foram concentrados em evaporador Turbo Vap, o volume final foi corrigido para 1 mL com hexano (F1) ou diclorometano (F2) e então foram adicionados os padrões internos de quantificação. A quantificação dos n-alcanos foi baseada no fator de resposta do n-dC₂₄. O padrão interno utilizado para quantificação dos HPAs foi uma mistura de naftaleno-d₉, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e pireno-d₁₂ na concentração de 100 ng mL⁻¹.

5.3.2.

Extração e fracionamento dos testemunhos sedimentares

- **Extração**

Foram pesadas aproximadamente 4 g de sedimento às quais, além dos padrões subrogados de n-alcanos e HPAs, como descrito para amostras dos rios e canais para monitorar perdas durante a execução da análise, foi adicionado 60 ng de 3-nitrofluoranteno-d₉ como surrogate dos NHPAs. As amostras foram extraídas com diclorometano no extrator ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) sob seguintes condições:

- Pré-aquecimento: 1 min
- Aquecimento: 5 min
- Estática: 5 min
- Purga: 60 seg
- Ciclos: 3
- Pressão: 1500 psi
- Temperatura: 40°C

Após a extração, procedeu-se a concentração do extrato em evaporador Turbo Vap com posterior troca de solvente para hexano para seguir para o *clean-up*.

- **Fracionamento (*clean-up*)**

O *clean-up* foi realizado em coluna de vidro (1,3 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento) preenchida com 7 g de alumina (2 % desativada com água), 10 g de sílica (100 % ativada), 1g de Na₂SO₄ e cobre reduzido. A fração F1 foi eluída com 60 mL de

hexano e a fração F2 (HPA e NHPA) foi eluída com 70 mL de diclorometano:hexano (1:1) e 30 mL de diclorometano:hexano (3:1).

Os extratos foram concentrados em evaporador Turbo Vap e o volume final foi corrigido para 1 mL com hexano (F1) ou diclorometano (F2). Na fração F1 foi adicionado o PI de n -dC₂₄ e na fração F2, além do PI de HPAs mencionado anteriormente, adicionou-se também uma mistura de 1-nitronaftaleno-d₇, 1-nitropireno-d₉ e 1-nitrocriseno-d₁₁ (60 ng mL⁻¹) para quantificação dos NHPAs.

5.3.3.

Condições instrumentais para determinação dos hidrocarbonetos

A análise da fração alifática foi realizada por cromatografia em fase gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID) Focus GC-Thermo, com o objetivo de determinar os n -alcanos individuais de n -C₁₂ a n -C₄₀, os isoprenóides pristano e fitano, a mistura complexa não resolvida (MCNR) e os hidrocarbonetos individuais para os quais não foram utilizados padrões que permitissem a identificação, sendo então denominados em conjunto como picos resolvidos (PR).

A identificação dos n -alcanos individuais e dos isoprenóides baseou-se na avaliação dos tempos de retenção de cada composto (n -C₁₂ - n -C₄₀, pristano e fitano). A quantificação dos n -alcanos individuais foi baseada no fator de resposta relativo (FRR) dos n -alcanos individuais ao n -C₂₄d (equação 4) onde: A_c = área do composto alvo; A_{pi} = área do padrão interno (n -C₂₄d); C_c = concentração do composto alvo e C_{pi} = concentração do padrão interno (n -C₂₄d).

$$FRR = \frac{A_c}{A_{pi}} \times \frac{C_{pi}}{C_c} \quad \text{Equação 4}$$

As condições experimentais são descritas abaixo:

- Temperatura do Injetor: 290 °C
- Coluna: HP5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)

- Programação de temperatura: Temperatura inicial $\rightarrow 50^{\circ}\text{C}$ (0,75min),
Aquecimento até 80°C ($20^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
Aquecimento até 310°C ($6^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
Permanecer por 20 min à 300°C .
- Gás carreador: Hélio (2 mL min^{-1})
- Temperatura do detector: 310°C
- Volume injetado: $2\text{ }\mu\text{L}$

Os alifáticos totais foram determinados através da fixação inicial da linha de base, utilizando branco analítico e, em seguida, através da integração da área acima da linha de base na amostra real. Os PR são a soma de todas as áreas de picos individuais, e a MCNR é a diferença entre os alifáticos totais e PR. A curva analítica é composta de nove concentrações, sendo elas: 0,05; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20 e $50\text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$. O limite de detecção do método estabelecido pelo laboratório é de 50 pg e o limite de quantificação atribuído foi o menor ponto da curva de calibração.

A determinação dos HPAs foi realizada em cromatógrafos em fase gasosa Thermo Finnigan Trace acoplado a espectrômetros de massas Thermo Finnigan DSQ (por monitoramento de íons seletivos – SIM) ou Polaris Q (por *full scan*). As condições instrumentais são descritas abaixo:

Cromatógrafo a gás:

- Coluna cromatográfica: J&W DB5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm)
- Rampa de temperatura: 50°C por 5 min
Aquecimento até 80°C ($50^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
Aquecimento até 280°C ($6^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
Permanecer a 280°C por 25 min
- Temperatura do Injetor: 250°C
- Volume de injeção: $1,4\text{ }\mu\text{L}$

Espectrômetro de massas:

- Temperatura da fonte de íons: 250 °C
- Temperatura da interface: 300 °C
- Impacto de elétrons: 70 eV
- Corrente de emissão: 250 μ A

A identificação dos analitos foi realizada através dos tempos de retenção e dos espectros de massas. Os compostos analisados foram: naftaleno (N), acenaftileno (ACEN), acenafteno (ACE), fluoreno (F), fenantreno (Ph), antraceno (A), fluoranteno (Fl), criseno (Ch), pireno (P), benzo[a]pireno (BaP), benzo[e]pireno (BeP), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[b]fluoranteno (BbFl), benzo[j,k]fluoranteno (BkFl), indeno[1,2,3-cd]pireno (IP), dibenzo[a,h]antraceno (DBahA), benzo(ghi)perileno (BghiPe), perileno (Pe), dibenzotiofeno (DBT), alquilados de naftaleno (C1, C2, C3 e C4 naftalenos), fluorenos (C1, C2 e C3 fluorenos), fenantrenos (C1, C2, C3 e C4 fenantrenos; 1,7-dimetilfenaltreno e 2,6-dimetilfenantreno), dibenzotiofenos (C1, C2 e C3 dibenzotiofenos), crisenos (C1 e C2 crisenos) e pirenos (C1 e C2 pirenos). A quantificação dos HPAs alquilados foi baseada na curva de calibração de seus homólogos não alquilados, exceto nos casos do 1 e 2-metilnaftaleno e dos compostos 1,7 e 2,6-dimetilfenantrenos para os quais haviam padrões disponíveis.

Em adição aos HPAs acima listados, para as amostras de MPS também foram determinados: acefenantrileno (Aceph), benzo(c)fenantreno (BcPh), dibenzo(a,j)antraceno (DBajA), pentafteno (Pf), indeno(7,1,2,3-cdef)criseno (ICh) e retno (Re), no entanto, a quantificação destes compostos foi realizada em curvas de calibração de compostos com a mesma razão m/z e tempos de retenção semelhantes, com exceção para o retno (um C₄fenantreno) para o qual o tempo de retenção foi verificado através do material de referência NBS/SEM 1597 (*Complex Mixture of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Coal Tar*).

A quantificação dos HPAs foi realizada através de curva de calibração nas concentrações de 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng mL⁻¹ com coeficientes de correlação linear > 0,999. O limite de detecção instrumental variou de 0,22 pg para naftaleno, acenafteno e fluoranteno (compostos que apresentaram maior razão

sinal/ruído) a 1,04 pg para criseno e benzo(a)antraceno. Ao limite de quantificação ficou atribuído o menor ponto da curva de calibração dividido.

A recuperação média para o total de 218 amostras analisadas foi de $88 \pm 23\%$ para $n\text{-dC}_{30}$, de $87 \pm 16\%$ para $p\text{-terfenil-d}_{14}$ e de $99 \pm 22\%$ para 3NFId_9 (Figura 12). A exatidão para todas as determinações foi verificada com sucesso pela análise do MRC 1944 (New York/New Jersey Waterway Sediment).

A determinação dos NHPAs individuais também foi realizada em cromatógrafo em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS), ambos da Thermo Scientific, porém, operando em ionização química no modo de íons negativos. As condições experimentais e modelos dos equipamentos utilizados estão disponíveis na Tabela 4. A identificação dos compostos foi realizada por monitoramento de íons seletivos (SIM) divididos em quatro janelas. Na Tabela 5 estão presentes os tempos de retenção dos compostos assim como seus limites de detecção e quantificação e o íon monitorado. A Figura 13 mostra o perfil cromatográfico dos NHPAs.

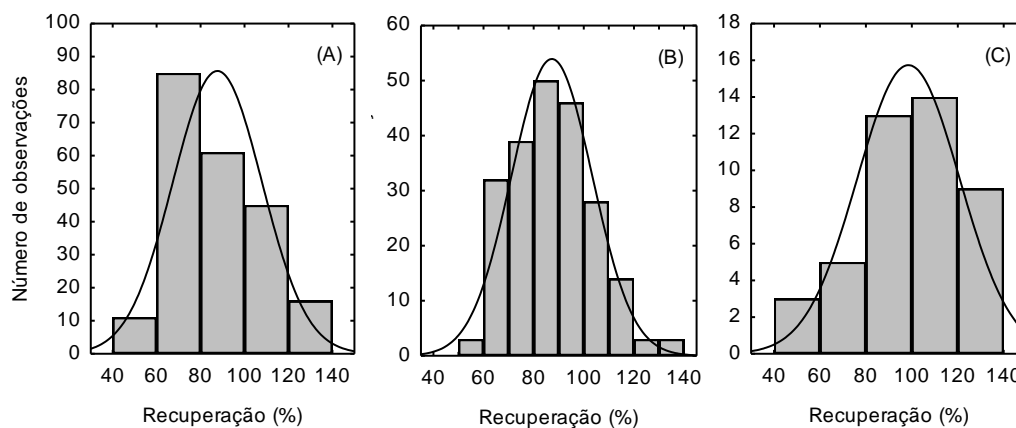


Figura 12 - Histograma da recuperação percentual dos compostos subrogados (A) $n\text{-C}_{30}\text{d}$, (B) $p\text{-terfenil-d}_{14}$ e (C) 3NFId_9 .

Tabela 4 - Condições experimentais do GC-MS utilizado para determinação dos NHPAs.

Injetor	Thermo Scientific (TriPlus)
Temperatura	250 °C
Gás de arraste	He (1,2 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	Splitless w/surge
Surge Pressure	30 psi min ⁻¹
Fluxo de Split	80 mL min ⁻¹
Volume de injeção	1 µL
Modo de ionização	Ionização Química
Tipo de gás	CH ₄ (3,5 mL min ⁻¹)
Corrente de emissão	100 µA
Cromatógrafo	Thermo Scientific (Trace GC Ultra)
Coluna	DB-17MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Programa de temperatura	40 °C min ⁻¹ ; De 40 °C até 305 °C (30 °C min ⁻¹); 305 °C com isoterma de 7 min.
Tempo de análise	17 min
Espectrômetro de Massas	Thermo Scientific (TSQ Quantum XLS)
Temperatura da fonte	200 °C
Linha de transferência	250 °C
Modo de operação	SIM / Íons negativos

Tabela 5 - Compostos de NHPA analisados com suas respectivas siglas, tempos de retenção (T_R), íon parental, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Composto	Sigla	T _R	Íon (m/z)	LD (pg)	LQ (pg)
1-nitronaftaleno-d ₇ (PI)	1NNd ₇	8,00	180	-	-
1-nitronaftaleno	1NN	8,03	173	0,3	1,1
2-nitronaftaleno	2NN	8,18	173	0,6	2,0
5-nitroacenafteno	5NAce	9,68	199	0,6	2,0
2-nitrofluoreno	2NF	9,98	211	0,9	3,1
9-nitroantraceno	9NAnt	10,12	223	1,1	3,5
9-nitrofenantreno	9NPh	10,40	223	0,4	1,4
3-nitrofenantreno	3NPh	10,57	223	0,7	2,5
2-nitrofluoranteno	2NFI	12,01	247	1,2	3,9
3-nitrofluoranteno-d ₉ *	3NFId ₉	12,15	256	0,7	2,4
3-nitrofluoranteno	3NFI	12,20	247	0,7	2,5
1-nitropireno-d ₉ (PI)	1NPd ₉	12,74	256	-	-
1-nitropireno	1NP	12,78	247	0,6	1,9
7-nitrobenzo(a)antraceno	7NBaA	14,15	273	0,7	2,3
6-nitrocriseno-d ₁₁ (PI)	6NChd ₁₁	15,07	284	-	-
6-nitrocriseno	6NCh	15,19	273	0,5	1,6

*Surrogate

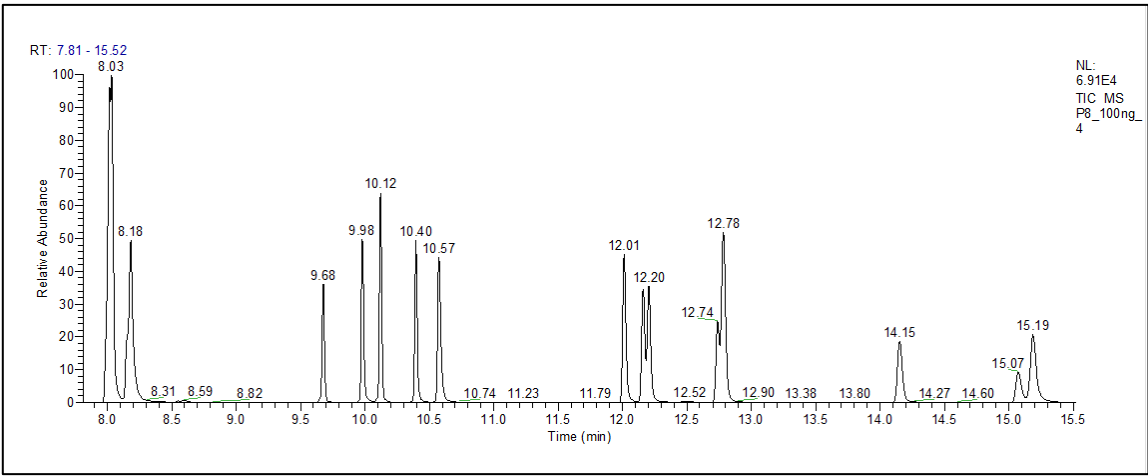


Figura 13 - Cromatograma de íons totais dos padrões de NHPA na concentração de 100 ng mL⁻¹.

Para a determinação do LD dos NHPA foram realizadas 10 injeções consecutivas de 5 pg de cada analito (garantia de que a razão sinal/ruído não era inferior a 10) e 60 pg de cada padrão interno. O desvio-padrão da razão de área de cada analito por seu respectivo padrão interno foi calculado. Considerou-se o LD como sendo três vezes o desvio-padrão destas 10 injeções consecutivas e o LQ, como sendo dez vezes este mesmo desvio (Tabela 5). O coeficiente de variação permaneceu entre 2 % (1NN) e 9 % (9NAnt). A curva de calibração foi construída com as concentrações de 5, 15, 25, 50, 65, 75, 90 e 100 ng mL⁻¹. A homocedasticidade das curvas de calibração foi confirmada através do teste Cochran e pelos gráficos de resíduos, os quais não apresentaram tendência.

A verificação da exatidão do método foi realizada através da fortificação da matriz de sedimento com os analitos. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 14. A baixa recuperação para os nitronaftalenos é compreensível visto que compostos de baixa massa molecular possuem maior volatilidade que os compostos de alta massa molecular.

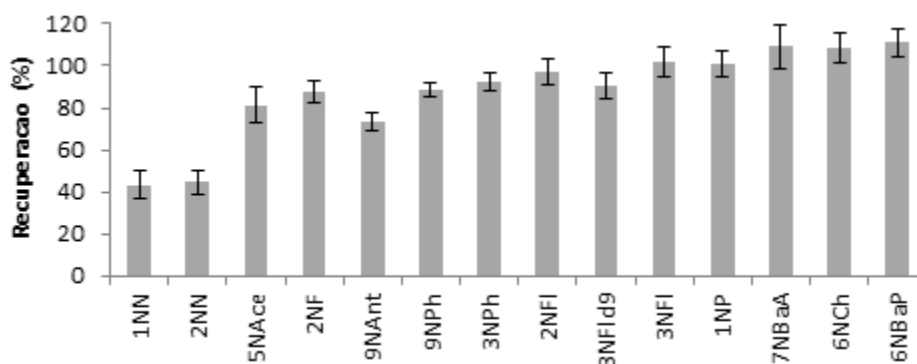


Figura 14 - Recuperação média percentual e desvios-padrão observados para os compostos de NHPA analisados.

5.4. Avaliação Estatística

Os programas Statistica 12 e Microsoft Excel 2010 foram utilizados para avaliação dos dados através da correlação de Pearson, teste de Kruskal-Wallis, Análise de Componentes Principais e Regressão Múltipla Linear.

6

Resultados e Discussão

6.1.

Avaliação do Material Particulado em Suspensão dos Rios e Canais da Baía de Guanabara

Os resultados das análises individuais estão disponíveis em anexo.

6.1.1.

Oxigênio Dissolvido (OD), Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Material Particulado em Suspensão (MPS) e pH

Valores não detectáveis de OD nas estações IG, SJM, IR, CC e CM é característica de sistemas extremamente impactados e compatíveis com elevados teores de COD, típico de ambientes eutrofizados. A chuva intensa sob a qual foi realizada a terceira amostragem parece ser responsável por valores de O_2 acima de zero encontrados para estas estações nesta ocasião.

Embora para o rio Caceribu, localizado na Área de Proteção Ambiental (APA) e para o Suruí, a concentração média de OD tenha sido acima de zero, ainda assim apresentaram valores muito baixos ($2,98 \text{ mg L}^{-1}$ e $3,33 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente), típicos de ambientes severamente poluídos (Weiner, 2007), enquanto GM (também na APA) apresentou condições melhores (média de $6,07 \text{ mg L}^{-1}$). O valor médio de pH foi de $6,69 \pm 0,55$, sendo compatível com o esperado para rios da região. Os maiores concentrações de MPS foram obtidos em IR (150 mg L^{-1}) enquanto em GM apresentou o valor médio mais baixo (11 mg L^{-1}). A Figura 15 apresenta o teor de a concentração de MPS por km^2 de cada sub-bacia hidrográfica.

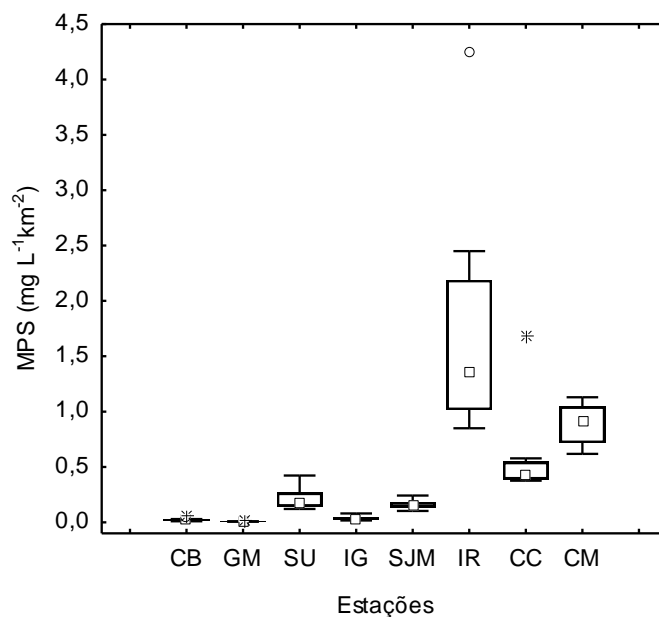


Figura 15 - Concentrações de MPS exportado por km² para Baía de Guanabara pela sub-bacia de cada estações ao longo dos 11 meses amostrados.

6.1.2.

COP e NP

As concentrações mínimas médias de COP variaram de 9,66 – 10,74 % (CB e GM) enquanto o valor máximo foi de 33 % (CC). Excelente correlação linear foi observada entre COP (% p.s.) e NP (% p.s.) apresentando $r = 0,9539$ e $p \ll 0,01$ (Figura 16). O intercepto da curva de correlação indica que o nitrogênio encontrado nas amostras é de origem orgânica uma vez que cruza o eixo das ordenas. A elevada carga orgânica tem origem na presença de biomassa ou pela contaminação por esgoto. A razão molar C/N se apresentou para a maior parte dos rios na faixa esperada para bactéria ou uma mistura de bacterioplâncton e plantas vasculares ($7 < C/N < 10$). O predomínio de biomassa terrestre foi uma exceção ocorrida em algumas ocasiões nos rios que atravessam áreas de manguezal ($C/N \gg 20$).

O COD representou em média 72 ± 17 % do carbono orgânico total contido nas águas dos rios. O perfil observado para razão COD/COP (Figura 17) das estações estudadas se assemelha às características observadas para rios de planície. De acordo com Maybeck (1982), as baixas taxas de erosão proporcionam baixo teor de COP acarretando em valores elevados para razão COD/COP.

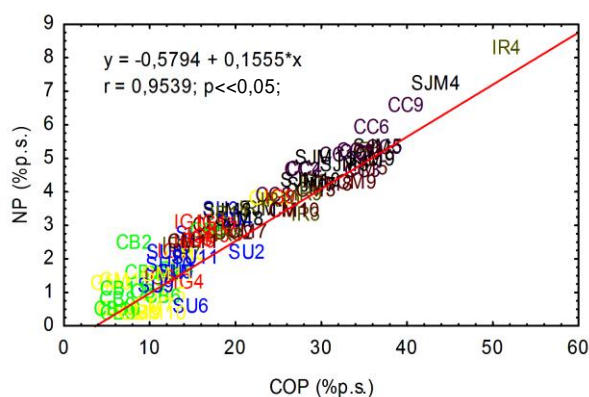


Figura 17 - Gráfico de correlação do teor percentual de carbono orgânico total no particulado (COP) versus o teor percentual de nitrogênio total o particulado (NP).

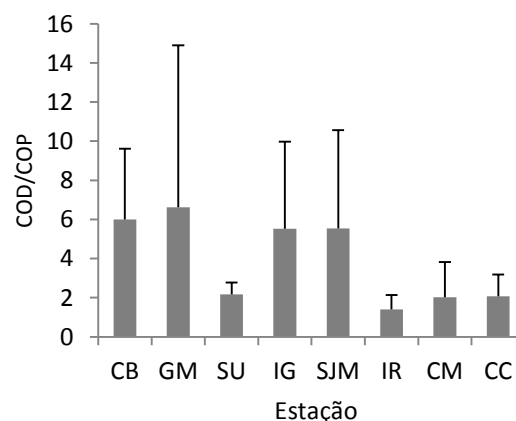


Figura 16 - Gráfico de barras com a média da razão entre COD e COP para cada estação com seus respectivos desvios-padrão, excetuando-se valores extremos e discrepantes.

6.1.3. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os dados de HAs apresentaram ampla variação de concentração com mínimo de $2,44 \mu\text{g L}^{-1}$ ($209 \mu\text{g g}^{-1}$) em GM2 (estação GM, segunda amostragem – setembro/12) e máximo de $8.866 \mu\text{g L}^{-1}$ ($416.859 \mu\text{g g}^{-1}$) em IR3 (estação IR, terceira amostragem – outubro/12). As menores concentrações de HA foram observadas nos meses de fevereiro, março e abril. Não foi observada correlação com o índice de precipitação pluviométrico, reportado pelo Inmet (<http://www.inmet.gov.br>), para o período amostrado que pudesse sugerir correlação das concentrações de HAs com períodos chuvosos ou secos. De forma geral, as concentrações foram acima das reportadas por Maioli *et al.* (2011) para MPS do rio Paraíba do Sul ($12,9 - 257,5 \mu\text{g g}^{-1}$), o maior rio da costa sudeste brasileira, e são da mesma ordem que os reportados por Bakhtiari *et al.* (2009) para bacia do rio Langat (Malásia Peninsular) ($5.900 - 23.000 \mu\text{g g}^{-1}$), também caracterizada por intensa urbanização e crescimento industrial.

As características cromatográficas da fração alifática e os índices calculados utilizando as informações desta fração, tais como MCNR/PR, índice de preferência de carbono (IPC), razão terrestre/aquático (RTA), pristano/fitano, n -C₁₇/pristano e n -C₁₈/fitano foram utilizados para identificar as possíveis fontes de n -alcanos (Bray e Evans, 1961; Volkman *et al.*, 1992; Boubonniere e Meyers, 1996). A presença de série homóloga de n -C₁₄ a n -C₂₂ com máximo em n -C₁₇ (Figura 18) totaliza em média 11 % dos n -alcanos presentes em CB, GM e SU, sendo um indicativo de elevada atividade bacteriana nestas regiões. Estes corpos hídricos também mostraram a presença de n -alcanos derivados de biomassa terrestre, indicado pela predominância de hidrocarbonetos com número ímpar de carbono entre n -C₂₇ e n -C₃₃, no entanto estes compostos foram observados em concentrações mais baixas que os hidrocarbonetos com menor número de carbonos. A MCNR representa grande parte dos HAs (Figura 19) e se mostra importante na faixa dos compostos de menor massa molecular para as estações citadas acima. Apesar de alguns autores atribuírem esta característica a processos de degradação bacteriana (Venkatesan e Kaplan, 1982), em muitas amostras a razão MCNR/PR \gg 4 podendo também sugerir a presença de resíduos de óleo degradado. Em algumas amostras, a MCNR aparece deslocada para a região e hidrocarbonetos de maior massa molecular, estando relacionada a fontes petrogênicas (Figura 20). De forma geral, 70 % das amostras apresentaram MCNR/PR \gg 4 e, portanto, com indícios de contaminação por resíduos de oleosos, sendo os maiores valores obtidos entre IG e CM, regiões caracterizadas por elevada ocupação urbana (Figura 21).

A presença de resíduos de óleo na maior parte das amostras também foi confirmada pelo índice de preferência de carbono próximo à unidade (média para IPC₁₂₋₂₄ = $1,18 \pm 0,15$; média para IPC₂₄₋₃₄ = $1,92 \pm 0,68$), enquanto RTA indica resíduos de biomassa terrestre em algumas amostras, tais como IG ($1,92 \pm 0,97$), SJM ($13,78 \pm 8,45$), IR ($11,31 \pm 5,62$), CC ($22,12 \pm 33,68$) e CM ($20,77 \pm 7,49$). A influência de hidrocarbonetos petrogênicos na faixa de menor massa molecular poderia encobrir a identificação de n -alcanos de origem aquática em áreas onde isto seria esperado (GM e SU), mas a média de RTA de $0,36 \pm 0,45$ em GM e $0,29 \pm 0,14$ em SU indica com sucesso as fontes aquáticas (Figura 21).

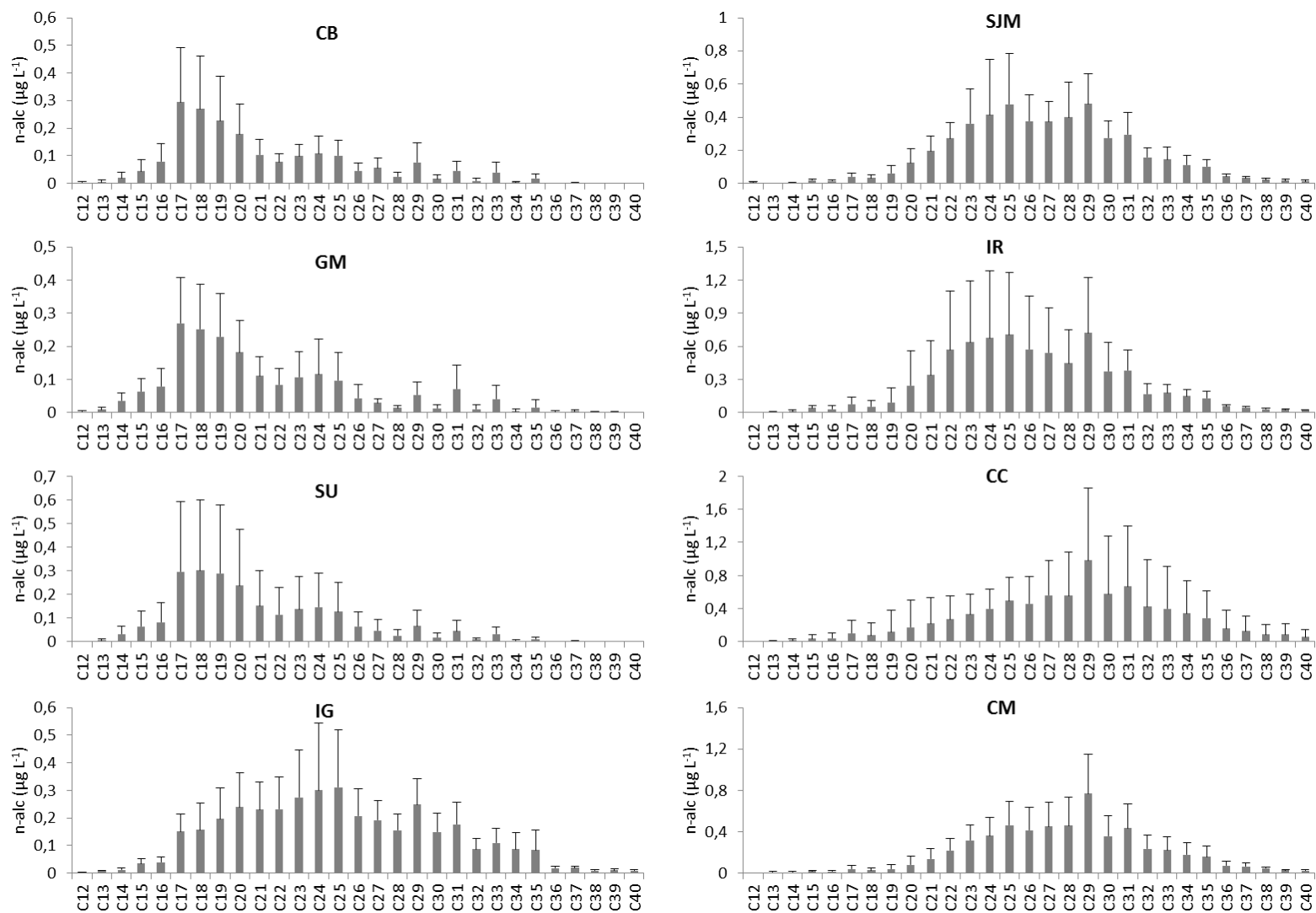


Figura 18 - Média e desvios padrão das concentrações dos n-alcenos individuais encontrados em cada estação por 11 meses.

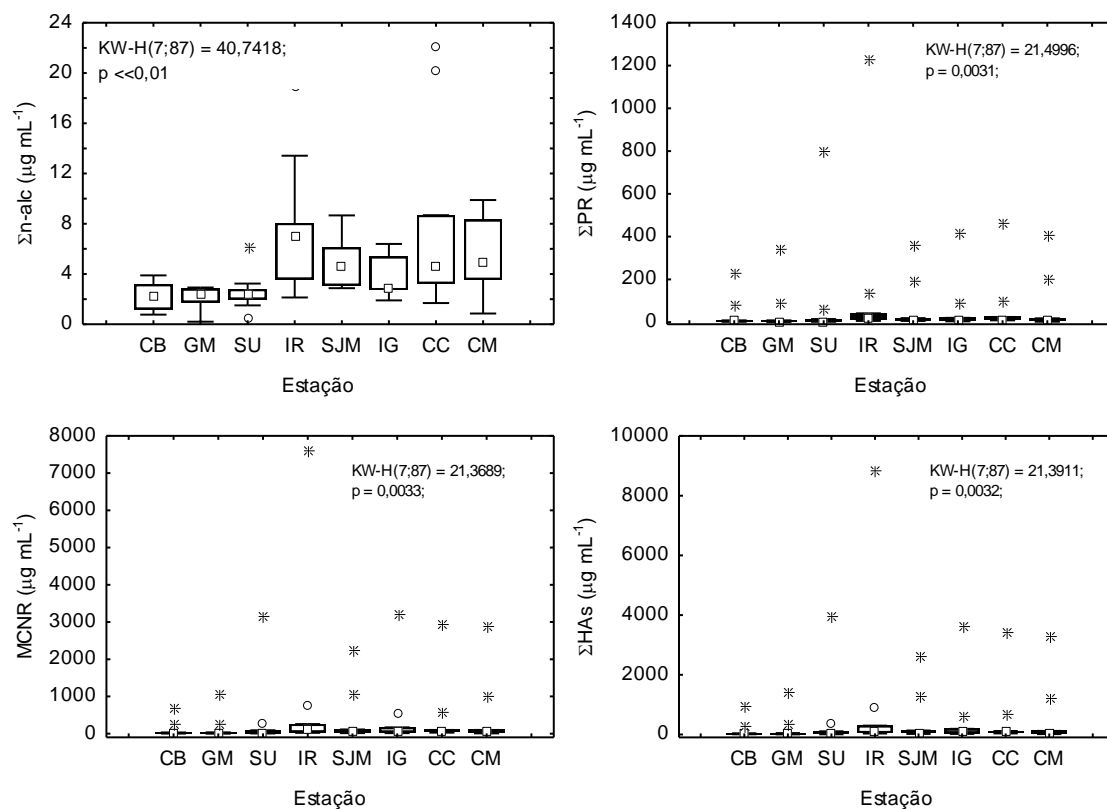


Figura 19 - Box-plot das concentrações (medianas) observadas para $\Sigma n\text{-alc}$, ΣPR , MCNR e ΣHAs para cada estação observada durante 11 meses. Sendo que (*) representam valores extremos e (°) representam valores discrepantes.

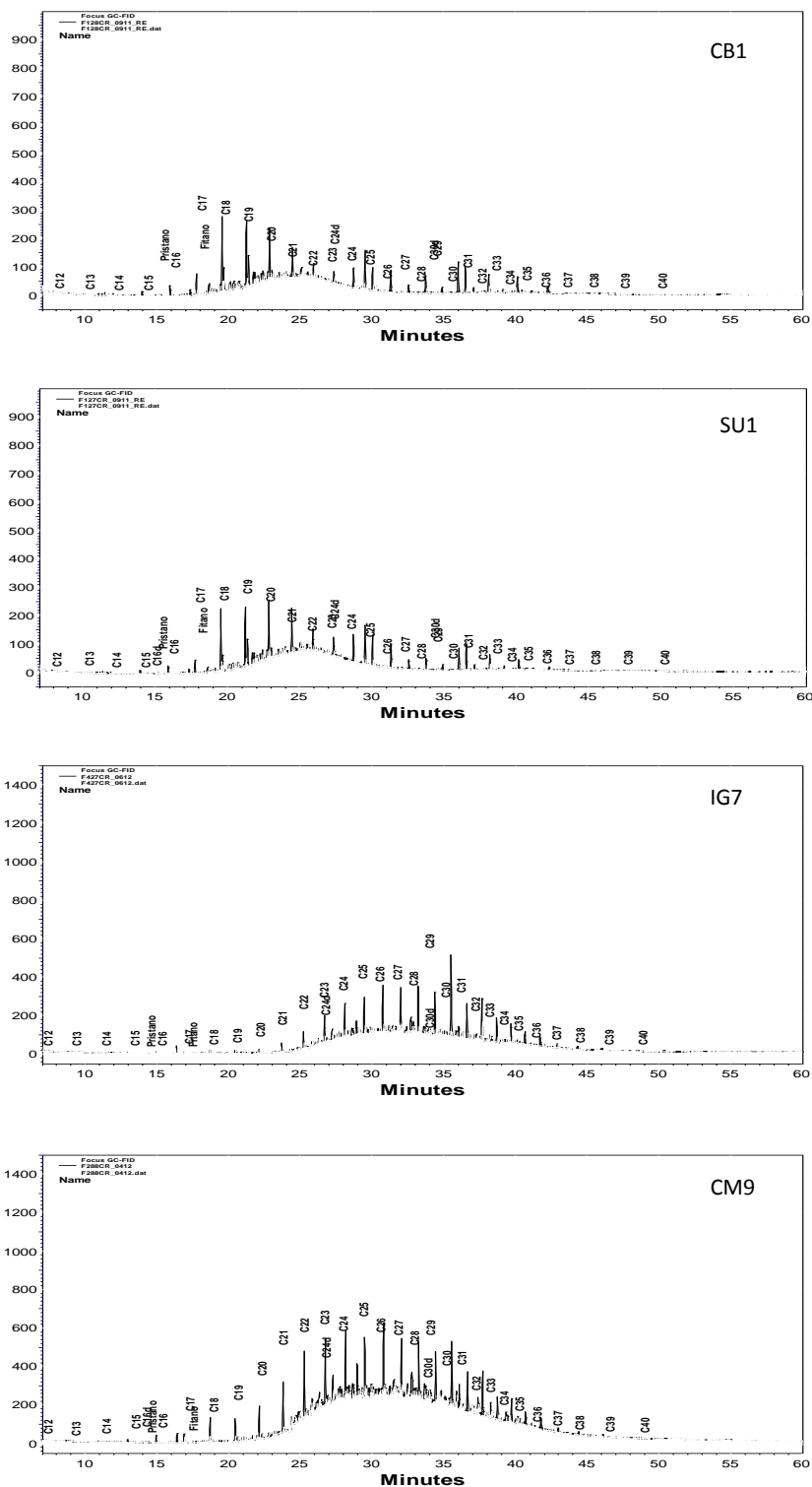


Figura 20 - Exemplos de cromatogramas da fração alifática das amostras de MPS: CB e SU (1ª amostragem, Setembro/ 2012), IG (7ª amostragem, abril/ 2012), CM (9ª amostragem, junho/2013).

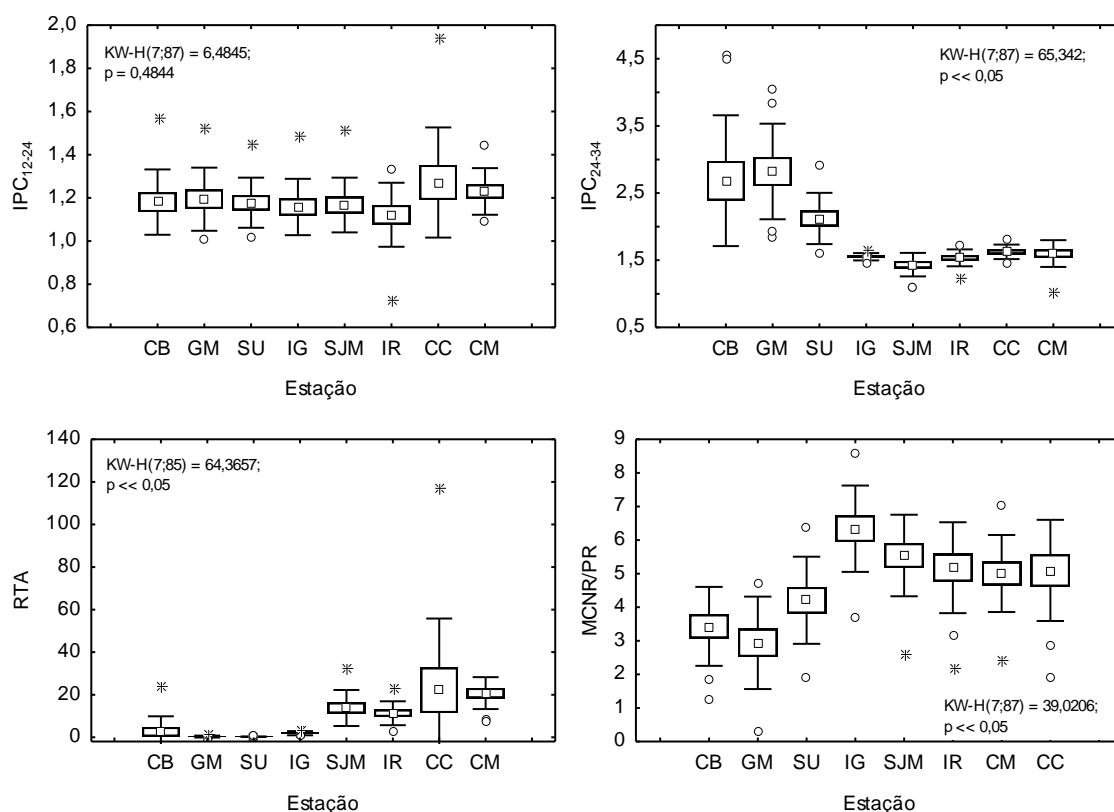


Figura 21 - Box-plot com as variações do IPC e das razões RTA e MCNR/P observadas para as oito estações.

A forte correlação linear entre MCNR e PR mostrada na Figura 22 ($r = 0,964$, $p < 0,01$) com inclinação próximo a 1 fortalece as indicações prévias de que a maioria dos compostos da fração alifática deriva de contaminação petrogênica. A razão Pri/Phy próximo à unidade leva à mesma indicação (Aboul-Kassim e Simoneit, 1996; Peters *et al.*, 2005). O gráfico também mostra que as amostras de CB, de forma geral, são menos contaminadas, como esperado, uma vez que o rio atravessa área de manguezal protegido. A ampla disseminação da contaminação petrogênica provavelmente deriva de escoamento de ruas e estradas, uma vez que se mostra presente até em regiões menos industrializadas e urbanizadas, com menos vias para o escoamento superficial, como SU e GM.

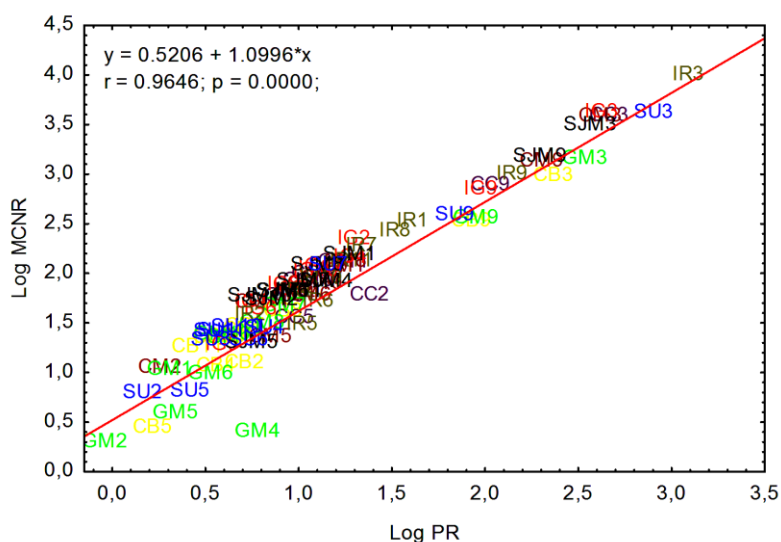


Figura 22 - Gráfico Log-log da mistura complexa não resolvida (MCNR) versus picos resolvidos (PR).

6.1.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

O Σ HPAs, bem como para os HAs, não apresentou correlação significativa com COT possivelmente devido a uma ligação preferencial destes compostos a frações específicas de carbono como o carbono negro. Além disso, correlações pobres podem ocorrer quando o equilíbrio de partição entre COT e HPA não é alcançado (Men *et al.*, 2009).

O Σ HPA variou numa faixa de 27,59 ng L⁻¹ a 11.514 ng L⁻¹ com média de 569,14 ng L⁻¹. O Σ 16HPA representou de 4,46 a 78,33 % do Σ HPA com uma média de 26,32%. A Tabela 6 mostra a média de Σ HPA e Σ 16HPA. Os compostos 1,7 e 2,6-DMPH, Acenaph, BcPh, , DBajA, Pf, BbCh, Pc, Ich e Re não foram incluídos no Σ HPA. Os HPA's alquilados foram predominantes na maior parte das amostras, com variação de 18 a 95 % do Σ HPAs, representando em média 78 % deste. O histograma apresentado na Figura 23 demonstra esta tendência e mostra forte contribuição das fontes petrogênicas para todos os locais examinados. Para as séries de compostos alquilados de naftaleno, fluoreno e dibenzotiofeno, o padrão característico de resíduos

de óleo degradado ($C_0 < C_1 < C_2 < C_n$) foi obtido (Page *et al.*, 1999). No entanto, o fenantreno apresenta uma distribuição distinta, de contaminação recente de compostos petrogênicos devido ao perfil de sino, possivelmente oriundo da presença de alquilfenantrenos de fontes naturais (Wakeham *et al.*, 1979; Venkatesan e Kaplan, 1982). Esta característica para os compostos de fenantreno têm sido frequentemente observada no sedimento da Baía de Guanabara (Wagener *et al.*, 2012; Massone *et al.*, 2013). Alguns compostos de alto peso molecular presentes em resíduos de combustão (BbFl, BkFl e ICh) são abundantes em SJM, IR, CC e CM. A presença do acefenantrileno, que também é derivado de combustão incompleta, foi menos evidenciada.

Os HPAs alquilados foram predominantes na maior parte das amostras, com variação de 18 a 95 % do \sum HPA, representando em média 78 % deste. O histograma apresentado na Figura 23 demonstra esta tendência e mostra forte contribuição das fontes petrogênicas para todos os locais examinados. Para a série de compostos alquilados de naftaleno, fluoreno e dibenzotiofeno, o padrão característico de resíduos de óleo degradado ($C_0 < C_1 < C_2 < C_n$) foi obtido (Page *et al.*, 1999). No entanto, o fenantreno apresenta uma distribuição distinta de contaminação recente por óleo devido ao perfil de sino possivelmente oriundo da presença de alquilfenantrenos de fontes naturais (Wakeham *et al.*, 1979; Venkatesan e Kaplan, 1982). Esta característica para os compostos de fenantreno têm sido frequentemente observada no sedimento da Baía de Guanabara (Wagener *et al.*, 2012; Massone *et al.*, 2013). Alguns compostos de alto peso molecular presentes em resíduos de combustão (BbFl, BkFl e ICh) são abundantes em SJM, IR, CC e CM. A presença do acefenantrileno, que também é derivado de combustão incompleta, foi menos evidenciada.

Tabela 6 - Faixa de concentração média de MPS presente na água dos rios e do Σ HPA e Σ 16HPA contido no MPS com valores máximos e mínimos.

Estação	MPS (mg L ⁻¹)	Σ HPA (ng L ⁻¹)	Σ 16HPA (ng L ⁻¹)
CB	24,07 \pm 17,84	187,57 \pm 121,35	23,27 \pm 15,77
	7,71 – 66,23	49,14 – 428,45	6,78 – 56,01
GM	11,08 \pm 8,50	214,83 \pm 159,61	24,21 \pm 21,29
	5,91 – 35,87	27,59 – 561,35	3,55 – 76,85
SU	14,61 \pm 6,08	168,15 \pm 106,71	22,09 \pm 17,08
	8,32 – 29,16	61,98 – 405,37	3,84 – 65,42
IG	26,48 \pm 14,53	825,10 \pm 1.036	60,10 \pm 45,28
	13,05 – 60,27	308,07 – 3.895	22,95 – 173,67
SJM	26,61 \pm 7,27	234,17 \pm 119,36	43,13 \pm 21,87
	16,81 – 39,96	94,18 – 414,81	15,41 – 75,69
IR	61,60 \pm 35,76	2.113 \pm 3.264	699,98 \pm 1.102
	30,59 – 152,75	126,65 – 11.514	39,49 – 3.353
CC	36,93 \pm 25,72	546,79 \pm 621,65	248,53 \pm 425,02
	24,1 – 108,87	125,96 – 1.896	28,42 – 1.403
CM	37,85 \pm 7,16	261,74 \pm 162,81	85,82 \pm 56,23
	26,59 – 48,57	51,56 – 632,28	19,9 – 217,35

O gráfico log-log da razão MCNR/PR (Readman *et al.*, 2002) *versus* 5 alq (5 séries de HPAs alquilados) proposto por Wagener *et al.*, (2010) foi aqui utilizado para estimar a importância relativa dos resíduos de óleo intemperizado (degradado) ao aporte de derivados petrogênicos recentes. Na maior parte das estações os resíduos de óleo degradado foram predominantes (Log MCNR/PR > 0,6) com exceção de CB, GM e SU, onde possivelmente há mistura de derivados petrogênicos de aporte recentes e óleo intemperizado (Figura 24).

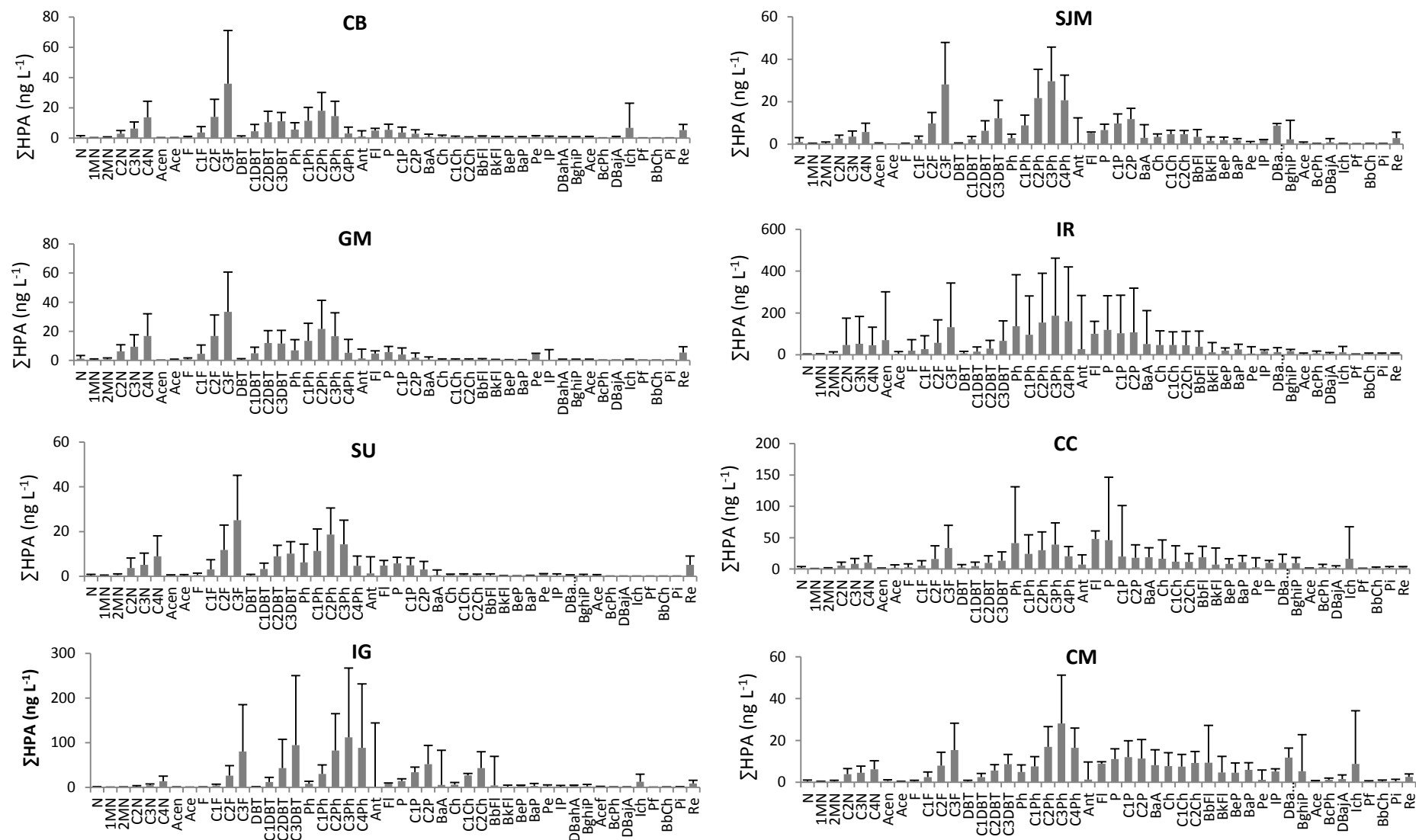
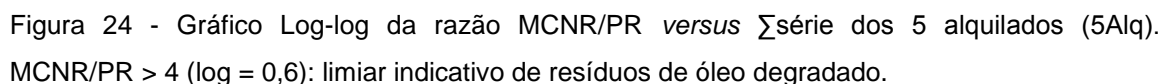


Figura 23 - Média e desvios-padrão das concentrações dos HPAs individuais encontrados no MPS de cada estação por 11 meses.



As razões $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Ph})$ ($<0,1$), $1,7\text{DMP}/(2,6+1,7\text{DMP})$ ($>0,7$), $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Ch})$ ($>0,35$) e $\text{BfI}/(\text{BfI}+\text{BeP})$ ($>0,5$) sugerem a predominância de fontes de combustão na maioria dos locais, contrapondo as observações extraídas da presença e distribuição de HPAs alquilados (Figura 25). A razão $\text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiP})$ indica a predominância de resíduos de queima de combustível fóssil em IG e SJM, de biomassa em CB, IR e CC, enquanto para as outras estações mostra a combinação de fontes de biomassa e combustível fóssil. A razão $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Py})$ proporciona a melhor discriminação entre as amostras, apontando para a presença de óleo degradado em IG, que competem com as condições da região, devido a presença de um número considerável de petroquímicas. Queima de biomassa e combustível fóssil representam as fontes de HPAs de um grande número de amostras, mas mostram inconsistências ao atribuir a queima de biomassa como a principal fonte de HPA em SJM, por exemplo, que consiste em uma área intensamente urbanizada na qual esta prática não é característica da região. Em vários trabalhos realizados na Baía de Guanabara (Wagener *et al.*, 2012; Massone, 2013; Mauad *et al.*, 2013) a razão $1,7\text{DMP}/(2,6+1,7\text{DMP})$ sugere que a principal fonte de HPA é a queima de biomassa, informação esta também inconsistente para região altamente urbanizada.

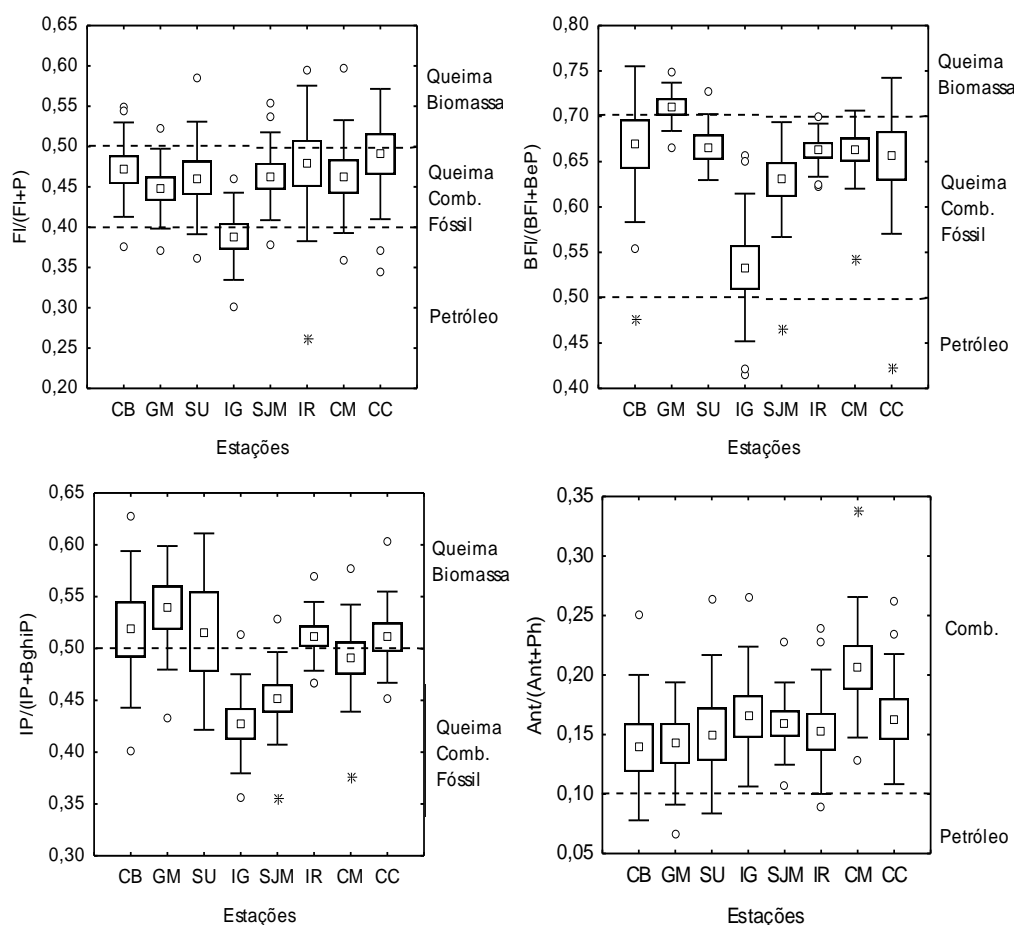


Figura 25 - Box-Plot da razões diagnósticas (média e desvio padrão) para as amostras de MPS.

Na Figura 26, o gráfico log-log da soma de HPA parentais de 3-6 anéis (excluindo aqueles HPA parentais das séries de alquilados homólogos) e a soma das 5 séries homólogas de HPA (Wang *et al.*, 1999; Wagener *et al.*, 2012) é apresentado. O resultado permite uma avaliação semi-quantitativa das contribuições das fontes pirolíticas e petrogênicas à concentração total de HPA em várias amostras. SJM, IR, CC e CM aparecem acima da linha de regressão são mais enriquecidos em HPAs de fontes pirolíticas enquanto IG, CB, GM e SU mostram contribuições elevadas de resíduos de óleo. A inclinação próxima à unidade possivelmente sugere um transporte comum para os HPAs petrogênicos e pirolíticos.

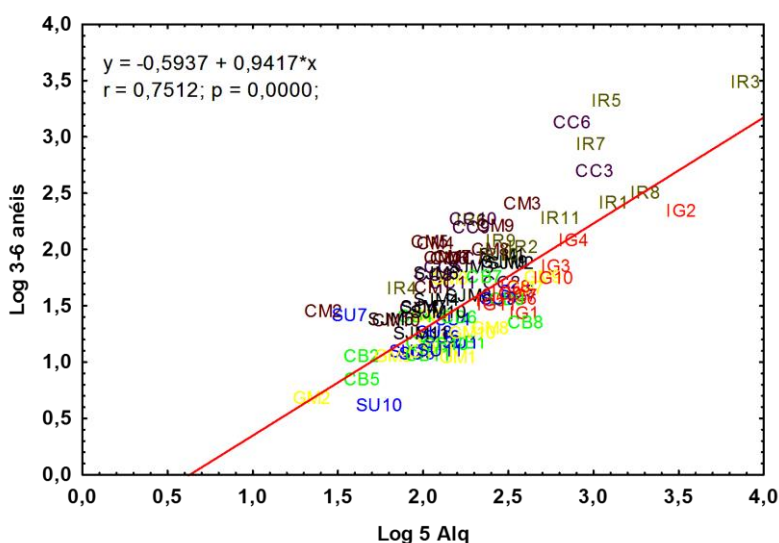


Figura 26 - Gráfico log-log da soma dos HPAs de 3-6 anéis versus a soma das 5 séries de HPAs alquilados.

Com relação aos compostos raramente explorados nos estudos de HPA: (1) Aceph, BcPh e Re foram quantificados em 90 %, 54 % e 100 % das amostras, respectivamente; (2) DajA foi encontrado em 48 % das amostras e BbCh assim como Pc estavam presentes em 39% das amostras; (3) ICh e Pf foram quantificados apenas em 26 % e 21 % das amostras, respectivamente, e portanto, não foram utilizados para interpretações.

De acordo com Gao *et al.* (2012), a excelente correlação entre Pc e BghiP ($r = 0,979$; $p < 0,05$) sugere emissões veiculares e queima de carvão. No entanto, a baixa frequência da ocorrência do Pc ao longo das amostras mostra que este composto não é apropriado como marcador para avaliação de fontes.

A razão DajA/(DajA+DahA) indica a predominância de aportes petrogênicos em IR (média de 0,13) (Yunker *et al.*, 2011). Os valores médios para DajA/(DajA+DahA) em CB, GM, SU, SJM, CM e CC compreendem as faixas reportadas para aportes relacionados à queima de combustível fóssil (0,25 a 0,6). O Aceph tem sido considerado como subproduto de processos de combustão (Yunker *et al.*, 2002), no entanto, a razão do Aceph para a soma dos compostos de m/z 202 (Aceph/ $\Sigma 202$) não se mostrou

eficiente em distinguir diferentes fontes de combustão. Valores para $\text{Aceph}/\Sigma 202 < 0,1$ em todas as amostras caracterizaram a combustão de diesel como fonte principal. Isto pode estar relacionado à forte contribuição de diesel na matriz de combustíveis utilizados na região.

A concentração média de Re foi $5,25 \text{ ng L}^{-1}$ em CB; $5,38 \text{ ng L}^{-1}$ em GM; $5,16 \text{ ng L}^{-1}$ em SU; $8,44 \text{ ng L}^{-1}$ em IG; $2,85 \text{ ng L}^{-1}$ em SJM; $5,07 \text{ ng L}^{-1}$ em IR; $2,73 \text{ ng L}^{-1}$ em CC e $2,58 \text{ ng L}^{-1}$ em CM. O reteno é característico de madeiras macias, como coníferas (Fine, 2001; Simoneit, 2002), por exemplo, mas também tem sido observado como produto da combustão de diesel (Sjögren *et al.*, 1996). A razão $\text{Re}/(\text{Re}+\text{Ch})$ foi proposta por Yan *et al.* (2005) para distinguir as diferentes fontes de reteno. A razão aplicada aqui indica aporte principalmente de queima de madeira macia em CB, GM e SU (médias respectivas de 0,81; 0,83 e 0,85) enquanto a queima de petróleo (razão entre 0,15 e 0,50) é a fonte principal para as outras estações.

Embora coníferas não sejam nativas da região, elas têm sido utilizadas em reflorestamento em regiões montanhosas, incluindo a bacia da Guanabara. Barreto *et al.* (2012) reporta a presença de pólen de *Pinus* em sedimento amostrado na entrada da Baía de Guanabara e, em menores quantidades, na região ocidental, caracterizando a presença de espécies exóticas em sua bacia.

O BbCh tem sido considerado como produto da queima de gasolina (Rogge *et al.*, 1993). As maiores concentrações deste composto foram encontradas em IR e CC ($4,54 \text{ ng L}^{-1}$ e $2,03 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente), mas nas outras estações sua concentração foi menor que 1 ng L^{-1} . Ambos, rio e canal, atravessam ruas e avenidas caracterizadas pelo intenso tráfego de veículos de pequeno porte a base de gasolina/álcool.

6.1.4.1.

Análise de Componentes Principais e Regressão Múltipla Linear

A análise de componentes principais utilizando os dados brutos com rotação Varimax associada à Regressão Múltipla Linear (ACM/RML) (Sofowote *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2012; Massone *et al.*, 2013) acabou por ser a análise mais adequada para avaliação de fontes com a vantagem de prover informações quantitativas para cada fonte distinta. Valores de HPA considerados extremos pelo Teste de Grubbs, como os obtidos na terceira amostragem em IR, não

foram inclusos no ACP para evitar tendências. Também, apenas os HPAs que tiveram mais de 50 % dos seus resultados > LQ foram incluídos na análise. Sendo assim, os compostos DBajA, Pf, BbCh, Pc e ICh não foram considerados.

Os cinco primeiros fatores apresentaram autovalor > 1, sendo responsáveis por 89,47 % da variância dos dados. No entanto, apenas os três primeiros proporcionaram informações cabíveis de interpretação de possíveis fontes para os HPAs.

No Fator 1 (50,57 % da variância), HPAs parentais de alta massa molecular foram positivamente correlacionados. No mesmo fator, porém com menor correlação estavam os hidrocarbonetos alquilados apresentando sequência típica de compostos de fontes pirolíticas ($C0 > C1 > C2 > C3 > C4$) (Bouloubassi e Saliot, 1993; Page *et al.*, 1999; Yan *et al.*, 2005) como mostra a Figura 27. No Fator 2 (24,91 % da variância) HPAs petrogênicos foram positivamente correlacionados; existe a predominância de homólogos alquilados organizados em sequência típica de degradação do contaminante petrogênico ($C0 < C1 < C2 < C3 < C4$) (Page *et al.*, 1999; Douglas *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2007). No Fator 3 (7,45 % da variância) os compostos alquilados e parentais apresentaram distribuição em forma de sino, típica de aporte petrogênico recente (óleo decentemente depositado sem sinais de intemperismo) (Wang e Fingas, 2006). Os Fatores 4 e 5 (7,25 % da variância) não proporcionaram informações que possam sugerir fontes.

A Figura 28 mostra a contribuição de cada fator para a concentração média obtida para cada estação através do modelo aplicado. As maiores concentrações médias (Figura 28 A) foram: IR ($1.143,34 \text{ ng L}^{-1}$), IG ($842,95 \text{ ng L}^{-1}$) e CC ($556,32 \text{ ng L}^{-1}$). O modelo de RML utilizando do *Factor Scores* mostrou excelente ajuste ($R^2 = 0,999$; $F < 0,05$) gerando os seguintes resultados: em GM, o MPS é predominantemente contaminado por derivados petrogênicos pouco intemperizados (óleo de deposição recente) mostrando 52,73 % dos HPAs para esta fonte (Figura 28 B); em CM, IG e SJM, a deposição recente representa a menor contribuição (0,95 %, 1,46 % e 3,89 %, respectivamente); a mais importante contribuição de óleo intemperizado foi em IG ($743,62 \text{ ng L}^{-1}$; 72,54 %) e IR ($517,70 \text{ ng L}^{-1}$; 37,23 %), embora a fração referente a esta mesma fonte também tenha sido significativa em SJM, correspondendo a 48,82 % da concentração total de HPAs. O óleo intemperizado é menos importante em GM ($30,45 \text{ ng L}^{-1}$; 11,29 %). Os processos e combustão são as principais fontes de HPA em CC e CM, também sendo altamente significante em IR. Estes resultados são coerentes com o

intenso tráfego veicular das principais vias próximo a IR e CC e do terminal rodoviário do Rio de Janeiro próximo a CM. O significado de resíduos de combustão como fontes de HPA em IR, que é intensamente contaminado por óleo, e a semelhança, neste contexto, entre IG e SJM apenas pôde ser revelado com o uso da ACP/RML.

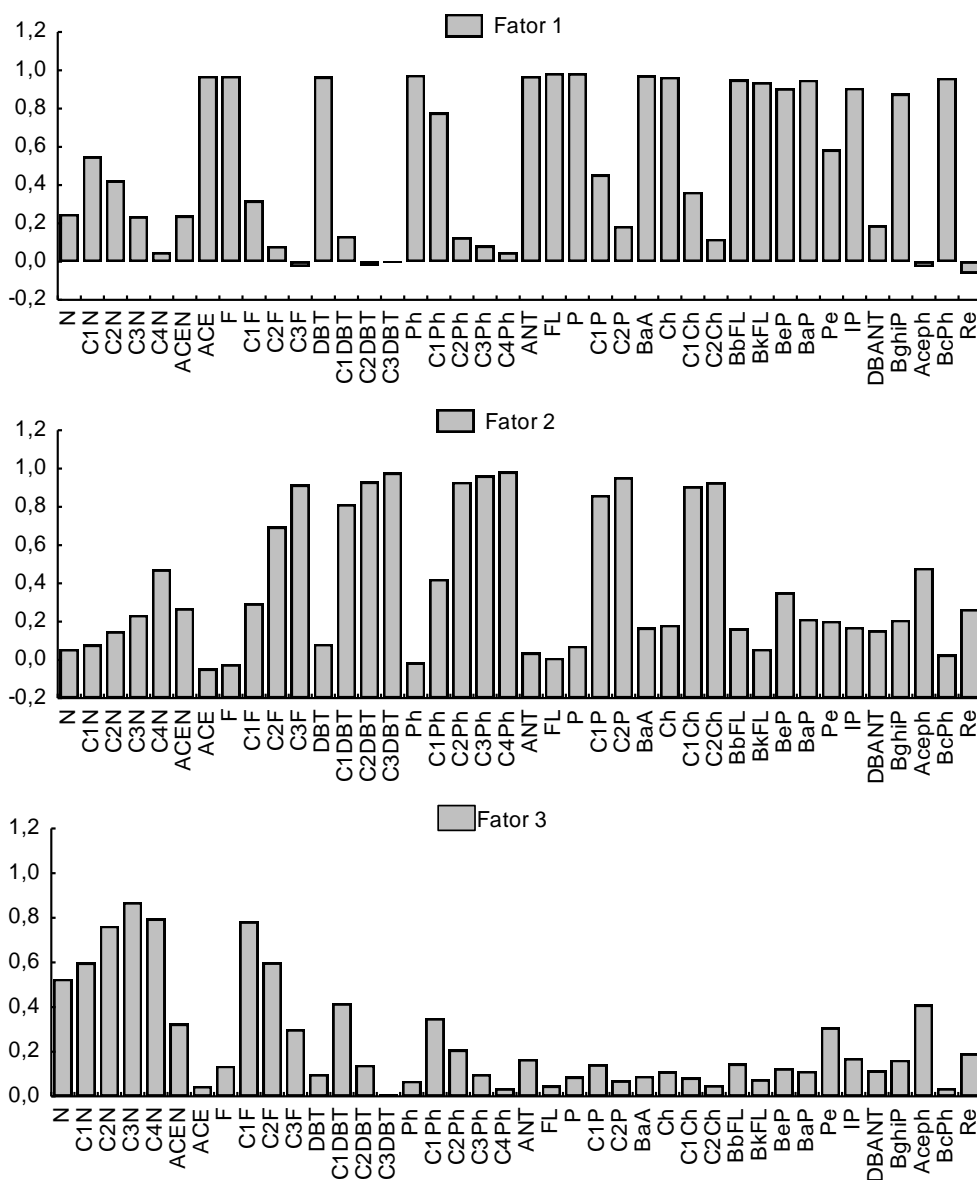


Figura 27 - *Factor Loading* dos três primeiros fatores resultantes da ACP com rotação Varimax.

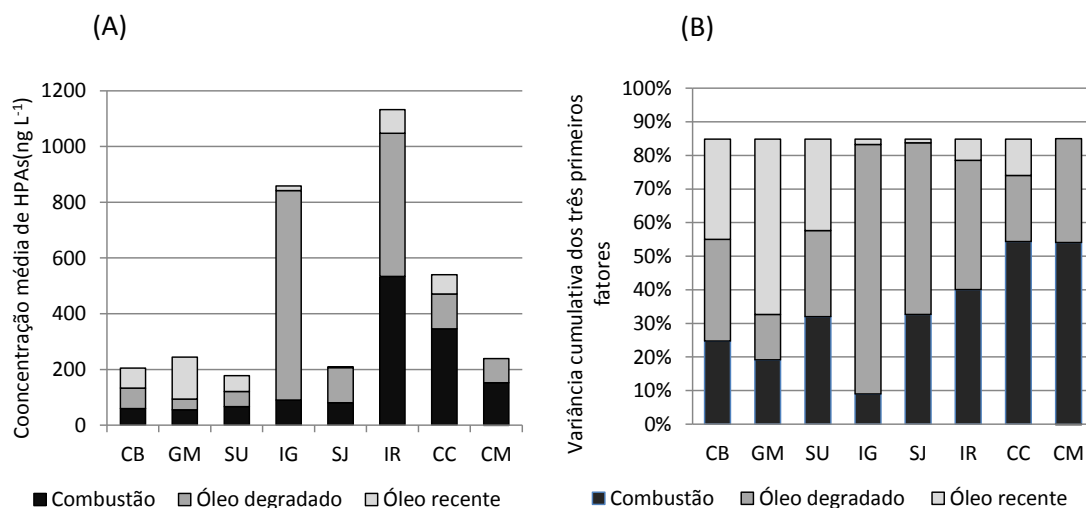


Figura 28 - Contribuição de cada fator extraído da ACP para concentração predita (A); Contribuição de cada fator extraído da ACP para a variância cumulativa (B).

Embora a combustão, principalmente de combustíveis fósseis líquidos, seja uma importante fonte de HPAs na bacia da Baía de Guanabara devido ao intenso tráfego veicular e às atividades industriais, o aporte de HPAs petrogênicos na baía através do MPS é muito significativo. Isto não é revelado em trabalhos anteriores utilizando sedimento da baía, no qual a maior parte dos HPAs é derivada de processos de combustão (Silva *et al.*, 2007; Christensen *et al.*, 2010; Wagener *et al.*, 2012). Estudos realizados por Massone (2013) mostram a presença significativa de material petrogênico em partículas atmosféricas (PM_{2,5}) do Rio de Janeiro devido a liberação de combustível não queimado dos motores dos veículos; portanto, a deposição atmosférica de HPAs também contribui para a presença de HPAs petrogênico no sedimento da baía. A degradação preferencial de HPAs de baixa massa molecular tipicamente presentes em combustíveis fósseis líquidos podem explicar as poucas evidências da contaminação petrogênica preservada no sedimento da baía.

As variações sazonais não se mostram bem definidas no Rio de Janeiro, sendo mais bem observadas variações entre períodos secos e chuvosos. Com relação aos dados tanto de HAs quanto de HPAs, nenhuma diferença estatisticamente significativa foi encontrada (teste de Kruskal-Wallis; $p \leq 0,05$) entre períodos secos (de abril a setembro) e chuvosos (de outubro a março).

6.1.5.

Taxa de exportação fluvial de HPA para a Baía de Guanabara

Com base na vazão média anual disponível na literatura bem como na base de dados da Agência Nacional de Águas (ANA) para os rios estudados, e os dados obtidos neste trabalho, o aporte anual de HPAs para a Baía de Guanabara foi estimado como mostra a Tabela 7.

A estimativa anual da exportação de HPAs foi calculada de acordo com a equação 5. F_i corresponde à carga de contaminante (kg ano^{-1}) para cada rio ou canal (i), Q_i consiste na vazão média anual para cada corpo hídrico, C_i corresponde ao ΣHPA (ng L^{-1}) médio e n representa o fator de conversão de unidade ($3,1536 \times 10^{-5}$).

$$F_i = Q_i \times C_i \times n \quad \text{Equação 5}$$

O teor de MPS não foi considerado para o cálculo pois não há correlação significativa entre MPS e HPAs. Não necessariamente os rios mais contaminados apresentaram as maiores concentrações de MPS.

Tabela 7 - Aporte anual de HPAs ($\Sigma\text{HPA t ano}^{-1}$) através do MPS dos rios estudados estimado para a Baía de Guanabara baseado na vazão média anual reportada pela literatura.

Estação	Vazão média ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Média \pm DP Exportação de MPS (t ano^{-1})	Min -Max Exportação de HPA (t ano^{-1})	Média \pm DP Exportação de HPA (t ano^{-1})	Média \pm DP Exportação de HPA ($\text{Kg ano}^{-1} \text{km}^{-2}$)
CB	128,5 ^a	97.555 \pm 72.299	0,20 - 326	0,76 \pm 0,49	0,90 \pm 0,58
GM	35,2 ^b	12.301 \pm 9.442	0,03 - 134	0,24 \pm 0,18	0,19 \pm 0,14
SU	5,9 ^a	2.719 \pm 1.131	0,01 - 13	0,03 \pm 0,02	0,45 \pm 0,29
IG	72 ^a	60.126 \pm 32.993	0,70 - 7.297	1,87 \pm 2,35	2,48 \pm 3,12
SJM	24 ^b	20.137 \pm 5.504	0,07 - 74	0,18 \pm 0,09	1,07 \pm 0,55
IR	3 ^c	5.828 \pm 3.383	0,01 - 2.302	0,20 \pm 0,31	5,55 \pm 8,58
CC	8,9 ^c	10.365 \pm 7.218	0,04 - 291	0,15 \pm 0,17	2,40 \pm 2,73
CM	5,1 ^c	6.087 \pm 1.152	0,01 - 27	0,04 \pm 0,03	0,98 \pm 0,61

^a (Amador, 2012); ^b ANA; ^c (Jica, 1994).

Entre os rios estudados, o IG consiste na mais relevante fonte de HPAs associados à fase particulada para a Baía de Guanabara. Isto ocorre devido sua elevada vazão uma vez que a concentração dos compostos é baixa comparada ao rio mais contaminado (IR, por exemplo). Embora CB e GM sejam considerados os rios menos contaminados, uma vez que eles atravessam uma área de preservação ambiental, suas vazões relativamente elevadas são responsáveis pela exportação de HPAs da mesma magnitude dos rios mais contaminados (SJM, IR, CC), possivelmente derivado de escoamento urbano e esgoto. Os rios SU e CM mostram vazões e concentrações de HPA similares, portanto suas contribuições para a Baía de Guanabara são da mesma ordem. No entanto, enquanto o aporte de CM deriva principalmente de processos de combustão (veicular), IG contribui para o reservatório petrogênico na baía.

Ao avaliar a contribuição a exportação por área de sub-bacia hidrográfica observa-se que IR possui o maior aporte de HPAs por km², Enquanto IG e CC apresentam contribuições quase equivalentes, porém, a área da sub-bacia do rio Iguaçu corresponde a aproximadamente 12 vezes a sub-bacia do Canal do Cunha.

Lazzari (2012) determinou o fluxo do total de HPAs (37 compostos), incluindo dissolvido e particulado na boca da Baía de Guanabara em duas estações e amostragens de 25 horas em três profundidades. A taxa de fluxo integrada obtido pela autora foi entre 7 e 47 kg ano⁻¹. A exportação da Baía de Guanabara para a zona costeira é apenas uma pequena fração (<1%) do aporte dos rios acima para a baía. Isto é devido às altas taxas de sedimentação na área norte da baía (> 1,5 cm ano⁻¹) (Godoy *et al.*, 1998) e outras reações físico-químicas envolvendo degradação de HPAs e o particionamento entre as fases. Quanto aos sedimentos imediatamente na foz dos rios, concentrações (37 HPA) variaram de 15.000 a 26.000 ng g⁻¹ em IG e SJM (Wagener *et al.*, 2012) e demonstram a intensa transferência para este compartimento. Além disso, as condições anóxicas presentes na maior parte dos rios estudados e o elevado conteúdo de particulado orgânico favorece a preservação dos compostos examinados uma vez introduzidos nos rios através de escoamento superficial e deposição atmosférica.

A massa total de HPAs depositada na área norte da baía, onde os rios CB, GM, SU, IG e SJM descarregam, foi estimada baseada nos dados reportados por Wagener *et al.* (2012) para a concentração de HPAs em sedimento superficial e nas taxas de sedimentação reportadas por Godoy *et al.* (2012). Os pontos de amostragem foram ligados formando triângulos nos quais a concentração média de quatro amostragens foi

computada nos vértices. A área de cada triângulo foi calculada utilizando o software Quantum GIS e a concentração para cada região demarcada pelos triângulos foi obtida através da concentração média dos três vértices. Duas taxas de sedimentação foram consideradas: $0,98 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ para a região noroeste e $0,77 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ para a região nordeste. A deposição anual em massa por unidade de área pode ser vista na Figura 29, que representa bem a intensidade das fontes: valores elevados de ΣHPAs são encontrados na área noroeste que concentra atividades industriais e tráfego veicular intenso. A massa total de HPAs depositada em um ano foi estimada em 10 toneladas para a região norte da baía. A massa introduzida pelos 5 rios citados anteriormente ($3,5 \pm 2,4 \text{ t ano}^{-1}$, Tabela 7) equivale a aproximadamente 30% deste aporte. Desta forma, a deposição atmosférica, derramamentos de óleo ou descartes ilegais e o tráfego de embarcações constituem fontes importantes de entrada de HPAs para este sistema estuarino.

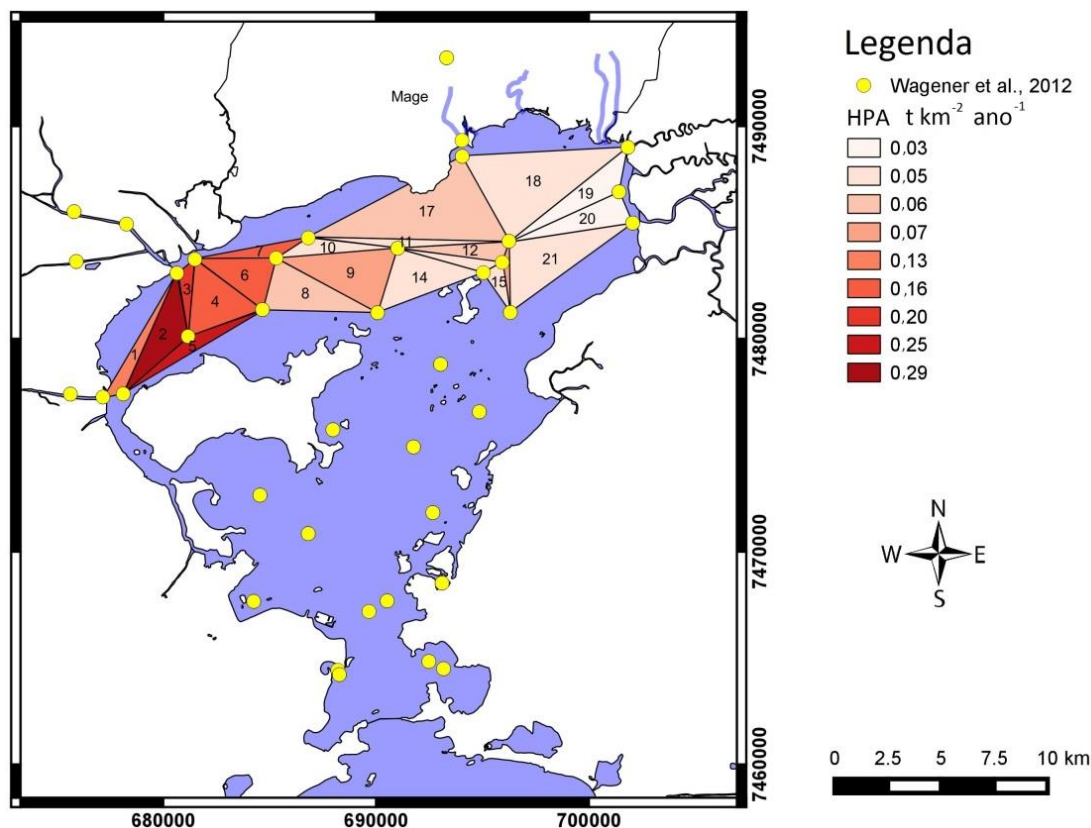


Figura 29 - Distribuição de massa de 37 HPAs por unidade de área e ano ($\text{t km}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) no sedimento da Baía de Guanabara.

Uma comparação quantitativa com exportações de outros rios do mundo (Tabela 8) não é simples, principalmente devido à diferença com relação ao número de compostos e a fase avaliada pelos diferentes autores. Por exemplo, a liberação de HPA na fase particulada dos mais relevantes rios para a Baía de Guanabara é 30% maior que o reportado em 2004 para o rio Susquehanna, um dos cinco rios mais importantes da Bacia de Chesapeake nos Estados Unidos, mas inferior em ordens de magnitude ao reportado para a fase dissolvida na bacia do Rio Pearl na China.

Tabela 8 - Exportação de HPAs pelos rios ao redor do mundo (kg ano⁻¹).

Autor	Local	Corpo receptor	HPA Total	Exportação de HPA na fase particulada	Exportação de HPA na fase dissolvida	Total
Este estudo	∑6 rios e 2 canais	Baía de Guanabara	∑37HPAs	3.476		3.476
(Ko e Baker, 2004)	Rio Susquehanna	Baía Chesapeake	∑36HPAs	2.370	794	3.164
Zhang, et. al. (2012)	∑8 Principais rios do Delta da Baía Pearl	Bacia do Rio Pearl	∑27HPAs			60.300
Wang, et. al. (2007)	Rio Pearl	Bacia do Rio Pearl	∑27HPAs			30.200
Lipiatou et. al. (1997)	Rio Rhone	Mar Mediterrâneo Ocidental	∑11HPAs		3.680	5.300-32.700
Lipiatou et. al. (1997)	Rio Ebro	Mar Mediterrâneo Ocidental	∑11HPAs	920	380	1.300
Sicre et. al. (2008)	Rio Rhone	Mar Mediterrâneo Ocidental	∑15HPAs	14.000 ±2.000	900	≈15.000
Wang, et. al. (2007) ^a	Rio Mississippi	Golfo do México	∑18HPAs			12.000
Wang, et. al. (2007) ^b	Rio São Francisco	Baía de São Francisco	∑25HPAs			30

^a Os resultados foram calculados baseados em Mitra e Bianchi (2003) e Wang *et al.* (2004);

^b Os resultados foram calculados baseados em Greenfield e Davis (2005).

6.1.6.

Taxa de exportação fluvial de COD e COP para a Baía de Guanabara

Com o conhecimento da importância que o carbono transportado pelos rios possui em relação ao ciclo global do carbono e da sua influência para a biodisponibilidade de determinados contaminantes ambientais, aproveitou-se a oportunidade para realizar o levantamento da estimativa de exportação anual da COD e COP para a Baía de Guanabara pelos rios e canais abordados neste estudo.

Ao realizar o cálculo de estimativa de exportação com a média anual de COD e COP como feito para os HPAs pela equação 5, observa-se que o COD corresponde de 99,93% (IR) a quase 100% do COT exportado pelo CC, correspondendo ao esperado para regiões aquáticas estuarinas em que as concentrações do COD são bem superiores às concentrações de COP.

Estima-se que a exportação de COP pelos 8 rios e canais seja em média de $3 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$ e de COD corresponda a $3 \times 10^7 \text{ t ano}^{-1}$. Com exceção do rio CB, para qual a exportação de COP se assemelha ao do rio IG, a comparação entre os corpos hídricos tanto para COP quanto para COD mostram maiores exportações pelo IG e SJM, tanto para particulado quanto para a fração dissolvida, como pode ser visto na Figura 30.

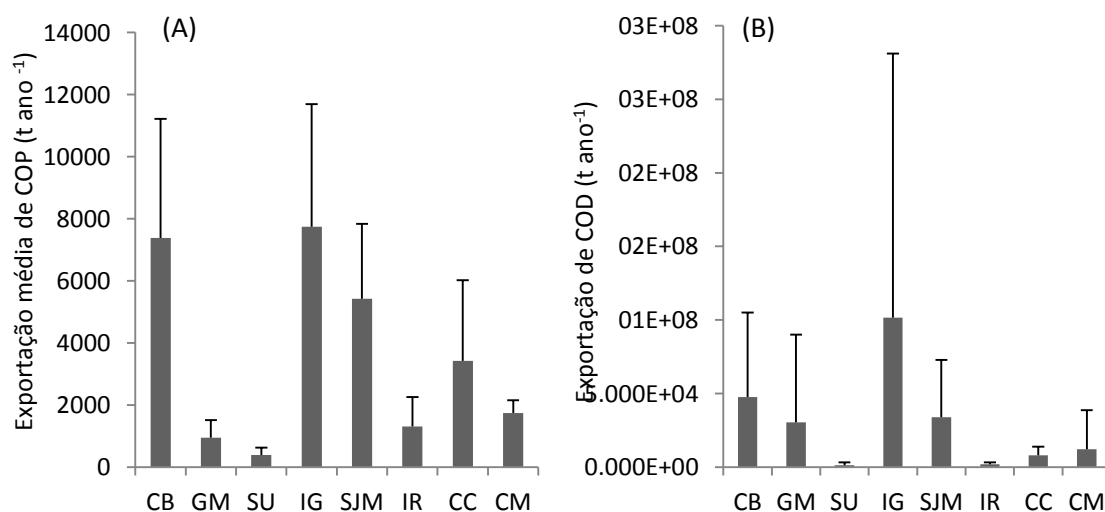


Figura 30 - Exportação média de COP (A) e COD (B) e seus respectivos desvios-padrão para a Baía de Guanabara dos rios e canais em estudo.

O fato de o rio CB apresentar valores elevados de exportação de COP está relacionado a maiores concentrações de COP presente no MPS, uma vez que o mesmo valor de vazão média foi utilizado para o cálculo foi o mesmo do tópico 6.1.5.

6.2.

Avaliação do Sedimento dos rios e canais da Baía de Guanabara

Os resultados individuais para cada análise encontram-se disponíveis em anexo.

6.2.1.

pH, Eh, COT e NT

Os valores médios de pH, Eh, COT e NT obtidos para cada estação são mostrados na Tabela 9. O percentual de carbono orgânico nas amostras de sedimento dos rios variou de 0,1 % (GM7) a 13,45 % (CM6). Assim como observado para as amostras de MPS, a regressão linear da relação COT (% p.s.) *versus* NT (% p.s.) tem intercessão no eixo y, porém, próximo a zero. Desta forma, indica que a maior parte do nitrogênio presente nas amostras está associada à matéria orgânica (Gordon *et al.*, 2001), e o nitrogênio inorgânico (NH_4^+) não influencia nos resultados obtidos (Figura 31 A). A razão molar C/N variou de 2,03 (GM3) a 27,61 (CB11). Valores elevados observados para esta razão em CB corroboram com o analisado anteriormente para o MPS. Os níveis de COT:NT encontrados para os IG, SJM, IR CC e CM (com razões médias de 10,70; 12,83; 10,77; 12,57; 12,66 e 11,92; respectivamente) podem estar associados com o enriquecimento de matéria orgânica, em vários estados de decomposição, oriundo principalmente de esgotamento doméstico.

Dos parâmetros físico-químicos avaliados para o sedimento, observa-se que o pH não influencia na distribuição de COT ($r = 0,08$ %; $p = 0,47$). Por outro lado, a fraca correlação negativa obtida para Eh e COT (Figura 31 B) mostra uma leve tendência de ambientes mais redutores preservarem um pouco mais o carbono orgânico comparado aos ambientes com maior estado de oxidação. A importância do carbono orgânico para a sorção de compostos hidrofóbicos (Means, 1980), pôde ser notada com correlação positiva entre COT e $\text{Log } \sum \text{HPAs}$ ($r = 0,58$; $p < 0,01$; Figura 32 A). Embora esta correlação não seja tão elevada, ainda assim sugere que o COT atua na distribuição dos HPAs no sedimento dos rios. O fato de haver amostras de diferentes granulometrias

variando desde silte a areia (avaliação visual) pode ter sido responsável por esta correlação não ser mais acentuada, visto que o teor de matéria orgânica encontrado em sedimentos arenosos costuma ser inferior ao encontrado em sedimentos mais finos.

Tabela 9 - Valores médios e desvio padrão obtidos para os dados de pH, Eh, COT e NT do sedimento superficial das 8 estações em estudo.

Estação	pH	Eh	COT (% p.s)	NT (% p.s)
CB	6,96 ± 0,23	228,22 ± 242,94	2,13 ± 1,13	0,18 ± 0,12
GM	6,28 ± 0,33	267,20 ± 221,34	1,32 ± 1,36	0,13 ± 0,13
SU	6,69 ± 0,46	236,46 ± 178,08	2,08 ± 1,64	0,22 ± 0,16
IG	6,63 ± 0,22	129,16 ± 137,07	3,91 ± 1,56	0,37 ± 0,16
SJM	7,34 ± 0,21	-22,15 ± 73,38	2,24 ± 2,56	0,20 ± 0,21
IR	7,07 ± 0,11	-109,32 ± 56,37	2,28 ± 1,23	0,21 ± 0,09
CC	7,00 ± 0,32	-55,97 ± 74,84	1,57 ± 1,39	0,15 ± 0,13
CM	6,98 ± 0,32	-73,58 ± 48,72	5,16 ± 4,26	0,47 ± 0,37

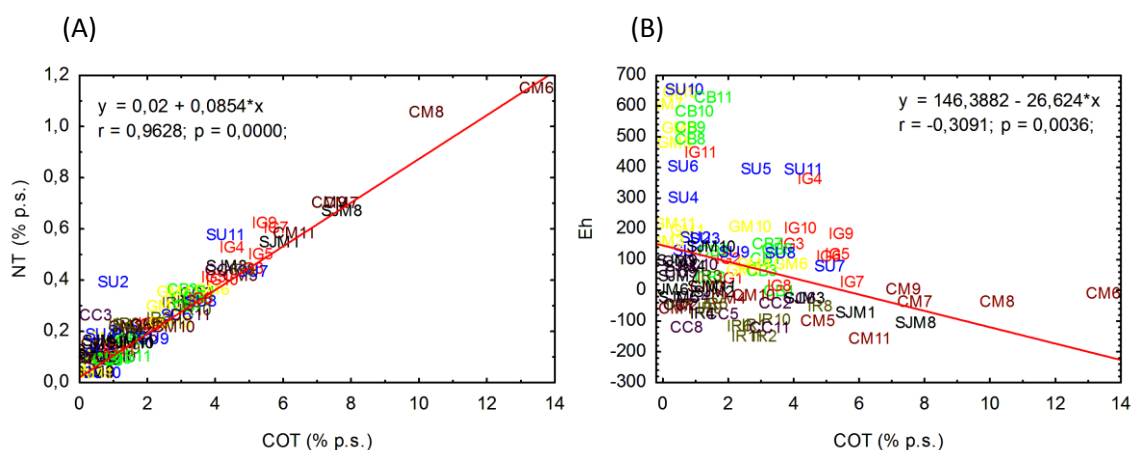


Figura 31 - Gráficos de correlação de NT (% p.s) e Eh com COT (% p.s.).

Ambientes com elevada carga de matéria orgânica oriunda de efluentes domésticos e industriais, como em IG, SJM, IR, CC e CM, necessitam de grande

quantidade de oxigênio para serem decompostas (alta DBO) e, portanto, apresentam em geral características anóxica (Hedges e Keil, 1995; Hedges *et al.*, 1999). Embora seja observada regressão negativa entre $\text{Log } \Sigma\text{HPAs}$ e Eh ($r = -0,564$; $p=0,000$) sugerindo que quanto mais redutor, maior a concentração de HPAs no sedimento (Figura 32B), não é possível afirmar que as maiores concentrações se dão devido a uma maior preservação destes compostos em sedimento anóxico (Neue e Sharpenseel, 1984) ou se realmente se trata de um aporte mais intenso de HPAs nestes corpos hídricos devido ao escoamento superficial.

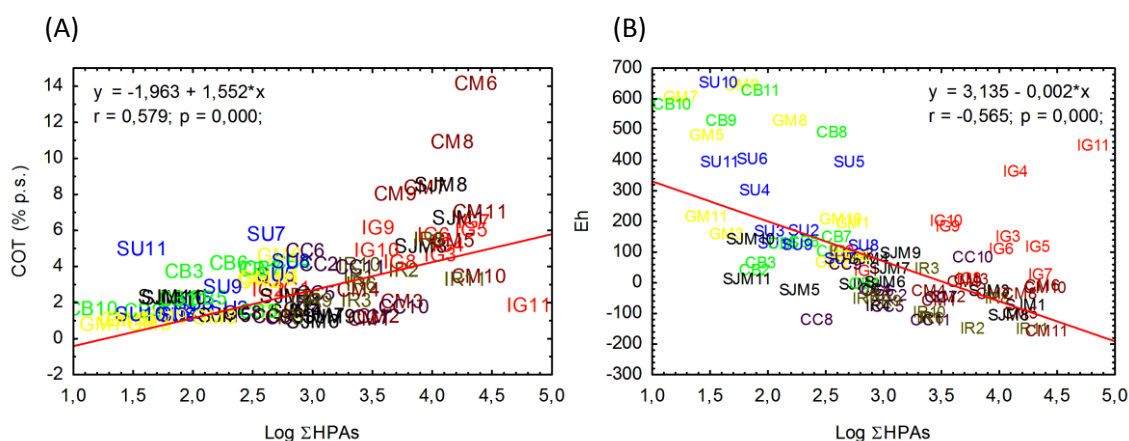


Figura 32 - (A) Gráfico de correlação entre COT (% p.s.) e $\text{log } \Sigma\text{HPAs}$. (B) Gráfico de correlação entre Eh e $\text{Log } \Sigma\text{HPAs}$.

6.2.2. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os resultados de HAs mostraram ampla variação, com concentração mínima de $5,00 \mu\text{g g}^{-1}$ (GM5) e máxima de $2.152,43 \mu\text{g g}^{-1}$ (IG7). A MCNR foi a maior componente dos HAs em grande parte das amostras de sedimento (Figura 33). Em IG, onde se fez mais presente, a MCNR representou de 81 a 93% dos HA.

Os valores médios de HAs encontrados para as amostras de sedimento de IG ($704,63 \pm 597,72 \mu\text{g g}^{-1}$), SJM ($316,53 \pm 551,87 \mu\text{g g}^{-1}$), IR ($201,29 \pm 126,01 \mu\text{g g}^{-1}$) e CM ($342,41 \pm 435,08 \mu\text{g g}^{-1}$) são comparáveis com regiões que sofrem influência antropogênica devido à poluição por compostos petrogênicos como o Mar Negro (2 -

300 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Readman *et al.*, 2002), em Bassei-Mumbai (0,90 - 108 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Chouksey *et al.*, 2004), regiões costeiras próximas a áreas industriais (6,70 - 2.067 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Beg *et al.*, 2003), e resíduos de efluentes domésticos e industriais (180,8 - 760,9 $\mu\text{g g}^{-1}$) (Guo *et al.*, 2011).

A ausência ou baixas concentrações de MCNR nas amostras dos rios CB, GM e SU (Figura 33) associada à ausência de séries homólogas completas e distribuição de n-alcanos com preferência para compostos com número ímpar de carbono de maior massa molecular ($n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$) com predominância do $n\text{-C}_{29}$ (Figura 34) aponta a origem biogênica, derivada de plantas vasculares, para n-alcanos depositados nestas estações. Este perfil se diferencia do encontrado para as amostras de MPS que apresentaram a presença de séries homólogas de baixo peso molecular e presença de MCNR, sugerindo possíveis processos degradativos no sedimento local, ou ainda, que uma fração significativa do MPS não é depositada nos corpos hídricos, sendo preferencialmente transportado para a baía.

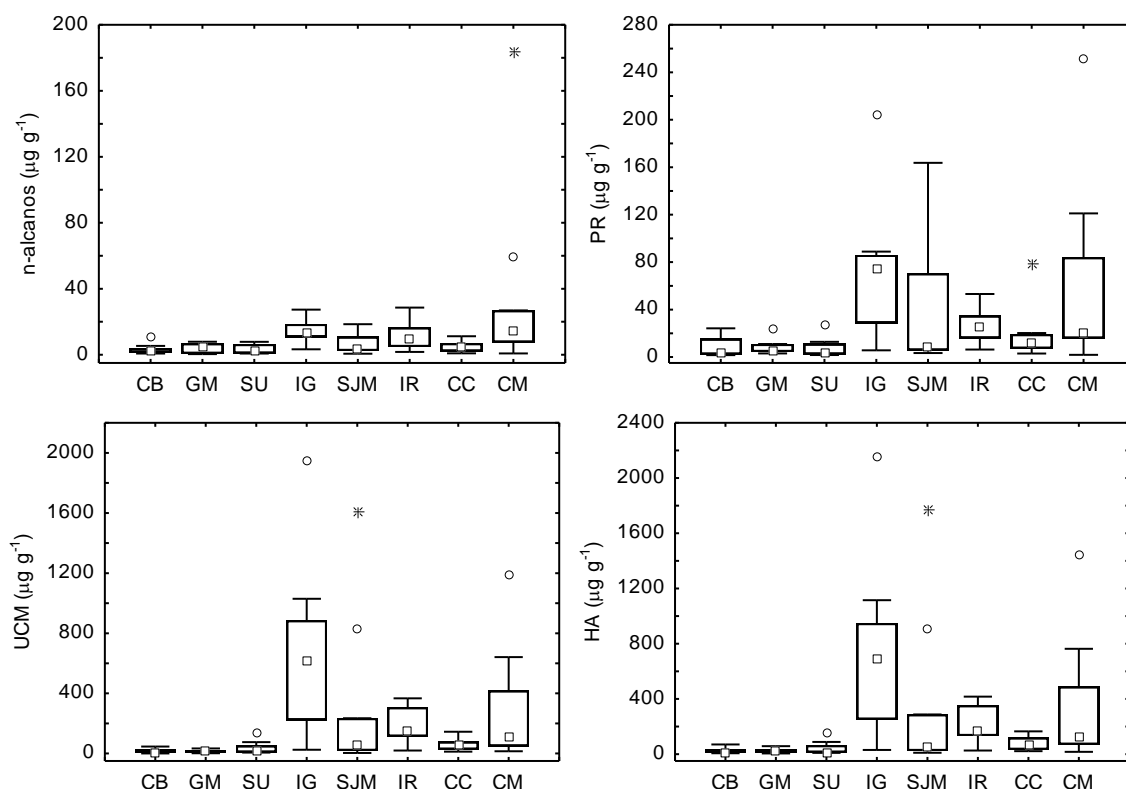


Figura 33 - Box-Plot da comparação das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos presente no sedimento dos rios e canais em estudo com valores discrepantes (°) e extremos (*).

O teste de Kruskal-Wallis aplicado separadamente às amostras de CB, GM e SU mostram que estes rios são semelhantes quanto ao teor MCNR e PR ($p = 0,56$ para ambos), o que consequentemente proporcionam HA semelhantes para estas estações.

O perfil dos hidrocarbonetos encontrados em IG, SJM, IR, CC e CM se assemelha ao definido por Volkman *et al.* (1992) para regiões com contaminação por petróleo, pois possuem, de forma geral, concentrações para o total de hidrocarbonetos acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, associadas a uma distribuição complexa, presença de MCNR.. Acrescentando a isto, assim como observado para as amostras de MPS, tanto a correlação entre log MCNR e log PR ($r = 0,887$; $p < 0,05$) quanto a razão Pri/Phy (~ 1) indicam a contaminação por óleo (Hu *et al.*, 2011).

Os dados de IPC do sedimento mostram a predominância de n-alcanos ímpares para todas as estações, tanto entre os compostos de $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{24}$ quanto de $n\text{-C}_{24}$ a $n\text{-C}_{34}$ (Figura 35). Assim como mencionado nas avaliações anteriores, a presença de material oriundo de vegetais superiores é claramente observada nos sedimentos de CB e SU com valores de $\text{IPC}_{24-34} > 1$. A contaminação petrogênica dos sedimentos de IR e CC pode ser observada pelos resultados próximos à unidade para esta mesma razão (Wagener *et al.*, 2011). Os valores de $n\text{-C}_{17}/\text{Pri} < 1$ mostram a presença de degradação biogênica para os rios CB, GM, SU e IG. De acordo com Blumer e Sass (1972), os valores desta razão decrescem mais rapidamente em ambientes menos poluídos, o que é o caso dos 3 primeiros rios citados. Em IG, os baixos valores encontrados para razão não devem estar associados à degradação biogênica no corpo hídrico, mas sim ao lançamento (acidental ou proposital) de resíduos contendo óleo degradado proveniente das indústrias petroquímicas instaladas em sua bacia hidrográfica. A razão de n-alcanos naturais (RAN: $[\sum(\text{C}_{19}\text{-C}_{30}) - 2\sum(\text{par}(\text{C}_{20}\text{-C}_{32}))]/\sum(\text{C}_{19}\text{-C}_{30})$) mostrada em Sojinu *et al.* (2012), valores próximos à zero (assim como valores negativos, são considerados como zero) sugerem a deposição de hidrocarbonetos de petróleo, o que é observado com mais evidência em IR e CC, seguido por SJM, CM, IG e GM. Nesta razão, os rios CB e SU apontam para uma deposição mista de hidrocarbonetos petrogênicos e de vegetais superiores. Não foram observados valores acima de 1 para RAN que pudessem sugerir a origem predominante de vegetais superiores ou plantas aquáticas.

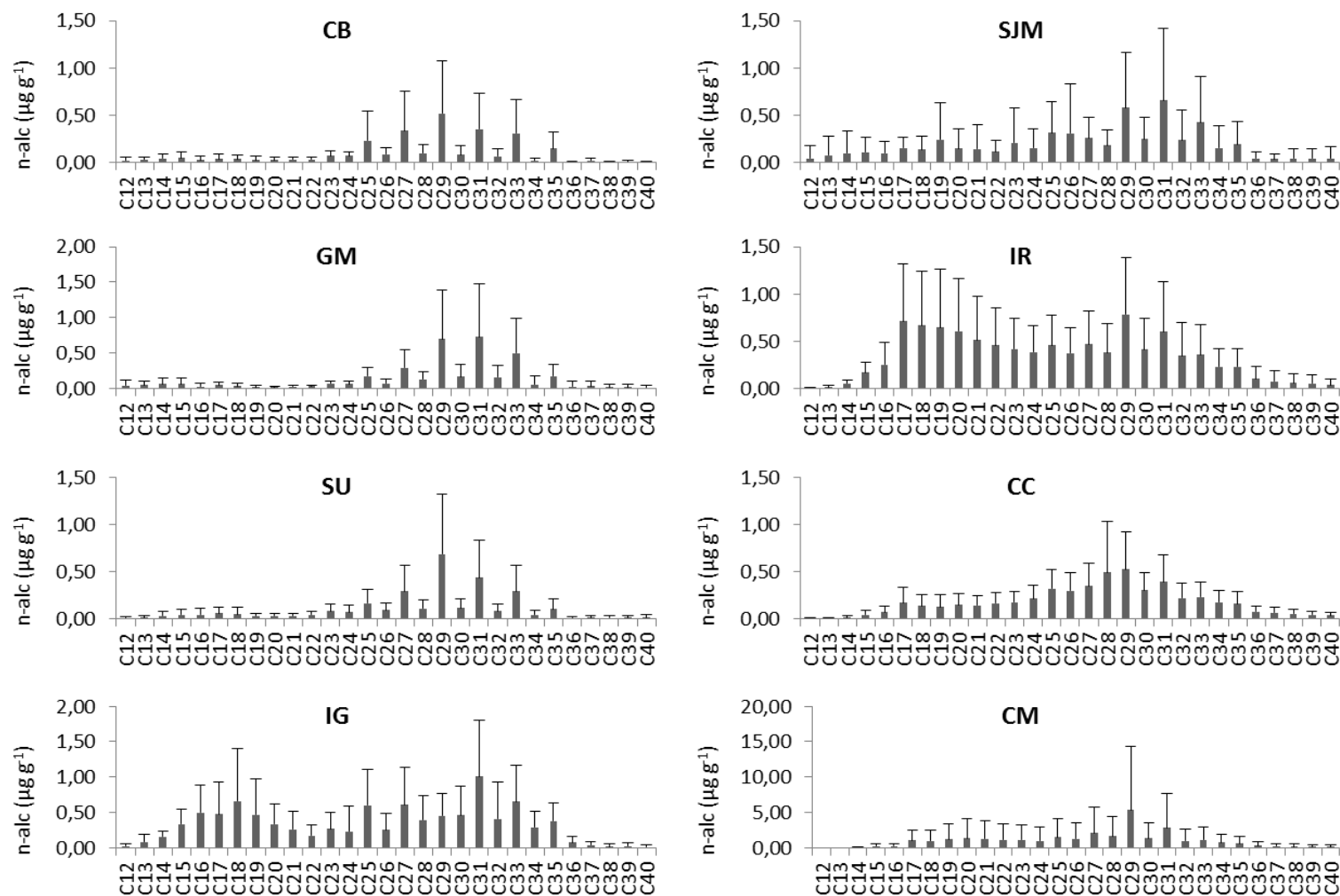


Figura 34 - Gráfico de barras da média dos n-alcanos e seus respectivos desvios-padrão do sedimento dos rios.

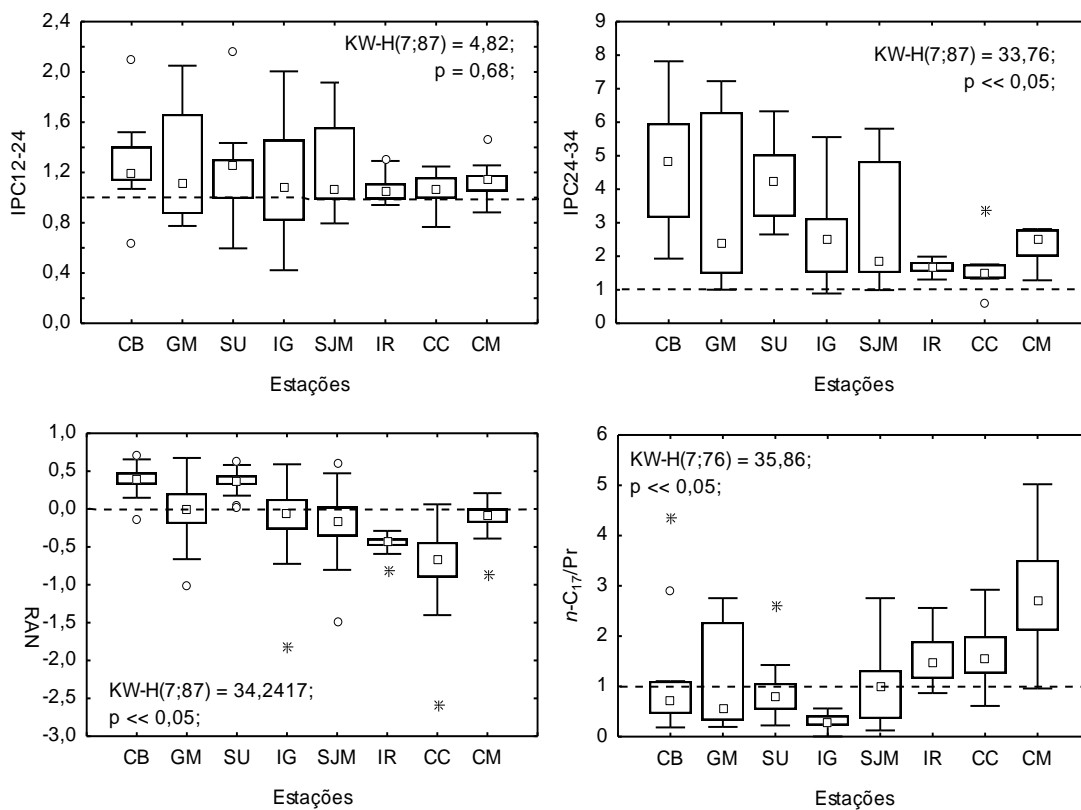


Figura 35 - Box-plot dos Índices de Preferência de Carbono e das razões RAN e C17/Pri dos sedimentos dos rios.

6.2.3.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

As amostras de sedimento continham uma grande quantidade de interferentes que dificultaram a identificação dos compostos que não são tradicionalmente avaliados (acefenantrileno, benzo(c)fenantreno, dibenzo(a,j)antraceno, pentafteno, indeno(7,1,2,3-*cdef*)criseno e retno), mesmo em full scan, diferentemente das amostras de MPS. Desta forma, optou-se por não incluí-los nas interpretações.

A Tabela 10 mostra um resumo com a variação dos resultados de $\Sigma 16\text{HPAs}$ e ΣHPAs para cada estação. De forma geral, observa-se grande discrepância quanto aos resultados de ΣHPAs entre as estações CB, GM e SU em relação às demais. Entre os corpos hídricos estudados, o sedimento do rio IG e do CM apresentaram as maiores

concentrações médias de HPAs (14.406 ng g^{-1} e 12.010 ng g^{-1} , respectivamente). As menores concentrações são encontradas nos rios CB, GM e SU e quando avaliadas pelo teste de Kruskal-Wallis, independentemente das outras estações, mostram que não há diferenças estatísticas significativas para os sedimentos dos três rios ($p = 0,9961$).

Tabela 10 - Resultados médios para o Σ HPAs e $\Sigma 16$ HPAs das amostras de sedimento por estação de amostragem incluindo os valores mínimos e máximos para as 11 amostragens.

Estação	Σ HPAs (ng g^{-1})	$\Sigma 16$ HPAs (ng g^{-1})
	Mín - Máx	Mín - Máx
CB	219 ± 204	108 ± 112
	14,6 – 680	3,10 – 334
GM	245 ± 226	$101,8 \pm 94,8$
	17,6 – 537	4,80 – 244,1
SU	218 ± 212	$49,3 \pm 68,5$
	36,9 – 664	5,0 – 221,9
IG	14.406 ± 18.428	$1.055,0 \pm 1.229$
	433 – 64.961	31,7 – 2.977
SJM	3.829 ± 5.801	901 ± 997
	65,6 – 16.854	15,0 – 2.997
IR	4.247 ± 5.552	$1.416,4 \pm 1.776$
	685 – 19.097	326 – 6.287,5
CC	1.677 ± 1.731	993 ± 1.171
	262 – 5.863	101 – 3.890
CM	12.011 ± 9.141	6.512 ± 4.897
	2.444 – 25.519	1.010 – 14.620

Os sedimentos dos rios SU e SJM também foram avaliados por Wagener *et al.* (2012). As concentrações reportadas em seu trabalho para SJM variaram de 24.840 ng g^{-1} a 52.025 ng g^{-1} sendo bem superiores as aqui observadas. Para o rio SU, seus resultados variaram de 168 ng g^{-1} a 1.107 ng g^{-1} , sendo que das 4 campanhas realizadas em seu trabalho, 3 apresentaram resultados mais elevados semelhantes aos obtidos neste estudo.

O gráfico log-log da razão MCNR/PR *versus* 5 alq (5 séries de alquilados) proposta por Wagener *et al.* (2010) diferencia com clareza as estações com maior e menor conteúdo petrogênico e mostra que os hidrocarbonetos petrogênicos presente no sedimento de CB e GM possui menor nível de degradação comparado às outras estações (Figura 36).

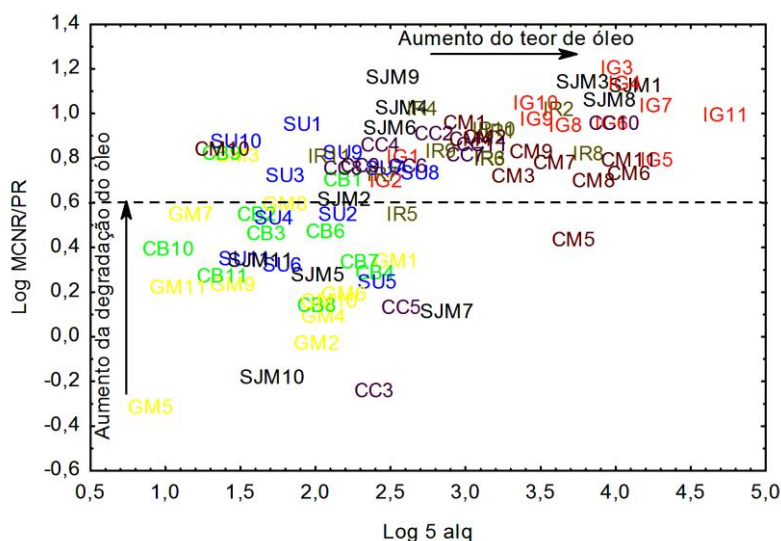


Figura 36 - Gráfico Log-log da razão MCNR/PR *versus* Σ série dos 5 alquilados (5Alq). MCNR/PR > 4 (log = 0,6): limiar indicativo de resíduos de óleo degradado.

Com relação às razões diagnósticas, as razões BFl/(BFl+BeP) e IP/(IP+BghiP) classificaram todas as amostras como pirolíticas, separando apenas com relação ao tipo de fonte de combustão como pode ser visto na Figura 37. Ambas as razões sugerem a predominância de queima de combustível fóssil para SU e IG enquanto nas outras estações seria predominante à queima de biomassa. A razão Fl/(Fl+P) possuiu um diferencial quanto as anteriores distribuindo as amostras de IG entre características petrogênicas e queima de combustíveis fósseis. Enquadrou CB, GM, SU e SJM como queima de biomassa, IR e CC foram classificadas como fontes mistas de combustão (biomassa e fósseis) e CM como queima de combustíveis fósseis. A razão 1,7DMP/(2,6+1,7DMP) de forma geral sugeriu queima de biomassa com fonte ubíqua e, para poucas amostras, fontes mistas.

Desta forma, o que se observa é uma tendência dos marcadores direcionarem os resultados de acordo com a sua finalidade proposta, como por exemplo, os marcadores de combustão testados direcionam grande parte dos resultados indicando como principal fonte dos HPAs os processos de combustão, o que não condiz com os resultados observados para as amostras com grande conteúdo de HPAs alquilados que sugerem a contaminação por derivados de petróleo como discutido anteriormente no tópico 6.1.4 ao tratar das amostras de MPS.

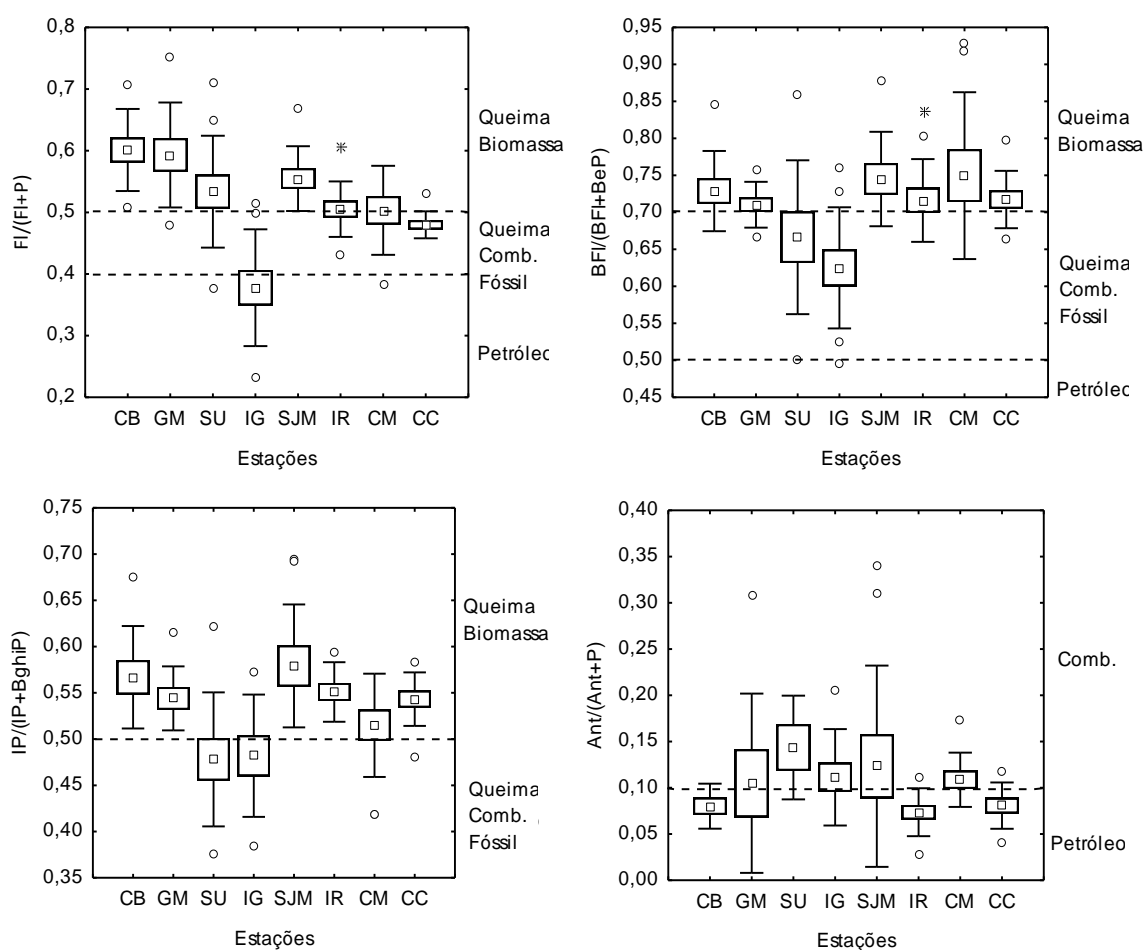


Figura 37 - Razões diagnósticas para estimativa de fontes dos HPAs realizadas para as amostras de sedimento dos rios e canais.

6.2.3.1.

Análise de Componentes Principais e Regressão Múltipla Linear

A análise de componentes principais nas amostras de sedimento dos rios foi realizada com a concentração relativa de HPAs (divisão de cada variável pela concentração total de HPAs), excetuando-se a amostra IG11 devido a seus valores extremamente elevados. A análise resultou em 9 fatores com autovalor > 1 . Para os três primeiros fatores, que somam 56,07 % da variância dos dados, foi possível identificar as principais fontes de HPAs no sedimento. O Fator 1 (Figura 38) mostrou correlação positiva aporte petrogênico recente (perfil de sino entre C_0 , C_1 , C_2 , C_3 e C_4), correlacionando, predominantemente as estações SU, IG, SJM e IR, e correlação negativa para hidrocarbonetos pirolíticos (CB, GM, CC e CM) (Figura 39). O Fator 2 apresentou características de combustão para os compostos de fluoreno e dibenzotiofeno enquanto os compostos de fenantreno, pireno e criseno sugerem a contaminação por óleo recente. De acordo com a Figura 39, esta mistura de fontes está presente principalmente nas estações IG, SJM, IR, CC e CM. O Fator 3 caracteriza o óleo degradado ($C_0 < C_1 < C_2 < C_3 < C_4$), sendo que em CB, SJM e CM, apresentam mais de, respectivamente, 55 %, 82 % e 64 % das amostras correlacionadas positivamente, ou seja, influenciadas pela presença dos compostos de N, F e DBT, enquanto GM, SU, IR, IG e CC apresentam, respectivamente, 64 %, 73 %, 64 %, 73 % e 90 % das amostras relacionadas aos compostos de Ph, P, Ch e hidrocarbonetos de 5 e 6 anéis.

O que se pode observar é que mesmo a ACP tendo sido favorável a identificação de fontes, uma vez que todas as amostras possuem a presença de HPAs derivados misturas de fontes em diferentes proporções, esta ferramenta não permite discernir com clareza sobre o quanto que cada fonte influencia em cada estação. Desta forma, optou-se por prosseguir na investigação através da ACP/RML como realizado para as amostras de MPS no item 6.1.4.

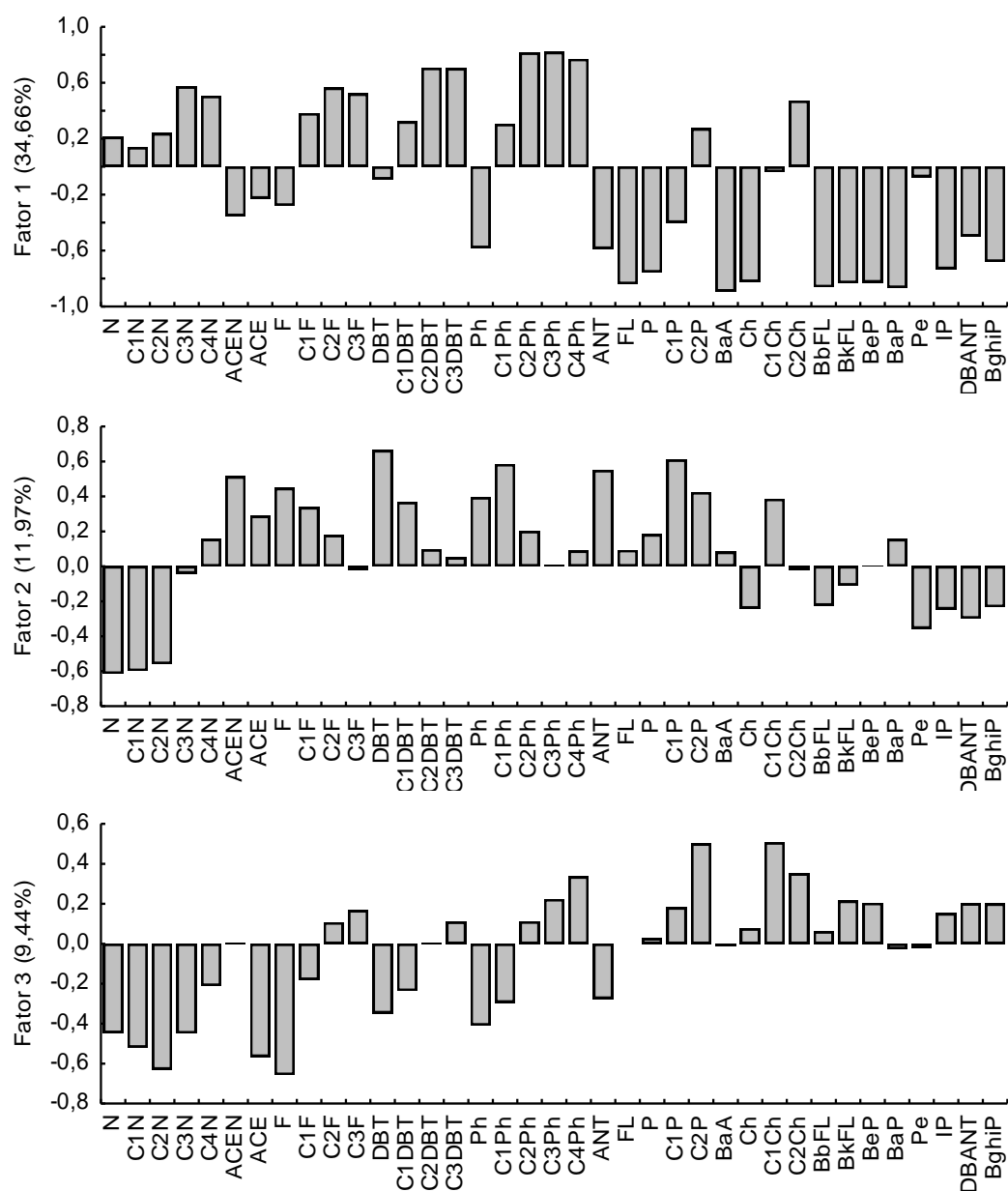


Figura 38 - Distribuição dos fatores obtidos através da ACP com padronização e normalização dos dados de HPAs das amostras de sedimento dos rios e canais.

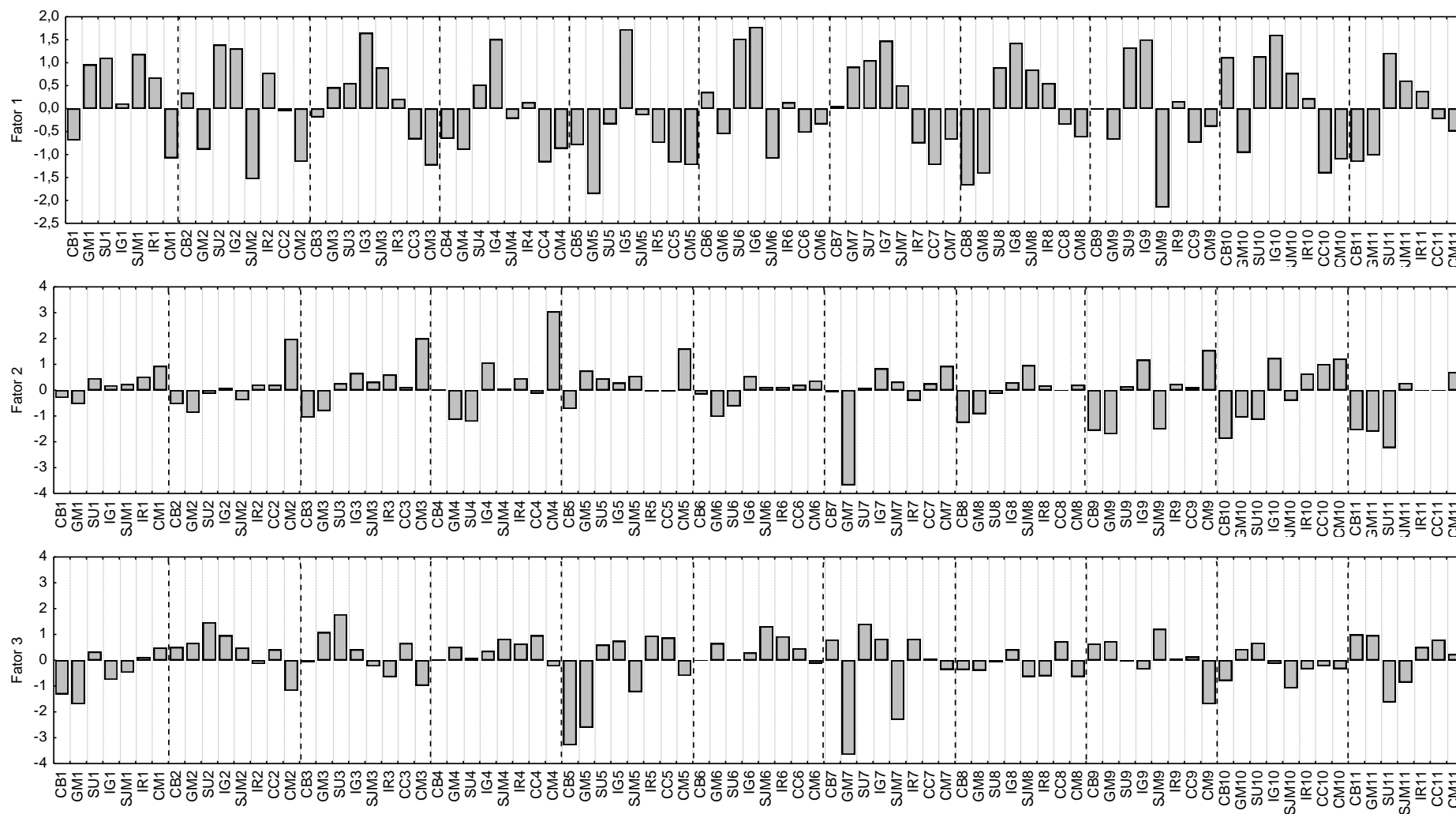


Figura 39 - Gráfico de barras do *Factor Scores* obtido através da ACP com padronização dos dados de HPAs das amostras de sedimento dos rios e canais.

Assim como anteriormente, valores extremos de HPAs como observado para IG11 foram desconsiderados buscando minimizar efeitos de tendência. Diferentemente do observado com a padronização dos dados, a ACP com os dados brutos apresentou quatro fatores com autovalor maior que 1 explicando no total 90,35% da variância dos dados. De acordo com os gráficos gerados a partir do *Factor Loadings* (Figura 40), o Fator 1 (62,76 %) representa os processos de combustão, com a predominância dos compostos de alto peso molecular e a preferência dos compostos parentais frente aos alquilados, enquanto o Fator 2 (19,40 %) assinalou a contaminação por óleo degradado, com características de óleo recente para os compostos de DBT. O Fator 3 explicou apenas 4,52% da variância, sendo uma mistura do óleo degradado e óleo recente, enquanto o Fator 4 (3,67 % da variância) não se mostrou associado a nenhuma característica de fonte, sendo então determinado como não identificado (NI).

O modelo da RML realizado após a ACP se mostrou aceitável ($R^2 = 0,996$, $F < 0,05$) como se vê na Figura 41 A, porém apresenta desvios relativos bastante elevados entre a concentração de HPAs totais e a prevista pelo modelo matemático para CB, GM e SU (81%, 56% e 41%, respectivamente) (Figura 41 B). Isto ocorre, pois as concentrações de HPAs totais encontradas nestes rios são bem inferiores às dos outros corpos hídricos em estudo, proporcionando desvios relativos bastante elevados entre a concentração de HPAs totais e a prevista pelo modelo. Este comportamento era esperado, uma vez que é inerente ao modelo matemático que concentrações baixas gerem grandes desvios enquanto concentrações elevadas gerem desvios menores das concentrações reais para as propostas pelo modelo.

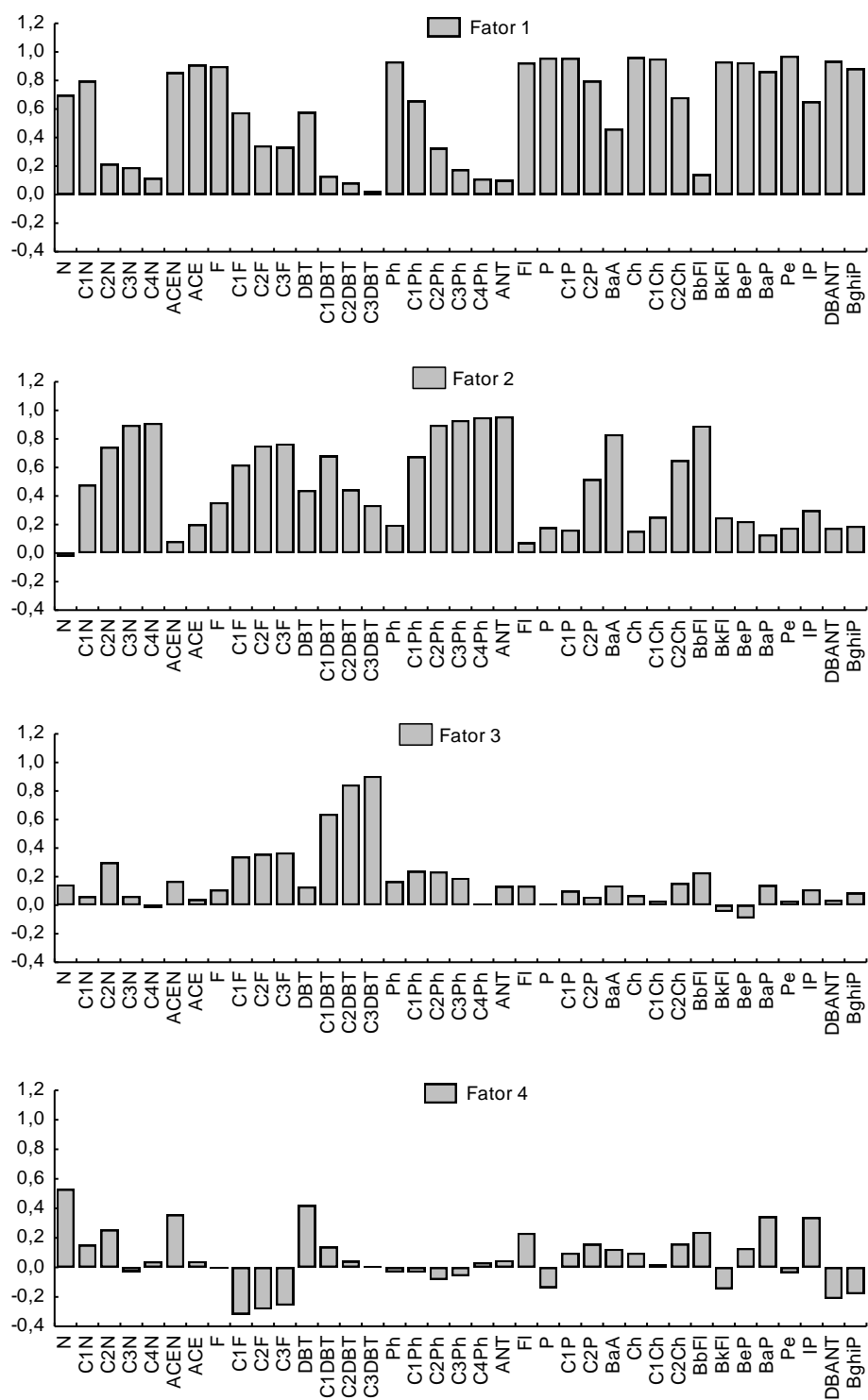


Figura 40 - Gráfico de barras dos *Factor Loadings* obtidos para as amostras de sedimento dos rios e canais.

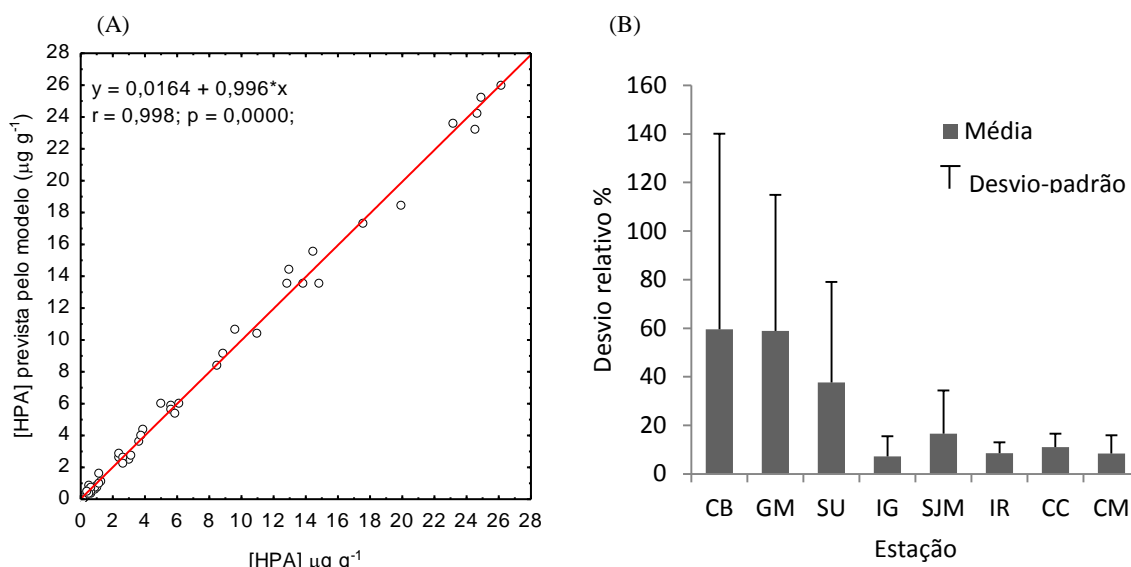


Figura 41 - Gráfico de correlação da concentração de HPAs prevista pelo modelo da RML em relação à observada para cada estação amostral (A) e dos desvios relativos (B) da RML.

A contribuição de cada fator para a concentração média de HPA obtida em cada estação pode ser observada na Figura 42. As maiores concentrações média foram observadas em IG (9.912 ng g^{-1}) e CM (10.319 ng g^{-1}). O modelo de regressão gerou os seguintes resultados: embora HPAs de combustão sejam observados em CB e GM (20,33 % e 31,95 %, respectivamente), a predominância se dá para a mistura de óleo recente e óleo degradado representado pelo Fator 3 (79 % em CB e 54 % em GM). Para as estações SU e IG, os processos de combustão não se mostram como uma fonte importante de HPAs, diferentemente do observado no MPS (seção 6.1.4) apresentando valores negativos no Fator 1. Porém, diferem quanto à origem da contaminação petrogênica, no qual para IG a predominância é de óleo degradado enquanto para SU, corresponde a contaminação petrogênica recente. Da estação SJM até a estação CM observa-se o aumento gradativo da importância dos compostos de combustão representando 32 %, 75 % e 74 % dos HPAs presentes em IG, CC e CM, respectivamente, sendo compatível com o observado nas amostras de MPS. Como era esperado, em IG, os processos de combustão não se mostram relevantes, sendo de maior importância o óleo degradado, representando 52 % do total de HPAs. Embora CC e CM

sejam equivalentes quanto à importância dos HPAs de combustão, estas estações diferem fortemente quanto o total de HPAs.

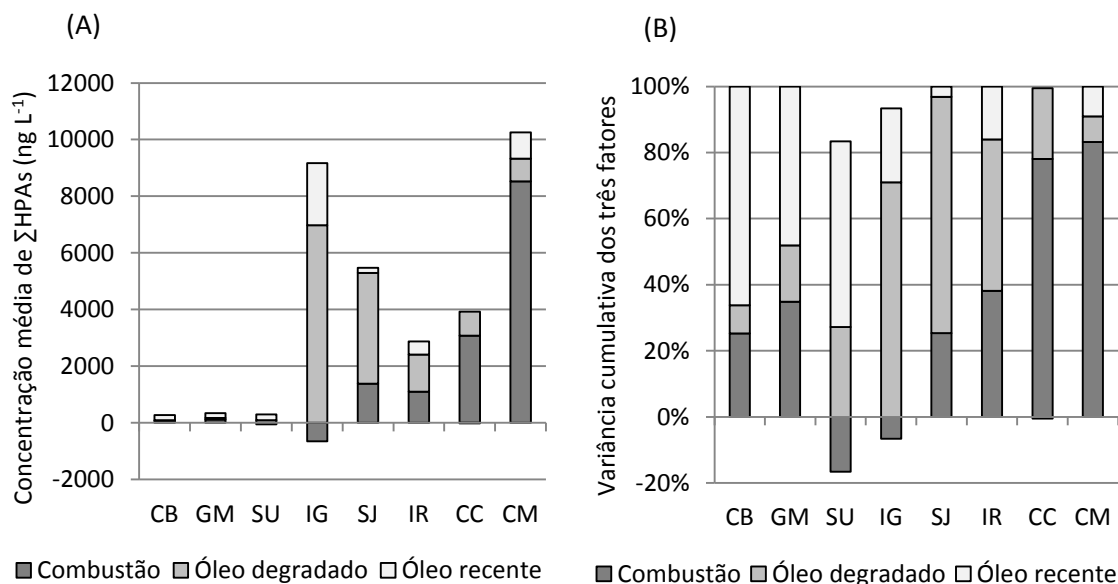


Figura 42 - Contribuição de cada fator extraído da ACP para concentração de HPAs predita (A); Contribuição de cada fator extraído da ACP para a variância cumulativa (B) para as amostras de sedimento dos rios e canais.

Diferentemente do encontrado para as amostras de MPS, em que os processos de combustão representam aproximadamente respectivamente 40 % e 10 % dos HPAs para os rios SU e IG, nas amostras de sedimento não se observa deposição significativas oriunda desta fonte. Entre as possíveis causas, destaca-se a associação com a matéria orgânica presente no MPS seguido de sua exportação para a Baía de Guanabara. No caso do rio Iguaçu, as elevadas concentrações de hidrocarbonetos petrogênicos podem se sobrepor aos subprodutos de combustão fazendo com que a sua importância seja subestimada.

A tendência crescente da influência das fontes de combustão também é observada no sedimento a partir do rio SJM em sentido ao Canal do Mangue. A influência de óleo recente é menos observada no sedimento de IR e não é observada no CC. Porém, esta fonte possui mais importância no sedimento de GM comparado ao encontrado para o MPS.

6.3.

Avaliação Geocronológica do Sedimento da Baía de Guanabara

Dos três testemunhos coletados, foi possível datar apenas nos testemunhos 1 e 2. O testemunho 3 apresentou zonas de mistura ou deposição recente, não sendo então utilizado neste estudo. Os dados da datação para cada amostra encontram-se em anexo.

6.3.1.

CT, COT, NT e CN

De forma geral, as concentrações de CT, COT e CN foram mais elevadas no testemunho 2 (T2), na entrada da baía, como pode ser observado na Tabela 11. Mesmo considerando o processo degradativo da matéria orgânica na coluna d'água, os elevados teores de COT encontrado nos sedimentos da Baía de Guanabara são compatíveis com regiões onde há significativo aporte de matéria orgânica terrestre, seja antropogênica ou natural (Wagener *et al.*, 2012).

Tabela 11 - Concentrações médias e desvios-padrão do teor de CT, COT, NT e CN para os testemunhos 1 e 2.

	CT (%p.s.)	COT (%p.s)	NT (%p.s.)	CN(%p.s.)
T1	3,04 ± 0,59	2,79 ± 0,56	0,31 ± 0,07	0,18 ± 0,02
T2	5,25 ± 0,76	3,71 ± 0,52	0,36 ± 0,06	0,59 ± 0,15

Os dados de COT e NT mostraram-se altamente correlacionados no testemunho 1 (T1) ($r = 0,96$; $p < 0,001$) como apresentado na Figura 43, a curva de correlação passar pelo eixo x, indica que o N inorgânico não exerce influência sobre os dados. Para T2, a correlação um pouco foi inferior ($r = 0,80$; $p < 0,001$), porem ainda significativa. Embora a linha de correlação passe pelo eixo y, isto ocorre muito próximo à zero, assim pode-se considerar que a adsorção de NH_4^+ é pouco significativa, não exercendo influência sobre os dados.

A razão molar COT/NT apresentou-se entre 9 e 13 em T1 e entre 10 e 15 em T2. Esta faixa caracteriza mistura de material terrestre e marinho ou pode ser decorrente

tanto da degradação da matéria orgânica na coluna d'água quanto após o processo deposicional (Meyers e Ishiwatari, 1993).

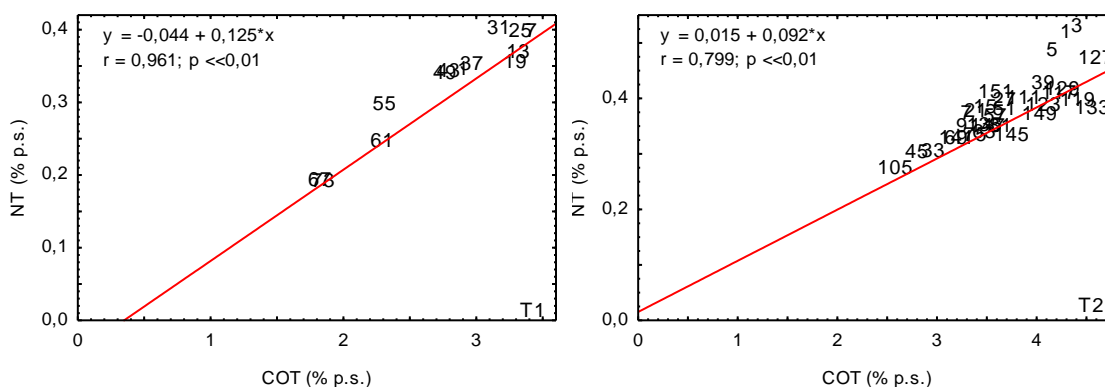


Figura 43 - Correlação entre NT (%p.s.) e COT (%p.s.) das amostras dos testemunhos sedimentares.

Considerando-se que a matéria orgânica de origem marinha possui em média razão C/N próxima de 7 e que para a matéria orgânica de origem terrestre esta razão é em torno de 20 (Meyers e Ishiwatari, 1993; Gordon *et al.*, 2001) realizou-se uma estimativa aproximada da contribuição marinha e terrestre para as frações amostradas dos dois testemunhos. Para T1, a contribuição terrestre representou de 21% a 42% das fontes de matéria orgânica sendo mais acentuada nas amostras de fundo do testemunho. Para T2, a contribuição terrestre foi de 24% a 61%, sendo mais acentuadas nas amostras de meio e fundo de testemunho.

A Figura 44 apresenta o fluxo de COT para o sedimento nas duas regiões onde foram coletados os testemunhos. Carreira *et al.* (2002) observou para região a norte da Ilha do Governador $41,7 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ (1984), valor este superior ao observado neste estudo ($5,5 \text{ mol C m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) para o mesmo ano, mas decorridos 16 anos entre as amostragens, é possível observar a acentuada degradação. Para as décadas mais recentes, T1 apresenta menores fluxos de COT comparado a T2. Em T2, observa-se uma tendência crescente do fluxo de COT até 1995 que ocorre devido ao aumento de 7 vezes da taxa de deposição do sedimento com o passar dos anos ($0,15 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em 1915 a $1,13 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ em 1995). Entre 1995 e 2012 ocorre a diminuição da taxa de

sedimentação (exceção do período entre 2007 e 2009), porém, as concentrações de COT são mais elevadas no topo do testemunho, chegando a $3,67 \text{ mmol g}^{-1}$ (4,41%) em 2011. Em T1 ocorre variação do fluxo de COT para o sedimento ao longo dos anos seguindo tendência crescente, assim como a concentração de COT, que não mostra as flutuações observadas em T2. As concentrações de COT encontradas em T2 são independentes da taxa de sedimentação ($r = -4,0$; $p = 0,03$). Em T1 esta correlação se mostra positiva, porém, ainda assim não é significativa ($r = 0,52$; $p = 0,08$).

Enquanto para T2, a variação da concentração de CN possui o mesmo perfil da taxa de sedimentação (Figura 46), em T1 isto não é observado. A falta de relação entre as principais fontes de carbono orgânico para o sedimento em T1 e os processos de combustão pode ser exemplificada também na correlação entre as concentrações de CN e COT (Figura 45). Somente considerando-se as informações a partir do ano de 1977 para esta correlação ($r = 0,67$; $p = 0,07$) que é possível atribuir maior importância aos processos de combustão na região de T1.

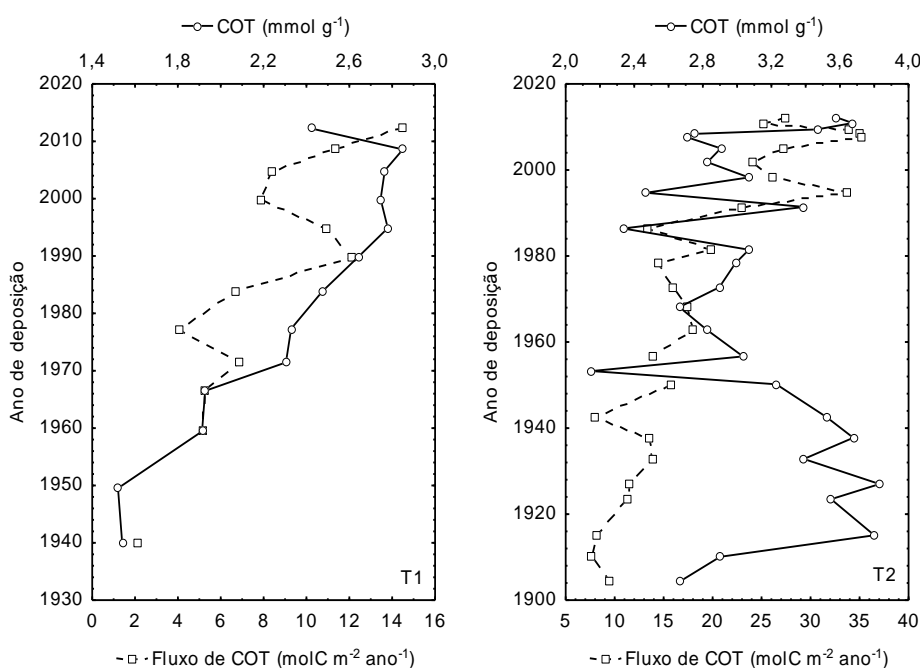


Figura 44 - Variação das concentrações de COT e fluxo para o sedimento em T1 e T2.

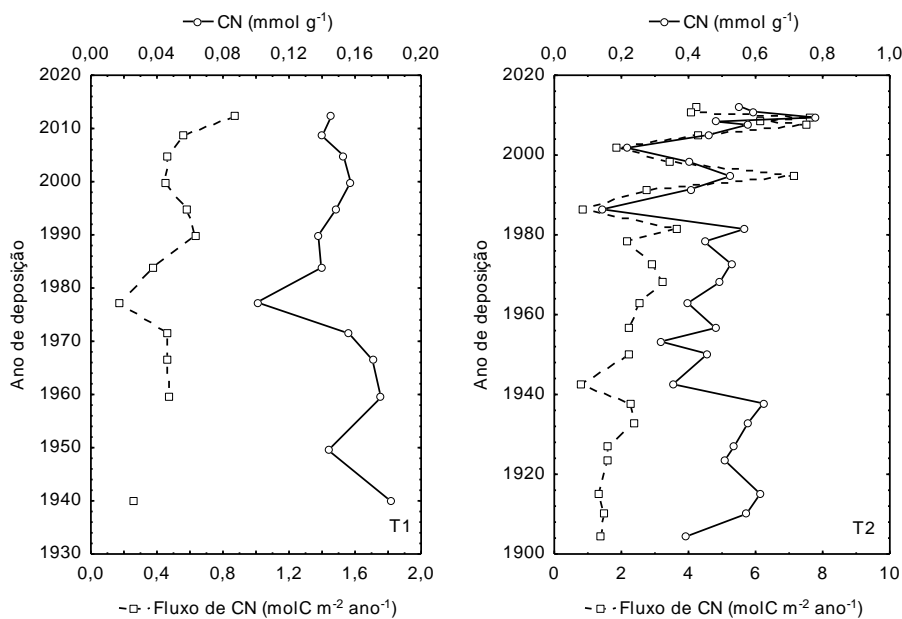


Figura 45 - Variação das concentrações de CN e fluxo para o sedimento em T1 e T2.

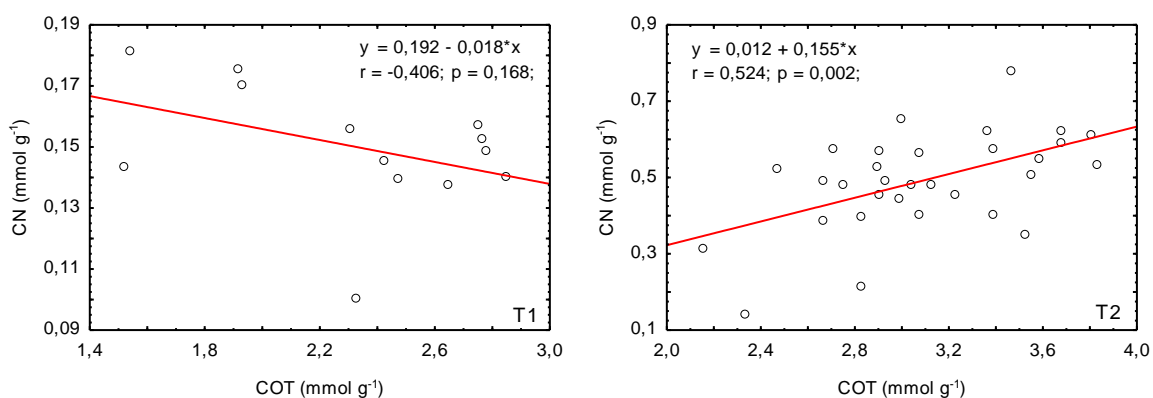


Figura 46 - Correlação entre COT e CN para os testemunhos T1 e T2.

Embora Accardi-Dey e Gschwend (2003) trabalhem com a possibilidade de que a falta de correlação entre CN e COT seja um indicativo de que o processo analítico para a determinação de CN foi realizado com eficiência sem a formação de cinzas, os dados obtidos parecem salientar as características ambientais de cada localidade, sugerindo que as duas regiões estudadas possuem perfis distintos quanto à importância relativa dos processos de combustão ao longo dos anos para o conteúdo de COT. Como comprovação disto, observa-se que em T1, o CN representa em média $7 \pm 2\%$ do carbono orgânico enquanto em T2, sua contribuição é de $16 \pm 4\%$.

6.3.2. Hidrocarbonetos Alifáticos

As concentrações de HA foram menores em T1, variando de $6 \mu\text{g g}^{-1}$ a $412 \mu\text{g g}^{-1}$, enquanto T2 apresentou concentrações de $246 \mu\text{g g}^{-1}$ a $1.442 \mu\text{g g}^{-1}$. Encontraram-se n-alcanos de $n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{40}$ para ambos os testemunhos. Em T1 observou-se predomínio de n-alcanos ímpares entre $n\text{-C}_{25}$ e $n\text{-C}_{35}$ com máximo em $n\text{-C}_{29}$; em T2 o máximo alternou-se entre $n\text{-C}_{29}$ e $n\text{-C}_{31}$, que evidencia a presença de plantas vasculares terrestres em ambas as regiões (Xiao *et al.*, 2008; De Souza *et al.*, 2011). Volkman *et al.* (1992) mostra exemplos no rio Derwent na Austrália em que n-alcanos de cadeia longa característicos de aporte de plantas vasculares atuam ocultando o sinal de n-alcanos de contaminação petrogênica, sendo este evidenciado apenas pela presença da MCNR.

As diferenças entre os testemunhos quanto à concentração de HAs, picos resolvidos, n-alcanos, e MCNR podem ser observadas na Figura 47. De forma geral, a MCNR representou em média 87 % e 97 % dos hidrocarbonetos alifáticos em T1 e T2, respectivamente, excetuando-se as amostras referentes aos anos de 1966 e 1940 em T1, para as quais não foram observadas MCNR. A presença de matéria orgânica sintetizada por microalgas e cianobactérias também é observada em T2, através de n-alcanos $n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{19}$ (Volkman *et al.*, 1992). Em T1, a ausência ou concentração muito baixa de n-alcanos de cadeias curtas apesar da elevada produtividade característica da região noroeste da baía, sugere a rápida degradação destes compostos, seja na coluna d'água ou por processos pós-deposicionais.

De acordo com Hostettler *et al.* (1999), o aporte de material continental para o sedimento ao longo dos anos pode ser avaliado através do $\sum\text{C}_{25-31}$ (Figura 48). Para T1, este somatório quase não apresentou variações entre 1971 e 2012 ($2,07 \mu\text{g g}^{-1}$ – $2,88 \mu\text{g g}^{-1}$), indicando que o aporte de material continental permaneceu constante nos últimos 40 anos na região noroeste da baía. Entre 1940 e 1950 o aporte terrestre foi menos intenso, e a concentração se manteve próxima de $0,7 \mu\text{g g}^{-1}$. Em 1959 deu-se um evento extremo, onde a contribuição de material terrestre para a baía, conforme indica o $\sum\text{C}_{25-31}$, foi de $6,5 \mu\text{g g}^{-1}$. Na entrada da baía (T2), o aporte continental foi mais significativo entre os segmentos 127 (não datado) e 101 (1938) variando de $1,96$ a $3,22 \mu\text{g g}^{-1}$. Após este período essa contribuição permaneceu praticamente constante ao longo de 40 anos (1943 – 1986), com média de $1,87 \mu\text{g g}^{-1}$.

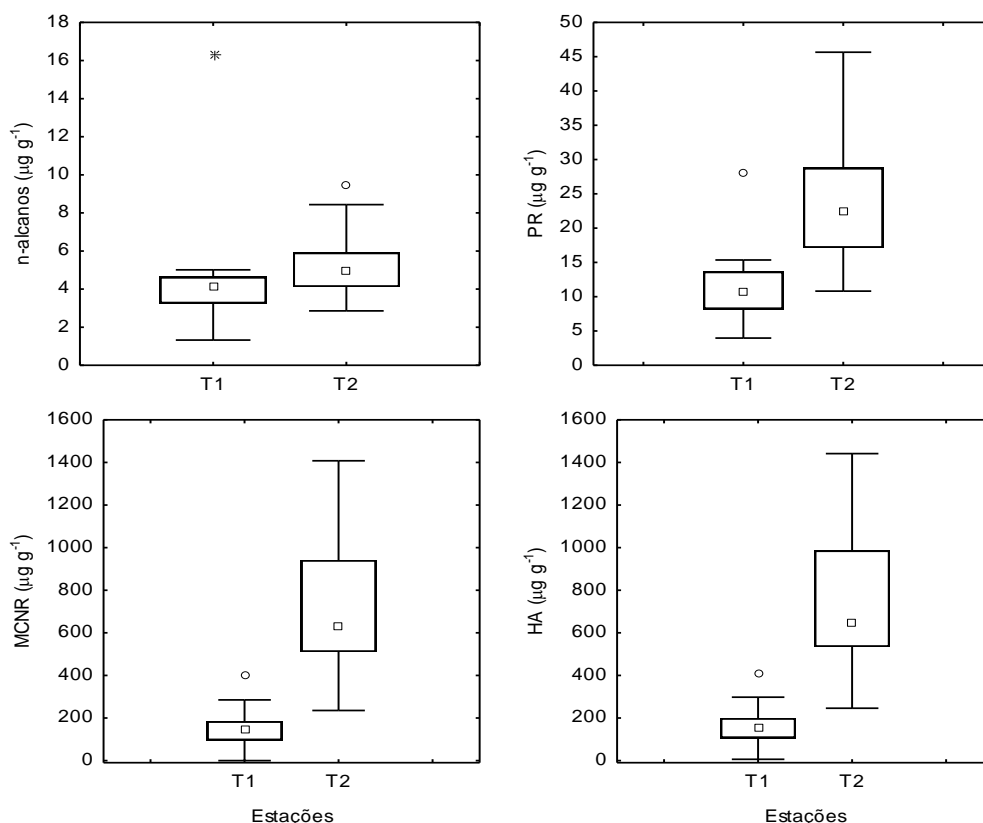


Figura 47 - Box-Plot da comparação das concentrações de n-alcenos, PR, MCNR e HAs presente nos testemunhos sedimentares com valores aberrantes e extremos.

A elevada correlação entre COT (% p.s.) e ΣC_{25-31} (Figura 49) observada para T1, excetuando-se a amostra referente ao ano de 1959 ($r = 0,97$; $p < 0,05$), indica que o aporte terrestre é de grande importância para a região noroeste da Baía de Guanabara assim como observado por Bouloubassi e Saliot (1993) para o Delta do Rhone no Mediterrâneo e por Hostettler et al. (1999) na Baía de São Francisco, que é um sistema estuarino característico por elevada urbanização. Porém, para a região da entrada da Baía de Guanabara, em T2, esta correlação não se mostrou significativa ($r = 0,38$; $p = 0,03$), sugerindo uma maior diversificação de aportes (Pereira et al., 1999; Hu et al., 2011). A elevada razão aquático terrestre (RAT) (Rielley et al., 1991) em T1 (em torno de 11) mostra o aporte continental mais evidenciado em uma região de rios e manguezais remanescentes, enquanto em T2, mostra que o aporte continental é bem menos importante (RAT em torno de 3). O IPC24-34 (Clark Jr e Blumer, 1967) aponta para o aporte continental ($\text{IPC} > 4$) mais evidenciado em T1, região com rios e

manguezais remanescentes, ao longo de todo o testemunho. Em T2 o aporte continental é bem menos importante ($1 < IPC < 10$) (Figura 48).

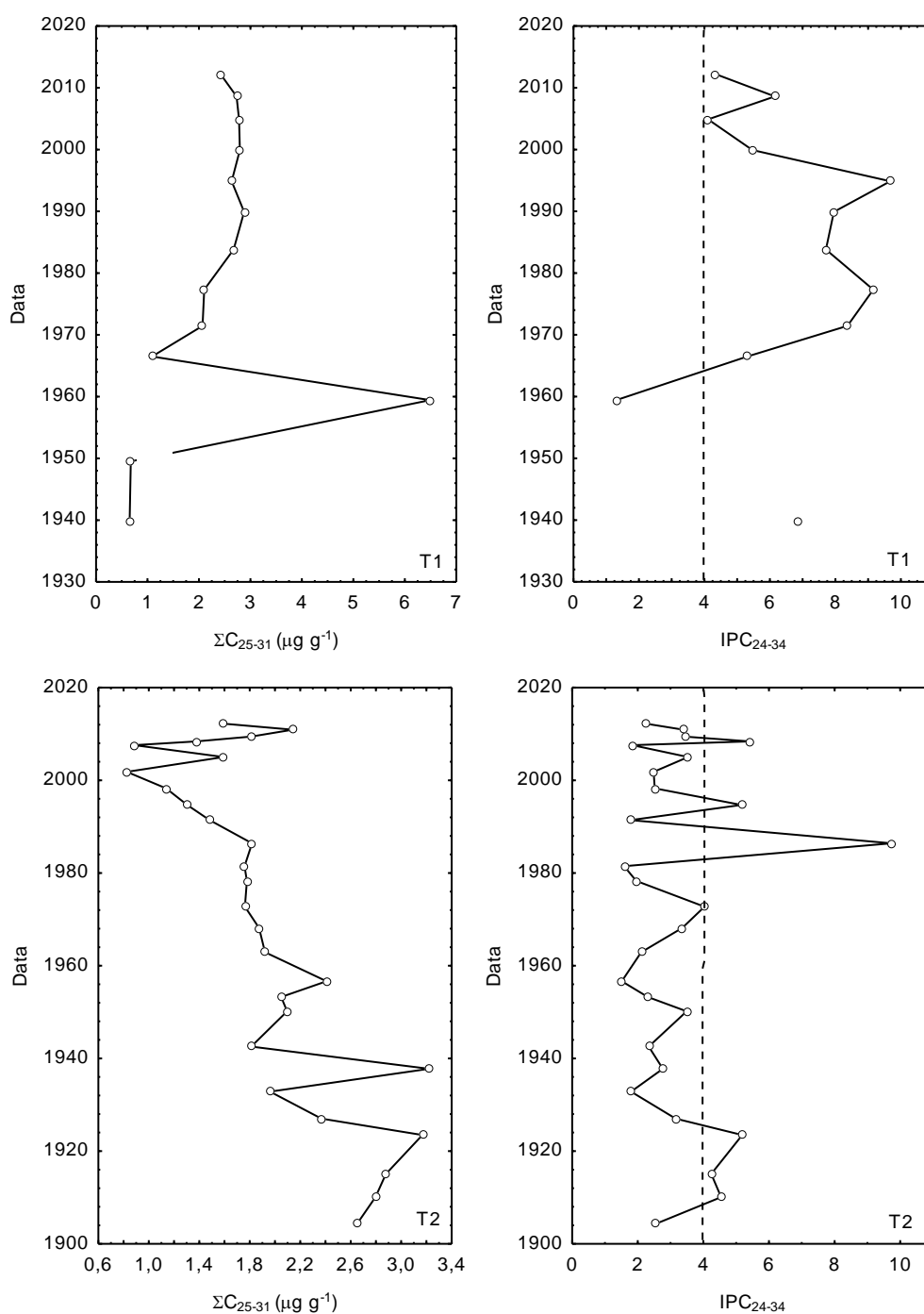


Figura 48 - Aporte de ΣC_{25-31} e IPC_{24-34} para os testemunhos T1 e T2

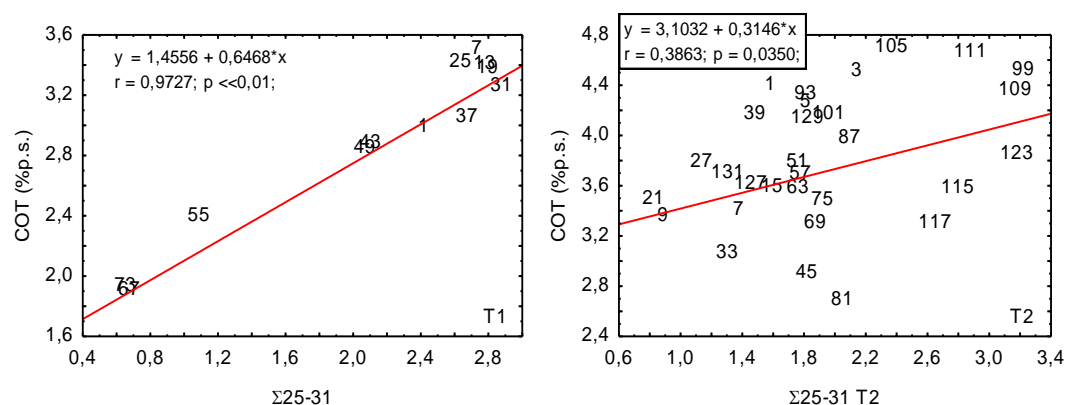


Figura 49 - Correlação entre COT (%p.s.) e ΣC_{25-31} para os Testemunhos 1 e 2.

Os compostos pristano e fitano se mostraram abaixo do LD em T1. Em T2, a avaliação através do pristano não se faz apropriada uma vez que o mesmo esteve acima do LQ em apenas 4 amostras.

Os valores extremamente elevados encontrados para razão MCNR/PR em T2 comprovam a extensa degradação dos hidrocarbonetos alifáticos. A predominância de hidrocarbonetos de maior massa molecular nesta região indica degradação preferencial de compostos de menor massa molecular indicativos de deposição marinha e/ou maior aporte continental.

6.3.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

O Σ HPAs variou de 408 ng g⁻¹ a 3.667 ng g⁻¹ em T1, sendo, de forma geral, bem inferior ao observado em T2, que variou de 936 ng g⁻¹ a 59.720 ng g⁻¹. Em T1 notam-se duas tendências ao longo dos anos para Σ HPAs (Figura 50). A primeira é um crescimento moderado das concentrações de HPAs de 408 a 1.118 ng g⁻¹, em 40 anos (de 1940 até 1984). A segunda é um crescimento acentuado entre 1984 e 2008, alcançando 3.667 ng g⁻¹ em 2009, com posterior queda da concentração em 2012. Com exceção dos anos de 2000 e 2005, nos quais houve uma diminuição da taxa de sedimentação, as concentrações de HPAs apresentam perfil semelhante ao de fluxo. Na entrada da baía (T2), o maior fluxo de HPAs é observado no período entre 1933 e 1950, não estando relacionado a eventos de aumento de sedimentação, como pode ser visto na Figura 51, mas sim ao aporte de maiores quantidades de HPAs para o sedimento neste período.

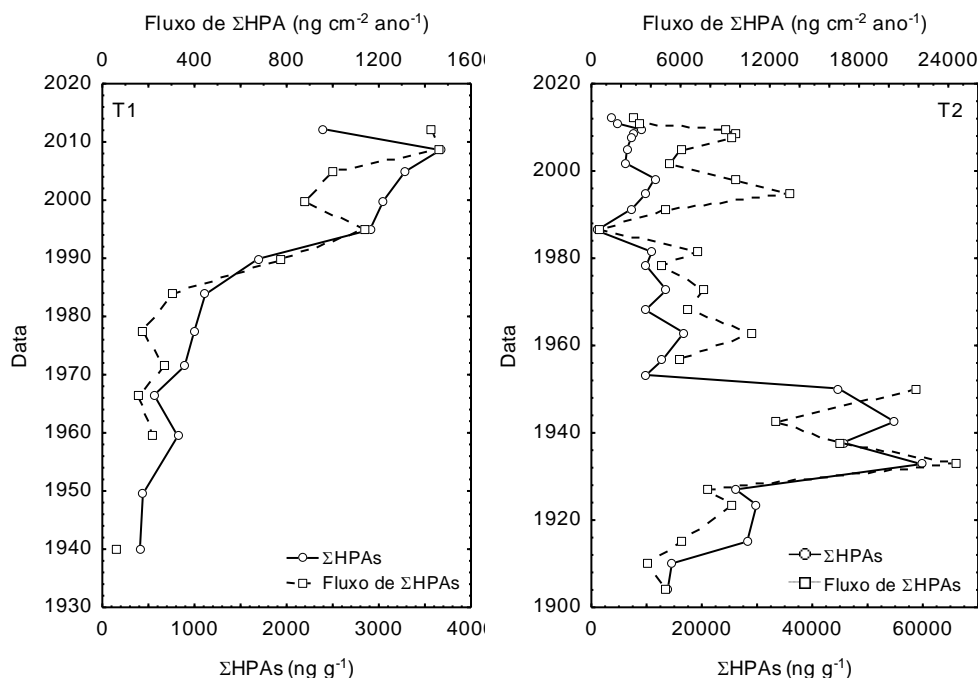


Figura 50 - Concentração e fluxo do Σ HPAs totais para a região noroeste da Baía de Guanabara (T1) e na entrada da Baía (T2).

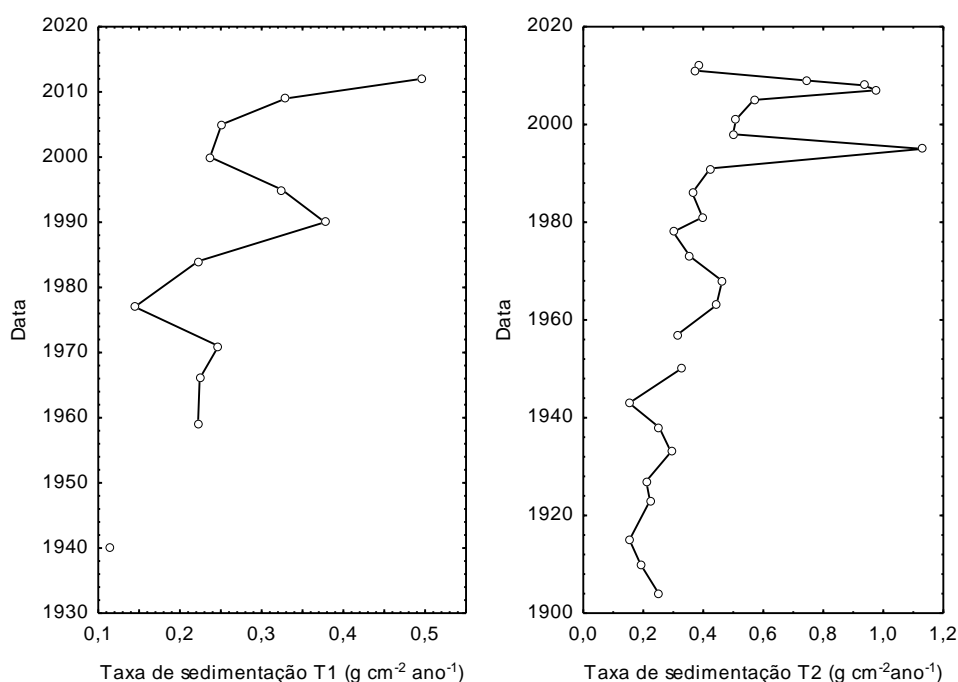


Figura 51 - Taxa de sedimentação observada para os Testemunhos 1 e 2.

De acordo com o reportado por Readman *et al.* (2002) e Wagener *et al.* (2011) a fraca correlação entre HA e Σ HPA para os dois testemunhos (T1: $r = 0,56$; T2: $r = 0,45$) sugere que os dois tipos de hidrocarbonetos possuem padrões de transporte ou fontes distintos em ambas as regiões da baía. Com relação ao COT (Figura 52), foi observada boa correlação em T1 ($r = 0,86$; $p = 0,0002$), sugerindo que a deposição dos HPAs está relacionada às principais fontes de matéria orgânica nesta região, diferentemente do observado em T2, que apresentou correlação fraca entre HPAs e COT ($r = 0,47$; $p = 0,008$), sugerindo que as principais fontes de matéria orgânica não são as mesmas dos HPAs.

Como as concentrações de HPAs são visivelmente superiores na entrada da Baía, possivelmente devido à maior proximidade da região portuária do Rio de Janeiro, o gráfico \log MCNR/PR versus $\log \Sigma 5\text{alq}$ (Figura 53) não fornece informações adicionais, além de que a extensão de degradação do conteúdo oleoso é semelhante nas duas regiões. O gráfico $\Sigma 3\text{-6anéis}$ versus $\Sigma 5\text{-alquilados}$ (Figura 54) para T1, mostra a predominância dos hidrocarbonetos pirolíticos sobre os petrogênicos ao longo de praticamente todo o testemunho, ressaltando-se as amostras referentes aos anos de 2012 (1) e 1959 (61) como predominantemente petrogênicas. Para T2, mostra que entre os

anos de 2002 (21) e 2012 (1) houve predominância de aporte de hidrocarbonetos petrogênicos. Períodos anteriores o gráfico não mostra uma tendência temporal bem definida. Em alguns momentos predomina a contaminação petrogênica e em outros a contaminação pirolítica.

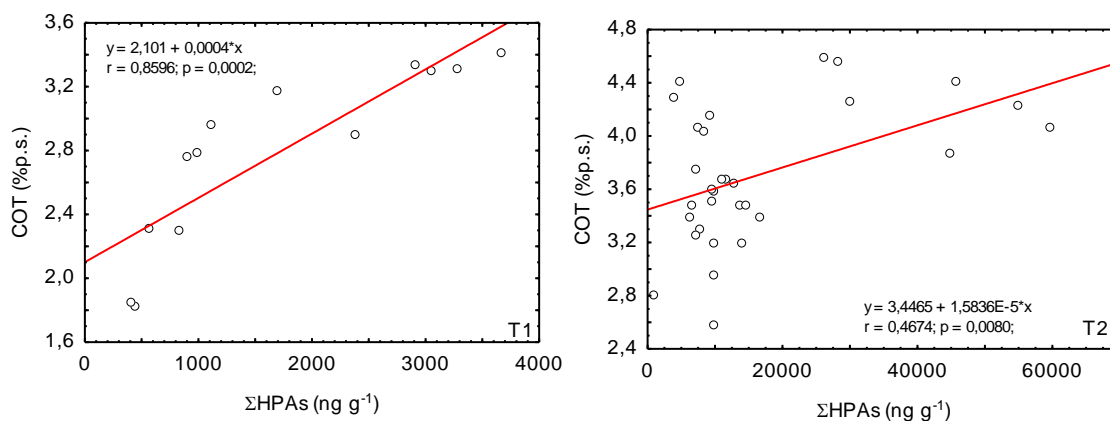


Figura 52 - Correlação entre COT (%p.s.) versus ΣHPAs (ng g⁻¹) para os testemunhos sedimentares 1 e 2.

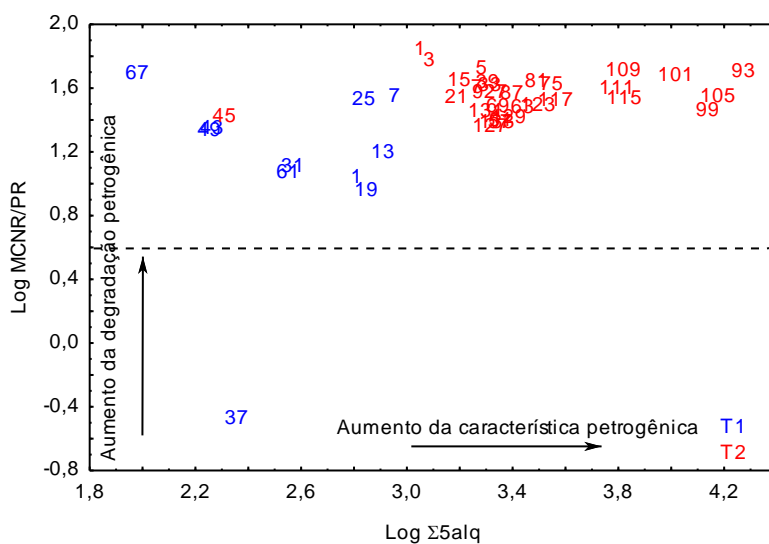


Figura 53 - Gráfico Log-log da razão MCNR/PR versus Σsérie dos 5 alquilados (5Alq) para os testemunhos sedimentares

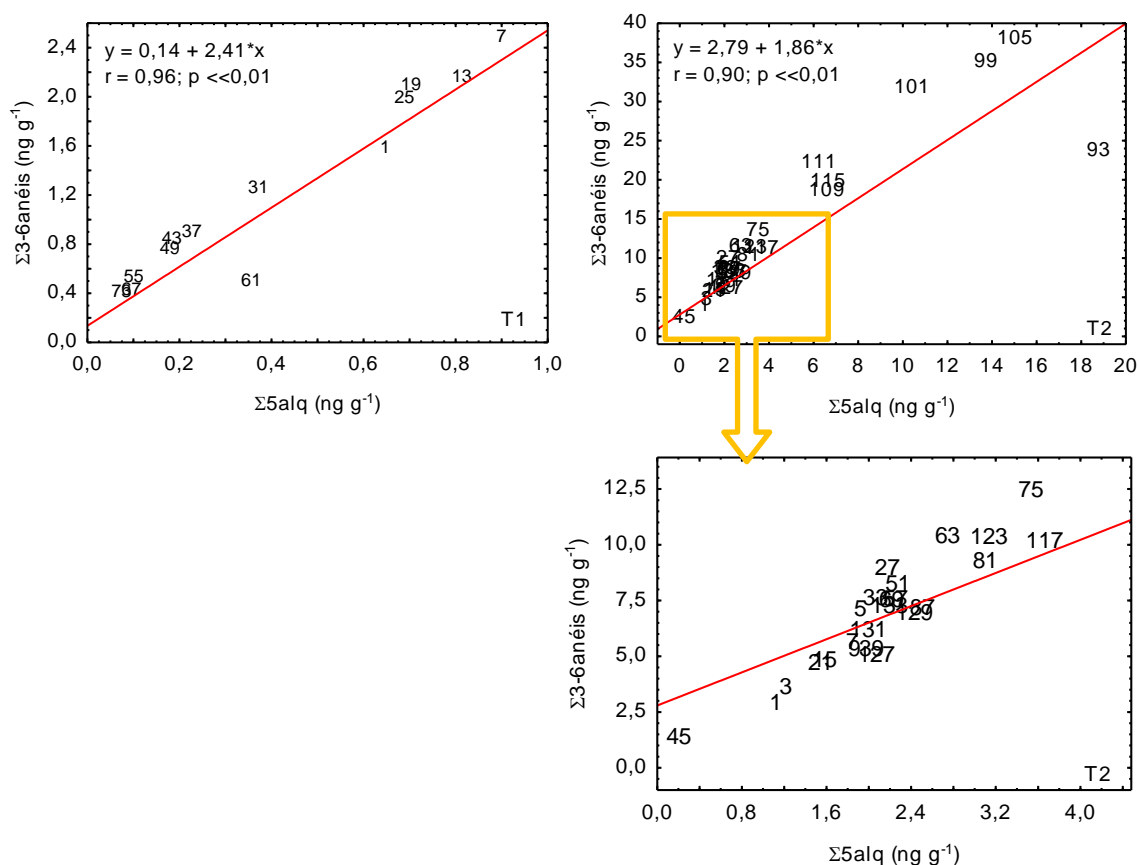


Figura 54 - Gráfico log-log da soma dos HPAs de 3-6 anéis ($\Sigma 3-6$ anéis) versus a soma das 5 séries de HPAs alquilados ($\Sigma 5alq$) dos testemunhos sedimentares.

6.3.3.1. Análise de Componentes Principais

A avaliação através da ACP/RML utilizando os dados não normalizados como realizado para as amostras de MPS no tópico 6.1.4 A não foi possível, pois para ambos os testemunhos tanto os compostos alquilados quanto os compostos parentais leves e pesados se apresentaram altamente correlacionados negativamente no Fator 1, não havendo então nenhuma discriminação entre os compostos.

Entre as possibilidades envolvendo a análise de componentes principais, a que forneceu melhor interpretação foi a análise tradicional, onde a concentração de cada variável é dividida pela concentração total da amostra, fazendo com que o objetivo de discriminação na análise seja o perfil relativo de HPAs, removendo assim qualquer

efeito de concentração. Para o testemunho 1, optou-se em não trabalhar com o DBT e seus homólogos alquilados, uma vez que seus resultados aparecem abaixo do limite de quantificação em mais de 50 % das amostras. No testemunho 2 foram considerados todos os compostos.

Em T1, os quatro primeiros fatores apresentaram autovalor > 1 . Os três primeiros fatores explicaram 87 % da variância dos dados (Figura 55). O Fator 1 correlacionou positivamente os compostos alquilados de fluoreno, fenantreno, pireno e criseno, caracterizando então a contaminação por fontes petrogênicas, e negativamente os compostos de 5 e 6 anéis aromáticos, além do fluoranteno, naftaleno, carbono orgânico, carbono negro, representando então a contaminação por fontes pirolíticas. Com relação à distribuição das amostras neste fator (Figura 56), observa-se a transição da predominância das fontes de combustão no passado para fontes petrogênicas nos anos recente. Verifica-se a tendência temporal decrescente das fontes de combustão entre os segmentos 73 e 37, referentes aos anos de 1940 e 1984, respectivamente, (exceção para o segmento 61, referente ao ano de 1959, que apresentou o escore positivo mais elevado neste fator, sugerindo uma contaminação petrogênica intensa neste ano). O período de transição ocorre entre 1990, para o qual a permanência próximo à linha média dos dados normalizados sugere contribuição equivalente de ambas as fontes (petrogênicas e pirolíticas) com posterior tendência crescente das fontes petrogênicas para os segmentos 25 (1995) e 1 (2012), confirmando o aporte preferencial de fontes petrogênicas que podem estar relacionadas às descargas fluviais observadas na seção 6.1.4. O Fator 2 correlaciona negativamente o COT % e o CN % com os alquilados de N, F e Ph, além dos parentais Fl e P, sugerindo a contribuição de combustível não queimado liberado durante o processo de combustão.

De forma geral, o Fator 3 representa apenas 7,3 % da variância dos dados. Apresenta sequência decrescente ($C_0 > C_1 > C_2 > C_3 > C_4$) para os hidrocarbonetos alquilados, caracterizando os processos de combustão. Mostra elevada correlação positiva para os HPAs parentais de ACEN, F, Ph, ANT, DBANT e correlação positiva mais fraca para os parentais de Fl, BaA, BbFl, BkFl, Pe, IP e BghiP. Porém, não fornece informações adicionais ao que já foi observado na avaliação do Fator 1 e não permite uma avaliação temporal como observado para os dois primeiros fatores.

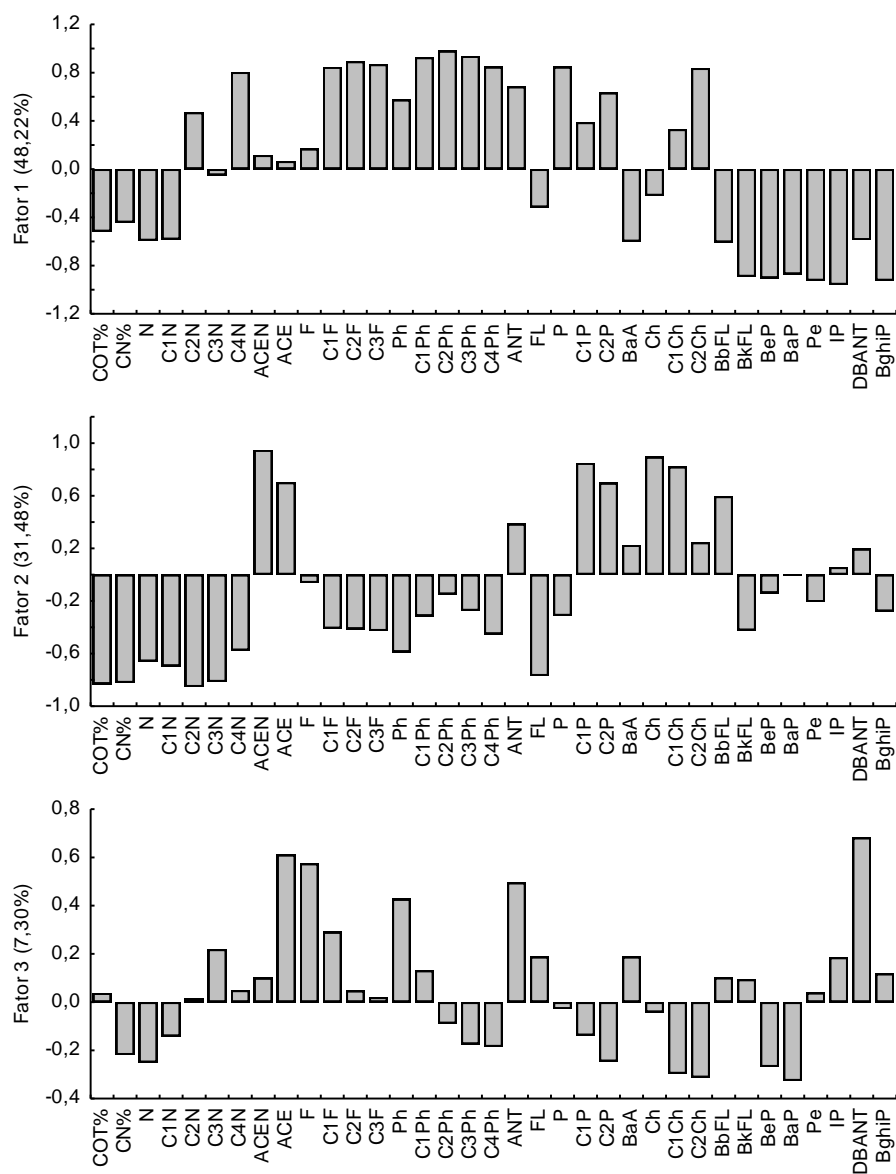


Figura 55 - Gráfico de distribuição dos fatores 1, 2 e 3 para o Testemunho 1.

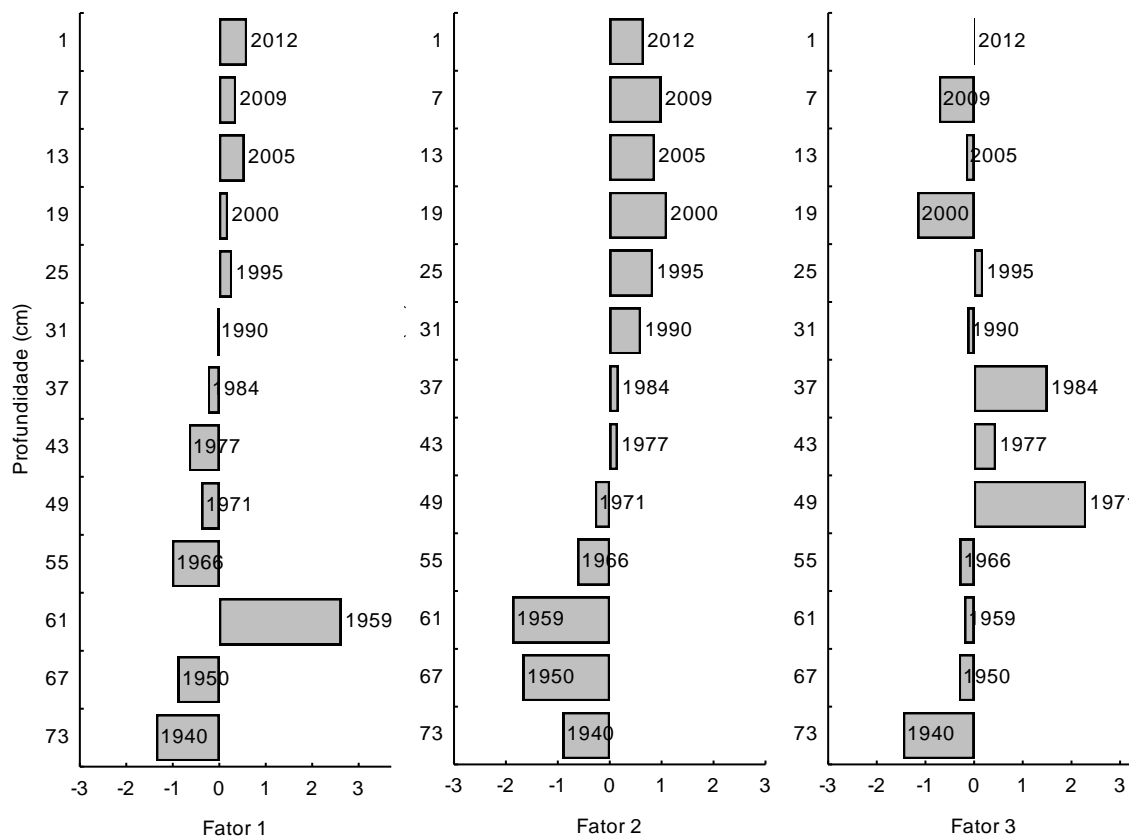


Figura 56 - *Factor Scores* dos três primeiros fatores para o Testemunho 1

Através da distribuição hierárquica de grupamentos dos dados reduzidos e centralizados (Análise de Cluster, Figura 57) dos HPAs, COT, CN e NT, baseada na medição das distâncias euclidianas e no método de Ward foi possível identificar quatro períodos com características distintas quanto à deposição dos HPAs. Os segmentos 1 e 31 com características predominantemente petrogênicas, um período transitório entre 37 e 49 (1971 e 1984) e um período com características pirolíticas entre os segmentos 55 e 73 (1940 e 1966). A análise também deixa clara a característica diferenciada encontrada no segmento 61 com relação à contaminação petrogênica.

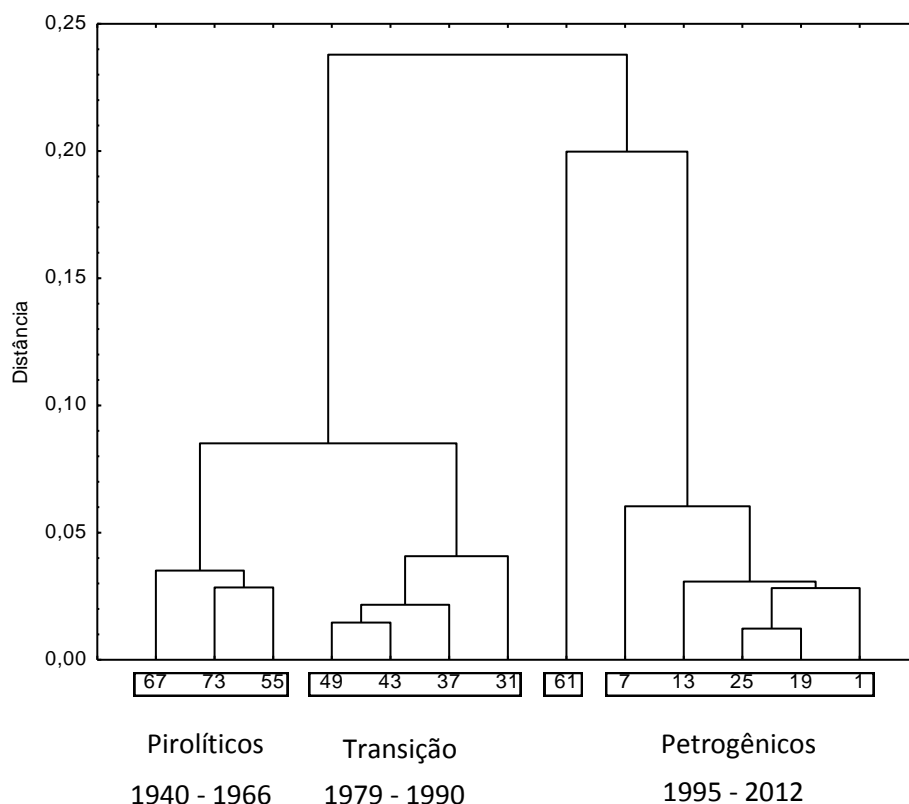


Figura 57 - Gráfico de distribuição hierárquica de agrupamentos para os dados relativos de HPAs dos segmentos analisados do Testemunho 1.

A interpretação dos dados de T2 se mostrou bem mais complexa comparada a T1. O uso da rotação Varimax não proporcionou melhores resultados que os observados com a avaliação não rotacionada dos dados, então optou-se por esta última para avaliação, assim como feito para T1. Foram identificados 8 fatores com autovalor > 1 , sendo que apenas os dois primeiros fornecem indicações sobre possíveis fontes, explicando juntos apenas 48,73% da variância dos dados. O perileno apareceu altamente correlacionado positivamente no Fator 1 (30,12 % da variância) com os alquilados de naftaleno, fluoreno e criseno, assim podem estar associados à processos diagenéticos dos HPAs e a uma possível influência de combustível fóssil não queimado (Yunker, 1996). De forma geral, este fator correlaciona positivamente fontes de combustão com a tendência decrescente dos hidrocarbonetos parentais para seus compostos de maior grau de alquilação (Figura 58) e a correlação positiva do COT e do CN.

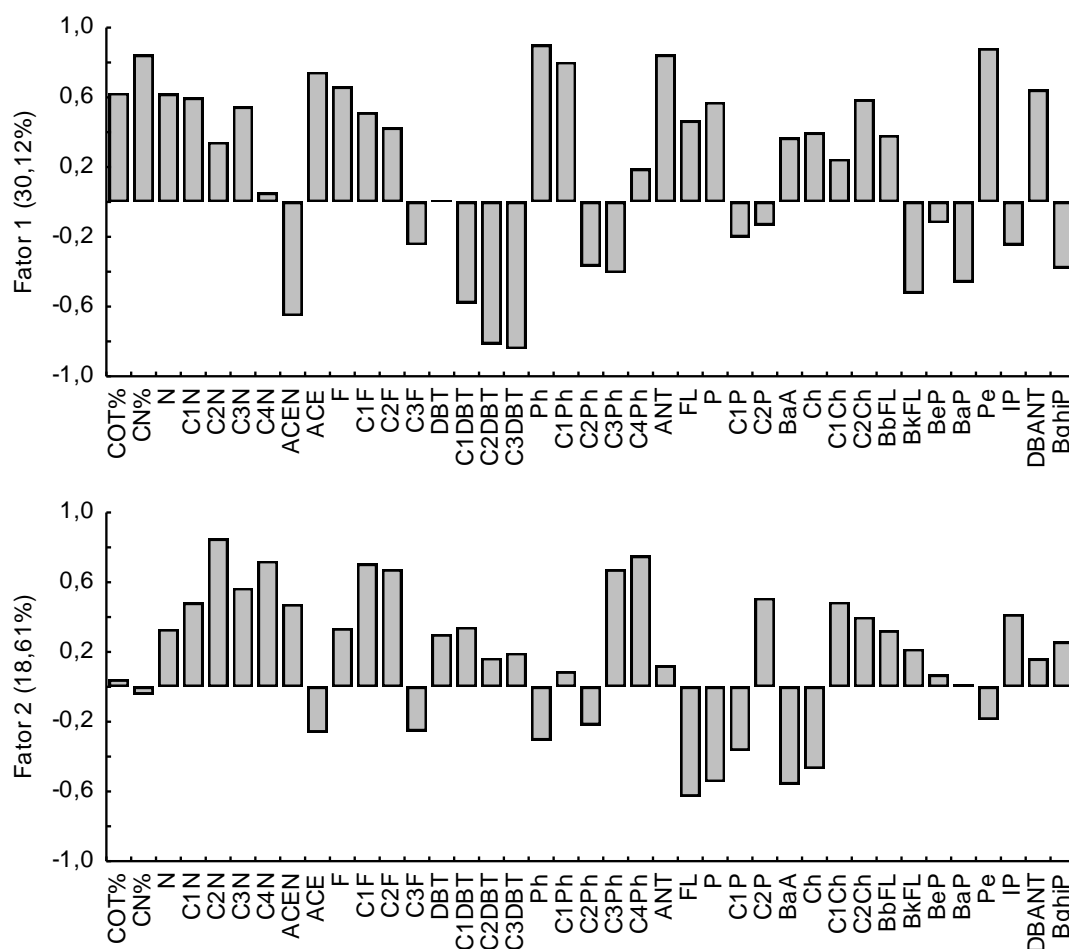


Figura 58 - Gráfico de distribuição dos fatores 1 e 2 para o Testemunho 2.

A análise do *Fator Score* do Fator 1 (Figura 59) associada à análise de distribuição hierárquica de grupamentos (Figura 60) mostram a existência de três períodos na escala de tempo. Entre os anos de 1986 e 2012 observam-se fontes pirolíticas predominantes. Um período de transição é observado entre 1956 e 1981 com a existência de um evento extremo em 1963. A correlação negativa no Fator 1 permite supor a predominância de aporte petrogênico, sendo esta confirmada pela correlação positiva no Fator 2 (que apresenta distribuição de hidrocarbonetos característica de mistura de óleo recente e óleo degradado - Figura 58).

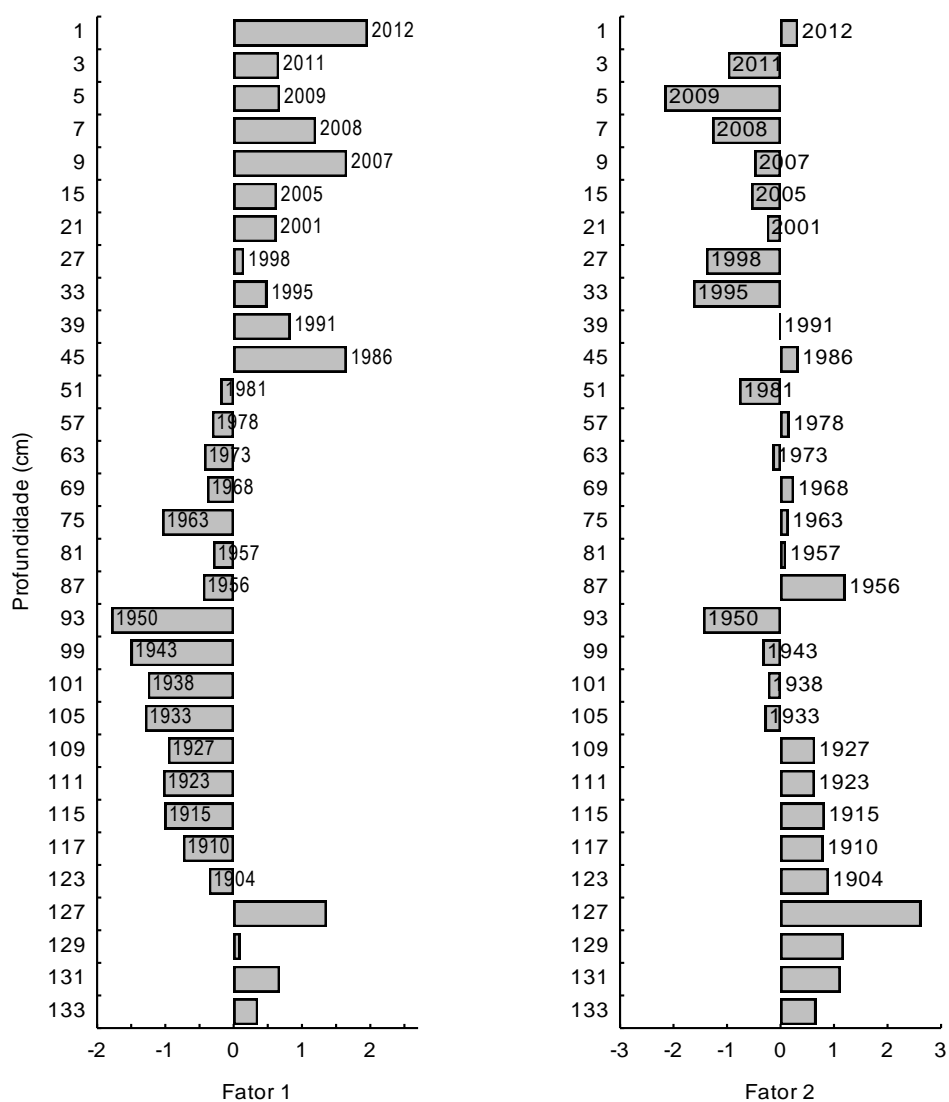


Figura 59 - Factor Scores dos dois primeiros fatores pra o Testemunho 2.

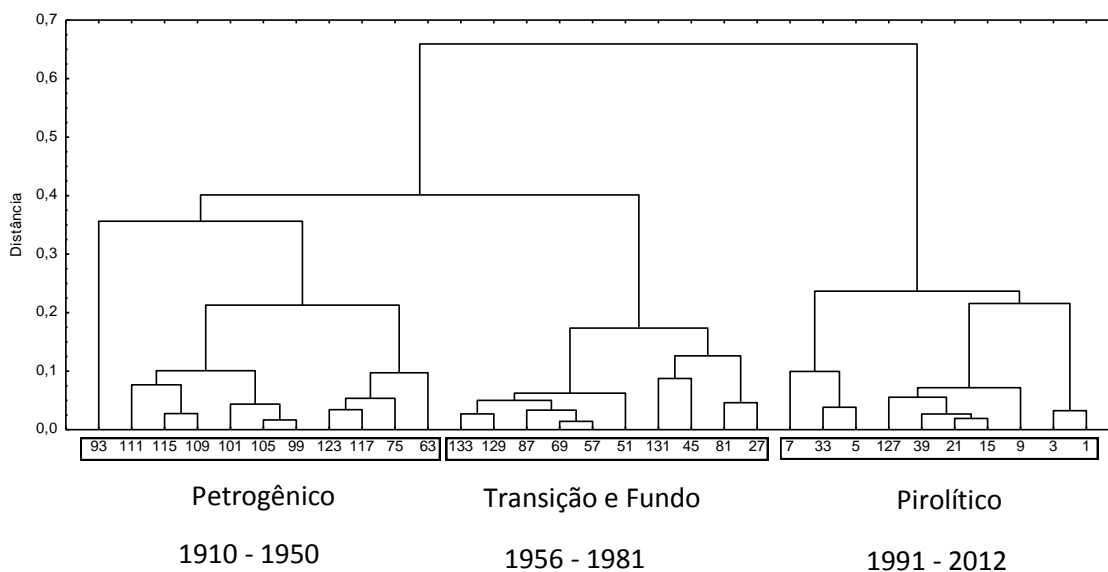


Figura 60 - Gráfico de distribuição hierárquica de agrupamentos para os dados relativos de HPAs dos segmentos analisados do Testemunho 2.

6.3.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrados

De 12 NHPAs avaliados, apenas 3 compostos foram observados em T1 (2NFI em 5 amostras, 7NBaA em 4 amostras e 3 NFI em 1 amostra) e 5 compostos em T2 (2NN em 10 amostras, 5NAce e 2NFI em 1 amostra, 9 NPh em 4 amostras e 2 NFI em 16 amostras) (Figura 61). A escassez de dados pode estar relacionado (i) ao fato de a concentração de NHPAs encontrado na atmosfera já ser extremamente baixa, na ordem de pg m^{-3} como observado em estudos de Banford e Baker (2003) e Vasconcellos *et al.* (2007) e (ii) ao fato de durante o próprio transporte atmosférico, estes compostos podem ser decompostos por foto oxidação.

Frente à escassez de resultados não é possível qualquer interpretação utilizando razão entre isômeros na tentativa de determinar NHPAs provenientes de processos de combustão. Avaliando individualmente os resultados o que se percebe é que as reações atmosféricas dos HPAs são evidenciadas tanto ao norte quanto ao sul da Baía de Guanabara.

O 2-nitrofluoranteno, que foi observado em ambos os testemunhos, possui como única forma de produção as reações atmosféricas com o NO_2 . Dentre os NHPAs é o principal composto produzido pela mediação da OH durante o dia e é o único mediado pelo NO_3 durante reações noturnas (Arey *et al.*, 1986; Zielinska *et al.*, 1986 e Atkinson *et al.* 1987). Arey *et al.* (1989) classifica o 5-nitroacenafteno como oriundo também de reações em fase gasosa iniciada pelos radicais OH. Bamford (2003) atribui em seus estudos concentrações mais elevadas destes dois compostos em períodos de verão, quando a intensidade da luz é maior, facilitando a reação de formação destes NHPAs. Assim como os compostos anteriormente citados, de acordo com Arey (1998), o 9-nitroantraceno também é formado por reações atmosféricas.

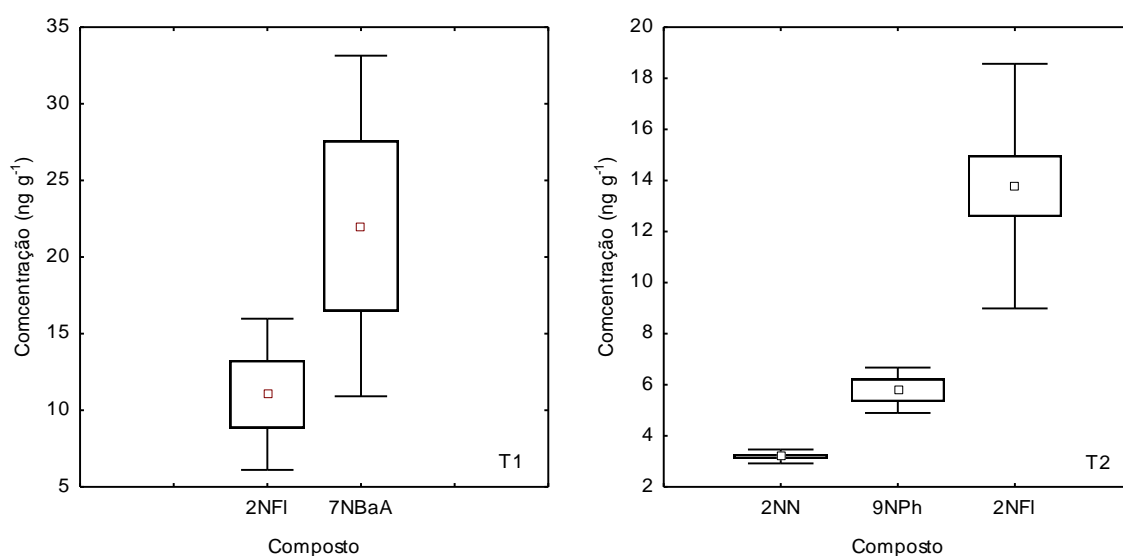


Figura 61 - Box-Plot com média e desvio padrão dos NHPAs encontrados nos testemunhos sedimentares T1 e T2.

Desta forma, uma vez que sabe-se que as concentrações de NHPAs encontrados no ambiente são bem inferiores às concentrações dos HPAs (Niederer, 1998; Bamford e Baker, 2003; Albineet *et al.*, 2008; Ozaki *et al.*, 2009), conclui-se que os NHPAs encontrados no sedimento da Baía de Guanabara são provenientes de reações atmosféricas dos HPAs com radicais OH^\cdot , NO_3 e NO_2 , não sendo encontrados, neste estudo, compostos oriundos de emissão direta dos processos de combustão.

Este estudo teve como objetivo contribuir para uma melhor identificação de fontes de HPAs na água e sedimentos de sistemas marinhos muito utilizados pela indústria do petróleo, mas também sujeitos a contaminação derivada do consumo de combustíveis fósseis.

O aporte petrogênico foi identificado e quantificado com sucesso através do uso das ferramentas tradicionais como a presença de MCNR, HPAs alquilados e pela tipologia dos hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. No entanto, apenas a combinação da ACP e RML permitiu que se fosse predito com sucesso a fonte, a identificação do aporte derivado de combustão e a discriminação das diferentes fontes petrogênicas (óleo recente e óleo degradado) presente no MPS das diversas áreas estudadas e a distinção entre as características quanto à contaminação por HPAs do MPS e o sedimento dos rios correspondentes. A contaminação por fontes petrogênicas, incluindo o aporte de material oleoso degradado e não degradado representa mais de 50 % dos HPAs presentes no MPS dos rios CB, GM, SU, IG e SJM. O aporte petrogênico recente representa 52,73% dos HPAs contido no MPS do rio Guapimirim, enquanto o conteúdo petrogênico em maior estado de degradação é predominante no MPS dos rios IG (72,54%), São João de Meriti (48,82%) e Irajá (37,23%). As fontes pirolíticas são responsáveis por 54% dos HPAs presentes no MPS dos canais do Cunha e do Mangue. Enquanto no MPS dos rios Suruí e Iguaçu, as fontes pirolíticas contribuem, respectivamente, para o aporte de 32% e 9% dos HPAs, no sedimento destes mesmos rios apenas as fontes petrogênicas são significativas.

Pela primeira vez foi estimada a carga de HPAs oriunda dos principais rios e canais para a Baía de Guanabara, bem como a sua contribuição para a massa HPA total depositado anualmente nos sedimentos da baía. Estima-se que anualmente, os rios e canais aqui avaliados contribuam com a exportação de $3,5 \text{ t ano}^{-1}$ de HPAs para a Baía de Guanabara, sendo que os rios Caceribu, Guapimirim, Suruí, Iguaçu e São João de Meriti contribuem com 30 % do total de HPAs depositado anualmente nos sedimentos da região norte da baía. Desta forma, os resultados deste trabalho também contribuem

para futuras avaliações globais para avaliação do transporte fluvial de HPAs para sistemas costeiros.

Propõe-se para futuros estudos a avaliação dos hidrocarbonetos distribuídos na fração dissolvida e o seu fluxo, uma vez que observou-se que o COD representa aproximadamente 99% do COT exportado pelos rios para a Baía de Guanabara.

Além disso, realizou-se a avaliação geocronológica do sedimento de duas regiões distintas da Baía de Guanabara, para as quais foi possível identificar tendências temporais quanto ao aporte de hidrocarbonetos e a confirmação da influência do material fluvial exportado do continente nas amostras de testemunhos sedimentares. Através da ACP foi possível identificar na região ao fundo da baía o aporte de material petrogênico predominante dos anos mais recentes (1995-2012), um período de transição entre as fontes pirolíticas e petrogênicas (1979-1990) e evidenciou-se a predominância das fontes de combustão no passado (1940-1966). Diferentemente disso, o testemunho coletado na entrada da baía mostrou que as fontes pirolíticas foram predominantes entre os anos de 1991 e 2012, enquanto entre as décadas de 1910 e 1950 as fontes petrogênicas foram as que mais contribuíram para a introdução de HPAs nesta região da baía. O período entre os anos de 1956 e 1981 foram caracterizados como um período de transição entre as fontes petrogênicas e pirolíticas. Pela primeira vez realizou-se o estudo de NHPAs, que permitiu concluir que os compostos desta classe encontrados no sedimento da Baía de Guanabara são provavelmente oriundos de reações atmosféricas de HPAs parentais com NOx.

Aboul-Kassim, T. a. T.; Simoneit, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons — characterization and sources. **Marine Chemistry**, 54(1–2): 135-158, 1996.

Abril, G. Behaviour of Organic Carbon in Nine Contrasting European Estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 54(2): 241-262, 2002.

Accardi-Dey, A.; Gschwend, P. M. Reinterpreting Literature Sorption Data Considering both Absorption into Organic Carbon and Adsorption onto Black Carbon. **Environmental Science & Technology**, 33: 3100-3109, 1999 , 37(1): 99-106, 2003.

Achten, C.; Hofmann, T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals - a hardly recognized source of environmental contamination. **The Science of the Total Environment**, 407(8): 2461-2473, 2009.

Ajayi, O. D.; Poxton, M. G. Sediment aliphatic hydrocarbons in the Forth estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 25(2): 227-244, 1987.

Albinet, A.; Leoz-Garziandia, E.; Budzinski, H.; Villenave, E.; Jaffrezo, J. L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. **Atmospheric Environment**, 42(1): 43-54, 2008.

Amador, E. D. S. **Baía de Guanabara e ecossistemas periféricos: homem e natureza**. 1^a. 1997. p

_____. **Bacia da Baía de Guanabara - Características Geoambientais e Ecossistemas**. 1ª. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 432 p ISBN 9788571932609.

Atkinson, R.; Arey, J. Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. **Environ Health Perspect**, 102(4): 117-126, 1994.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., Pitts Jr., J.N., Winer, A.M. Evidence for the transformation of polycyclic organic matter in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, 21: 2261–2264, 1987.

Arey, J. **Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitroarenes**. In: Neilson, A.H. (Ed.), 1998, The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin, pp. 347–385.

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Winer, A.M., Ramdhal, T., Pitts Jr., J.N. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO_x. **Atmospheric Environment**, 20: 2239–2345, 1986.

Arey, J., Zielinska, B., Atkinson, R., Aschmann, S.M. Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N₂O₅. **International Journal of Chemical Kinetics**, 21: 775–799, 1989.

Azevedo, D. A.; Gonçalves, M. L.; Silva, D. B. Organic Geochemistry of the Angra dos Reis Marine Sediments: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Environmental Forensics**, 8(3): 245-256, 2007.

Bakhtiari, A. R.; Zakaria, M. P.; Yaziz, M. I.; Lajis, M. N. H.; Bi, X. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and n-alkanes in Suspended Particulate Matter and Sediments from the Langat River, Peninsular Malaysia. **Environment Asia**, 2: 1-10, 2009.

Bamford, H.; Baker, J. E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. **Atmospheric Environment**, 37(15): 2077-2091, 2003.

Barreto, C. F.; Vilela, C. G.; Baptista-Neto, J. A.; Barth, O. M. Spatial distribution of pollen grains and spores in surface sediments of Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 84(3): 627-643, 2012.

Barreto, R. P.; Albuquerque, F. C.; Netto, A. D. Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of chromatography. A**, 1163(1-2): 219-27, 2007.

Beg, M. U.; Saeed, T.; Al-Muzaini, S.; Beg, K. R.; Al-Bahloul, M. Distribution of petroleum hydrocarbon in sediment from coastal area receiving industrial effluents in Kuwait. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 54(1): 47-55, 2003.

Bezabeh, D. Z.; Bamford, H. A.; Schantz, M. M.; Wise, S. A. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulate-related standard reference materials by using gas chromatography/mass spectrometry with negative ion chemical ionization. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 375(3): 381-8, 2003.

Bianchi, T. S. **Biogeochemistry of Estuaries**. New York: Oxford University Press, Inc., 2007. 720 p

Bianchi, T. S.; Mitra, S.; Mckee, B. A. Sources of terrestrially-derived organic carbon in lower Mississippi River and Louisiana shelf sediments: implications for differential sedimentation and transport at the coastal margin. **Marine Chemistry**, 77(2-3): 211-223, 2002.

Bícego, M. C.; Taniguchi, S.; Yogui, G. T.; Montone, R. C.; Silva, D. a. M. D.; Lourenço, R. A.; Martins, C. D. C.; Sasaki, S. T.; Pellizari, V. H.; Weber, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 52(12): 1804-1816, 2006.

Blumer, M.; Sass, J. **Oil Pollution: Persistence and Degradation of Spilled Fuel Oil.** *Science*, 176 (4039): 1120-1122, 1972.

Boubonnier, R. A.; Meyers, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lake Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, 41: 352-359, 1996.

Bouloubassi, I. **Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône.** 1990. 344 p. (Thèse de Doctorat). Université Paris, France.

Bouloubassi, I.; Saliot, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, 16(2): 145-161, 1993.

Bourbonniere, R. A.; Mayers, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, 41(2): 352-359, 1996.

Bray, E. E.; Evans, E. D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 22(1): 2-15, 1961.

Broman, D.; Colmsjö, A.; Ganning, B.; Näf, C.; Zebühr, Y.; Östman, C. 'Fingerprinting' petroleum hydrocarbons in bottom sediment, plankton, and sediment trap collected seston. **Marine Pollution Bulletin**, 18(7): 380-388, 1987.

Callén, M. S.; De La Cruz, M. T.; López, J. M.; Mastral, A. M. PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. **Fuel Processing Technology**, 92(2): 176-182, 2011.

Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Readman, J. W.; Fileman, T. W.; Macko, S. A.; Veiga, A. 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: 207-227, 2002.

Castro Vasconcellos, P.; Sanchez-Ccoyllo, O.; Balducci, C.; Mabilia, R.; Cecinato, A. Occurrence and Concentration Levels of Nitro-PAH in the Air of Three Brazilian Cities Experiencing Different Emission Impacts. **Water, Air, and Soil Pollution**, 190(1-4): 87-94, 2007.

Cauwenberghe, K. a. V. Atmospheric Reactions of PAH. In: Bjørserh, A. e Ramdahl, T. (Ed.). **Handbook of PAH: Emission, Sources and Recent Progress in Analytical Chemistry**. New York, v.2, 1985. cap. 10, p.351-384.

Chen, C. T. A. Cross-boundary exchanges of carbon and nitrogen in the marginal seas. In: Liu, K.-K., Atkinson, Larry, Quinones, Renato, Talaue-Mcmanus, Liana (Ed.). **Carbon and Nutrient Fluxes in Global Continental Margins**. New York: Springer-Verlag, 2009.

Chouksey, M. K.; Kadam, A. N.; Zingde, M. D. Petroleum hydrocarbon residues in the marine environment of Bassein-Mumbai. **Marine Pollution Bulletin**, 49(7-8): 637-47, 2004.

Christensen, J. H.; Tomasi, G.; De Lemos Scofield, A.; De Fatima Guadalupe Meniconi, M. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental pollution**, 158(10): 3290-7, 2010.

Clark Jr, R. C.; Blumer, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, 12: 79-87, 1967.

Clemons, J. H.; Allan, L. M.; Marvin, C. H.; Wu, Z.; Mccarry, B. E.; Bryant, D. W.; Zacharewski, T. R. Evidence of Estrogen- and TCDD-Like Activities in Crude and Fractionated Extracts of PM10 Air Particulate Material Using in Vitro Gene Expression Assays. **Environmental Science & Technology**, 32(12): 1853-1860, 1998.

Coelho, V. M. B. **Baía de Guanabara: uma história de agressão ambiental**. Rio de Janeiro: Casa da Palavra Produção Editorial, 2007. 380p

Colombo, J. C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M.; Catoggio, J. A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology**, 23(7): 888-894, 1989.

Commendatore, M. G.; Esteves, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). **Marine Pollution Bulletin**, 48(9-10): 910-918, 2004.

Commendatore, M. G.; Nievas, M. L.; Amin, O.; Esteves, J. L. 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.

Connell, D. W. **Basic Concepts Of Environmental Chemistry**. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2005. 480p.

Coredeiro, L. G. M. S. **Esteróis como marcadores moleculares da contaminação fecal no sistema estuarino Iguaçu-Sarapuí, noroeste da Baía de Guanabara (RJ)**. 2006. 169 p. (Dissertação de Mestrado). Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

De Martinis, B. S.; Okamoto, R. A.; Kado, N. Y.; Gundel, L. A.; Carvalho, L. R. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, 36(2): 307-314, 2002.

De Souza, D. B.; Machado, K. S.; Froehner, S.; Scapulatempo, C. F.; Bleninger, T. Distribution of n-alkanes in lacustrine sediments from subtropical lake in Brazil. **Chemie der Erde - Geochemistry**, 71(2): 171-176, 2011.

Dimashki, M.; Harrad, S.; Harrison, R. M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. **Atmospheric Environment**, 34: 2459-2469, 2000.

Douglas, G. S.; Emsbo-Mattingly, S. D.; Stout, S. A.; Uhler, A. D.; Mccarthy, K. J. Chemical Fingerprinting Methods. In: B.L. Murphy e Morrison, R. D. (Ed.). **Introduction to Environmental Forensics**. London: Academic Press, 2002. p.312-455.

Farrington, B. W.; Tripp, B. W. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 41: 1627-1641, 1977.

Fine, P. M. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States. **Environmental Science & Technology**, 35: 2665-2675, 2001.

Flores-Cervantes, D. X. **Black Carbon in the Gulf of Maine: New Insights Into Inputs and Cycling of Combustion-Derived Organic Carbon**. 2008. 295 p. PhD thesis (PhD Thesis). Department of Civil and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.

Gabardo, I. T.; Meniconi, M. F. G.; Falcão, L. V.; Vital, N. a. A.; Pereira, R. C. L.; Carreira, R. S. **Hydrocarbon and toxicity in seawater and sediment samples of Guanabara Bay after the oil spill in January 2000**. International Oil Spill Conference: 941-950 p. 2001.

Gao, B.; Guo, H.; Wang, X. M.; Zhao, X. Y.; Ling, Z. H.; Zhang, Z.; Liu, T. Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in Guangzhou, southern China: spatiotemporal patterns and emission sources. **Journal of Hazardous Materials**, 239-240: 78-87, 2012.

Gélinas, Y.; Baldock, J. A.; Hedges, J. I. Demineralization of marine and freshwater sediments for CP/MAS ¹³C NMR analysis. **Organic Geochemistry**, 32: 677-693, 2001.

Godoy, J. M.; Moreira, I.; Bragança, M. J.; Wanderley, C.; Mendes, L. B. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 227(1-2): 157-160, 1998.

Godoy, J. M.; Oliveira, A. V.; Almeida, A. C.; Godoy, M. L. D. P.; Moreira, I.; Wagener, A. R.; Figueiredo Junior, A. G. D. Guanabara bay sedimentation rates based on ^{210}Pb dating: reviewing the existing data and adding new data. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23: 1265-1273, 2012.

Goñi, M. A.; Teixeira, M. J.; Perkey, D. W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 57(5-6): 1023-1048, 2003.

Gordon, E. S.; Goñi, M. A.; Roberts, Q. N.; Kineke, G. C.; Allison, M. A. Organic matter distribution and accumulation on the inner Louisiana shelf west of the Atchafalaya River. **Continental Shelf Research**, 21(16-17): 1691-1721, 2001.

Grasshoff, K.; Ehrhardt, M.; Kremling, K. **Methods of seawater analysis**. 3^a Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 600 p.

Greenfield, B. K.; Davis, J. A. A PAH fate model for San Francisco Bay. **Chemosphere**, 60(4): 515-30, 2005.

Guo, W.; He, M.; Yang, Z.; Lin, C.; Quan, X. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: distribution and risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, 186(2-3): 1193-9, 2011.

Gustafsson, Ö.; Bucheli, T. D.; Kukulska, Z.; Andersson, M.; Largeau, C.; Rouzaud, J.-N.; Reddy, C. M.; Eglinton, T. I. Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. **Global Biogeochemical Cycles**, 15(4): 881-890, 2001.

Gustafsson, Ö.; Haghseta, A.; Chan, C.; Macfarlane, J.; Gschwend, P. M. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability. **Environmental Science & Technology**, 31: 203-209, 1997.

Hammes, K.; Schmidt, M. W. I.; Smernik, R. J.; Currie, L. A.; Ball, W. P.; Nguyen, T. H.; Louchouart, P.; Houel, S.; Gustafsson, Ö.; Elmquist, M.; Cornelissen, G.; Skjemstad, J. O.; Masiello, C. A.; Song, J.; Peng, P. A.; Mitra, S.; Dunn, J. C.; Hatcher, P. G.; Hockaday, W. C.; Smith, D. M.; Hartkopf-Fröder, C.; Böhmer, A.; Luer, B.; Huebert, B. J.; Amelung, W.; Brodowski, S.; Huang, L.; Zhang, W.; Gschwend, P. M.; Flores-Cervantes, D. X.; Largeau, C.; Rouzaud, J.-N.; Rumpel, C.; Guggenberger, G.; Kaiser, K.; Rodionov, A.; Gonzalez-Vila, F. J.; Gonzalez-Perez, J. A.; De La Rosa, J. M.; Manning, D. a. C.; López-Capél, E.; Ding, L. Comparison of quantification methods to measure fire-derived (black/elemental) carbon in soils and sediments using reference materials from soil, water, sediment and the atmosphere. **Global Biogeochemical Cycles**, 21(3), 2007.

Hattori, T.; Tang, N.; Tamura, K.; Hokoda, A.; Yang, X.; Igarashi, K.; Ohno, M.; Okada, Y.; Kameda, T.; Toriba, A.; Hayakawa, K. Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Nitrated Derivatives in Three Cities in Liaoning Province, China. **Environmental Forensics** 8(1-2): 165-172, 2007.

Hedges, J. I.; Hu, F. S.; Devol, A. H.; Hartnett, H. E.; E., T.; Keil, R. G. Sedimentary Organic Matter Preservation: A Test For Selective Degradation Under Oxic Conditions. **American Journal of Science**, 299: 529–555, 1999.

Hedges, J. I.; Keil, R. G. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. **Marine Chemistry**, 49: 81-115, 1995.

Holliger, C.; Gaspard, S.; Glod, G.; Heijman, C.; Schumacher, W.; Schwarzenbach, R. P.; Vazquez, F. Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic contaminants. **FEMS Microbiology Reviews**, 20(3-4): 517-523, 1997.

Holly A. Bamford, Joel E. Baker. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. **Atmospheric Environment**, 37: 2077–2091, 2003.

Hostettler, F. D.; Pereira, W. E.; Kvenvolden, K. A.; Van Geen, A.; Luoma, S. N.; Fuller, C. C.; Anima, R. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. **Marine Chemistry**, 64(1–2): 115–127, 1999.

Hu, L.; Guo, Z.; Shi, X.; Qin, Y.; Lei, K.; Zhang, G. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: Evidence from the sedimentary record. **Organic Geochemistry**, 42(10): 1181–1193, 2011.

Hwang, H.; Foster, G. D. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff flowing into the tidal Anacostia River, Washington, DC, USA. **Environmental Pollution**, 140: 416–426, 2006.

IBGE. Censo 2010. 2010. Disponível em: <
<http://www.censo2010.ibge.gov.br/sinopse/index.php?uf=33&dados=1> >. Acesso em:
 03/25/2014.

Inea. Relatório Anual da Qualidade do Ar do Estado do Rio de Janeiro (2009). Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <
http://www.inea.rj.gov.br/downloads/relatorios/qualidade_ar_2009.pdf >. Acesso em:
 January 2012.

JICA. **The Study on Recuperation of the Guanabara Bay Ecosystem**. Japan International Cooperation Agency. Tokyo: Kokusai Kogyo Co. 1994.

Kanzari, F.; Syakti, A. D.; Asia, L.; Malleret, L.; Mille, G.; Jamoussi, B.; Abderrabba, M.; Doumenq, P. Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments from the Arc river and the Berre lagoon, France. **Environmental Science and Pollution Research**, 19(2): 559-576, 2012.

Kennedy, I. M. Models of soot formation and oxidation. **Progress in Energy and Combustion Science**, 23(2): 95-132, 1997.

Ko, F. C.; Baker, J. E. Seasonal and annual loads of hydrophobic organic contaminants from the Susquehanna River basin to the Chesapeake Bay. **Marine Pollution Bulletin**, 48(9-10): 840-51, 2004.

Laflamme, R. E.; Hites, R. A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 42: 389-303, 1978.

Lammel, G.; Heil, A.; Stemmler, I.; Dvorska, A.; Klanova, J. On the contribution of biomass burning to POPs (PAHs and PCDDs) in air in Africa. **Environmental Science & Technology**, 47(20): 11616-24, 2013.

Latimer, J. S.; Zheng, J. The sources, transports and fate of PAHs in the marine environment. In: (Ed.). **PAH an ecotoxicological perspective**. England: Jhon Wiley & Sons 2003. cap. 2, p.9-35.

Lazzari, L. **Fluxo de nutrientes inorgânicos dissolvidos e hidrocarbonetos no MPS na Baía de Guanabara durante o ciclo de maré**. 2012. 187 p. (Dissertation/Thesis). Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Li, B.; Feng, C.; Li, X.; Chen, Y.; Niu, J.; Shen, Z. Spatial distribution and source apportionment of PAHs in surficial sediments of the Yangtze Estuary, China. **Marine Pollution Bulletin**, 64(3): 636-43, 2012.

Lichtfouse, É.; Derenne, S.; Mariotti, A.; Largeau, C. Possible algal origin of long chain odd n-alkanes in immature sediments as revealed by distributions and carbon isotope ratios. **Organic Geochemistry**, 22(6): 1023-1027, 1994.

Lima, A. L. C. **Molecular and Isotopic Records of Combustion Inputs to the Environment Over the Last 250 Years**. 2004. 267 p. Tese de Doutorado Chemical Oceanography and Environmental Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.

Lipiatou, E.; Tolosa, I.; Simo, R.; Bouloubassi, I.; Dachs, J.; Marti, S.; Sicre, M.-A.; Bayona, J. M.; Grimalt, J. O.; Saliott, A.; Albaiges, J. Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean. **Deep-Sea Research II**, 44: 881-905, 1997.

Lopes, W. A.; Andrade, J. B. Fontes, Formação, Reatividade e quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, 19(5): 497-516, 1996.

Luz, L. G. **Investigação Sobre o Carbono Negro em Sedimentos da Baía de Guanabara e Manguezais: Distribuição e Influência na Sorção de HPAs**. 2007. 175 p. Dissertação de Mestrado Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Maioli, O. L. G.; Rodrigues, K. C.; Knoppers, B. A.; Azevedo, D. A. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate

matter in water from two Brazilian estuarine systems. **Continental Shelf Research**, 31(10): 1116-1127, 2011.

Martins, C. C.; Bícego, M. C.; Figueira, R. C. L.; Angelli, J. L. F.; Combi, T.; Gallice, W. C.; Mansur, A. V.; Nardes, E.; Rocha, M. L.; Wisnieski, E.; Ceschim, L. M. M.; Ribeiro, A. P. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**, (0), 2012.

Martins, C. C.; Bícego, M. C.; Mahiques, M. M.; Figueira, R. C. L.; Tessler, M. G.; Montone, R. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil): Sources and depositional history. **Marine Pollution Bulletin**, 63(5–12): 452-458, 2011.

Martins, C. C.; Bicego, M. C.; Taniguchi, S.; Montone, R. C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, 16(2): 117-122, 2004.

Masiello, C. New directions in black carbon organic geochemistry. **Marine Chemistry**, 92(1-4): 201-213, 2004.

Massone, C. G. **Avaliação da distribuição de hidrocarbonetos em matrizes ambientais e avaliação crítica das ferramentas de diagnóstico de fontes**. 2013. 283 p. (PhD). Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Massone, C. G.; Wagener Ade, L.; De Abreu, H. M.; Veiga, A. Revisiting hydrocarbons source appraisal in sediments exposed to multiple inputs. **Marine Pollution Bulletin**, 73(1): 345-54, 2013.

Mastral, A. M.; Callén, M. S. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Emissions from Energy Generation. **Environmental Science & Technology**, 34(15): 3051-3057, 2000.

Mauad, C. R.; Wagener, A. D. L. R.; Farias, C. D. O.; Ruiz, N. M. S.; Carreira, R. S.; Vasconcelos, C.; Godoy, J. M.; Menezes, S. M. C. D.; Scofield, A. D. L. Reconstructing Historical Changes in Combustion Patterns by Means of Black Carbon and PAH Evaluation in Dated Sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2013.

Maybeck, M. Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Transport by World Rivers. **American Journal of Science**, 282: 401-450, 1982.

Mccallister, S. L.; Bauer, J. E.; Ducklow, H. W.; Canuel, E. A. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach. **Organic Geochemistry**, 37(4): 454-468, 2006.

Means, J. C. Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. **Environmental Science & Technology**, 14(12): 1524-1528, 1980.

Medeiros, P. M.; Bicego, M. C.; Castelao, R. M.; Del Rosso, C.; Fillmann, G.; Zamboni, A. J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment international**, 31(1): 77-87, 2005.

Men, B.; He, M.; Tan, L.; Lin, C.; Quan, X. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Daliao River Estuary of Liaodong Bay, Bohai Sea (China). **Marine Pollution Bulletin**, 58(6): 818-826, 2009.

Meniconi, M. D. F. G.; Barbanti, S. M. Case study: Evaluation of hydrocarbon sources in Guanabara Bay, Brazil. In: (Ed.). **Oil Spill Environmental Forensics**. Burlington: Academic Press, 2007. p.505-536. ISBN 978-0-12-369523-9.

Meyers, P. A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, 27(5/6): 213-250, 1997.

Meyers, P. A.; Ishiwatari, R. Lacustrine organic geochemistryman overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, 20(7): 867-900, 1993.

Mille, G.; Asia, L.; Guiliano, M.; Malleret, L.; Doumenq, P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). **Marine Pollution Bulletin**, 54(5): 566-575, 2007.

Mitra, S.; Bianchi, T. S. A preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico. **Marine Chemistry**, 82(3-4): 273-288, 2003.

Mostafa, A. R.; Wade, T. L.; Sweet, S. T.; Al-Alimi, A. K. A.; Barakat, A. O. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. **Journal of Marine Systems**, 78(1): 1-8, 2009.

Nadal, M.; Schuhmacher, M.; Domingo, J. L. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain. **Environmental pollution**, 132(1): 1-11, 2004.

Nascimento, W. M. D.; Villaça, M. G. Bacias Hidrográficas: Planejamento E Gerenciamento. **Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros**. Três Lagoas – MS. 7 - Ano 5: 102-121 p. 2008.

Neff, J. M. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Environment – Sources, Fates and Biological Effects**. London: Applied Science Publisher, 1979. 262 p.

Neff, J. M.; Boehm, P. D.; Stubblefield, W. A.; Kropp, R.; Page, D. S. **Monitoring Recovery of Prince William Sound, Alaska, Following the Exxon Valdez Oil Spill: Bioavailability of PAH in Offshore Sediments**. International Oil Spill Conference. Vancouver, Canada: 6-11 p. 2003.

Netto, A. D. P. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, 23(6): 765-773, 2000.

Neue, H. U.; Sharpenseel, H. W. Gaseous products of the decompositions of organic matter in submerged soil. In: (Ed.). **Organic Matter and Rise**. Los Baños, Philippines: IRRI, 1984.

Niederer, M. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Substitutes (Nitro-, Oxy-PAHs) in Urban Soil and Airborne Particulate by GC-MS and NCI-MS/MS. **Environmental Science & Pollution Research**, 5(4): 209 -216, 1998.

Ohno, T.; Toriba, A.; Kameda, T.; Tang, N.; Hayakawa, K. Determination of 1-nitropyrene in low volume ambient air samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of chromatography. A**, 1216(21): 4625-8, 2009.

Onstad, G. D.; Canfield, D. E.; Quay, P. D.; Hedges, J. I. Sources of particulate organic matter in rivers from the continental usa: lignin phenol and stable carbon isotope compositions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 64(20): 3539-3546, 2000.

Ou, S.; Zheng, J.; Zheng, J.; Richardson, B. J.; Lam, P. K. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surficial sediments of Xiamen Harbour and Yuan Dan Lake, China. **Chemosphere**, 56(2): 107-12, 2004.

Ozaki, N.; Takemoto, N.; Kindaichi, T. Nitro-PAHs and PAHs in Atmospheric Particulate Matters and Sea Sediments in Hiroshima Bay Area, Japan. **Water, Air, and Soil Pollution**, 207(1-4): 263-271, 2009.

Page, D. S.; Boehm, P. D.; Douglas, G. S.; Bence, A. E.; Burns, W. A.; Mankiewicz, P. J. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments Record Past Human Activity: A Case Study in Prince William Sound, Alaska. **Marine Pollution Bulletin**, 38(4): 247-260, 1999.

PDRH-BG. **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Região Hidrográfica Baía de Guanabara, Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Governo do Estado do Rio de Janeiro. 1: 3087 p. 2003.

_____. (2005). **Plano Diretor de Recursos Hídricos da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro**. Janeiro, Governo do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

Pereira, W. E.; Hostettler, F. D.; Luoma, S. N.; Van Geen, A.; Fuller, C. C.; Anima, R. J. Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California. **Marine Chemistry**, 64(1-2): 99-113, 1999.

Peters, K. E.; Walter, C. C.; Moldowan, J. M. **The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in environment and human history**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, v.1. 2005. p

Petrobras. **Baía de Guanabara: síntese do conhecimento ambiental**. Rio de Janeiro: v.1. Ambiente e influência antrópica. 2012. 340 p

Prairie, Y. T. Carbocentric limnology: looking back, looking forward. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, 65: 543-548, 2008.

Quante, M.; Ebinghaus, R.; Flöser, G. **Persistente pollution - past, presente and future**. Berlin: Springer, 2011. 417p.

Quaresma, V. S. **Caracterização da dinâmica sedimentar da Baía de Guanabara, RJ**. 1997. 97 p. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geofísica Marinha, Departamento de Geologia, Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói.

Raymond, P. A.; Bauer, J. E. Use of ^{14}C and ^{13}C natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis. **Organic Geochemistry**, 32(4): 469-485, 2001.

Readman, J. W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J. P.; Catinni, C.; Mee, L. D. **Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin**, 44(1): 48-62, 2002.

Richter, H.; Howard, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. **Progress in Energy and Combustion Science**, 26(4–6): 565-608, 2000.

Rielley, G.; Collier, R. J.; Jones, D. M.; Eglinton, G. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. **Organic Geochemistry**, 17(6): 901-912, 1991.

Roberto, D. M. (2009). Plano de Manejo da Estação Ecológica da Guanabara: Diagnóstico da hidrografia estação ecológica da Guanabara e região. IcmBio.

Rocha Filho, P. **Relatório final de avaliação das condições presentes de funcionamento do Complexo Industrial REDUC/DTSE sob o ponto de vista de suas implicações ambientais.** Rio de Janeiro: Secretaria de Estado de Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, 2000. 434 p

Rogge, W. F.; Hildemann, L. M.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. Source of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. **Environmental Science & Technology**, 27: 636-651, 1993.

Sicre, M. A.; Fernandes, M. B.; Pont, D. Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhone River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: impact of floods. **Marine Pollution Bulletin**, 56(11): 1935-42, 2008.

Sienra, M. D. R.; Rosazza, N. G. Occurrence of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in urban particulate matter PM10. **Atmospheric Research**, 81(4): 265-276, 2006.

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. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 18: 628-637, 2007.

Simoneit, B. R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, 17: 129–162, 2002.

Sjögren, M.; Li, H.; Rannug, U.; Westerholm, R. Multivariate analysis of exhaust emissions from heavy-duty diesel fuels, **Environmental Science & Technology**, 30: 38–49, 1996.

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(16): 6007-6014, 2008.

Sojinu, S. O.; Sonibare, O. O.; Ekundayo, O.; Zeng, E. Y. Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. **Science of the Total Environment**, 441: 89-96, 2012.

Spencer, R. G. M.; Ahad, J. M. E.; Baker, A.; Cowie, G. L.; Ganeshram, R.; Upstill-Goddard, R. C.; Uher, G. The estuarine mixing behaviour of peatland derived dissolved organic carbon and its relationship to chromophoric dissolved organic matter in two North Sea estuaries (U.K.). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, 74(1-2): 131-144, 2007.

Stanley, E. H.; Powers, S. M.; Lottig, N. R.; Buffam, I.; Crawford, J. T. Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: is there a role for DOC management? **Freshwater Biology**, 57: 26-42, 2012.

Stoffyn-Egli, P.; Potter, T. M.; Leonard, J. D.; Pocklington, R. The identification of black carbon particles with the analytical scanning electron microscope: methods and initial results. **Science of the Total Environment**, 198: 211-223, 1997.

Sutton, P. A.; Lewis, C. A.; Rowland, S. J. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. **Organic Geochemistry**, 36(6): 963-970, 2005.

Teixeira, E. C.; Garcia, K. O.; Meincke, L.; Leal, K. A. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. **Atmospheric Research**, In Press, Corrected Proof, 2011.

Tissot, B.; Welte, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. Berlin: Springer, 1984. 540p.

Tolosa, I.; De Mora, S.; Sheikholeslami, M. R.; Villeneuve, J. P.; Bartocci, J.; Cattini, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, 48(1-2): 44-60, 2004.

Unep. (2001). Stockholm CONVENTION on POPs, Text and Annexes, Interim Secretariat for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Chemicals, U. Switzerland.

Unep/Ioc/Iaea. **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies 20**. 1992. 75 p.

Usepa. (1998). EPA's Contaminated Sediment Management Strategy. Washington.

Venkatesan, M. I.; Kaplan, I. R. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the alaskan outer continental shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 46(11): 2135-2149, 1982.

Volkman, J. K.; Allen, D. I.; Stevenson, P. L.; Burton, H. R. Bacterial and algal hydrocarbons in sediments from a saline Antarctic lake, Ace Lake. **Organic Geochemistry**, 10(4-6): 671-681, 1986.

Volkman, J. K.; Holdsworth, D. G.; Neill, G. P.; Bavor Jr, H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**, 112(2–3): 203-219, 1992.

Wagener, A.; Hamacher, C.; Farias, C.; Godoy, J. M.; Scofield, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. **Marine Chemistry**, 121(1-4): 67-79, 2010.

Wagener, A. D. L. R.; Carreira, R. S.; Hamacher, C.; Scofield, A. D. L.; Farias, C. O.; Cordeiro, L. G. M. S.; Luz, L. G.; Baêta, A. P.; Kalas, F. A. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 62(8): 1877-1882, 2011.

Wagener, A. L. R.; Meniconi, M. F. G.; Hamacher, C.; Farias, C. O.; Da Silva, G. C.; Gabardo, I. T.; Scofield, A. L. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, 64(2): 284-294, 2012.

Wakeham, S. G.; Schaffner, C.; Gxer, W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins. **Geochemica et Cosmochimica Acta**, 44: 403-413, 1979.

Walgraeve, C.; Demeestere, K.; Dewulf, J.; Zimmermann, R.; Van Langenhove, H. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**, 44(15): 1831-1846, 2010.

Wang, J.-Z.; Guan, Y.-F.; Ni, J.-G.; Luo, X.-L.; Zeng, E. Y. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Riverine Runoff of the Pearl River Delta (China): Concentrations, Fluxes, and Fate. **Environmental Science & Technology**, 41(16): 5614-5619, 2007.

Wang, L.; Yang, Z.; Niu, J.; Wang, J. 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(1-3): 460-5, 2009.

Wang, X.-C.; Chen, R. F.; Gardner, G. B. Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. **Marine Chemistry**, 89(1-4): 241-256, 2004.

Wang, Z.; Fingas, M. Oil and Petroleum Product Fingerprinting Analysis by Gas Chromatographic Techniques. In: Nollet, L. M. L.; Gent, H. e Ghent, B. (Ed.). **Chromatographic Analysis of the Environment**. 3^a edition: CRC - Taylor & Francis, 2006.

Wang, Z.; Fingas, M.; Shu, Y.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Lambert, P. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs. The 1994 Mobile Burn Study. **Environmental Science & Technology**, 33: 3100-3109, 1999.

Weiner, E. R. Major Water Quality Parameters and Applications. In: (Ed.). **Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2007. cap. 3,

Xiao, L.; Liping, Z.; Yong, W.; Junbo, W.; Manping, X.; Jianting, J.; Mäusbacher, R.; Schwalb, A. Environmental changes reflected by n-alkanes of lake core in Nam Co on the Tibetan Plateau since 8.4 kaB.P. **Chinese Science Bulletin**, 53(19): 3051-3057, 2008.

Yan, B.; Abrajano, T. A.; Bopp, R. F.; Chaky, D. A.; Benedict, L. A.; Chillrud, S. N. Molecular Tracers of Saturated and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Inputs into Central Park Lake, New York City. **Environmental Science & Technology**, 39(18): 7012-7019, 2005.

Yunker, M. B.; Macdonald, R. W. Composition and Origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea Shelf. **Artic**, 48(2): 118–129, 1995.

Yunker, M. B.; Macdonald, R. W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, 34(10): 1429-1454, 2003.

Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Snowdon, L. R.; Fowler, B. R. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. **Organic Geochemistry**, 42(9): 1109-1146, 2011.

Yunker, M. B.; Macdonald, R. W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R. H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, 33: 489–515, 2002.

Yunker, M. B.; Snowdon, L. R. Macdonald, R. W.; Smith, J. N.; Fowler, M. G.; Skibo, D. N.; McLaughlin, F. A.; Danyushevskaya, A. I.; Petrova, V. I., Ivanov, G. I. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas. **Environmental Science & Technology**, 30: 1310-1320, 1996.

Zakaria, M. P.; Okuda, T.; Takada, H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Hopanes in Stranded Tar-balls on the Coast of Peninsular Malaysia: Applications of

Biomarkers for Identifying Sources of Oil Pollution. **Marine Pollution Bulletin**, 42(121): 1357-1366, 2001.

Zanardi, E.; Bicego, M. C.; De Miranda, L. B.; Weber, R. R. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, 38(4): 261-267, 1999.

Zielinska, B., Arey, J., Atkinson, R., Ramdahl, T., Winer, A.M., Pitts Jr., J.N. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. **Journal of American Chemical Society**, 108: 4126–4132, 1986.

Zhang, K.; Liang, B.; Wang, J. Z.; Guan, Y. F.; Zeng, E. Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream riverine runoff of the Pearl River Delta, China: an assessment of regional input sources. **Environmental Pollution**, 167: 78-84, 2012.

Zhang, Y.; Tao, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. **Atmospheric Environment**, 43(4): 812-819, 2009.

Zhang, W.; Zhang, S.; Wan, C.; Yue, D.; Ye, Y.; Wang, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, 153(3): 594-601, 2008.

9

Anexos

RESULTADOS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA NIST 1944 E NIST1941b

Valores obtidos para o material de referência NIST 1944 n=9

Composto	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado NIST (mg kg ⁻¹)
Naftaleno	1,33 ± 0,40	1,65 ± 0,31
Fenantreno	5,19 ± 0,40	5,27 ± 0,22
Antraceno	1,80 ± 0,22	1,77 ± 0,33
Fluoranteno	8,98 ± 0,19	8,92 ± 0,32
Pireno	9,96 ± 0,43	9,70 ± 0,42
Benzo(a)antraceno	4,70 ± 0,24	4,72 ± 0,11
Criseno	4,39 ± 0,18	4,86 ± 0,10
Benzo(b)fluoranteno	3,64 ± 0,38	3,87 ± 0,42
Benzo(e)pireno	3,39 ± 0,35	3,29 ± 0,11
Benzo(a)pireno	4,16 ± 0,26	4,30 ± 0,13
Perileno	1,21 ± 0,27	1,17 ± 0,24
Indeno(1,2,3- <i>c,d</i>)pireno	2,71 ± 0,11	2,78 ± 0,10
Benzo(g,h,i)perileno	2,86 ± 0,16	2,84 ± 0,10

Valores para o material de referência NIST 1941b n=5

Composto	Valor obtido (µg kg ⁻¹)	Valor certificado NIST (µg kg ⁻¹)
Naftaleno	837 ± 39	848 ± 95
Fluoreno	97 ± 10	85 ± 15
Fenantreno	370 ± 8	406 ± 44
Antraceno	172 ± 2	184 ± 18
Fluoranteno	638 ± 20	651 ± 50
Pireno	507 ± 25	581 ± 39
Benzo(a)antraceno	305 ± 20	335 ± 25
Criseno	386 ± 10	291 ± 31
Benzo(a)pireno	262 ± 10	358 ± 17
Perileno	255 ± 8	397 ± 45
Indeno(1,2,3- <i>c,d</i>)pireno	220 ± 7	341 ± 57
Benzo(g,h,i)perileno	156 ± 11	307 ± 45

RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DA ÁGUA DOS RIOS DA BACÍA DA GUANABARA

Resultados de pH da água dos rios.

	pH (água)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	6,91	7,18	6,88	6,87	6,72	6,53	6,93	6,14	6,48	6,67	3,54
GM	5,83	6,10	6,18	5,94	5,77	5,97	6,22	5,59	6,01	6,11	6,30
SU	6,24	6,57	6,35	6,05	6,25	5,56	6,40	6,75	6,53	6,46	6,60
IG	7,12	5,61	6,57	6,65	6,74	6,39	6,79	6,67	6,77	6,61	6,89
SJM	7,15	6,94	6,95	6,97	7,06	7,08	7,10	6,94	7,00	6,87	7,27
IR	7,12	7,22	6,55	7,08	7,21	7,18	7,24	7,05	6,85	7,01	7,25
CC	-	6,97	6,58	6,95	6,89	7,07	7,15	6,98	7,06	6,99	7,24
CM	7,07	7,05	6,84	7,04	7,10	7,04	7,15	7,09	7,00	7,03	7,40

Temperatura da água dos rios.

	Temperatura (°C)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	24,9	30,0	24,7	26,3	30,2	26,1	26,1	24,4	21,4	21,6	23,2
GM	25,5	28,0	23,1	25,7	29,7	25,4	25,6	23,9	21,9	22,1	22,8
SU	25,9	-	23,2	25,3	29,1	25,3	26,5	24,4	22,5	23,0	21,5
IG	25,5	-	22,8	27,0	31,7	25,4	28,6	25,1	23,9	25,4	22,0
SJM	23,0	-	23,5	25,2	33,2	27,5	28,9	26,1	27,0	26,7	24,6
IR	23,0	-	23,9	26,0	32,4	28,3	28,0	25,8	25,8	26,2	24,8
CC	-	30,3	24,6	25,8	32,4	28,3	28,4	26,1	26,2	25,9	26,1
CM	25,0	26,8	24,8	25,7	32,2	28,3	27,9	26,6	25,9	25,5	25,5

Concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) na água dos rios.

	COD (mg L ⁻¹)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	5,36	54,17	6,20	9,46	10,33	6,26	6,03	5,95	9,42	7,17	8,88
GM	2,17	3,14	3,17	4,05	3,42	5,43	35,85	3,24	56,62	3,81	180,20
SU	3,54	37,42	3,80	3,67	2,92	5,80	2,45	6,71	4,67	3,35	3,75
IG	8,46	69,76	7,91	6,12	28,67	6,65	48,10	25,37	7,77	8,99	274,80
SJM	20,91	39,91	38,36	18,92	30,27	11,29	85,00	22,48	13,50	187,20	25,45
IR	16,89	10,71	7,69	5,57	21,97	15,45	16,53	33,52	18,02	54,51	20,73
CC	-	20,32	48,18	7,10	21,84	14,80	25,50	29,69	79,23	16,69	19,45
CM	20,90	4,45	9,92	7,07	92,20	11,21	20,23	14,75	18,10	22,40	73,28

Resultados de Oxigênio Dissolvido (OD) na água dos rios.

	OD (mg L ⁻¹)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	4,24	2,98	2,51	3,29	3,14	-	2,98	1,57	3,29	2,51	3,29
GM	6,12	3,92	6,90	6,27	3,76	-	6,43	5,33	7,22	5,33	9,41
SU	5,02	2,67	2,67	3,76	2,82	-	4,71	2,67	1,88	2,04	5,02
IG	0,00	0,00	1,41	0,00	0,00	-	0,00	0,00	1,25	0,00	0,00
SJM	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
IR	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CC	-	0,00	0,31	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CM	0,47	0,00	0,31	0,00	0,00	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Resultados de salinidade na água dos rios.

	Salinidade (ppt)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	3,90	12,90	2,00	5,90	3,30	0,10	1,70	0,10	0,40	0,40	2,00
GM	0,00	0,10	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SU	0,40	3,50	0,70	0,60	1,80	0,10	0,90	12,9	9,30	3,40	0,60
IG	0,20	0,20	0,20	0,10	3,50	0,10	0,20	0,40	0,20	0,20	0,30
SJM	5,70	3,90	1,60	0,50	0,20	2,90	2,90	7,80	3,40	4,60	3,50
IR	2,20	-	0,20	6,70	2,80	5,10	3,10	7,40	9,90	3,20	7,00
CC	28,50	0,60	0,20	0,50	0,50	0,9,	0,80	1,20	0,70	4,20	0,50
CM	0,70	9,60	0,40	1,50	0,00	1,60	4,20	7,40	7,70	2,30	1,10

Concentração de Material Particulado em Suspensão na água dos rios.

	MPS (mg L ⁻¹)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	66.23	50.28	15.88	20.29	18.07	25.29	7.71	12.48	18.77	14.10	15.71
GM	7.58	5.91	10.23	12.25	9.68	35.87	12.01	7.94	6.68	6.41	7.36
SU	15.31	18.36	9.55	19.58	11.33	12.61	8.32	29.16	15.86	10.73	9.91
IG	14.75	60.27	20.84	44.01	21.22	19.88	18.19	16.93	13.05	35.47	26.68
SJM	38.54	29.81	24.38	23.74	16.81	20.17	23.99	39.96	23.07	29.80	22.40
IR	88.17	67.54	152.75	34.33	36.56	30.59	49.21	78.78	37.59	42.18	59.92
CC	-	26.50	108.87	24.10	37.01	24.19	33.78	25.74	24.91	29.32	34.87
CM	30.87	26.59	38.63	45.08	38.97	30.33	39.28	48.57	41.82	31.23	44.94

**DADOS DE CARBONO E NITROGÊNIO DO MPS PRESENTE NOS RIOS DA
BACIA DA GUANABARA**

Resultados de COP presente no MPS dos rios.

	COP (%p.s.)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	9,25	8,20	11,51	13,14	16,85	11,57	9,90	6,28	6,34	6,27	7,00
GM	6,58	24,05	5,58	14,26	11,83	6,35	10,54	6,58	8,96	11,25	12,13
SU	15,19	21,36	18,34	20,02	12,97	14,81	13,25	11,77	10,76	12,32	15,35
IG	14,70	12,73	17,58	14,61	15,64	11,24	18,57	16,16	25,26	15,30	17,93
SJM	23,32	8,37	19,12	43,41	36,63	32,77	28,93	20,49	35,77	28,81	30,47
IR	22,19	13,16	28,26	51,64	35,42	29,16	14,39	19,23	28,51	25,28	19,37
CC	-	27,85	34,88	28,07	37,37	35,90	34,30	24,47	39,92	32,56	34,61
CM	26,35	19,80	29,45	17,39	35,51	36,34	21,42	31,35	34,19	26,90	15,12

Resultados de NOP presente no MPS dos rios.

	NOP (%p.s.)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	1,22	2,11	1,17	1,30	2,47	0,50	0,64	0,42	ND	0,13	0,74
GM	0,98	3,43	0,90	1,69	0,57	0,13	0,24	ND	ND	ND	1,16
SU	2,37	1,82	3,11	2,78	1,23	0,22	1,22	1,82	0,82	1,45	1,68
IG	2,72	1,86	2,31	0,94	2,19	1,06	2,53	2,29	3,46	2,15	2,71
SJM	3,07	0,00	3,01	6,81	4,92	4,39	3,78	2,77	4,55	3,92	4,60
IR	3,12	2,05	2,96	7,92	4,88	3,92	1,77	2,35	3,56	3,38	2,98
CC		4,28	4,26	4,30	4,95	5,55	4,81	3,52	6,20	4,73	4,86
CM	3,07	2,41	3,68	2,63	4,33	4,78	2,45	3,85	3,91	3,07	2,14

Resultados de COT presente no sedimento dos rios.

	COT (%p.s.)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	3,13	1,43	3,02	3,53	1,54	3,48	3,19	0,82	0,83	0,95	1,54
GM	0,76	2,46	0,12	2,77	0,35	3,90	0,10	0,49	0,52	2,66	0,35
SU	0,77	0,98	1,27	0,61	2,84	0,61	5,09	3,58	2,17	0,65	4,29
IG	2,08	1,99	3,94	4,48	5,33	5,05	5,78	3,55	5,44	4,19	1,15
SJM	5,88	1,55	4,32	0,68	0,48	0,15	0,47	7,71	0,42	1,46	1,49
IR	2,77	3,10	1,41	1,20	1,60	2,32	0,46	4,80	1,42	3,40	2,59
CC		3,42	0,47	0,93	1,81	4,17	0,49	0,71	0,54	1,05	3,26
CM	0,39	0,54	1,36	2,01	4,73	13,45	7,69	10,21	7,34	2,76	6,32

Resultados de NT presente no sedimento dos rios.

	NT (%p.s.)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	0,29	0,15	0,33	0,32	0,13	0,29	0,26	0,05	0,05	0,06	0,06
GM	0,14	0,26	0,07	0,32	0,06	0,33	0,04	ND	ND	0,20	ND
SU	0,11	0,36	0,16	0,15	0,23	0,08	0,40	0,28	0,13	ND	0,54
IG	0,19	0,19	0,37	0,49	0,46	0,41	0,57	0,29	0,59	0,36	0,09
SJM	0,51	0,16	0,41	0,12	0,08	0,06	0,05	0,63	ND	0,11	0,11
IR	0,27	0,28	0,19	0,19	0,16	0,21	0,05	0,40	0,10	0,25	0,19
CC		0,31	0,23	0,11	0,14	0,40	0,06	0,05	ND	0,06	0,23
CM	0,07	0,11	0,18	0,19	0,38	1,11	0,66	1,02	0,67	0,18	0,55

**RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DO SEDIMENTO DOS RIOS DA BACÍA
DA GUANABARA**

Resultados de pH do sedimento dos rios.

	pH										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	6,87	6,94	7,20	6,88	7,06	7,12	7,14	6,74	6,56	6,75	7,34
GM	6,63	6,60	6,04	6,48	5,88	6,68	6,27	5,68	6,01	6,42	6,35
SU	6,83	6,68	6,52	6,64	6,58	5,58	7,27	6,94	6,79	6,52	7,28
IG	7,06	6,93	6,41	6,55	6,46	6,51	6,72	6,41	6,65	6,40	6,77
SJM	7,27	7,34	7,57	7,15	7,55	7,59	7,38	7,07	7,00	7,26	7,56
IR	6,95	6,97	7,05	7,11	7,21	7,12	7,18	6,88	7,06	7,05	7,19
CC	-	6,99	6,69	7,06	7,35	6,41	7,24	7,10	6,85	6,70	7,12
CM	7,50	7,37	6,70	6,38	7,10	6,81	7,08	6,90	6,81	6,87	7,25

Resultados de Eh do sedimento dos rios.

	Eh (sedimento)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	72	11	34	-33	97	103	119	461	498	552	597
GM	164	36	128	55	450	55	575	498	614	177	186
SU	98	140	137	271	364	373	48	91	93	623	363
IG	8	72	120	332	87	79	-4	-16	153	171	418
SJM	-108	-40	-62	43	-59	-33	11	-141	62	107	-23
IR	-144	-180	16	-110	-75	-147	-82	-82	-90	-127	-181
CC	-151	-72	63	-52	-108	-57	-78	-152	29	53	-152
CM	-89	-77	-20	-57	-130	-40	-67	-67	-28	-47	-188

Temperatura do sedimento dos rios.

	Temperatura (°C)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	-	28	24,7	23,5	29,5	26,4	26,0	23,7	21,4	21,3	22,5
GM	23,0	-	22,5	26,6	29,8	24,9	26,0	23,9	21,3	22,0	23,0
SU	24,5	-	23,3	24,6	28,8	25,1	26,1	23,6	21,9	22,6	20,8
IG	23,5	-	23,8	26,0	30,2	25,7	27,1	24,3	23,3	24,6	22,4
SJM	23,0	-	23,8	26,7	32,7	26,7	27,8	25,5	25,0	24,0	23,1
IR	23,0	-	24,2	27,0	30,1	28,4	27,2	25,8	23,5	24,8	24,4
CC	23,0	24,2	24,3	24,8	29,7	26,7	27,1	25,2	25,0	24,8	24,0
CM	25,0	21,4	22,6	21,8	25,2	25,2	26,9	24,6	24,9	24,4	21,3

**RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS E DADOS DE CARBONO E
NITROGÊNIO DOS TESTEMUNHOS SEDIMENTARES DA BAÍA DE
GUANABARA**

Resultados de pH, Eh, taxa de sedimentação, Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e Carbono Negro (CN) observados para as amostras do Testemunho 1.

Testemunho 1						
Profundidade (cm)	pH	Eh	Taxa de sedimentação (g cm ⁻¹ ano ⁻¹)	COT (% p.s.)	NT (% p.s.)	CN (% p.s.)
1	7,57	537	0,495	2,90	0,33	0,17
7	7,92	-85	0,330	3,42	0,38	0,17
13	7,61	-102	0,251	3,32	0,35	0,18
19	7,49	-103	0,237	3,30	0,34	0,19
25	7,57	-58	0,325	3,34	0,38	0,18
31	7,43	-109	0,377	3,17	0,38	0,17
37	7,36	-135	0,222	2,97	0,33	0,17
43	7,39	-145	0,145	2,79	0,32	0,12
49	7,38	-148	0,247	2,77	0,32	0,19
55	7,37	-162	0,224	2,31	0,28	0,20
61	7,37	-149	0,222	2,30	0,23	0,21
67	7,39	-151		1,82	0,17	0,17
73	7,40	-153	0,115	1,85	0,17	0,22

Resultados de pH, Eh, taxa de sedimentação, Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Total (NT) e Carbono Negro (CN) observados para as amostras do Testemunho 2.

Testemunho 2						
Profundidade (cm)	pH	Eh	Taxa de sedimentação (g cm ⁻¹ ano ⁻¹)	COT (% p.s.)	NT (% p.s.)	CN (% p.s.)
1	7,48	1426	0,387	4,30	0,49	0,66
3	7,26	-98	0,375	4,41	0,51	0,71
5	7,27	-114	0,743	4,16	0,46	0,93
7	7,26	-111	0,934	3,30	0,35	0,58
9	7,05	-178	0,978	3,25	0,32	0,69
15	7,09	606	0,568	3,49	0,36	0,55
21	7,02	-188	0,509	3,39	0,35	0,26
27	7,32	-166	0,499	3,68	0,37	0,48
33	7,49	12	1,131	2,96	0,28	0,63
39	7,13	-131	0,424	4,07	0,40	0,49
45	7,25	-165	0,363	2,80	0,28	0,17
51	7,15	-131	0,397	3,68	0,35	0,68
57	7,06	-140	0,299	3,59	0,34	0,54
63	7,08	-156	0,356	3,48	0,31	0,63
69	7,25	-136	0,463	3,20	0,30	0,59
75	7,08	-159	0,444	3,39	0,31	0,48
81	7,60	-85	0,314	3,64	0,33	0,58
87	7,32	-152		2,58	0,25	0,38
93	7,28	-134	0,326	3,88	0,38	0,55
99	7,22	-165	0,153	4,23	0,38	0,42
101	7,27	-139	0,253	4,41	0,37	0,75
105	7,25	-142	0,292	4,07	0,36	0,69
109	7,24	-140	0,210	4,60	0,45	0,64
111	7,25	-150	0,222	4,26	0,39	0,61
115	7,30	-147	0,154	4,56	0,36	0,74
117	7,24	-139	0,191	3,48	0,33	0,69
123	7,25	-144	0,252	3,20	0,30	0,47
127	7,25	-148		3,75	0,31	0,58
129	7,27	-152		3,51	0,32	0,59
131	7,27	-154		4,03	0,35	0,75
133	7,25	-140		3,59	0,39	0,78

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS NO MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO DOS RIOS DA BACÍA DA GUANABARA**

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Caceribu.

Código	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6
C12	0,007	<LD	0,007	<LD	<LD	<LD
C13	0,015	<LD	0,013	<LD	<LD	<LD
C14	0,043	<LD	0,042	0,024	<LQ	<LD
C15	0,083	<LD	0,094	0,028	0,017	0,006
C16	0,143	<LD	0,193	0,027	0,015	0,014
C17	0,484	<LD	0,405	0,084	0,223	0,102
Pristano	0,176	<LD	0,180	0,008	0,027	0,032
C18	0,421	<LD	0,378	0,082	0,110	0,115
Fitano	0,281	<LD	0,225	0,045	0,058	0,062
C19	0,293	0,008	0,276	0,076	0,103	0,127
C20	0,194	0,024	0,180	0,096	0,098	0,126
C21	0,081	0,018	0,079	0,080	0,068	0,094
C22	0,076	0,032	0,034	0,096	0,049	0,101
C23	0,132	0,087	0,024	0,154	0,063	0,155
C24	0,134	0,135	0,014	0,232	0,065	0,170
C25	0,151	0,154	0,026	0,216	0,054	0,107
C26	0,060	0,080	0,021	0,110	0,019	0,045
C27	0,131	0,069	0,046	0,098	0,091	0,026
C28	0,044	0,036	0,023	0,060	0,007	0,010
C29	0,245	0,120	0,078	0,139	0,028	0,023
C30	0,035	<LD	0,016	0,052	0,004	0,010
C31	0,138	<LD	0,033	0,074	0,029	0,031
C32	<LD	<LD	<LD	0,040	<LD	0,007
C33	0,134	<LD	0,017	0,045	0,017	0,049
C34	<LD	<LD	<LD	0,011	0,004	0,005
C35	0,058	<LD	<LD	0,004	0,011	0,029
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	3,55	0,76	2,40	1,88	1,16	1,45
HR	5,03	5,14	233,83	3,63	1,66	4,11
MCNR	20,56	9,52	736,43	8,87	2,12	17,72
HA	25,59	14,66	970,27	12,50	3,78	21,82
Recuperação (%)	76,40	77,36	62,60	76,72	107,12	68,80

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Caceribu.

Código	CB7	CB8	CB9	CB10	CB11
C12	0,006	<LD	0,009	0,003	<LQ
C13	0,004	<LQ	0,017	<LD	<LD
C14	0,008	0,014	0,056	0,003	0,020
C15	0,022	0,060	0,118	0,003	0,058
C16	0,036	0,155	0,115	0,092	0,076
C17	0,122	0,550	0,553	0,391	0,318
Pristano	0,036	0,219	0,148	0,126	0,149
C18	0,139	0,601	0,485	0,336	0,305
Fitano	0,073	0,352	0,203	0,180	0,181
C19	0,155	0,553	0,442	0,251	0,221
C20	0,154	0,406	0,345	0,197	0,138
C21	0,109	0,224	0,185	0,121	0,083
C22	0,078	0,128	0,100	0,086	0,077
C23	0,055	0,107	0,071	0,116	0,128
C24	0,045	0,103	0,048	0,116	0,139
C25	0,052	0,117	0,043	0,081	0,101
C26	0,023	0,057	0,021	0,028	0,044
C27	0,020	0,033	0,022	0,040	0,037
C28	0,007	0,027	0,010	0,020	0,017
C29	<LD	0,051	0,033	0,069	0,055
C30	0,009	0,020	0,014	0,012	0,009
C31	0,016	0,048	0,035	0,046	0,044
C32	0,004	0,008	0,013	0,013	0,012
C33	0,011	0,027	0,047	0,042	0,050
C34	<LD	0,004	0,006	0,005	0,006
C35	0,005	0,018	0,027	0,021	0,028
C36	<LD	<LD	<LD	0,004	<LD
C37	<LD	0,005	0,006	0,004	0,006
C38	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	1,19	3,89	3,17	2,41	2,30
HR	5,16	8,30	84,80	3,73	2,89
MCNR	22,44	31,77	256,26	17,14	13,88
HA	27,60	40,07	341,07	20,87	16,76
Recuperação (%)	71,44	115,60	94,32	109,20	96,04

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Guapimirim.

Código	GM1	GM2	GM3	GM4	GM5	GM6
C12	<LD	<LD	0,008	0,004	0,005	0,005
C13	<LD	<LD	0,021	0,009	0,019	0,014
C14	0,025	<LD	0,060	0,066	0,048	0,054
C15	0,055	<LD	0,122	0,054	0,058	0,066
C16	0,078	<LD	0,215	0,040	0,056	0,050
C17	0,207	<LD	0,423	0,130	0,322	0,167
Pristano	0,074	<LD	0,216	0,029	0,056	0,057
C18	0,185	<LD	0,476	0,143	0,210	0,117
Fitano	0,119	<LD	0,275	0,078	0,084	0,068
C19	0,150	<LD	0,387	0,135	0,157	0,094
C20	0,101	<LD	0,258	0,164	0,136	0,081
C21	0,047	<LD	0,113	0,121	0,086	0,056
C22	0,044	0,007	0,050	0,163	0,062	0,047
C23	0,077	0,018	0,034	0,277	0,078	0,067
C24	0,097	0,028	0,023	0,382	0,089	0,066
C25	0,081	0,028	0,025	0,317	0,068	0,050
C26	0,032	0,014	0,019	0,152	0,024	0,020
C27	0,019	0,012	0,027	0,054	0,023	0,040
C28	0,006	0,008	0,013	0,030	0,008	0,020
C29	0,027	0,026	0,055	0,151	0,033	0,098
C30	<LD	<LD	0,011	0,026	0,006	0,035
C31	0,022	0,026	0,059	0,265	0,052	0,148
C32	<LD	<LD	<LD	0,023	0,009	0,041
C33	0,020	0,021	0,034	0,011	0,034	0,162
C34	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004	0,024
C35	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	0,078
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,013
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,021
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	1,47	0,21	2,92	2,82	1,74	1,77
HR	2,04	0,91	342,83	6,02	2,19	3,37
MCNR	8,21	1,53	1094,55	1,94	3,00	7,42
HA	10,26	2,44	1437,37	7,96	5,19	10,80
Recuperação (%)	69,28	58,08	67,16	83,40	100,12	67,48

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Guapimirim.

Código	GM7	GM8	GM9	GM10	GM11
C12	<LD	<LD	0,006	<LD	0,006
C13	0,004	0,005	0,014	<LD	0,008
C14	0,011	0,020	0,048	0,005	0,049
C15	0,034	0,063	0,099	0,029	0,124
C16	0,061	0,099	0,095	0,050	0,117
C17	0,235	0,292	0,439	0,307	0,439
Pristano	0,071	0,093	0,095	0,100	0,171
C18	0,269	0,340	0,364	0,303	0,365
Fitano	0,129	0,192	0,165	0,183	0,212
C19	0,265	0,414	0,323	0,298	0,290
C20	0,247	0,330	0,250	0,234	0,198
C21	0,174	0,186	0,143	0,172	0,113
C22	0,127	0,123	0,070	0,132	0,102
C23	0,116	0,105	0,055	0,185	0,166
C24	0,077	0,098	0,034	0,216	0,167
C25	0,085	0,095	0,028	0,162	0,120
C26	0,040	0,055	0,011	0,070	0,043
C27	0,030	0,023	0,018	0,034	0,034
C28	0,009	0,015	0,009	0,017	0,016
C29	0,040	0,043	0,032	0,038	0,047
C30	0,013	0,020	0,014	0,012	0,010
C31	0,041	0,035	0,049	0,037	0,050
C32	0,006	0,006	0,010	0,010	0,012
C33	0,027	0,024	0,042	0,033	0,043
C34	<LD	<LQ	0,005	0,006	0,007
C35	0,011	0,011	0,022	0,014	0,017
C36	<LD	<LQ	<LD	0,003	<LD
C37	<LD	0,003	0,005	0,003	0,004
C38	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	2,13	2,69	2,45	2,65	2,93
HR	8,43	6,39	89,31	3,90	4,56
MCNR	35,96	24,16	273,45	18,42	17,00
HA	44,38	30,55	362,76	22,33	21,56
Recuperação (%)	82,88	116,28	99,16	106,88	121,92

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Suruí.

Código	SU1	SU2	SU3	SU4	SU5	SU6
C12	<LD	<LD	<LD	0,004	<LD	0,007
C13	0,007	<LD	0,005	0,011	0,009	0,027
C14	0,021	<LD	0,023	0,132	0,025	0,113
C15	0,046	0,025	0,094	0,146	0,044	0,156
C16	0,073	0,019	0,278	0,090	0,056	0,144
C17	0,281	0,087	0,848	0,189	0,362	0,428
Pristano	0,083	0,034	0,406	0,069	0,094	0,122
C18	0,282	0,056	1,111	0,194	0,283	0,268
Fitano	0,191	0,038	0,631	0,125	0,164	0,142
C19	0,266	0,040	1,048	0,184	0,211	0,189
C20	0,200	0,033	0,699	0,192	0,180	0,166
C21	0,099	0,020	0,345	0,140	0,122	0,090
C22	0,085	0,018	0,162	0,178	0,100	0,075
C23	0,130	0,023	0,095	0,297	0,145	0,099
C24	0,137	0,017	0,060	0,391	0,176	0,103
C25	0,115	0,021	0,065	0,327	0,136	0,063
C26	0,055	0,014	0,046	0,163	0,060	0,027
C27	0,062	0,017	0,061	0,089	0,051	0,024
C28	0,030	0,009	0,030	0,051	0,023	0,011
C29	0,124	0,033	0,103	0,106	0,068	0,035
C30	0,024	<LD	0,031	0,031	0,016	0,012
C31	0,069	<LD	0,063	0,073	0,065	0,041
C32	<LD	<LD	0,009	<LD	0,012	0,011
C33	0,045	<LD	0,040	0,054	0,040	0,040
C34	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	0,005
C35	<LD	<LD	0,015	<LD	0,017	0,017
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	0,003	0,005
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	2,42	0,50	6,27	3,24	2,47	2,42
HR	3,64	1,46	800,85	6,61	2,61	5,42
UCM	20,09	4,78	3179,55	21,46	4,96	16,12
HA	23,73	6,24	3980,40	28,06	7,57	21,54
Recuperação (%)	69,96	72,44	72,40	81,36	99,08	63,20

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Suruí.

Código	SU7	SU8	SU9	SU10	SU11
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
C13	0,004	<LD	0,004	<LD	<LD
C14	0,014	<LD	0,015	0,005	0,007
C15	0,048	0,032	0,045	0,026	0,039
C16	0,076	0,017	0,043	0,041	0,062
C17	0,248	0,054	0,229	0,211	0,313
Pristano	0,056	0,012	0,046	0,049	0,138
C18	0,246	0,074	0,232	0,192	0,362
Fitano	0,118	0,043	0,094	0,109	0,230
C19	0,231	0,160	0,253	0,233	0,352
C20	0,197	0,216	0,255	0,200	0,273
C21	0,190	0,173	0,166	0,179	0,131
C22	0,133	0,133	0,112	0,167	0,087
C23	0,111	0,120	0,093	0,284	0,111
C24	0,074	0,107	0,077	0,377	0,077
C25	0,074	0,104	0,078	0,340	0,062
C26	0,039	0,050	0,040	0,155	0,047
C27	0,029	0,030	0,035	0,059	0,048
C28	0,014	0,024	0,024	0,026	0,027
C29	0,015	0,063	0,053	0,043	0,085
C30	0,015	0,021	0,021	0,011	0,016
C31	0,024	0,030	0,040	0,028	0,057
C32	0,006	0,009	0,013	0,012	0,019
C33	0,015	0,018	0,026	0,023	0,045
C34	<LD	0,004	0,006	0,007	0,009
C35	0,006	0,010	0,013	0,011	0,020
C36	<LD	<LQ	<LD	<LD	0,004
C37	<LD	<LQ	0,004	<LD	0,004
C38	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LQ
C39	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	1,98	1,50	2,02	2,79	2,63
HR	14,48	3,39	69,05	4,66	3,77
UCM	92,35	16,13	296,64	21,84	19,92
HA	106,83	19,52	365,68	26,50	23,68
Recuperação (%)	78,36	99,24	113,20	99,52	107,84

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Iguaçu.

Código	IG1	IG2	IG3	IG4	IG5	IG6
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	<LD	0,011	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	<LD	0,030	0,009	0,014	0,005	0,018
C15	0,014	0,064	0,033	0,043	0,018	0,034
C16	0,019	0,064	0,045	0,058	0,026	0,041
C17	0,068	0,236	0,158	0,158	0,184	0,199
Pristano	0,008	0,070	0,040	<LD	0,034	0,053
C18	0,054	0,323	0,232	0,146	0,121	0,222
Fitano	0,019	0,258	0,141	0,033	0,093	0,111
C19	0,076	0,364	0,347	0,175	0,124	0,218
C20	0,110	0,403	0,330	<LD	0,144	0,217
C21	0,123	0,330	0,258	0,342	0,140	0,155
C22	0,147	0,299	0,189	0,453	0,138	0,151
C23	0,197	0,323	0,176	0,679	0,172	0,206
C24	0,223	0,301	0,159	0,884	0,186	0,235
C25	0,224	0,347	0,212	0,788	0,212	0,190
C26	0,191	0,310	0,196	0,377	0,149	0,096
C27	0,179	0,288	0,192	0,276	0,151	0,079
C28	0,161	0,265	0,163	0,161	0,119	0,061
C29	0,284	0,440	0,302	0,222	0,184	0,094
C30	0,165	0,322	0,191	0,156	0,117	0,060
C31	0,164	0,355	0,184	0,138	0,129	0,066
C32	0,090	0,179	0,118	0,062	0,064	0,037
C33	0,104	0,245	0,147	0,098	0,096	0,057
C34	0,073	0,255	0,105	0,061	0,076	0,039
C35	0,067	0,278	0,112	0,061	0,082	0,043
C36	0,008	0,019	0,028	<LD	0,020	0,012
C37	<LD	0,018	0,028	<LD	0,018	0,012
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,010
C39	<LD	<LD	0,006	<LD	<LD	0,007
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005
HR	5,66	19,89	423,77	18,97	3,90	6,27
UCM	38,81	170,56	3224,94	110,25	14,48	33,27
n-alcanos	2,77	6,40	4,10	5,38	2,81	2,73
HA	44,47	190,46	3648,70	129,22	18,38	39,54
Recuperação (%)	64,88	72,96	66,28	62,52	103,00	64,16

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Iguaçu.

Código	IG7	IG8	IG9	IG10	IG11
C12	<LD	<LD	<LD	0,005	<LQ
C13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	0,006	0,006	0,005	0,014	0,016
C15	0,015	0,028	0,022	0,064	0,043
C16	0,016	0,029	0,018	0,067	0,056
C17	0,045	0,108	0,104	0,225	0,180
Pristano	0,005	0,011	0,017	0,038	0,060
C18	0,040	0,059	0,078	0,169	0,279
Fitano	0,013	0,022	0,052	0,056	0,112
C19	0,059	0,094	0,120	0,244	0,337
C20	0,110	0,173	0,142	0,336	0,437
C21	0,127	0,206	0,140	0,372	0,342
C22	0,135	0,186	0,130	0,411	0,306
C23	0,127	0,199	0,128	0,493	0,323
C24	0,106	0,212	0,121	0,646	0,241
C25	0,144	0,252	0,148	0,634	0,269
C26	0,092	0,168	0,133	0,358	0,209
C27	0,130	0,137	0,147	0,278	0,253
C28	0,108	0,130	0,130	0,219	0,202
C29	0,151	0,216	0,209	0,334	0,291
C30	0,100	0,121	0,137	0,166	0,117
C31	0,112	0,149	0,162	0,255	0,233
C32	0,056	0,068	0,085	0,103	0,097
C33	0,059	0,075	0,094	0,138	0,101
C34	0,049	0,074	0,062	0,059	0,111
C35	0,048	0,055	0,057	0,035	<LD
C36	0,016	0,023	0,027	0,019	0,014
C37	0,014	0,020	0,023	0,023	0,017
C38	0,008	0,015	0,015	0,005	<LQ
C39	0,007	0,017	0,013	<LQ	<LD
C40	0,007	0,012	0,012	<LQ	<LQ
n-alcanos	1,91	2,87	2,53	5,77	4,65
HR	8,97	8,36	95,12	12,41	13,20
UCM	52,32	58,44	537,49	81,30	90,00
HA	61,29	66,81	632,60	93,71	103,20
Recuperação (%)	79,04	133,72	103,08	116,88	103,16

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio São João de Meriti.

Código	SJM1	SJM2	SJM3	SJM4	SJM5	SJM6
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	0,009	<LD	0,004	<LD	0,005	0,004
C15	0,025	0,009	0,014	<LD	0,019	0,016
C16	0,026	<LD	0,017	<LD	0,011	0,007
C17	0,074	0,027	0,067	0,044	0,005	0,027
Pristano	0,008	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD
C18	0,056	0,034	0,078	<LD	0,023	0,009
Fitano	0,017	0,021	0,041	<LD	0,006	0,004
C19	0,085	0,085	0,178	<LD	0,021	0,011
C20	0,211	0,141	0,315	0,050	0,071	0,046
C21	0,348	0,176	0,340	0,122	0,157	0,116
C22	0,456	0,191	0,345	0,363	0,236	0,168
C23	0,647	0,189	0,342	0,845	0,280	0,207
C24	0,697	0,174	0,314	1,318	0,296	0,212
C25	0,817	0,221	0,367	1,246	0,405	0,264
C26	0,675	0,218	0,361	0,662	0,350	0,225
C27	0,614	0,233	0,391	0,551	0,378	0,236
C28	0,528	0,200	0,312	0,443	0,338	0,486
C29	0,928	0,328	0,482	0,560	0,419	0,261
C30	0,523	0,183	0,309	0,356	0,267	0,180
C31	0,654	0,190	0,309	0,322	0,259	0,166
C32	0,307	0,120	0,184	0,142	0,148	0,101
C33	0,346	0,094	0,180	0,060	0,141	0,111
C34	0,253	0,070	0,141	<LD	0,097	0,063
C35	0,204	0,066	0,128	<LD	0,075	0,072
C36	0,069	<LD	0,050	<LD	0,036	0,030
C37	0,047	<LD	0,030	<LD	0,028	0,024
C38	0,028	<LD	0,027	<LD	0,019	0,015
C39	0,017	<LD	0,009	<LD	0,012	0,014
C40	<LD	<LD	0,01	<LD	0,01	0,01
n-alcanos	8,67	2,97	5,35	7,08	4,11	3,09
HR	18,82	7,17	366,95	14,09	5,59	8,22
UCM	112,66	39,40	2288,65	60,46	14,66	48,11
HA	131,48	46,57	2655,60	74,55	20,24	56,33
Recuperação (%)	62,20	75,88	61,76	96,84	82,56	55,44

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio São João de Meriti.

Código	SJM7	SJM8	SJM9	SJM10	SJM11
C12	0,004	<LD	<LD	0,012	<LD
C13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	<LD	0,006	0,005	0,007	<LQ
C15	0,012	0,043	0,016	0,020	0,016
C16	0,006	0,022	0,010	0,021	0,007
C17	0,015	0,065	0,031	0,047	0,031
Pristano	<LD	0,010	0,006	0,022	0,007
C18	0,011	0,046	0,022	0,028	0,023
Fitano	0,005	0,024	0,012	0,022	0,013
C19	0,012	0,076	0,059	0,025	0,049
C20	0,030	0,166	0,162	0,052	0,127
C21	0,076	0,271	0,237	0,127	0,173
C22	0,141	0,333	0,277	0,273	0,210
C23	0,186	0,384	0,294	0,372	0,236
C24	0,190	0,426	0,304	0,382	0,231
C25	0,294	0,550	0,363	0,448	0,289
C26	0,257	0,416	0,361	0,365	0,258
C27	0,258	0,383	0,361	0,405	0,298
C28	0,224	0,951	0,329	0,328	0,259
C29	0,375	0,621	0,491	0,468	0,351
C30	0,177	0,293	0,280	0,276	0,175
C31	0,173	0,292	0,320	0,322	0,227
C32	0,099	0,171	0,168	0,170	0,125
C33	0,092	0,143	0,149	0,163	0,117
C34	0,078	0,110	0,129	0,109	0,078
C35	0,064	0,128	0,101	0,095	0,077
C36	0,029	0,049	0,039	0,050	0,035
C37	0,022	0,043	0,036	0,046	0,023
C38	0,016	0,035	0,025	0,033	0,014
C39	0,011	0,030	0,020	0,033	0,016
C40	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01
n-alcanos	2,87	6,12	4,62	4,74	3,48
HR	10,60	12,64	197,11	6,23	8,98
UCM	60,55	88,06	1098,17	42,87	47,81
HA	71,14	100,70	1295,29	49,10	56,79
Recuperação (%)	83,68	114,92	87,76	102,68	73,56

Resultados em µg.L-1 obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Irajá.

Código	IR1	IR2	IR3	IR4	IR5	IR6
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	<LD	<LD	0,009	<LD	<LD	<LD
C14	0,022	<LD	0,032	0,005	0,016	<LD
C15	0,045	<LD	0,075	0,053	0,048	0,015
C16	0,050	<LD	0,104	0,009	0,026	0,005
C17	0,128	<LD	0,228	0,028	0,117	0,026
Pristano	0,026	0,030	<LD	<LD	0,004	0,006
C18	0,128	0,021	0,173	0,012	0,049	0,016
Fitano	0,043	0,018	0,048	<LD	0,015	0,007
C19	0,148	0,043	0,449	0,011	0,051	0,016
C20	0,389	0,084	1,105	0,041	0,145	0,062
C21	1,146	0,127	0,367	0,126	0,278	0,128
C22	1,708	0,142	1,475	0,226	0,392	0,196
C23	1,930	0,160	1,432	0,322	0,493	0,215
C24	2,056	0,145	1,573	0,369	0,547	0,221
C25	2,157	0,185	1,170	0,424	0,757	0,287
C26	1,819	0,159	1,023	0,272	0,601	0,235
C27	1,619	0,175	0,796	0,289	0,689	0,270
C28	1,209	0,142	0,644	0,232	0,600	0,317
C29	2,080	0,266	0,708	0,404	1,031	0,397
C30	1,050	0,133	0,532	0,196	0,514	0,228
C31	0,736	0,157	0,496	0,174	0,568	0,248
C32	0,038	0,047	0,231	0,095	0,316	0,155
C33	<LD	0,062	0,240	0,111	0,295	0,155
C34	0,218	0,026	0,218	0,068	0,203	0,110
C35	0,191	0,013	0,231	0,046	0,157	0,091
C36	<LD	<LD	0,060	<LD	0,075	0,049
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	0,045	0,042
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	0,014	0,033
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,024
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,025
n-alcanos	18,94	2,13	13,42	3,51	8,05	3,58
HR	40,93	5,52	1235,64	9,79	10,46	12,77
UCM	256,81	29,18	7630,66	50,50	23,08	40,03
HA	297,74	34,70	8866,31	60,29	33,54	52,80
Recuperação (%)	75,08	75,20	62,92	67,36	91,48	61,12

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do rio Irajá.

Código	IR7	IR8	IR9	IR10	IR11
C12	0,006	<LD	<LD	<LQ	<LQ
C13	0,005	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	0,006	0,009	0,006	0,006	0,009
C15	0,037	0,050	0,026	0,015	0,065
C16	0,017	0,031	0,008	0,015	0,032
C17	0,044	0,056	0,032	0,043	0,070
Pristano	0,009	0,010	0,006	0,012	0,023
C18	0,034	0,040	0,020	0,028	0,069
Fitano	0,013	0,014	0,009	0,013	0,038
C19	0,042	0,073	0,031	0,018	0,145
C20	0,101	0,251	0,093	0,050	0,372
C21	0,201	0,470	0,157	0,152	0,579
C22	0,302	0,608	0,192	0,369	0,646
C23	0,364	0,627	0,223	0,598	0,627
C24	0,369	0,587	0,222	0,791	0,558
C25	0,421	0,628	0,282	0,884	0,571
C26	0,339	0,490	0,246	0,650	0,443
C27	0,302	0,483	0,274	0,592	0,463
C28	0,229	0,381	0,251	0,514	0,392
C29	0,486	0,779	0,451	0,755	0,555
C30	0,217	0,406	0,233	0,372	0,219
C31	0,195	0,529	0,305	0,428	0,342
C32	0,131	0,269	0,157	0,239	0,176
C33	0,140	0,273	0,148	0,203	0,149
C34	0,147	0,197	0,125	0,146	0,162
C35	0,125	0,194	0,099	0,133	0,127
C36	0,044	0,075	0,046	0,065	0,047
C37	0,036	0,062	0,038	0,051	0,035
C38	0,028	0,026	0,028	0,044	0,027
C39	0,019	<LD	0,024	0,035	0,026
C40	0,020	<LQ	0,018	0,030	0,018
n-alcanos	4,43	7,62	3,75	7,25	6,99
HR	21,77	33,01	139,87	13,20	19,21
UCM	143,56	204,34	761,51	68,51	101,51
HA	165,32	237,35	901,38	81,71	120,72
Recuperação (%)	77,08	81,92	73,04	98,04	77,48

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do Canal do Cunha.

Código	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
C12	<LD	0,006	<LD	<LD	<LD
C13	<LD	0,016	<LD	0,004	<LD
C14	<LD	0,066	0,007	0,018	0,005
C15	<LD	0,157	0,016	0,044	0,016
C16	<LD	0,198	0,014	0,041	0,011
C17	0,017	0,531	0,034	0,161	0,046
Pristano	<LD	0,055	<LD	0,017	0,005
C18	0,016	0,489	0,017	0,077	0,019
Fitano	0,010	0,205	<LD	0,026	0,007
C19	0,037	0,847	0,012	0,064	0,020
C20	0,068	1,086	0,024	0,131	0,057
C21	0,108	1,071	0,039	0,238	0,118
C22	0,123	1,012	0,115	0,353	0,163
C23	0,133	0,935	0,309	0,447	0,193
C24	0,177	0,896	0,549	0,486	0,203
C25	0,376	1,106	0,658	0,646	0,245
C26	0,742	1,216	0,405	0,482	0,204
C27	1,328	1,249	0,416	0,537	0,242
C28	1,806	1,126	0,358	0,445	0,201
C29	2,575	2,517	0,405	0,756	0,356
C30	2,325	1,244	0,326	0,370	0,205
C31	2,436	1,496	0,258	0,418	0,250
C32	1,883	0,878	0,158	0,228	0,130
C33	1,612	1,003	0,135	0,209	0,164
C34	1,168	0,972	0,125	0,207	0,127
C35	0,968	0,833	0,087	0,165	0,105
C36	0,687	0,336	<LD	0,065	0,044
C37	0,574	0,244	<LD	0,050	0,037
C38	0,409	0,119	<LD	0,039	0,027
C39	0,421	0,159	<LD	0,024	0,019
C40	0,268	0,099	<LD	0,023	0,021
n-alcanos	20,27	22,17	4,46	6,77	3,24
HR	24,09	463,24	12,50	9,52	8,43
UCM	46,00	2968,69	64,20	27,18	44,75
HA	70,08	3431,94	76,70	36,69	53,18
Recuperação (%)	82,76	49,36	92,36	91,48	71,24

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do Canal do Cunha.

Código	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11
C12	0,007	<LD	0,004	<LD	0,007
C13	0,005	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	0,006	0,010	0,004	<LD	0,008
C15	0,018	0,034	0,015	0,007	0,034
C16	0,012	0,022	0,008	0,004	0,032
C17	0,039	0,046	0,036	0,020	0,095
Pristano	<LD	0,010	0,006	0,003	0,014
C18	0,022	0,029	0,023	0,010	0,071
Fitano	0,006	0,014	0,011	0,004	0,021
C19	0,022	0,036	0,034	0,009	0,086
C20	0,039	0,069	0,085	0,015	0,148
C21	0,069	0,117	0,136	0,032	0,266
C22	0,131	0,181	0,169	0,066	0,388
C23	0,210	0,254	0,200	0,115	0,489
C24	0,239	0,313	0,179	<LD	0,515
C25	0,368	0,427	0,272	0,186	0,669
C26	0,259	0,329	0,208	0,153	0,571
C27	0,360	0,356	0,218	0,152	0,710
C28	0,298	0,303	0,201	0,147	0,646
C29	0,656	0,761	0,410	0,223	1,173
C30	0,273	0,282	0,184	0,093	0,452
C31	0,321	0,339	0,263	0,142	0,715
C32	0,174	0,202	0,118	0,074	0,378
C33	0,166	0,181	0,108	0,065	0,324
C34	0,162	0,197	0,105	0,049	0,269
C35	0,136	0,152	0,081	0,051	0,255
C36	0,057	0,059	0,037	0,024	0,131
C37	0,045	0,055	0,031	0,017	0,075
C38	0,035	0,038	0,020	0,015	0,066
C39	0,029	0,038	0,019	0,010	0,051
C40	0,022	0,027	0,013	0,007	0,022
n-alcanos	4,18	4,88	3,20	1,69	8,68
HR	14,42	11,71	106,73	11,30	17,41
UCM	86,30	75,51	592,90	64,05	98,83
HA	100,71	87,22	699,63	75,35	116,24
Recuperação (%)	103,08	232,84	107,28	32,84	96,64

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do Canal do Mangue.

Código	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CM6
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	0,019	<LD	<LD	<LD	0,004	<LD
C14	0,010	<LD	0,010	<LD	0,020	0,005
C15	0,027	<LD	0,024	0,029	0,036	0,013
C16	0,021	<LD	0,019	0,006	0,033	0,008
C17	0,057	<LD	0,101	0,011	0,083	0,023
Pristano	0,009	<LD	0,007	<LD	0,003	0,004
C18	0,038	<LD	0,074	0,009	0,038	0,014
Fitano	0,016	<LD	0,039	<LD	0,008	0,005
C19	0,038	<LD	0,143	0,009	0,022	0,011
C20	0,055	<LD	0,290	0,041	0,054	0,036
C21	0,096	0,016	0,399	0,083	0,144	0,102
C22	0,235	0,034	0,446	0,182	0,293	0,176
C23	0,465	0,060	0,466	0,314	0,494	0,232
C24	0,593	0,085	0,433	0,429	0,602	0,253
C25	0,789	0,095	0,578	0,498	0,812	0,328
C26	0,808	0,076	0,610	0,335	0,657	0,294
C27	0,862	0,074	0,613	0,355	0,767	0,353
C28	0,784	0,066	0,524	0,301	0,639	1,035
C29	1,501	0,119	1,017	0,558	1,082	0,592
C30	0,734	0,063	0,558	0,267	0,542	0,282
C31	0,838	0,064	0,691	0,266	0,656	0,334
C32	0,491	0,028	0,413	0,147	0,332	0,205
C33	0,439	0,025	0,420	0,141	0,305	0,196
C34	0,339	0,013	0,391	0,081	0,247	0,125
C35	0,304	0,010	0,342	<LD	0,204	0,122
C36	0,122	0,010	0,143	<LD	0,093	0,061
C37	0,104	<LD	0,118	<LD	0,078	0,049
C38	0,066	<LD	0,073	<LD	0,050	0,037
C39	<LD	<LD	0,010	<LD	0,024	0,027
C40	0,03	<LD	<LD	<LD	0,01	0,02
n-alcanos	9,89	0,85	8,95	4,06	8,33	11,46
HR	17,50	1,81	415,37	9,47	7,07	46,28
UCM	90,01	8,59	2914,61	46,30	17,36	4,95
HA	107,50	10,40	3329,98	55,76	24,43	57,74
Recuperação (%)	73,08	87,24	106,96	79,48	93,64	53,40

Resultados em $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do MPS do Canal do Mangue.

Código	CM7	CM8	CM9	CM10	CM11
C12	0,004	<LD	<LD	<LD	<LQ
C13	<LD	0,003	0,006	<LD	<LD
C14	0,003	0,014	0,007	0,006	<LQ
C15	0,007	0,029	0,017	0,016	0,017
C16	0,006	0,023	0,012	0,009	0,012
C17	0,016	0,037	0,031	0,029	0,034
Pristano	<LD	0,009	0,007	0,008	0,012
C18	0,013	0,032	0,028	0,020	0,032
Fitano	0,005	0,013	0,013	0,009	0,021
C19	0,017	0,037	0,038	0,015	0,065
C20	0,047	0,088	0,079	0,024	0,117
C21	0,095	0,193	0,180	0,074	0,141
C22	0,144	0,341	0,265	0,162	0,153
C23	0,168	0,459	0,363	0,286	0,171
C24	0,173	0,509	0,381	0,365	0,150
C25	0,250	0,601	0,503	0,447	0,203
C26	0,208	0,523	0,465	0,331	0,262
C27	0,290	0,520	0,511	0,385	0,235
C28	0,249	0,431	0,476	0,322	0,211
C29	0,562	0,990	0,974	0,660	0,406
C30	0,236	0,390	0,442	0,276	0,150
C31	0,295	0,459	0,573	0,374	0,231
C32	0,166	0,238	0,269	0,193	0,114
C33	0,157	0,221	0,237	0,201	0,120
C34	0,127	0,205	0,205	0,138	0,099
C35	0,109	0,168	0,152	0,108	0,057
C36	0,061	0,076	0,074	0,054	0,035
C37	0,053	0,065	0,062	0,043	0,027
C38	0,039	0,053	0,045	0,034	0,023
C39	0,033	0,044	0,032	0,028	0,017
C40	0,03	0,04	0,03	0,02	<LD
n-alcanos	3,56	6,81	6,47	4,64	3,12
HR	13,36	17,86	201,85	12,26	6,42
UCM	67,40	100,93	1032,90	60,01	38,94
HA	80,77	17,86	1234,75	72,27	45,36
Recuperação (%)	83,32	100,60	90,80	83,40	98,80

Índice de Preferência de carbono (n -C₁₂ a n -C₂₄) das amostras de MPS.

	IPC ₁₂₋₂₄										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	1,15	1,29	1,07	1,03	1,57	1,14	1,07	1,10	1,23	1,15	1,19
GM	1,12	1,52	1,02	1,00	1,30	1,22	1,10	1,11	1,27	1,21	1,25
SU	1,15	1,46	1,06	1,02	1,24	1,21	1,19	1,10	1,14	1,25	1,14
IG	1,15	1,06	1,11	1,49	1,25	1,09	1,06	1,18	1,21	1,12	1,02
SJM	1,18	1,12	1,06	1,51	1,07	1,23	1,19	1,15	1,07	1,14	1,11
IR	1,13	1,09	0,73	1,33	1,21	1,12	1,16	1,10	1,17	1,21	1,10
CC	-	1,09	1,10	1,44	1,20	1,19	1,24	1,18	1,17	1,94	1,16
CM	1,34	1,44	1,12	1,27	1,27	1,18	1,09	1,14	1,22	1,31	1,14

Índice de Preferência de carbono (n -C₂₄ a n -C₃₄) das amostras de MPS.

	IPC ₂₄₋₃₄										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	4,55	2,32	3,10	1,89	4,49	2,11	1,85	1,96	2,26	2,62	2,37
GM	2,93	4,04	3,85	2,59	2,97	3,35	2,37	1,85	2,79	1,93	2,36
SU	2,92	2,34	2,44	2,02	2,30	2,29	1,62	1,83	1,86	1,71	2,03
IG	1,52	1,46	1,52	1,61	1,56	1,52	1,58	1,54	1,55	1,67	1,53
SJM	1,57	1,47	1,45	1,60	1,45	1,09	1,55	1,10	1,46	1,52	1,51
IR	1,51	1,72	1,25	1,64	1,63	1,45	1,51	1,60	1,60	1,52	1,44
CC	-	1,45	1,59	1,51	1,59	1,63	1,80	1,75	1,69	1,57	1,67
CM	1,60	1,65	1,53	1,69	1,64	1,05	1,78	1,67	1,68	1,76	1,55

Razão Terrestre Aquático para as amostras de MPS.

	RAT										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	0,60	24,53	0,20	1,66	0,43	0,34	0,12	0,11	0,08	0,24	0,23
GM	0,16		0,15	1,47	0,20	0,87	0,21	0,13	0,11	0,17	0,15
SU	0,43	0,33	0,11	0,52	0,30	0,13	0,13	0,50	0,24	0,28	0,27
IG	3,99	1,63	1,26	1,69	1,42	0,53	3,31	2,19	2,10	1,62	1,39
SJM	11,90	6,18	4,57	32,54	23,20	12,29	20,79	7,06	11,11	12,91	9,04
IR	13,80	14,05	2,66	9,39	10,61	16,10	8,00	10,03	11,58	23,38	4,85
CC	-	117,17	3,43	17,67	6,35	10,39	16,93	12,56	10,42	14,17	12,11
CM	26,21		8,64	24,36	17,86	27,59	28,80	19,01	24,01	23,65	7,55

Resultados da razão Pristano/Fitano para as amostras de MPS

	Pri/Phy (MPS)										
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
CB	0,63		0,80	0,19	0,46	0,51	0,49	0,62	0,72	0,70	0,83
GM	0,62		0,79	0,38	0,66	0,83	0,55	0,48	0,58	0,55	0,81
SU	0,43	0,91	0,64	0,55	0,57	0,85	0,47	0,28	0,49	0,45	0,60
IG	0,41	0,27	0,28	0,00	0,37	0,48	0,36	0,50	0,32	0,69	0,53
SJM	0,49	0,00	0,21		0,00	0,00	0,00	0,43	0,51	0,99	0,52
IR	0,61	1,64	0,00		0,24	0,98	0,68	0,70	0,61	0,92	0,62
CC	-	0,00	0,27		0,66	0,76	0,00	0,70	0,53	0,88	0,69
CM	0,59		0,17		0,42	0,78	0,00	0,68	0,50	0,89	0,57

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS NO SEDIMENTO
DOS RIOS DA BACÍA DA GUANABARA**

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Caceribu.

Código	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5	CB6
C12	<LD	0,009	0,012	0,117	<LD	0,033
C13	0,025	<LD	0,011	0,093	0,037	0,025
C14	0,077	0,007	<LD	0,126	0,024	0,029
C15	0,010	<LD	0,012	0,061	<LD	0,049
C16	<LD	<LD	<LQ	0,036	ND	0,073
C17	0,009	<LD	0,010	0,065	0,022	0,149
Pristano	0,049	0,008	0,011	0,015	0,049	0,051
C18	0,008	0,009	0,025	0,058	0,017	0,145
Fitano	0,034	0,007	0,014	0,047	0,033	0,075
C19	<LD	0,008	<LQ	0,083	<LD	0,115
C20	0,011	<LD	<LQ	0,076	0,015	0,066
C21	0,010	0,009	0,012	0,087	0,030	0,047
C22	0,017	0,010	0,018	0,079	0,064	0,038
C23	0,028	0,027	0,044	0,196	0,114	0,059
C24	0,028	0,018	0,022	0,108	0,164	0,048
C25	0,054	0,068	0,129	1,125	0,216	0,204
C26	0,031	0,026	0,054	0,253	0,119	0,085
C27	0,091	0,178	0,260	1,502	0,202	0,418
C28	0,038	0,038	0,091	0,346	0,060	0,107
C29	0,305	0,348	0,410	1,997	0,289	0,623
C30	0,027	0,047	0,071	0,320	0,041	0,104
C31	0,171	0,283	0,280	1,399	0,199	0,387
C32	<LD	0,036	0,054	0,267	0,037	0,051
C33	0,047	0,290	0,237	1,266	0,181	0,357
C34	<LD	<LD	0,010	0,072	0,021	0,030
C35	<LD	0,156	0,113	0,545	0,088	0,186
C36	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	0,010
C37	<LD	<LD	<LQ	0,049	<LD	0,015
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	1,07	1,58	1,94	10,39	2,03	3,58
HR	2,30	2,19	4,38	21,22	5,98	9,51
MCNR	10,17	6,78	11,13	35,95	0,00	24,73
HA	12,47	8,96	15,51	57,17	5,98	34,24
Recuperação (%)	71,80	66,36	50,80	75,24	106,96	61,48

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Caceribu.

Código	CB7	CB8	CB9	CB10	CB11
C12	0,029	0,039	<LD	<LQ	<LD
C13	0,033	0,076	<LD	<LQ	0,013
C14	0,043	0,129	0,013	<LQ	0,018
C15	0,066	0,247	0,013	0,025	0,021
C16	0,046	0,114	0,013	<LQ	0,019
C17	0,064	0,072	0,017	<LQ	0,015
Pristano	0,058	0,141	0,042	<LQ	0,021
C18	0,037	0,093	0,009	<LQ	0,016
Fitano	0,053	<LD	0,045	0,012	0,021
C19	0,053	0,023	<LD	<LQ	0,012
C20	0,034	0,044	<LQ	<LQ	0,012
C21	0,050	0,046	0,009	<LQ	0,014
C22	0,062	0,024	0,019	0,015	0,024
C23	0,143	0,042	0,045	0,023	0,065
C24	0,127	0,034	0,094	0,030	0,067
C25	0,343	0,083	0,107	0,049	0,142
C26	0,155	0,072	0,050	0,044	0,060
C27	0,600	0,042	0,099	0,073	0,251
C28	0,177	0,061	0,032	0,037	0,071
C29	0,967	0,045	0,143	0,112	0,453
C30	0,176	<LD	0,027	0,028	0,059
C31	0,642	0,098	0,095	0,093	0,212
C32	0,151	0,023	0,023	0,019	0,026
C33	0,642	0,078	0,090	0,095	0,123
C34	0,053	0,014	0,016	0,015	0,017
C35	0,378	0,019	0,047	0,053	0,065
C36	0,029	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
C37	0,094	0,011	<LQ	0,014	0,019
C38	0,017	0,014	<LD	<LD	<LD
C39	0,04	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	5,37	1,68	1,05	0,74	1,84
HR	24,22	15,27	1,58	2,76	3,26
MCNR	46,07	18,52	9,17	5,98	5,36
HA	70,29	33,80	10,75	8,74	8,62
Recuperação (%)	51,12	31,04	124,44	74,68	99,32

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Guapimirim.

Código	GM1	GM2	GM3	GM4	GM5	GM6
C12	0,287	0,018	0,012	0,015	0,019	<LD
C13	0,214	0,007	0,011	0,013	0,057	0,010
C14	0,289	<LD	<LD	0,024	0,030	0,015
C15	0,280	<LD	0,012	0,025	<LD	0,032
C16	<LD	0,013	<LQ	0,012	ND	0,061
C17	0,034	0,007	0,010	0,068	0,016	0,177
Pristano	0,177	<LD	0,011	<LD	0,029	0,064
C18	0,035	0,010	0,025	0,020	<LD	0,106
Fitano	0,101	0,013	0,014	0,012	0,010	0,082
C19	0,020	0,023	<LQ	0,043	<LD	0,078
C20	0,012	0,014	<LQ	0,034	<LD	0,050
C21	0,012	0,030	0,012	0,052	<LD	0,066
C22	0,033	0,023	0,018	0,032	0,042	0,051
C23	0,052	0,082	0,044	0,106	0,065	0,130
C24	0,053	0,047	0,022	0,046	0,128	0,077
C25	0,266	0,241	0,129	0,282	0,098	0,303
C26	0,096	0,066	0,054	0,102	0,071	0,117
C27	0,458	0,487	0,260	0,593	0,029	0,591
C28	0,159	0,120	0,091	0,209	0,021	0,207
C29	1,430	1,069	0,410	1,548	0,028	1,490
C30	0,192	0,173	0,071	0,291	<LD	0,290
C31	0,783	1,183	0,280	1,752	0,020	1,836
C32	0,141	0,181	0,054	0,264	<LD	0,291
C33	0,522	0,915	0,237	1,175	0,020	1,153
C34	<LD	0,046	0,010	0,016	<LD	0,063
C35	0,057	0,347	0,113	0,337	<LD	0,387
C36	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	0,027
C37	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	0,086
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,018
C39	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,03
C40	<LD	<LD	0,02	<LD	<LD	0,01
n-alcanos	5,70	5,15	1,94	7,07	0,68	7,90
HR	10,92	4,70	4,38	10,98	3,51	24,50
MCNR	20,89	3,87	11,13	11,90	1,49	33,32
HA	31,82	8,56	15,51	22,88	5,00	57,81
Recuperação (%)	75,20	70,92	97,43	94,16	106,12	56,44

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Guapimirim.

Código	GM7	GM8	GM9	GM10	GM11
C12	0,029	0,016	0,057	0,015	0,020
C13	0,018	0,047	0,100	0,011	0,034
C14	0,012	0,096	0,174	0,015	0,052
C15	<LD	0,101	0,166	0,025	0,042
C16	<LD	0,081	0,116	0,016	0,030
C17	<LD	0,039	0,076	0,049	0,021
Pristano	<LD	0,122	0,167	0,022	0,025
C18	0,013	0,083	0,025	0,020	0,012
Fitano	0,018	<LD	0,102	0,030	0,017
C19	0,017	0,014	<LD	0,034	0,010
C20	0,028	<LD	0,019	0,028	<LQ
C21	0,041	<LD	0,026	0,039	<LQ
C22	0,058	<LD	0,045	0,037	0,013
C23	0,069	0,023	0,092	0,113	0,024
C24	0,093	0,035	0,136	0,038	0,039
C25	0,090	0,043	0,194	0,327	0,035
C26	0,071	0,041	0,207	<LD	0,031
C27	0,058	0,038	0,294	0,612	0,032
C28	0,042	0,030	0,350	0,202	0,024
C29	0,048	0,052	0,553	1,391	0,056
C30	0,034	0,018	0,537	0,264	0,018
C31	0,044	0,038	0,687	1,616	0,058
C32	0,021	0,012	0,556	0,210	0,012
C33	0,022	0,023	0,574	1,018	0,039
C34	0,014	<LD	0,411	0,057	<LQ
C35	0,018	<LQ	0,343	0,357	0,017
C36	<LD	<LD	0,243	0,033	<LD
C37	<LD	<LD	0,213	0,077	<LQ
C38	<LD	<LD	0,155	0,023	<LD
C39	<LD	<LD	0,15	0,03	<LD
C40	<LD	<LD	0,10	0,01	<LD
n-alcanos	0,86	0,95	6,86	6,72	0,66
HR	4,60	4,38	8,94	7,62	3,08
MCNR	14,24	15,08	13,42	9,62	4,50
HA	18,83	19,47	22,36	17,24	7,59
Recuperação (%)	69,48	68,92	116,32	90,36	70,12

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Suruí.

Código	SU1	SU2	SU3	SU4	SU5	SU6
C12	<LD	<LD	<LD	0,013	<LD	0,037
C13	<LD	<LD	<LD	0,015	<LD	0,026
C14	0,024	<LD	<LD	0,029	<LD	0,024
C15	<LD	<LD	<LD	0,016	<LD	0,031
C16	<LD	<LD	<LD	<LD	ND	0,032
C17	0,012	0,024	0,017	0,010	0,038	0,041
Pristano	0,054	0,009	<LD	<LD	0,070	0,029
C18	0,014	0,018	0,013	<LD	0,033	0,037
Fitano	0,052	0,042	0,023	<LD	0,085	0,037
C19	<LD	0,016	0,029	0,015	0,020	0,027
C20	0,017	0,029	0,040	0,021	0,034	0,018
C21	0,016	0,021	0,040	0,019	0,039	0,013
C22	0,024	0,021	0,040	0,013	0,094	0,019
C23	0,027	0,042	0,059	0,025	0,146	0,015
C24	0,028	0,027	0,045	<LD	0,202	0,021
C25	0,044	0,157	0,119	0,038	0,224	0,020
C26	0,034	0,064	0,067	0,015	0,142	0,019
C27	0,086	0,296	0,244	0,077	0,220	0,035
C28	0,034	0,087	0,106	0,029	0,102	0,019
C29	0,177	0,981	0,587	0,165	0,446	0,073
C30	0,027	0,122	0,106	0,035	0,106	0,020
C31	0,076	0,581	0,397	0,121	0,317	0,052
C32	<LD	0,106	0,077	<LD	0,088	0,011
C33	0,024	0,413	0,296	0,058	0,222	0,031
C34	<LD	0,023	<LD	<LD	0,091	<LD
C35	<LD	0,081	0,065	<LD	0,096	0,015
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	0,019	<LD
C37	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	<LD
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	0,017	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	0,03	<LD	<LD
C40	<LD	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD
n-alcanos	0,77	3,16	2,37	0,84	2,87	0,70
HR	1,72	5,32	2,93	2,37	4,85	4,27
UCM	13,47	16,45	13,60	7,07	7,47	7,85
HA	15,19	21,77	16,53	9,45	12,31	12,12
Recuperação (%)	65,40	79,64	113,40	101,56	100,28	67,64

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Suruí.

Código	SU7	SU8	SU9	SU10	SU11
C12	<LD	0,022	0,013	<LQ	<LD
C13	<LD	0,063	0,030	<LD	<LD
C14	0,012	0,144	0,074	0,012	<LD
C15	0,043	0,203	0,122	0,015	0,014
C16	0,043	0,212	0,135	0,018	0,018
C17	0,077	0,217	0,151	0,016	0,022
Pristano	0,080	0,376	0,303	0,016	0,027
C18	0,062	0,271	0,072	<LQ	0,017
Fitano	0,121	0,020	0,230	0,016	0,026
C19	0,056	0,070	0,027	0,056	0,014
C20	0,070	0,077	0,039	<LQ	0,014
C21	0,075	0,070	0,049	0,014	0,013
C22	0,103	0,058	0,064	0,018	0,019
C23	0,203	0,170	0,154	0,023	0,042
C24	0,153	0,056	0,195	0,025	0,043
C25	0,446	0,321	0,317	0,039	0,075
C26	0,248	0,163	0,156	0,026	0,052
C27	0,862	0,714	0,483	0,079	0,096
C28	0,289	0,271	0,171	0,044	0,052
C29	1,895	1,547	1,266	0,194	0,198
C30	0,297	0,214	0,223	0,039	0,040
C31	1,155	1,011	0,796	0,110	0,146
C32	0,218	0,154	0,154	0,035	0,030
C33	0,777	0,640	0,563	0,100	0,084
C34	0,080	0,106	0,116	0,020	0,013
C35	0,299	0,274	0,233	0,043	0,035
C36	0,035	<LD	0,044	<LQ	<LQ
C37	0,068	0,011	0,046	<LD	0,013
C38	0,023	0,022	0,061	<LD	<LD
C39	0,04	0,023	0,05	<LQ	<LD
C40	0,02	<LD	0,05	<LQ	<LD
n-alcanos	7,85	7,50	6,39	0,96	1,10
HR	26,44	11,07	12,87	2,35	3,19
UCM	131,73	52,48	75,15	15,46	6,24
HA	158,17	63,55	88,02	17,81	9,42
Recuperação (%)	76,60	107,36	120,96	116,2	75,16

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Iguaçu.

Código	IG1	IG2	IG3	IG4	IG5	IG6
C12	0,028	0,038	<LD	0,013	0,013	<LD
C13	0,054	0,022	0,036	0,055	0,092	0,062
C14	0,115	0,020	0,114	0,133	0,261	0,156
C15	0,334	0,034	0,316	0,402	0,737	0,364
C16	<LD	0,025	0,156	0,432	0,740	0,467
C17	0,100	0,027	0,066	<LD	0,029	0,587
Pristano	0,442	0,064	2,058	4,525	6,268	2,604
C18	0,098	0,029	0,163	0,724	1,240	2,656
Fitano	0,342	0,081	2,172	4,655	6,158	0,100
C19	0,073	0,023	0,646	0,063	1,876	0,425
C20	0,043	0,025	0,259	0,532	1,006	0,523
C21	0,031	0,025	0,068	0,169	0,106	0,736
C22	0,044	0,041	<LD	0,051	0,454	0,093
C23	0,091	0,057	0,242	0,304	0,331	0,910
C24	0,057	0,034	0,210	1,253	0,361	0,303
C25	0,238	0,161	0,566	1,951	0,885	0,868
C26	0,142	0,071	0,119	0,277	0,756	0,420
C27	0,538	0,283	0,242	1,937	0,277	1,157
C28	0,172	0,081	0,234	0,965	0,208	0,495
C29	0,865	0,917	0,434	0,669	0,512	0,152
C30	0,158	0,145	0,480	1,174	0,695	0,297
C31	0,572	0,520	0,618	2,540	0,588	1,937
C32	0,107	0,117	0,261	0,666	0,225	0,402
C33	0,661	0,362	0,519	1,883	0,494	1,146
C34	0,049	<LD	0,310	0,727	0,457	0,400
C35	0,369	0,076	0,472	0,777	0,524	0,748
C36	<LD	<LD	<LD	0,160	0,070	0,199
C37	0,028	<LD	<LD	0,154	0,080	0,059
C38	<LD	<LD	<LD	0,043	0,021	0,110
C39	<LD	<LD	<LD	0,11	<LD	0,10
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,09
HR	5,75	3,28	10,76	27,34	25,49	18,56
UCM	11,01	5,63	63,03	86,03	88,85	35,76
n-alcanos	61,54	24,72	885,41	1029,40	481,48	283,13
HA	72,55	30,35	948,44	1115,42	570,33	318,89
Recuperação (%)	60,72	71,04	78,56	77,08	90,3	85,24

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Iguaçu.

Código	IG7	IG8	IG9	IG10	IG11
C12	0,021	0,054	0,091	0,014	0,011
C13	0,065	0,119	0,385	0,017	0,044
C14	0,183	0,315	0,133	0,189	0,164
C15	0,092	0,631	0,205	0,233	0,363
C16	0,425	0,891	1,358	0,554	0,417
C17	1,122	1,044	0,946	0,701	0,656
Pristano	2,797	2,204	1,684	2,825	2,062
C18	0,509	0,523	0,659	0,268	0,393
Fitano	2,710	2,090	1,631	2,622	2,117
C19	0,312	0,316	0,373	0,637	0,408
C20	0,401	0,172	0,222	0,357	0,161
C21	0,120	0,375	0,262	0,748	0,268
C22	0,126	0,220	0,259	0,404	0,195
C23	0,120	0,148	0,224	0,260	0,261
C24	0,097	0,142	0,000	0,069	0,075
C25	0,356	0,539	0,161	0,378	0,519
C26	0,117	0,035	0,554	0,085	0,204
C27	0,240	0,811	0,536	0,102	0,553
C28	0,186	0,440	1,120	0,210	0,253
C29	0,822	0,121	0,190	0,184	0,146
C30	0,461	0,160	1,215	0,127	0,156
C31	0,427	0,234	0,780	2,104	0,809
C32	0,226	<LD	0,532	1,869	0,106
C33	0,412	0,051	0,245	0,950	0,446
C34	0,405	0,048	0,198	0,455	0,169
C35	0,279	0,012	0,098	0,427	0,383
C36	0,089	<LQ	0,021	0,191	0,115
C37	0,100	<LD	0,011	0,026	<LD
C38	0,032	<LD	<LQ	<LD	<LD
C39	0,06	<LQ	<LQ	0,02	0,01
C40	0,03	<LQ	<LD	<LQ	<LD
n-alcanos	13,34	11,69	14,09	17,02	11,47
HR	205,04	28,71	74,30	77,95	79,41
UCM	1947,38	222,62	613,02	760,56	685,90
HA	2152,43	251,33	687,32	838,52	765,31
Recuperação (%)	50,44	66,52	119,8	113,34	70,82

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio São João de Meriti.

Código	SJM1	SJM2	SJM3	SJM4	SJM5	SJM6
C12	0,015	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	0,008	<LD	<LD	<LD	0,010	<LD
C14	<LD	<LD	0,049	0,016	0,010	<LD
C15	0,013	0,008	0,216	0,036	<LD	0,014
C16	0,037	0,011	0,368	0,057	0,029	0,017
C17	0,061	0,017	0,368	0,122	0,109	0,022
Pristano	0,246	0,013	2,982	0,062	0,154	0,019
C18	0,064	0,023	0,223	0,145	0,111	0,022
Fitano	0,380	0,023	3,242	0,130	0,140	0,025
C19	0,083	0,026	1,041	0,137	0,089	0,022
C20	0,072	0,025	0,465	0,148	0,103	0,030
C21	0,081	0,025	0,143	0,110	0,101	0,027
C22	0,088	0,051	0,250	0,100	0,123	0,043
C23	0,042	0,071	0,253	0,103	0,139	0,021
C24	0,046	0,035	0,497	0,079	0,169	0,054
C25	0,144	0,217	1,044	0,124	0,172	0,048
C26	0,047	0,066	0,924	0,097	0,146	0,040
C27	0,110	0,274	0,352	0,134	0,153	0,019
C28	0,126	0,101	0,386	0,089	0,131	0,025
C29	0,204	0,803	1,017	0,206	0,431	0,040
C30	0,222	0,156	0,817	0,153	0,125	0,051
C31	0,270	0,536	0,880	0,142	0,192	0,021
C32	0,107	0,128	0,398	0,049	0,086	0,020
C33	0,129	0,405	0,771	0,059	0,115	0,015
C34	0,103	0,019	0,692	0,045	0,094	<LD
C35	0,187	0,095	0,755	<LD	0,079	<LD
C36	0,046	<LD	0,147	<LD	0,029	<LD
C37	0,043	<LD	0,160	<LD	0,027	<LD
C38	0,031	<LD	0,030	<LD	0,016	<LD
C39	0,03	<LD	0,02	<LD	<LD	<LD
C40	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
n-alcanos	3,06	3,13	18,49	2,34	3,08	0,59
HR	20,45	5,21	70,39	5,83	5,74	7,82
UCM	234,84	18,44	835,76	53,12	9,36	58,11
HA	255,29	23,65	906,15	58,95	15,10	65,93
Recuperação (%)	88,84	76,96	77,32	103,88	90,84	76,16

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio São João de Meriti.

Código	SJM7	SJM8	SJM9	SJM10	SJM11
C12	<LD	<LD	0,013	0,010	0,450
C13	0,014	0,014	<LQ	0,130	0,680
C14	0,021	0,066	0,020	0,118	0,797
C15	0,045	0,150	0,034	0,113	0,550
C16	0,083	0,050	0,052	0,035	0,333
C17	0,244	0,310	0,080	0,079	0,240
Pristano	0,089	0,871	0,119	0,080	0,216
C18	0,145	0,521	0,048	0,044	0,145
Fitano	0,112	0,514	0,115	0,062	0,138
C19	0,107	1,007	<LQ	0,051	0,100
C20	0,069	0,622	0,026	0,020	0,056
C21	0,091	0,895	0,028	0,023	0,041
C22	0,070	0,408	0,027	0,039	0,058
C23	0,178	1,305	0,024	0,061	0,093
C24	0,106	0,603	0,022	0,044	0,021
C25	0,417	0,835	0,033	0,197	0,211
C26	0,161	1,703	0,034	0,061	0,091
C27	0,812	0,418	0,039	0,273	0,265
C28	0,284	0,561	0,029	0,121	0,130
C29	2,048	0,196	0,080	0,711	0,634
C30	0,399	0,434	0,041	0,165	0,153
C31	2,523	1,575	0,136	0,518	0,422
C32	0,400	1,115	0,131	0,075	0,058
C33	1,585	0,886	0,062	0,361	0,280
C34	0,086	0,552	0,024	0,033	0,023
C35	0,532	0,290	0,018	0,084	0,079
C36	0,038	0,211	<LD	<LQ	<LD
C37	0,119	0,015	0,013	0,013	<LD
C38	0,025	0,349	0,015	<LD	<LD
C39	0,04	0,362	<LD	0,01	<LQ
C40	0,02	0,423	<LD	<LD	<LQ
n-alcanos	10,86	17,26	1,26	3,54	6,26
HR	135,82	163,65	3,38	6,35	11,80
UCM	151,80	1615,89	42,20	3,59	22,25
HA	287,62	1779,54	45,59	9,94	34,06
Recuperação (%)	59,68	73,52	102,72	72,04	105,48

Resultados em $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Irajá.

Código	IR1	IR2	IR3	IR4	IR5	IR6
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	<LD	0,020	0,034	0,012	<LD	0,013
C14	0,017	0,039	0,119	0,035	<LD	0,037
C15	0,237	0,114	0,320	0,100	<LD	0,083
C16	<LD	0,212	0,567	0,154	0,036	0,155
C17	0,700	0,408	1,041	0,347	0,136	0,323
Pristano	0,330	0,470	0,407	0,235	0,087	0,227
C18	0,767	0,396	0,951	0,319	0,152	0,291
Fitano	0,541	0,705	0,559	0,413	0,129	0,266
C19	0,758	0,259	0,791	0,222	0,153	0,279
C20	0,668	0,291	0,818	0,246	0,182	0,278
C21	0,589	0,169	0,645	0,195	0,160	0,243
C22	0,515	0,188	0,576	0,153	0,182	0,218
C23	0,496	0,198	0,589	0,177	0,185	0,188
C24	0,410	0,208	0,493	0,129	0,213	0,193
C25	0,443	0,311	0,556	0,213	0,209	0,222
C26	0,386	0,208	0,434	0,135	0,171	0,163
C27	0,376	0,332	0,514	0,215	0,166	0,188
C28	0,289	0,181	0,385	0,157	0,122	0,144
C29	0,653	0,475	0,688	0,354	0,231	0,324
C30	0,305	0,359	0,436	0,252	0,152	0,188
C31	0,329	0,391	0,452	0,250	0,202	0,211
C32	0,179	0,209	0,226	0,097	0,116	0,104
C33	0,200	0,349	0,255	0,230	0,141	0,130
C34	0,144	0,305	0,188	0,113	0,103	0,133
C35	0,196	0,340	0,151	0,052	0,061	0,121
C36	0,030	0,068	<LD	<LD	0,045	0,040
C37	0,014	0,071	<LD	<LD	0,056	0,046
C38	<LD	0,079	<LD	<LD	0,024	0,027
C39	<LD	0,043	<LD	<LD	0,03	0,03
C40	<LD	0,060	<LD	<LD	0,01	<LD
n-alcanos	9,57	7,46	12,19	4,81	3,45	4,87
HR	27,77	34,73	26,40	15,99	6,35	25,45
UCM	202,24	317,71	145,06	147,19	19,63	140,25
HA	230,01	352,44	171,46	163,17	25,97	165,70
Recuperação (%)	67,01	67,36	85,60	89,44	84,44	64,20

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do rio Irajá.

Código	IR7	IR8	IR9	IR10	IR11
C12	<LD	<LD	<LQ	0,026	<LD
C13	<LD	0,011	0,013	0,041	0,022
C14	0,011	0,064	0,062	0,122	0,074
C15	0,023	0,252	0,177	0,261	0,286
C16	0,034	0,680	0,312	0,095	0,533
C17	0,065	2,237	0,597	0,997	0,976
Pristano	0,057	1,180	0,565	0,840	0,558
C18	0,074	2,143	0,556	0,737	0,952
Fitano	0,076	1,566	0,747	0,974	0,604
C19	0,064	2,256	0,555	0,736	0,999
C20	0,073	2,064	0,535	0,714	0,831
C21	0,067	1,716	0,460	0,673	0,709
C22	0,081	1,474	0,437	0,603	0,621
C23	0,071	1,228	0,389	0,591	0,490
C24	0,082	1,087	0,423	0,540	0,476
C25	0,081	1,224	0,566	0,725	0,509
C26	0,088	0,990	0,575	0,545	0,432
C27	0,078	1,218	0,879	0,736	0,478
C28	0,078	0,789	0,968	0,728	0,333
C29	0,121	1,959	1,550	1,455	0,792
C30	0,096	0,617	1,253	0,626	0,248
C31	0,092	1,252	1,462	1,475	0,528
C32	0,056	0,590	1,069	0,933	0,253
C33	0,042	0,565	1,118	0,706	0,220
C34	0,064	0,346	0,755	0,212	0,153
C35	0,041	0,441	0,684	0,216	0,222
C36	0,022	0,212	0,467	0,110	0,112
C37	0,020	0,139	0,410	<LD	0,066
C38	0,014	0,129	0,314	<LD	0,053
C39	0,01	0,097	0,31	<LD	0,04
C40	0,01	0,076	0,21	<LD	0,04
n-alcanos	1,70	28,60	18,42	16,42	12,61
HR	9,83	53,15	19,03	49,33	21,26
UCM	46,04	306,70	113,30	366,76	120,06
HA	55,88	359,85	132,34	416,09	141,31
Recuperação (%)	62,32	96,56	87,68	92,84	89,44

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Canal do Cunha.

Código	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
C12	<LD	<LD	<LD	0,029	<LD
C13	0,009	<LD	<LD	<LD	<LD
C14	0,042	<LD	<LD	<LD	0,012
C15	0,104	<LD	0,012	<LD	0,026
C16	0,150	0,028	0,013	0,010	0,040
C17	0,400	0,051	0,024	0,065	0,089
Pristano	0,137	0,058	<LD	0,037	0,059
C18	0,357	0,061	0,024	0,075	0,091
Fitano	0,224	0,129	0,013	0,061	0,080
C19	0,351	0,045	0,028	0,055	0,088
C20	0,380	0,090	0,035	0,121	0,104
C21	0,347	0,074	0,028	0,126	0,096
C22	0,341	0,130	0,022	0,183	0,106
C23	0,345	0,128	0,033	0,166	0,093
C24	0,322	0,215	0,014	0,278	0,095
C25	0,455	0,546	0,058	0,262	0,105
C26	0,458	0,319	0,023	0,358	0,099
C27	0,561	0,276	0,070	0,422	0,102
C28	0,483	1,842	0,038	0,527	0,092
C29	1,149	0,304	0,166	0,626	0,162
C30	0,584	0,259	0,052	0,492	0,107
C31	0,808	0,183	0,100	0,539	0,116
C32	0,409	0,125	0,024	0,355	0,065
C33	0,482	0,107	0,048	0,326	0,052
C34	0,408	0,072	<LD	0,254	0,078
C35	0,396	0,021	<LD	0,212	0,062
C36	0,146	<LD	<LD	0,139	0,023
C37	0,133	<LD	<LD	0,125	0,022
C38	0,088	<LD	<LD	0,109	0,014
C39	0,082	<LD	<LD	0,08	0,01
C40	0,049	<LD	<LD	0,06	0,01
n-alcanos	10,20	5,06	0,83	6,09	2,10
HR	20,29	79,46	2,96	10,56	12,00
UCM	144,93	39,96	18,76	12,51	61,05
HA	165,22	119,42	21,73	23,07	73,05
Recuperação (%)	72,01	72,76	94,76	71,08	64,16

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Canal do Cunha.

Código	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	0,016	<LD	<LD	<LD	0,017
C14	0,032	<LD	0,011	0,018	0,042
C15	0,072	0,038	0,029	0,036	0,128
C16	0,107	0,052	0,050	0,049	0,187
C17	0,239	0,128	0,075	0,113	0,518
Pristano	0,115	0,101	0,123	0,074	0,259
C18	0,164	0,074	0,065	0,081	0,355
Fitano	0,126	0,095	0,151	0,087	0,260
C19	0,141	0,058	0,033	0,042	0,383
C20	0,162	0,050	0,069	0,099	0,351
C21	0,148	0,038	0,091	0,122	0,324
C22	0,143	0,044	0,180	0,127	0,367
C23	0,136	0,038	0,306	0,149	0,333
C24	0,152	0,065	0,443	0,166	0,377
C25	0,262	0,061	0,596	0,263	0,560
C26	0,218	0,087	0,600	0,247	0,540
C27	0,257	0,071	0,599	0,323	0,778
C28	0,242	0,057	0,520	0,339	0,795
C29	0,417	0,098	0,542	0,576	1,217
C30	0,281	0,046	0,401	0,284	0,494
C31	0,315	0,092	0,421	0,428	0,884
C32	0,185	0,047	0,302	0,189	0,473
C33	0,171	0,040	0,341	0,297	0,417
C34	0,161	0,028	0,253	0,190	0,290
C35	0,142	0,038	0,184	0,161	0,348
C36	0,057	0,022	0,112	0,085	0,163
C37	0,061	0,016	0,124	0,057	0,106
C38	0,040	0,017	0,122	0,041	0,096
C39	0,03	0,012	0,07	0,05	0,08
C40	0,03	<LD	0,07	0,05	0,07
n-alcanos	4,62	1,51	6,89	4,73	11,21
HR	19,16	5,35	9,08	7,17	12,33
UCM	109,42	26,66	46,59	56,74	78,38
HA	128,58	32,01	55,67	63,91	90,71
Recuperação (%)	65,24	65,24	129,84	85,36	62,64

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Canal do Manguê.

Código	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CM6
C12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C13	<LD	<LD	<LD	0,011	<LD	0,076
C14	<LD	0,010	0,014	0,041	0,021	0,311
C15	<LD	0,008	0,056	0,125	0,039	1,069
C16	<LD	0,021	0,094	0,186	0,115	1,133
C17	<LD	0,013	0,288	0,436	0,380	4,825
Pristano	0,019	0,013	0,082	0,135	0,210	0,961
C18	0,011	0,057	0,261	0,360	0,338	5,068
Fitano	0,016	0,052	0,154	0,211	0,304	2,758
C19	0,022	0,072	0,247	0,294	0,327	7,702
C20	0,021	0,084	0,277	0,318	0,395	9,344
C21	0,022	0,082	0,269	0,285	0,386	8,625
C22	0,035	0,083	0,216	0,259	0,406	7,704
C23	0,036	0,083	0,268	0,294	0,433	7,413
C24	0,048	0,089	0,210	0,232	0,511	6,601
C25	0,045	0,099	0,409	0,421	0,751	9,132
C26	0,067	0,097	0,351	0,354	0,628	7,788
C27	0,060	0,154	0,628	0,485	0,851	12,728
C28	0,058	0,115	0,475	0,361	1,991	9,443
C29	0,166	0,595	1,986	0,909	1,723	30,687
C30	0,054	0,160	0,498	0,402	1,233	7,550
C31	0,058	0,462	1,149	0,603	1,062	16,975
C32	0,011	0,111	0,296	0,212	0,505	5,646
C33	0,017	0,129	0,454	0,256	0,613	6,292
C34	0,010	0,090	0,194	0,186	0,489	4,393
C35	<LD	0,076	0,136	0,138	0,387	3,320
C36	<LD	0,019	<LD	<LD	0,089	1,960
C37	<LD	0,015	<LD	<LD	<LD	1,473
C38	<LD	0,024	<LD	<LD	<LD	1,424
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,09
C40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,00
n-alcanos	0,78	2,81	9,01	7,51	14,19	184,50
HR	1,86	3,80	16,04	17,12	20,40	252,12
UCM	14,74	26,04	73,75	114,71	48,73	1191,94
HA	16,60	29,84	89,78	131,83	69,12	1444,06
Recuperação (%)	67,72	79,28	101,56	85,20	91,68	68,22

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Canal do Mangue.

Código	CM7	CM8	CM9	CM10	CM11
C12	0,016	0,020	<LD	0,013	<LQ
C13	0,035	0,049	<LQ	<LD	0,020
C14	0,102	0,163	0,053	0,015	0,070
C15	0,314	0,490	0,174	0,093	0,190
C16	0,558	0,705	0,017	0,045	0,394
C17	1,458	2,556	0,839	0,326	0,938
Pristano	0,483	0,704	0,397	0,152	0,394
C18	1,186	2,168	0,633	0,266	0,705
Fitano	0,725	1,244	0,494	0,204	0,413
C19	1,080	2,130	0,604	0,195	0,655
C20	1,060	2,259	0,549	0,198	0,668
C21	1,017	2,068	0,514	0,241	0,629
C22	0,867	1,926	0,458	0,232	0,530
C23	0,939	1,963	0,473	0,229	0,565
C24	0,786	1,748	0,124	0,229	0,538
C25	1,454	2,792	0,622	0,416	0,769
C26	0,886	2,348	0,432	0,328	0,709
C27	1,593	3,910	0,730	0,780	1,158
C28	1,073	3,123	0,512	0,634	0,802
C29	4,845	11,334	2,252	1,985	2,698
C30	1,133	2,199	0,539	0,408	0,684
C31	1,971	5,158	1,345	0,936	1,481
C32	0,767	1,832	0,505	0,277	0,639
C33	0,865	2,073	0,763	0,492	0,658
C34	0,442	1,177	0,404	0,393	0,449
C35	0,469	1,193	0,417	0,851	0,377
C36	0,201	0,569	0,224	0,114	0,219
C37	0,187	0,440	0,188	0,100	0,165
C38	0,139	0,401	0,174	0,104	0,150
C39	0,12	0,293	0,15	0,10	0,11
C40	0,11	0,293	0,12	0,06	0,12
n-alcanos	26,89	59,33	14,71	10,41	17,89
HR	121,08	83,98	70,90	15,78	26,67
UCM	641,49	367,31	418,12	95,68	144,31
HA	762,57	451,29	489,02	111,46	170,98
Recuperação (%)	64,04	73,70	89,23	125,18	76,92

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS NO SEDIMENTO DO
TESTEMUNHO SEDIMENTAR 1**

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 1.

Profundidade (cm)	1	7	13	19	25
Datação	2012	2009	2005	2000	1995
C12	0,07	0,08	0,08	0,07	0,08
C13	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
C14	0,06	0,06	0,06	0,05	0,06
C15	0,07	0,08	0,07	0,06	0,07
C16	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05
C17	<LD	0,16	0,16	0,15	0,15
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,15	0,15	0,14	0,14	0,14
Fitano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C19	0,06	0,06	0,05	0,01	<LD
C20	<LD	<LQ	<LQ	<LD	0,01
C21	<LD	0,04	0,03	<LD	<LD
C22	0,06	0,03	0,02	0,01	<LD
C23	0,06	0,05	0,09	0,05	0,05
C24	0,09	0,03	0,06	0,05	0,03
C25	0,17	0,16	0,21	0,22	0,16
C26	0,14	0,13	0,14	0,12	0,06
C27	0,37	0,46	0,52	0,50	0,43
C28	0,17	0,08	0,29	0,19	0,07
C29	1,19	1,31	1,29	1,25	1,33
C30	0,16	0,14	0,19	0,15	0,09
C31	0,69	0,80	0,76	0,83	0,72
C32	0,11	0,11	0,12	0,09	0,07
C33	0,41	0,41	0,43	0,39	0,36
C34	0,06	0,06	0,02	0,01	<LD
C35	0,13	0,12	0,10	0,10	0,08
C36	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
C37	0,04	0,04	0,01	<LD	<LQ
C38	0,04	0,02	<LD	0,02	<LD
C39	0,02	<LD	<LD	0,02	<LD
C40	0,06	0,02	0,06	0,03	0,02
n-alcenos	4,52	4,72	5,01	4,64	4,09
HR	10,68	13,68	14,40	15,37	10,34
UCM	95,49	398,34	185,31	114,65	285,05
HA	106,18	412,03	199,71	130,01	295,38
Recuperação (%)	117,29	129,31	131,62	119,85	128,51

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 1.

Profundidade (cm)	31	37	43	49	55
Datação	1990	1984	1977	1971	1966
C12	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08
C13	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06
C14	0,06	0,08	0,05	0,05	0,05
C15	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06
C16	0,05	0,07	0,05	0,05	0,05
C17	0,14	0,15	0,12	0,12	0,12
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,14	0,13	0,13	0,14	0,16
Fitano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C21	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C22	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C23	0,05	0,06	0,03	0,02	<LD
C24	0,02	<LD	<LQ	<LD	<LD
C25	0,22	0,22	0,18	0,15	0,05
C26	0,08	0,05	0,03	0,04	<LD
C27	0,51	0,48	0,39	0,39	0,18
C28	0,13	0,17	0,08	0,10	0,17
C29	1,40	1,27	0,99	1,03	0,54
C30	0,11	0,11	0,10	0,11	0,05
C31	0,75	0,70	0,55	0,51	0,32
C32	0,08	0,07	0,04	0,03	0,01
C33	0,39	0,34	0,27	0,26	0,12
C34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C35	0,07	0,05	0,03	0,03	<LD
C36	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C37	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
n-alcanos	4,48	4,18	3,26	3,25	2,05
HR	11,84	11,31	9,30	8,19	7,07
UCM	125,02	3,14	169,30	144,44	0,00
HA	136,85	14,45	178,60	152,64	7,07
Recuperação (%)	119,23	107,94	92,80	92,14	93,12

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 1.

Profundidade (cm)	61	67	73
Datação	1959	1950	1940
C12	0,08	0,07	0,07
C13	0,07	0,06	0,06
C14	0,06	0,05	0,05
C15	0,06	0,06	0,05
C16	0,05	0,05	0,05
C17	0,13	0,12	0,13
Pristano	<LD	<LD	<LD
C18	0,14	0,13	0,13
Fitano	<LD	<LD	<LD
C19	0,05	<LD	<LD
C20	0,17	<LD	<LD
C21	0,18	<LD	<LD
C22	0,23	<LD	<LD
C23	0,24	<LD	<LD
C24	0,32	<LD	<LD
C25	0,76	0,02	0,02
C26	1,10	<LD	<LD
C27	1,70	0,11	0,12
C28	1,60	<LD	0,08
C29	2,40	0,37	0,32
C30	1,53	0,01	0,02
C31	1,64	0,18	0,19
C32	1,00	<LD	<LD
C33	0,90	0,08	0,06
C34	0,47	<LD	<LD
C35	0,55	<LD	0,02
C36	0,27	<LD	<LD
C37	0,22	<LD	<LD
C38	0,16	<LD	<LD
C39	0,16	<LD	<LD
C40	0,13	0,02	0,02
n-alcanos	16,37	1,33	1,40
HR	28,12	3,97	6,05
UCM	269,88	159,80	0,00
HA	298,00	163,77	6,05
Recuperação (%)	83,16	89,49	78,50

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS NO SEDIMENTO DO
TESTEMUNHO SEDIMENTAR 2**

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 2.

Profundidade (cm)	1	3	5	7	9
Datação	2012	2011	2009	2008	2007
C12	0,079	0,080	0,081	0,076	0,084
C13	0,071	0,074	0,075	0,071	0,080
C14	0,065	0,066	0,061	0,057	0,068
C15	0,103	0,101	0,100	0,101	0,103
C16	0,054	0,061	0,059	0,056	0,058
C17	0,186	0,205	0,227	0,198	0,193
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,145	0,208	0,212	0,162	0,203
Fitano	0,020	0,062	0,075	0,046	0,060
C19	0,144	0,244	0,184	0,122	0,132
C20	0,029	<LD	<LD	<LQ	0,030
C21	0,146	<LD	<LD	0,055	0,029
C22	0,030	0,014	0,010	0,029	0,020
C23	0,025	0,011	0,060	0,011	<LD
C24	0,008	0,082	<LD	0,015	<LD
C25	0,096	0,068	0,042	0,032	<LD
C26	0,237	0,185	0,136	0,023	0,048
C27	0,245	0,285	0,229	0,239	0,166
C28	0,152	0,176	0,063	<LD	0,116
C29	0,661	0,988	0,805	0,579	0,219
C30	0,172	<LD	0,228	0,092	0,184
C31	0,581	0,801	0,735	0,526	0,502
C32	0,212	0,283	0,181	0,138	0,217
C33	0,382	0,577	0,658	0,444	0,337
C34	0,241	0,248	0,273	0,201	0,245
C35	0,254	0,263	0,213	0,247	0,239
C36	0,114	0,027	<LQ	0,078	0,011
C37	0,050	<LD	<LD	0,105	<LD
C38	<LD	<LD	0,017	0,087	<LD
C39	<LD	<LD	<LD	0,015	0,015
C40	0,027	0,031	0,038	0,020	0,023
n-alcenos	4,53	5,14	4,76	3,82	3,38
HR	16,20	21,42	14,53	16,65	14,50
UCM	928,85	1043,32	631,80	545,84	442,18
HA	945,06	1064,74	646,32	562,48	456,68
Recuperação (%)	68,43	72,59	107,59	84,61	120,78

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 2.

Profundidade (cm)	15	21	27	33	39
Datação	2005	2002	1998	1995	1991
C12	0,075	0,076	0,078	0,079	0,077
C13	0,069	0,082	0,074	0,067	0,073
C14	0,059	0,072	0,075	0,065	0,066
C15	0,113	0,084	0,107	0,085	0,094
C16	0,054	0,062	0,074	0,058	0,065
C17	0,215	0,189	0,201	0,185	0,183
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,193	0,169	0,183	0,189	0,188
Fitano	0,106	0,060	0,105	0,055	0,055
C19	0,271	0,144	0,264	0,166	0,296
C20	<LD	<LD	0,042	0,016	<LQ
C21	<LD	<LD	<LD	0,029	<LD
C22	0,042	0,040	0,081	0,082	0,102
C23	0,014	0,032	0,055	0,010	0,029
C24	0,010	0,070	0,064	0,026	0,025
C25	0,060	<LD	0,097	0,048	0,062
C26	0,044	0,053	0,067	0,032	0,376
C27	0,293	0,210	0,241	0,181	0,309
C28	<LD	0,011	<LD	<LD	0,099
C29	0,725	0,167	0,306	0,649	0,563
C30	0,276	0,170	0,202	0,099	0,273
C31	0,516	0,448	0,493	0,426	0,549
C32	0,172	0,103	0,187	0,099	0,151
C33	0,411	0,273	0,286	0,214	0,350
C34	0,158	0,144	0,163	0,113	0,258
C35	0,183	0,194	0,218	0,155	0,162
C36	<LD	0,112	<LD	0,036	0,044
C37	0,027	0,061	0,022	0,104	0,058
C38	<LD	<LD	0,027	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	0,010	<LD	<LD
C40	0,040	0,039	0,068	0,053	0,022
n-alcenos	4,13	3,07	3,79	3,32	4,53
HR	17,13	15,99	18,03	16,58	25,23
UCM	623,54	454,91	549,57	564,20	894,06
HA	640,68	470,90	567,61	580,78	919,28
Recuperação (%)	112,19	79,17	89,68	98,46	80,10

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 2.

Profundidade (cm)	45	51	57	63	69
Datação	1986	1981	1978	1973	1968
C12	0,075	0,093	0,089	0,087	0,083
C13	0,064	0,092	0,091	0,087	0,080
C14	0,053	0,095	0,097	0,084	0,077
C15	0,067	0,120	0,121	0,114	0,108
C16	0,047	0,072	0,071	0,080	0,072
C17	0,126	0,187	0,178	0,204	0,203
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,139	0,204	0,187	0,214	0,204
Fitano	<LD	0,082	0,042	0,040	0,071
C19	<LD	0,423	0,365	0,444	0,368
C20	<LD	0,143	0,102	0,052	0,090
C21	<LD	<LQ	<LQ	0,114	<LD
C22	<LD	0,123	0,138	0,133	0,059
C23	0,038	0,186	0,145	0,123	0,144
C24	<LQ	0,144	0,081	0,061	0,071
C25	0,133	0,084	0,071	0,073	0,067
C26	0,025	0,281	0,303	0,031	0,199
C27	0,340	0,311	0,419	0,286	0,348
C28	0,067	0,201	<LD	<LD	<LD
C29	0,871	0,813	0,722	0,811	0,724
C30	0,092	0,502	0,535	0,233	0,196
C31	0,474	0,551	0,566	0,591	0,735
C32	0,024	0,224	0,120	0,173	0,198
C33	0,199	0,422	0,280	0,355	0,579
C34	<LD	0,191	0,111	0,118	0,222
C35	<LD	0,225	0,200	0,190	0,093
C36	<LD	0,104	<LD	<LD	<LD
C37	<LD	<LD	<LD	0,025	<LD
C38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	<LD	<LD	<LQ	<LD	0,030
C40	0,024	0,031	0,029	0,070	0,040
n-alcenos	2,86	5,90	5,06	4,79	5,06
HR	10,82	45,66	26,18	31,69	25,08
UCM	235,32	941,83	524,50	786,94	629,60
HA	246,15	987,48	550,68	818,63	654,68
Recuperação (%)	71,74	128,52	111,80	103,93	137,49

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 2.

Profundidade (cm)	75	81	87	93	99
Datação	1963	1957	1953	1950	1943
C12	0,083	0,094	0,075	0,076	0,075
C13	0,088	0,081	0,076	0,078	0,076
C14	0,097	0,078	0,077	0,091	0,084
C15	0,134	0,131	0,101	0,126	0,110
C16	0,083	0,066	0,064	0,074	0,066
C17	0,222	0,200	0,140	0,298	0,177
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,224	0,242	0,205	0,234	0,179
Fitano	0,077	0,074	0,024	0,113	0,014
C19	0,422	0,509	0,580	0,564	0,232
C20	0,049	0,169	0,022	0,104	0,098
C21	0,192	0,099	<LD	0,003	<LD
C22	0,145	0,078	0,076	0,037	0,040
C23	0,143	0,133	0,114	0,156	0,056
C24	0,182	<LD	0,032	0,012	0,012
C25	0,125	0,432	0,034	0,140	0,096
C26	0,145	0,656	0,090	0,118	0,155
C27	0,425	0,416	0,354	0,505	0,372
C28	0,310	0,238	0,503	0,114	0,395
C29	0,746	1,086	0,858	0,754	0,733
C30	0,231	0,511	0,243	0,215	0,182
C31	0,625	0,475	0,803	0,698	0,610
C32	0,257	0,406	0,223	0,179	0,171
C33	0,404	0,353	0,654	0,353	0,363
C34	0,139	0,027	0,208	0,155	0,044
C35	0,240	0,125	0,181	0,245	0,151
C36	0,089	0,101	0,072	<LD	<LD
C37	0,132	0,056	0,055	<LD	<LD
C38	0,258	<LD	<LD	<LD	<LD
C39	0,293	<LD	0,016	0,039	<LD
C40	0,212	0,068	0,025	0,030	0,025
n-alcenos	6,77	6,90	5,90	5,51	4,52
HR	28,79	19,84	22,33	26,68	19,20
UCM	994,35	711,38	674,86	1104,50	453,30
HA	1023,15	731,22	697,19	1131,19	472,50
Recuperação (%)	128,90	118,89	121,46	126,47	111,93

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 2.

Profundidade (cm)	101	105	109	111	115
Datação	1938	1933	1927	1923	1915
C12	0,088	0,080	0,085	0,077	0,092
C13	0,091	0,088	0,084	0,075	0,084
C14	0,103	0,089	0,089	0,076	0,095
C15	0,140	0,119	0,121	0,109	0,163
C16	0,088	0,076	0,073	0,062	0,079
C17	0,138	0,346	0,130	0,138	0,131
Pristano	0,131	<LD	0,033	0,014	0,060
C18	0,235	0,213	0,193	0,215	0,221
Fitano	0,130	0,099	0,017	0,033	0,059
C19	0,684	0,677	0,469	0,346	0,406
C20	0,177	0,183	0,117	0,160	0,140
C21	<LD	0,080	<LD	0,026	<LD
C22	0,105	<LD	0,143	<LQ	0,073
C23	0,171	0,130	0,228	0,023	0,140
C24	0,143	0,035	0,011	<LD	0,026
C25	0,230	0,078	0,112	0,160	0,082
C26	0,140	0,094	0,263	0,190	0,301
C27	0,699	0,599	0,484	0,481	0,626
C28	0,060	0,616	0,012	<LD	<LD
C29	1,214	0,328	1,052	1,512	1,339
C30	0,475	0,369	0,323	0,115	0,102
C31	1,078	0,956	0,720	1,016	0,832
C32	0,542	0,280	0,232	0,334	0,311
C33	0,778	0,506	0,487	0,500	0,450
C34	0,329	<LQ	0,149	0,152	0,125
C35	0,355	0,174	0,229	0,155	0,185
C36	0,297	<LD	<LD	<LD	0,003
C37	0,362	0,152	0,034	<LQ	0,092
C38	0,272	<LD	<LD	0,022	0,023
C39	0,156	<LD	<LD	<LD	0,148
C40	0,048	0,037	0,029	0,030	0,033
n-alcenos	9,46	6,40	5,92	6,02	6,42
HR	27,12	35,28	33,37	41,81	30,74
UCM	1066,22	1028,25	1408,15	1359,18	871,20
HA	1093,34	1063,53	1441,52	1400,99	901,94
Recuperação (%)	97,07	119,83	123,63	110,86	93,74

Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para os hidrocarbonetos alifáticos do sedimento do Testemunho 2.

Profundidade (cm)	117	123	127	129	131	133
Datação	1910	1904	-	-	-	-
C12	0,074	0,076	0,084	0,079	0,079	0,077
C13	0,073	0,081	0,070	0,089	0,075	0,066
C14	0,073	0,085	0,069	0,078	0,074	0,066
C15	0,101	0,109	0,092	0,110	0,103	0,086
C16	0,066	0,069	0,348	0,068	0,076	0,067
C17	0,202	0,273	0,168	0,127	0,180	0,180
Pristano	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C18	0,176	0,245	0,163	0,166	0,177	0,171
Fitano	0,013	0,099	<LD	<LD	<LD	<LD
C19	0,291	0,815	0,158	0,197	0,189	0,176
C20	0,085	0,137	0,084	0,082	0,116	0,110
C21	<LD	<LD	0,096	0,057	<LD	<LD
C22	0,061	0,164	0,044	0,085	0,028	0,014
C23	0,061	0,136	0,050	0,058	0,064	0,043
C24	0,019	0,076	<LD	<LD	<LD	<LD
C25	0,065	0,074	0,171	0,096	0,084	0,018
C26	0,064	0,179	0,425	0,069	0,153	0,131
C27	0,430	0,549	0,584	0,279	0,341	0,222
C28	0,211	0,454	0,321	0,641	<LD	<LD
C29	1,649	1,110	1,457	0,563	0,680	0,557
C30	0,223	0,181	0,653	0,107	0,146	0,020
C31	0,652	0,917	0,968	0,517	0,718	0,510
C32	0,164	0,308	0,547	0,116	0,275	0,137
C33	0,453	0,500	0,577	0,267	0,455	0,273
C34	0,091	0,156	0,315	0,036	0,072	0,040
C35	0,144	0,257	0,290	0,081	0,099	0,017
C36	<LD	0,097	0,186	0,035	<LD	<LD
C37	0,011	0,144	0,168	0,076	<LD	<LD
C38	<LD	0,034	0,242	<LD	<LD	<LD
C39	0,013	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C40	0,042	0,056	0,109	0,038	0,033	0,027
n-alcanos	5,51	7,38	8,44	4,12	4,22	3,01
HR	22,85	35,78	18,83	23,70	18,63	18,33
UCM	624,12	914,40	356,09	510,28	437,38	364,66
HA	646,97	950,18	374,92	533,98	456,01	382,98
Recuperação (%)	77,87	96,92	82,22	88,45	76,57	91,82

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO DOS RIOS DA BACIA DA
GUANABARA**

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Caceribu (ng L⁻¹).

	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5
N	0,28	1,39	0,19	0,34	0,18
C1N	0,31	0,74	0,61	0,57	0,48
C2N	4,87	2,85	4,77	2,35	<LD
C3N	11,58	1,97	9,47	3,04	<LD
C4N	22,33	2,38	12,42	6,77	<LD
ACEN	<LD	<LD	0,53	<LD	<LD
ACE	<LD	<LD	0,22	0,23	<LD
F	0,53	<LQ	1,34	0,49	<LD
C1F	3,71	<LD	3,81	2,07	0,21
C2F	15,19	<LD	9,41	8,17	4,14
C3F	46,05	<LD	14,80	14,22	9,41
DBT	0,71	<LQ	0,35	0,56	<LD
C1DBT	4,92	0,55	2,07	2,97	0,95
C2DBT	14,31	3,68	3,96	6,62	3,12
C3DBT	15,36	7,12	3,91	5,70	4,44
Ph	2,92	0,60	6,56	4,92	1,60
C1Ph	8,41	1,54	8,45	6,60	3,93
C2Ph	14,54	5,32	8,33	8,73	5,79
C3Ph	9,59	6,48	6,67	7,27	4,74
C4Ph	8,14	8,31	2,80	6,33	4,34
ANT	<LD	<LD	1,45	0,46	0,18
Fl	2,45	2,22	2,33	5,32	1,74
P	3,59	2,32	3,02	6,23	1,70
C1P	2,22	2,37	1,70	3,13	<LD
C2P	1,51	2,31	1,19	2,92	<LD
BaA	0,50	0,65	0,55	0,81	<LQ
Ch	0,74	0,56	0,52	1,23	0,31
C1Ch	<LD	<LD	0,33	0,92	<LD
C2Ch	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BbFl	0,59	0,56	0,99	2,14	0,50
BkFl	<LD	<LD	<LQ	0,30	<LD
BeP	0,47	0,62	0,37	0,72	0,24
BaP	0,38	<LQ	0,43	0,82	0,31
Pe	2,74	0,91	0,64	0,79	0,56
IP	0,36	<LD	0,56	1,07	0,26
DBahA	<LQ	0,82	<LD	0,24	<LD
BghiPe	0,50	0,69	0,51	0,83	<LD
2,6+3,5-DMPH	1,29	0,00	1,37	1,40	0,77
1,7-DMPH	9,87	2,53	6,92	6,95	5,00
16 HPA	12,84	9,80	19,20	25,42	6,78
Σ HPA	199,81	56,94	115,28	115,88	49,14
p-TERPHd ₁₄	64,29	60,81	61,04	99,46	115,07

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Caceribu (ng L⁻¹).

	CB6	CB7	CB8	CB9	CB10	CB11
N	0,38	0,01	0,01	3,34	<LD	<LQ
C1N	0,76	0,15	<LD	1,61	<LD	<LD
C2N	4,19	1,22	3,32	6,34	<LD	1,90
C3N	5,88	2,41	9,31	14,31	3,73	6,25
C4N	9,60	9,49	32,35	31,32	12,02	11,55
ACEN	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
ACE	0,24	0,16	<LQ	0,33	<LQ	<LQ
F	0,40	0,41	1,09	1,37	0,22	0,29
C1F	1,91	1,79	11,00	11,44	2,10	1,82
C2F	11,48	16,00	40,82	29,89	8,88	9,26
C3F	36,23	47,20	128,36	53,81	26,31	18,99
DBT	0,35	0,60	2,99	0,99	0,35	0,28
C1DBT	2,73	4,29	16,43	8,19	3,81	2,91
C2DBT	9,65	12,54	28,01	16,28	9,80	7,08
C3DBT	12,43	17,70	18,24	18,62	11,22	7,68
Ph	4,25	10,71	12,22	13,44	3,01	2,05
C1Ph	9,65	15,40	29,67	25,98	9,01	6,77
C2Ph	19,84	30,32	33,33	41,18	18,55	12,33
C3Ph	19,18	37,98	14,20	23,60	17,93	11,73
C4Ph	12,67	15,58	13,97	6,88	7,10	5,36
ANT	0,51	1,83	3,02	4,49	0,19	0,29
Fl	5,91	14,38	4,94	7,65	3,87	2,88
P	7,16	11,84	8,16	10,27	3,25	2,46
C1P	4,49	7,19	7,06	7,83	2,67	1,90
C2P	3,82	5,08	5,64	5,01	1,89	1,41
BaA	0,46	3,49	0,50	0,47	0,43	0,29
Ch	0,51	2,76	1,03	0,97	0,72	0,45
C1Ch	0,38	1,79	1,09	0,50	0,21	0,18
C2Ch	<LD	0,99	0,75	0,25	0,15	0,14
BbFl	0,82	3,47	0,18	0,88	0,82	0,55
BkFl	0,19	1,29	<LQ	<LQ	0,24	0,22
BeP	0,38	1,50	<LQ	0,33	0,36	0,23
BaP	0,35	2,08	<LQ	0,33	0,29	0,20
Pe	1,14	0,70	0,76	0,70	0,57	0,85
IP	0,47	1,64	<LQ	1,03	0,51	0,42
DBahA	1,03	0,45	<LD	1,11	0,29	0,29
BghiPe	0,71	1,47	<LQ	0,61	0,48	0,32
2,6+3,5-DMPh	2,42	3,08	7,71	8,75	40,72	20,73
1,7-DMPH	11,11	13,06	20,75	19,38	233,32	140,73
16 HPA	23,40	56,01	31,15	46,30	14,32	10,71
Σ HPA	190,15	285,92	428,45	351,38	150,98	119,35
p-TERPHd ₁₄	95,35	75,34	73,16	117,15	68,29	61,84

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Guapimirim (ng L⁻¹).

	GM1	GM2	GM3	GM4	GM5
N	<LQ	1,11	0,26	0,91	0,82
C1N	0,23	1,25	1,43	2,00	1,53
C2N	6,34	3,63	7,51	7,02	7,15
C3N	16,29	2,31	10,58	5,84	6,95
C4N	25,94	1,49	12,26	7,06	6,55
ACEN	<LD	<LD	0,46	<LD	<LD
ACE	0,35	0,76	0,30	0,70	0,60
F	0,71	<LQ	1,72	0,48	0,45
C1F	2,97	<LQ	4,06	1,99	0,43
C2F	12,88	1,16	10,17	8,33	5,56
C3F	30,14	<LD	17,06	17,03	9,40
DBT	0,47	<LD	0,34	0,46	0,24
C1DBT	3,72	<LQ	2,65	3,09	1,57
C2DBT	11,08	1,55	5,46	7,85	4,96
C3DBT	12,41	2,30	4,96	7,87	<LD
Ph	2,46	<LQ	7,40	3,52	2,05
C1Ph	6,33	0,93	9,48	7,89	4,11
C2Ph	11,37	1,80	10,83	11,22	5,67
C3Ph	8,04	2,08	8,69	7,92	3,98
C4Ph	8,65	2,63	4,86	7,91	4,78
ANT	<LQ	<LD	1,55	0,50	0,46
Fl	1,67	0,79	2,27	4,81	1,73
P	2,84	0,88	3,43	6,85	1,95
C1P	2,14	0,92	2,01	4,54	<LD
C2P	<LD	0,69	1,53	2,89	<LD
BaA	0,24	<LD	0,32	0,61	0,40
Ch	0,43	<LQ	0,29	0,89	0,42
C1Ch	<LD	<LD	0,32	0,78	<LD
C2Ch	<LD	<LD	<LD	0,94	<LD
BbFl	0,23	<LQ	0,48	0,89	0,59
BkFl	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
BeP	<LQ	<LQ	0,21	0,31	0,24
BaP	<LQ	<LD	0,28	0,39	0,28
Pe	2,60	1,31	2,75	4,34	1,99
IP	<LD	<LD	0,22	0,40	0,24
DBahA	0,69	<LQ	<LD	<LD	<LD
BghiPe	<LD	<LQ	0,19	0,35	0,32
2,6+3,5-DMPH	1,42	<LD	1,53	1,89	0,86
1,7-DMPH	5,75	0,77	7,65	7,80	3,65
16 HPA	9,61	3,55	19,17	21,31	10,32
Σ HPA	171,20	27,59	136,34	138,56	75,42
p-TERPHd ₁₄	91,14	81,52	56,13	88,08	97,49

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Guapimirim (ng L⁻¹).

	GM6	GM7	GM8	GM9	GM10	GM11
N	1,56	0,28	0,01	7,56	<LQ	<LQ
C1N	3,77	0,31	<LQ	3,75	<LD	<LD
C2N	13,18	1,77	3,44	14,75	0,57	1,90
C3N	15,36	3,96	5,36	29,74	2,48	4,83
C4N	14,32	18,55	15,51	58,84	13,41	9,77
ACEN	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD
ACE	1,34	0,15	<LQ	0,76	<LD	<LQ
F	0,74	0,63	0,53	2,93	0,20	0,23
C1F	2,21	3,97	6,81	22,03	2,86	2,15
C2F	7,03	31,22	29,57	50,10	17,12	10,60
C3F	21,42	74,01	56,58	85,93	35,02	20,35
DBT	0,35	1,00	1,68	1,66	0,49	0,30
C1DBT	1,66	9,33	10,73	12,78	5,69	2,98
C2DBT	5,30	24,00	21,80	25,84	15,06	7,69
C3DBT	8,31	31,21	13,46	20,57	17,95	8,67
Ph	3,60	16,93	8,49	24,18	4,28	2,31
C1Ph	6,24	28,76	21,07	40,98	13,06	7,78
C2Ph	13,35	55,16	26,25	61,20	26,88	13,70
C3Ph	12,73	56,81	9,97	31,55	27,12	13,04
C4Ph	9,84	36,71	13,94	9,84	11,44	5,65
ANT	0,39	2,70	2,17	6,20	0,42	0,16
Fl	4,29	12,01	4,37	11,55	4,89	2,86
P	4,65	13,44	6,86	15,04	4,86	2,62
C1P	3,52	8,25	5,89	10,33	3,90	1,97
C2P	3,65	5,82	0,94	<LD	2,91	1,33
BaA	0,80	1,03	0,47	0,80	0,32	0,20
Ch	1,01	0,89	0,87	1,40	0,61	0,32
C1Ch	0,70	2,15	0,85	0,58	0,29	<LQ
C2Ch	<LD	1,59	0,59	0,62	0,22	<LQ
BbFl	1,67	0,59	0,17	1,61	0,60	0,45
BkFl	0,51	0,21	<LQ	0,31	0,24	0,16
BeP	0,70	0,30	<LQ	0,63	0,26	0,15
BaP	0,79	0,26	<LQ	0,52	0,29	0,19
Pe	25,57	4,04	1,55	2,79	1,47	1,88
IP	0,94	0,30	<LD	1,46	0,36	0,33
DBahA	0,33	0,20	<LD	1,55	0,25	0,34
BghiPe	1,07	0,24	<LQ	0,98	0,26	0,22
2,6+3,5-DMPh	1,66	6,42	6,31	12,36	83,94	20,78
1,7-DMPh	7,11	22,51	15,85	27,73	339,37	152,56
16 HPA	23,70	49,92	23,94	76,85	17,59	10,41
Σ HPA	192,91	448,82	269,96	561,35	215,78	125,15
p-TERPHd ₁₄	133,29	85,49	73,26	103,02	74,57	70,90

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Suruí (ng L⁻¹).

	SU1	SU2	SU3	SU4	SU5
N	0,24	1,28	0,20	1,03	0,26
C1N	0,25	1,48	0,91	2,54	0,43
C2N	2,28	2,85	5,16	14,48	4,84
C3N	5,14	3,26	12,22	15,35	4,64
C4N	11,00	6,51	33,04	13,21	6,81
ACEN	<LD	<LD	1,62	0,27	<LD
ACE	<LD	<LQ	0,23	1,63	0,27
F	0,30	<LQ	3,01	1,12	0,37
C1F	1,57	2,32	14,54	2,94	0,68
C2F	10,42	6,85	39,89	10,59	7,95
C3F	40,25	<LD	64,10	17,79	14,63
DBT	0,52	<LQ	1,41	0,73	0,45
C1DBT	4,16	1,14	9,36	3,75	1,68
C2DBT	13,82	6,12	16,15	9,14	6,42
C3DBT	17,52	10,37	14,03	9,80	5,95
Ph	2,06	3,39	29,67	4,78	4,60
C1Ph	8,94	5,19	36,78	9,30	7,03
C2Ph	17,95	15,36	36,87	12,54	9,35
C3Ph	16,01	<LQ	25,48	8,25	6,73
C4Ph	12,68	13,30	14,23	9,22	9,08
ANT	<LQ	0,81	7,75	0,63	0,39
Fl	2,78	3,20	7,11	4,22	2,48
P	4,44	3,52	12,55	6,87	3,01
C1P	3,71	5,63	7,47	3,96	<LD
C2P	2,72	1,94	4,94	3,69	<LD
BaA	0,27	1,03	0,69	0,48	0,46
Ch	0,67	0,53	0,77	0,61	0,39
C1Ch	<LD	0,89	0,79	0,92	<LD
C2Ch	<LD	<LD	1,39	1,67	<LD
BbFl	0,66	<LQ	0,79	0,77	0,64
BkFl	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD
BeP	0,40	<LQ	0,34	0,29	0,36
BaP	0,32	<LD	0,36	0,33	0,32
Pe	1,93	1,13	0,87	2,66	1,19
IP	0,30	<LD	0,29	0,30	0,14
DBahA	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD
BghiPe	0,43	<LQ	0,37	0,28	<LQ
2,6+3,5-DMPH	2,40	0,32	6,45	2,09	1,36
1,7-DMPH	10,74	8,82	23,36	9,42	5,95
16 HPA	12,49	13,76	65,42	23,31	13,33
Σ HPA	183,74	98,10	405,37	176,14	101,54
p-TERPHd ₁₄	88,15	82,59	70,50	69,32	91,66

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Suruí (ng L⁻¹).

	SU6	SU7	SU8	SU9	SU10	SU11
N	1,00	0,01	0,01	0,60	0,01	0,01
C1N	2,28	<LQ	<LD	0,83	<LD	<LD
C2N	8,17	<LD	1,43	2,22	<LD	<LD
C3N	10,19	<LD	0,59	3,89	<LD	1,12
C4N	10,16	<LD	2,00	11,23	0,68	4,00
ACEN	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
ACE	0,83	<LQ	<LQ	0,16	<LD	<LD
F	0,88	<LQ	<LQ	0,51	<LD	<LQ
C1F	2,30	<LD	1,05	7,42	0,22	1,08
C2F	9,36	<LD	8,10	24,33	2,34	9,92
C3F	24,82	<LD	26,52	49,92	10,62	27,56
DBT	0,45	0,16	0,49	0,78	<LQ	0,16
C1DBT	2,25	0,58	3,35	5,70	1,06	3,45
C2DBT	6,38	0,85	9,78	15,99	3,45	10,07
C3DBT	7,86	<LD	11,06	18,35	5,48	11,09
Ph	4,80	3,42	2,49	10,53	0,45	1,71
C1Ph	7,65	4,64	9,07	22,39	3,11	10,39
C2Ph	14,17	5,85	17,60	44,23	8,68	22,64
C3Ph	9,64	17,60	5,65	39,13	12,07	16,37
C4Ph	6,77	1,52	13,62	15,46	6,52	6,16
ANT	0,46	0,35	0,89	2,66	<LD	0,22
Fl	3,96	9,63	4,59	9,12	1,72	4,06
P	5,53	8,67	4,97	9,61	1,22	3,74
C1P	2,56	7,15	7,06	12,52	2,07	2,12
C2P	1,64	2,64	6,07	7,72	1,48	1,40
BaA	<LQ	0,48	1,23	0,73	<LQ	0,14
Ch	0,20	0,43	1,66	1,08	0,16	0,30
C1Ch	0,18	1,17	1,42	1,12	0,20	0,15
C2Ch	<LD	0,86	0,73	0,73	0,16	0,19
BbFl	0,16	0,29	0,67	0,68	<LQ	0,32
BkFl	<LD	<LQ	0,22	<LD	<LQ	<LQ
BeP	<LD	0,16	0,34	0,35	<LD	<LQ
BaP	<LQ	0,14	0,57	0,32	<LQ	0,16
Pe	2,03	0,48	0,30	0,79	<LD	0,24
IP	<LD	<LQ	0,27	1,30	<LD	0,34
DBahA	<LQ	<LQ	<LQ	2,04	0,28	0,42
BghiPe	<LQ	0,13	0,28	0,64	<LQ	0,25
2,6+3,5-DMPH	1,65	0,60	4,63	8,80	13,01	33,37
1,7-DMPH	7,81	3,14	13,49	19,53	94,37	217,01
16 HPA	17,82	23,54	17,85	39,97	3,84	11,65
Σ HPA	146,68	67,19	144,07	325,06	61,98	139,76
p-TERPHd ₁₄	98,99	123,42	69,33	86,66	76,58	61,25

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Iguaçu (ng L⁻¹).

	IG1	IG2	IG3	IG4	IG5
N	0,32	2,61	0,38	0,25	<LQ
C1N	<LD	2,75	0,65	0,63	0,31
C2N	1,39	6,11	3,28	3,17	<LD
C3N	2,48	10,67	6,31	8,12	2,12
C4N	5,92	45,46	13,24	17,90	6,72
ACEN	<LD	1,23	0,89	0,99	0,43
ACE	<LD	0,52	<LQ	0,16	<LD
F	0,22	0,71	1,36	0,90	0,18
C1F	1,21	9,84	6,23	8,63	1,58
C2F	7,73	87,79	25,03	38,35	12,13
C3F	44,48	387,69	54,49	94,54	27,13
DBT	0,52	1,71	1,74	2,22	0,53
C1DBT	5,49	41,80	12,18	17,94	6,43
C2DBT	28,93	232,79	43,41	50,38	16,38
C3DBT	69,32	556,55	85,79	83,40	25,48
Ph	2,30	11,86	19,68	15,98	5,24
C1Ph	11,30	79,13	35,82	54,84	19,39
C2Ph	44,61	322,34	61,98	109,67	36,76
C3Ph	73,01	573,48	70,16	102,10	30,86
C4Ph	61,93	525,52	67,37	75,01	28,77
ANT	0,25	3,26	5,23	2,28	0,69
Fl	3,64	18,29	6,58	17,48	4,85
P	4,75	42,57	13,33	31,57	7,28
C1P	14,53	158,24	29,61	35,10	13,19
C2P	25,40	283,49	41,77	43,75	17,53
BaA	4,51	20,08	4,64	8,68	2,45
Ch	1,83	15,50	3,62	10,21	2,49
C1Ch	11,96	133,83	32,73	26,00	10,61
C2Ch	18,69	233,52	56,47	44,57	16,72
BbFl	1,46	14,27	6,68	9,15	3,39
BkFl	<LQ	1,59	0,78	1,42	0,49
BeP	2,05	19,57	5,52	4,80	1,82
BaP	1,25	12,89	3,51	4,49	1,37
Pe	0,86	9,00	2,39	3,58	2,03
IP	<LD	6,24	1,46	3,56	0,96
DBahA	1,53	13,40	1,61	1,89	0,46
BghiPe	0,90	8,65	2,63	4,55	1,29
2,6+3,5-DMPH	6,13	39,76	10,05	17,72	6,47
1,7-DMPH	24,48	172,48	33,64	70,54	21,84
16 HPA	22,95	173,67	72,38	113,57	31,57
Σ HPA	454,77	3894,96	728,53	938,25	308,07
p-TERPHd ₁₄	73,82	105,33	73,14	106,15	70,35

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Iguaçu (ng L⁻¹).

	IG6	IG7	IG8	IG9	IG10	IG11
N	0,55	0,23	0,45	0,79	<LD	0,01
C1N	0,62	0,22	<LQ	0,76	<LD	<LD
C2N	3,30	1,21	2,47	1,80	<LD	0,97
C3N	7,13	3,45	4,52	4,47	3,56	2,27
C4N	18,26	8,01	9,13	10,64	8,70	5,25
ACEN	0,14	0,14	<LQ	0,23	0,35	0,81
ACE	0,14	0,07	<LQ	<LQ	<LQ	<LD
F	0,75	0,28	0,42	0,44	0,25	0,30
C1F	5,10	1,52	3,98	4,40	2,84	2,12
C2F	32,74	15,76	14,32	14,58	22,03	15,44
C3F	55,32	50,22	45,01	39,97	82,68	2,29
DBT	0,89	0,67	1,45	0,59	0,78	0,55
C1DBT	8,34	5,73	7,73	5,25	10,86	6,67
C2DBT	25,03	21,16	19,59	16,37	0,89	16,76
C3DBT	34,45	36,70	31,65	30,57	76,43	10,72
Ph	9,01	6,84	5,31	4,37	5,28	5,30
C1Ph	24,94	24,67	17,46	16,38	30,15	13,55
C2Ph	53,71	63,16	39,71	39,34	82,65	55,63
C3Ph	51,48	67,73	32,87	47,59	112,48	68,43
C4Ph	37,56	56,00	50,21	37,96	86,47	39,99
ANT	1,11	0,84	1,92	1,34	1,00	1,12
Fl	7,29	7,45	5,20	3,79	9,35	6,00
P	11,43	9,31	9,13	7,22	11,29	7,04
C1P	12,51	17,56	25,16	18,71	29,49	14,68
C2P	12,98	26,20	36,73	27,11	37,43	19,05
BaA	1,24	2,43	6,00	1,76	4,94	2,66
Ch	1,50	2,26	9,03	4,33	7,47	3,89
C1Ch	5,15	8,15	23,29	12,08	18,22	8,78
C2Ch	6,18	9,93	29,86	18,42	29,39	12,63
BbFl	1,45	1,93	2,67	2,16	3,58	1,54
BkFl	0,38	0,50	0,39	0,20	0,57	0,36
BeP	1,14	1,47	3,12	2,35	2,94	1,23
BaP	0,87	1,29	2,90	1,52	2,40	1,08
Pe	0,93	0,95	1,28	0,53	1,37	0,42
IP	0,66	0,81	0,89	1,07	1,51	0,80
DBahA	0,62	2,26	1,20	8,40	2,24	1,43
BghiPe	1,00	1,00	1,52	1,15	2,07	0,76
2,6+3,5-DMPh	7,39	7,21	9,34	8,14	137,68	95,33
1,7-DMPh	31,79	33,06	25,42	20,83	633,12	416,43
16 HPA	38,15	82,32	47,04	38,77	52,29	33,10
Σ HPA	435,91	37,65	446,58	388,66	691,65	330,52
p-TERPHd ₁₄	116,19	82,32	76,31	102,45	67,31	63,08

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio São João de Meriti (ng L⁻¹).

	SJM1	SJM2	SJM3	SJM4	SJM5
N	0,49	1,02	0,23	1,93	0,45
C1N	0,37	0,75	0,49	2,60	0,61
C2N	4,25	3,42	2,34	4,22	3,40
C3N	5,64	4,20	3,94	<LD	3,28
C4N	12,81	5,46	6,05	<LD	3,47
ACEN	1,04	<LD	0,95	<LD	<LD
ACE	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD
F	0,38	<LQ	0,66	<LD	<LD
C1F	2,64	2,76	2,63	0,43	0,68
C2F	13,64	18,36	13,48	8,63	6,01
C3F	45,21	62,49	30,74	20,40	<LQ
DBT	0,49	<LQ	0,52	<LD	0,41
C1DBT	4,23	2,32	3,52	<LD	2,20
C2DBT	12,13	14,75	7,66	<LD	2,49
C3DBT	25,20	27,78	10,04	10,62	<LD
Ph	3,24	3,43	7,26	2,02	1,65
C1Ph	13,04	16,73	13,82	5,17	4,53
C2Ph	36,48	47,02	24,91	11,34	9,19
C3Ph	52,83	56,05	24,84	17,89	11,75
C4Ph	42,43	44,13	16,07	17,95	9,61
ANT	0,60	0,60	1,62	<LD	0,28
Fl	8,11	10,59	7,44	3,86	2,76
P	11,83	15,07	12,28	3,98	2,83
C1P	20,55	12,87	10,86	7,14	4,92
C2P	27,62	17,08	10,92	9,58	6,20
BaA	5,44	3,30	5,23	2,57	1,61
Ch	7,74	2,92	4,98	2,68	1,82
C1Ch	8,20	5,60	5,89	5,28	3,42
C2Ch	<LD	8,57	11,07	8,43	<LD
BbFl	7,22	2,12	5,71	3,53	1,58
BkFl	1,48	<LQ	3,62	3,25	4,06
BeP	3,28	2,41	2,66	2,15	1,05
BaP	3,57	1,84	2,77	2,17	1,19
Pe	0,89	0,67	0,63	<LD	0,26
IP	3,94	2,09	3,33	2,15	0,56
DBahA	16,09	15,85	1,27	1,17	0,89
BghiPe	4,51	2,55	4,97	2,33	1,01
2,6+3,5-DMPH	2,88	5,53	5,30	1,55	1,17
1,7-DMPH	21,22	30,37	22,11	7,38	5,77
16 HPA	75,69	61,38	62,31	31,63	20,69
Σ HPA	407,62	414,81	265,41	163,46	94,18
p-TERPHd ₁₄	93,87	91,30	68,45	70,50	101,22

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio São João de Meriti (ng L⁻¹).

	SJM6	SJM7	SJM8	SJM9	SJM10	SJM11
N	0,25	<LQ	0,01	7,07	0,20	<LQ
C1N	0,16	0,17	<LD	1,55	<LD	<LD
C2N	0,86	0,99	2,42	5,32	1,19	0,97
C3N	1,28	1,95	3,33	10,10	3,12	2,73
C4N	2,71	3,35	6,70	13,37	5,82	3,84
ACEN	<LQ	<LQ	<LQ	0,22	<LQ	<LQ
ACE	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
F	<LQ	0,19	0,38	0,65	0,19	<LQ
C1F	1,09	0,78	4,96	5,12	1,68	1,16
C2F	6,42	1,00	13,76	14,29	6,55	5,50
C3F	18,02	4,78	31,96	55,88	22,31	17,27
DBT	0,20	0,16	0,84	0,57	0,20	<LQ
C1DBT	1,51	1,12	4,04	3,10	2,30	1,53
C2DBT	3,31	3,22	9,92	9,51	3,81	3,30
C3DBT	7,92	6,95	13,69	18,50	6,80	6,32
Ph	2,28	1,53	3,71	4,43	1,52	1,01
C1Ph	6,42	4,31	10,52	14,16	4,77	3,95
C2Ph	14,68	9,38	23,82	38,68	11,82	12,11
C3Ph	23,70	29,78	14,41	51,50	22,60	20,62
C4Ph	17,95	20,24	27,11	33,83	17,56	12,40
ANT	0,27	0,24	1,09	0,66	0,32	0,23
Fl	4,80	2,70	5,45	6,68	2,98	2,23
P	5,71	3,32	6,91	7,44	2,56	1,79
C1P	7,22	7,14	14,61	12,46	5,91	3,71
C2P	9,89	10,38	9,51	15,97	7,99	5,37
BaA	2,68	2,08	3,41	2,69	2,16	1,04
Ch	2,84	2,01	4,71	4,13	2,68	1,34
C1Ch	3,82	4,39	4,62	5,40	3,43	1,51
C2Ch	4,07	4,31	3,99	5,15	4,00	2,00
BbFl	4,30	2,01	3,07	4,17	2,37	1,18
BkFl	1,37	0,79	0,96	1,19	0,63	0,42
BeP	2,39	1,40	1,49	2,16	1,37	0,57
BaP	2,29	1,18	2,25	1,76	1,13	0,61
Pe	0,64	0,20	0,35	0,41	0,23	<LQ
IP	2,33	1,08	1,92	2,10	1,12	0,56
DBahA	16,78	7,08	0,50	27,37	4,68	4,38
BghiPe	3,03	1,31	2,14	1,87	1,35	0,61
2,6+3,5-DMPh	1,95	1,06	5,70	8,12	13,50	18,70
1,7-DMPh	9,49	4,79	18,56	22,88	121,19	161,57
16 HPA	48,93	25,52	36,51	72,44	23,89	15,41
Σ HPA	183,19	141,53	238,57	389,46	157,35	120,26
p-TERPHd ₁₄	94,99	85,80	76,85	120,29	74,36	78,11

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Irajá (ng L⁻¹).

	IR1	IR2	IR3	IR4	IR5
N	0,90	2,89	3,76	0,26	3,56
C1N	2,01	2,30	45,33	0,51	5,16
C2N	20,62	4,15	433,58	1,72	17,01
C3N	29,95	4,48	445,16	3,01	12,64
C4N	49,57	6,93	302,39	3,60	10,88
ACEN	0,28	<LD	765,65	0,34	0,80
ACE	0,46	<LQ	22,18	<LD	25,97
F	1,50	<LQ	176,45	0,37	32,19
C1F	12,25	3,34	222,56	0,69	13,73
C2F	62,16	17,25	384,76	4,94	17,12
C3F	161,13	88,37	738,66	<LQ	<LQ
DBT	3,03	0,58	23,68	0,44	28,45
C1DBT	34,47	2,03	74,92	1,49	10,73
C2DBT	46,83	17,34	133,54	2,20	7,88
C3DBT	82,12	38,30	196,75	3,35	10,69
Ph	23,64	7,29	680,27	3,75	569,02
C1Ph	61,12	19,84	638,45	5,13	164,78
C2Ph	166,21	76,07	818,52	7,55	43,17
C3Ph	230,11	0,90	914,94	9,80	22,76
C4Ph	197,59	83,05	897,06	11,20	22,29
ANT	2,83	0,86	201,51	0,52	55,40
Fl	33,25	23,83	168,74	5,17	548,03
P	49,57	16,18	473,54	5,83	480,82
C1P	70,41	23,18	733,36	7,02	69,11
C2P	124,49	25,03	552,33	8,91	45,93
BaA	28,49	5,70	209,61	3,55	149,12
Ch	30,67	5,20	199,91	3,25	130,98
C1Ch	52,44	6,42	238,29	5,35	48,06
C2Ch	49,95	<LD	262,65	6,92	23,40
BbFl	23,84	5,62	142,41	5,10	110,42
BkFl	4,43	0,94	33,55	3,18	40,39
BeP	12,11	3,41	80,35	2,20	50,01
BaP	13,95	3,35	103,61	2,71	71,02
Pe	2,73	1,48	24,16	1,14	16,15
IP	8,18	3,70	68,03	2,36	44,59
DBahA	16,18	12,93	25,75	0,81	12,86
BghiPe	7,07	4,22	77,91	2,27	38,70
2,6+3,5-DMPH	20,27	5,38	90,34	1,02	9,96
1,7-DMPH	100,80	51,05	406,97	6,49	21,28
16 HPA	245,23	92,70	3352,87	39,49	2313,86
Σ HPA	1716,52	517,15	11514,31	126,65	2953,81
p-TERPHd ₁₄	94,47	97,46	83,03	67,25	114,77

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Rio Irajá (ng L⁻¹).

	IR6	IR7	IR8	IR9	IR10	IR11
N	0,31	3,66	<LD	1,28	0,15	0,26
C1N	0,29	2,15	<LQ	2,07	<LD	<LD
C2N	1,69	10,34	9,91	9,02	2,06	4,03
C3N	2,86	24,15	17,01	16,51	5,94	13,31
C4N	5,97	34,43	27,52	18,14	10,08	26,88
ACEN	<LQ	0,46	0,49	0,25	0,53	0,40
ACE	0,20	5,84	0,35	0,32	<LQ	0,21
F	0,47	7,44	1,72	1,02	0,44	0,95
C1F	1,39	9,43	10,52	6,34	3,54	5,93
C2F	8,85	30,86	42,28	14,93	13,55	28,26
C3F	23,80	79,60	208,48	45,50	35,46	70,28
DBT	1,01	7,13	5,59	1,07	0,60	1,23
C1DBT	2,14	9,07	20,44	4,08	3,87	7,13
C2DBT	4,38	21,96	57,76	6,98	7,21	17,81
C3DBT	7,95	33,43	301,46	13,82	9,77	32,80
Ph	16,42	149,54	19,87	8,52	6,77	13,57
C1Ph	11,57	53,52	46,34	13,90	14,15	30,28
C2Ph	21,45	106,84	303,59	30,93	25,97	89,33
C3Ph	31,05	177,54	448,26	40,79	45,05	131,89
C4Ph	22,64	97,45	316,90	34,16	38,57	97,83
ANT	2,45	19,18	6,27	1,81	1,58	2,94
Fl	31,30	207,70	28,68	12,82	10,63	27,97
P	33,39	161,66	45,98	12,86	8,82	24,73
C1P	15,46	70,57	84,35	14,28	12,60	34,55
C2P	12,86	90,01	224,99	19,32	26,41	52,64
BaA	14,33	74,16	36,15	7,69	9,60	21,74
Ch	12,56	50,75	38,36	7,50	10,21	20,05
C1Ch	7,85	35,86	72,62	5,47	18,81	23,86
C2Ch	7,37	22,96	69,44	4,27	24,63	24,40
BbFl	11,99	56,97	30,57	8,80	9,11	18,64
BkFl	5,09	20,13	10,35	2,51	3,19	6,11
BeP	6,03	24,94	18,41	3,84	5,24	9,59
BaP	7,79	37,52	23,89	4,23	5,71	11,88
Pe	1,99	8,19	5,08	0,69	1,27	3,15
IP	6,67	23,29	18,20	3,43	3,85	8,35
DBahA	13,88	10,63	7,07	31,50	5,90	4,66
BghiPe	6,67	19,50	17,66	2,59	4,22	7,82
2,6+3,5-DMPh	2,65	8,60	23,28	5,90	31,54	114,65
1,7-DMPh	14,10	38,18	82,61	21,13	233,19	590,63
16 HPA	163,52	848,43	285,62	107,11	80,71	170,29
Σ HPA	362,12	1798,86	2576,58	413,23	385,48	875,46
p-TERPHd ₁₄	102,36	81,22	71,84	106,45	69,03	64,42

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Canal do Cunha (ng L⁻¹).

	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6
N	1,28	1,17	1,00	0,61	3,35
C1N	0,94	3,62	1,22	0,85	4,48
C2N	4,18	19,33	3,66	4,82	9,21
C3N	4,53	30,74	4,66	9,07	11,11
C4N	7,16	40,80	4,11	8,72	9,99
ACEN	<LD	3,63	<LD	0,40	0,24
ACE	<LQ	0,96	0,22	0,23	15,38
F	<LQ	5,04	0,49	0,59	17,92
C1F	2,97	27,41	1,86	2,32	7,47
C2F	15,59	75,03	7,38	9,64	14,43
C3F	58,23	125,37	11,99	1,05	29,86
DBT	<LQ	3,29	0,52	0,59	14,90
C1DBT	1,71	21,83	1,77	3,37	5,80
C2DBT	12,45	40,85	2,55	6,63	7,87
C3DBT	22,56	50,14	4,24	<LD	10,03
Ph	3,75	52,01	3,34	5,92	294,02
C1Ph	12,98	84,01	6,35	10,32	78,76
C2Ph	35,18	106,79	7,21	17,05	46,98
C3Ph	56,43	127,54	11,94	21,84	37,03
C4Ph	41,97	57,88	7,66	16,19	21,85
ANT	0,57	15,97	0,41	0,65	41,10
Fl	8,74	48,82	3,03	6,46	330,55
P	7,85	82,42	2,93	8,82	265,65
C1P	12,33	52,05	3,40	9,85	64,16
C2P	14,52	56,60	5,04	15,43	29,32
BaA	2,47	39,38	1,74	4,35	97,47
Ch	2,97	40,71	1,82	3,52	80,39
C1Ch	5,01	41,44	3,95	7,65	31,86
C2Ch	<LD	59,68	6,27	<LD	13,08
BbFl	1,52	52,30	2,58	6,17	81,73
BkFl	<LD	14,13	4,42	8,86	26,92
BeP	2,07	23,58	1,39	3,40	32,29
BaP	1,40	27,96	1,60	3,98	47,32
Pe	0,88	7,73	0,37	1,65	12,00
IP	1,57	30,86	1,82	3,00	40,46
DBahA	11,55	8,77	1,13	2,69	20,73
BghiPe	1,03	31,88	1,88	3,64	39,88
2,6+3,5-DMPH	3,85	18,27	0,85	3,36	7,44
1,7-DMPH	18,72	64,02	4,93	12,07	23,46
16 HPA	44,72	456,00	28,42	59,90	1403,11
Σ HPA	356,41	1511,72	125,96	210,34	1895,58
p-TERPHd ₁₄	99,49	88,06	88,70	102,11	96,15

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Canal do Cunha (ng L⁻¹).

	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11
N	7,73	<LQ	0,67	<LQ	<LQ
C1N	1,32	<LQ	1,15	<LD	<LD
C2N	2,93	3,13	3,55	1,57	1,52
C3N	5,33	4,06	6,52	3,26	3,40
C4N	7,92	5,98	5,96	5,74	5,81
ACEN	0,17	<LQ	0,24	<LQ	<LQ
ACE	0,50	0,31	0,41	0,66	<LQ
F	0,62	0,60	0,75	1,37	0,29
C1F	2,10	4,01	3,51	2,29	1,52
C2F	1,88	10,46	9,68	7,84	8,78
C3F	8,31	20,92	38,57	23,16	18,36
DBT	0,63	0,86	0,88	1,61	0,34
C1DBT	2,00	2,68	1,91	3,56	3,03
C2DBT	5,01	4,52	5,96	6,00	6,13
C3DBT	9,19	6,66	10,39	9,18	8,33
Ph	9,27	7,27	11,39	22,02	3,37
C1Ph	11,00	7,17	10,48	12,08	7,97
C2Ph	14,42	10,85	23,95	17,10	18,46
C3Ph	43,76	2,46	29,52	28,21	29,66
C4Ph	25,73	11,10	12,25	19,08	17,68
ANT	1,34	1,58	2,61	4,73	1,20
Fl	10,45	9,05	21,44	32,19	7,30
P	9,72	7,89	40,64	26,38	5,39
C1P	11,42	8,92	16,12	13,93	7,81
C2P	15,39	7,71	9,85	17,04	8,69
BaA	6,62	6,03	6,23	18,26	4,80
Ch	4,60	5,26	6,58	13,64	3,99
C1Ch	7,55	3,73	3,11	8,58	4,60
C2Ch	9,24	3,12	4,63	9,93	6,03
BbFl	7,46	5,87	7,21	16,77	5,26
BkFl	2,95	2,25	2,03	5,94	1,25
BeP	3,90	2,30	3,24	8,31	2,19
BaP	4,81	3,64	3,84	10,17	2,66
Pe	0,88	0,65	0,80	2,30	0,42
IP	3,36	3,31	3,34	6,07	1,95
DBahA	9,33	0,82	28,32	7,32	4,79
BghiPe	3,44	2,89	2,73	5,52	2,25
2,6+3,5-DMPH	1,74	2,23	4,17	20,44	15,70
1,7-DMPH	7,52	9,62	11,05	151,11	96,53
16 HPA	82,36	56,78	138,46	171,04	44,51
Σ HPA	272,26	178,08	340,48	371,79	205,25
p-TERPHd ₁₄	84,47	73,36	77,19	69,77	81,05

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Canal do Mangue (ng L⁻¹).

	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5
N	0,38	<LQ	0,69	0,35	0,93
C1N	0,32	<LD	1,18	0,61	0,99
C2N	3,77	<LD	7,18	4,65	5,83
C3N	4,51	<LD	6,33	2,09	7,39
C4N	5,88	<LD	8,91	2,92	7,36
ACEN	<LD	<LD	2,07	0,80	1,01
ACE	<LD	<LD	0,44	0,37	0,58
F	0,40	<LD	1,12	0,50	0,92
C1F	2,46	<LD	4,34	0,97	1,16
C2F	4,42	<LD	19,41	4,36	6,17
C3F	<LD	<LD	36,19	13,41	<LQ
DBT	<LD	<LD	1,12	0,55	0,87
C1DBT	<LD	0,55	5,12	2,21	2,93
C2DBT	7,18	1,45	10,87	3,85	5,52
C3DBT	10,54	3,69	16,15	8,03	<LD
Ph	3,46	<LQ	11,78	6,17	6,97
C1Ph	8,07	0,93	18,19	4,59	7,69
C2Ph	14,81	3,65	32,08	10,21	9,90
C3Ph	19,80	5,65	70,19	13,61	9,39
C4Ph	17,86	5,78	24,99	10,04	16,19
ANT	0,55	<LQ	3,46	1,38	1,78
Fl	4,34	2,97	17,24	13,36	7,37
P	6,67	2,92	30,91	15,59	11,56
C1P	9,87	<LD	25,69	11,64	<LD
C2P	12,87	3,46	24,89	10,32	<LD
BaA	4,14	2,61	25,00	10,38	9,48
Ch	5,32	2,52	23,08	10,02	8,34
C1Ch	5,32	1,83	21,42	8,30	10,92
C2Ch	<LD	<LD	62,33	10,72	<LD
BbFl	5,97	2,52	29,81	11,90	10,46
BkFl	0,96	0,75	12,49	6,05	14,34
BeP	2,54	1,31	13,56	5,39	5,90
BaP	3,90	1,97	17,89	7,06	8,25
Pe	1,02	<LQ	4,78	1,27	1,28
IP	2,20	1,27	17,42	6,98	6,47
DBahA	<LD	4,42	6,08	1,57	5,12
BghiPe	3,64	1,32	17,87	6,44	7,32
2,6+3,5-DMPH	1,65	0,21	3,76	1,29	0,90
1,7-DMPH	6,82	2,90	18,15	7,38	6,03
16 HPA	41,94	23,27	217,35	98,93	100,90
Σ HPA	173,16	51,56	632,28	228,66	200,37
p-TERPHd ₁₄	107,31	84,01	88,83	104,13	129,21

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de MPS do Canal do Mangue (ng L⁻¹).

	CM6	CM7	CM8	CM9	CM10	CM11
N	0,84	0,01	0,34	1,89	<LQ	<LQ
C1N	0,93	0,21	0,66	2,57	<LD	<LD
C2N	4,10	1,20	7,29	6,56	0,91	1,00
C3N	4,69	2,46	9,87	8,72	2,02	1,96
C4N	6,02	4,00	14,53	11,20	3,34	4,34
ACEN	<LQ	0,32	0,72	0,41	<LQ	0,57
ACE	<LQ	0,15	0,38	0,52	<LQ	<LQ
F	0,43	0,31	1,20	0,95	0,15	0,27
C1F	1,81	1,00	8,03	5,16	1,25	1,16
C2F	8,77	1,47	18,95	11,96	5,28	6,32
C3F	20,34	14,83	35,87	12,34	14,68	21,99
DBT	0,34	0,30	1,06	0,85	0,14	0,32
C1DBT	1,65	1,64	5,41	3,81	1,70	2,59
C2DBT	3,87	4,71	8,08	7,30	1,96	7,24
C3DBT	8,66	9,22	11,55	12,75	2,98	10,92
Ph	3,20	3,62	6,60	8,26	1,14	2,35
C1Ph	5,33	6,52	11,90	10,62	3,05	6,28
C2Ph	14,13	18,06	24,52	32,40	5,88	20,05
C3Ph	20,64	35,70	25,27	73,37	12,03	24,23
C4Ph	22,64	25,87	30,13	34,84	8,15	13,51
ANT	0,47	0,95	2,02	1,78	0,34	1,20
Fl	4,78	9,66	8,89	13,38	2,30	12,81
P	5,93	11,13	11,62	12,93	1,56	11,19
C1P	7,31	15,59	20,33	24,14	2,68	15,01
C2P	11,07	12,29	20,81	15,10	3,29	10,53
BaA	3,26	7,40	10,35	7,51	1,53	7,96
Ch	4,00	5,23	9,88	8,74	1,48	6,33
C1Ch	4,48	7,08	9,37	6,79	1,51	5,21
C2Ch	5,17	5,51	7,53	4,83	1,90	3,81
BbFl	3,03	8,10	10,29	11,23	1,95	7,37
BkFl	1,14	3,11	5,42	3,62	0,71	3,01
BeP	2,54	4,21	4,81	5,25	0,93	3,47
BaP	2,15	5,39	7,39	4,94	1,09	5,08
Pe	0,52	1,17	1,13	0,99	0,20	0,81
IP	2,29	4,14	6,73	4,99	1,04	3,27
DBahA	35,74	7,79	1,60	55,92	5,55	5,39
BghiPe	2,96	3,83	6,19	3,66	1,07	3,28
2,6+3,5-DMPh	1,52	2,15	6,17	4,71	7,92	30,69
1,7-DMPh	7,97	8,73	17,53	13,22	47,19	179,18
16 HPA	70,23	71,14	89,62	140,73	19,90	70,07
Σ HPA	225,26	244,21	366,74	432,27	93,79	230,83
p-TERPHd ₁₄	110,18	80,04	84,05	108,01	76,03	67,68

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
NO SEDIMENTO DOS RIOS DA BACÍA DA GUANABARA**

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Caceribu (ng g⁻¹).

	CB1	CB2	CB3	CB4	CB5
N	4,19	0,89	0,85	4,57	3,35
C1N	8,47	0,00	1,59	3,48	5,65
C2N	18,95	1,31	2,37	5,84	17,39
C3N	15,67	<LQ	1,55	4,15	3,72
C4N	13,48	<LD	1,38	5,84	<LD
ACEN	0,95	<LQ	<LQ	0,75	<LD
ACE	3,09	<LQ	<LD	0,63	1,64
F	2,33	0,38	0,46	2,48	1,44
C1F	2,27	0,62	0,91	3,66	<LQ
C2F	3,84	2,10	2,56	9,60	<LQ
C3F	<LD	8,24	7,07	25,19	<LQ
DBT	0,95	<LQ	<LQ	1,92	0,87
C1DBT	2,28	0,52	1,08	3,48	1,59
C2DBT	3,67	2,46	2,25	9,86	4,00
C3DBT	3,63	4,09	2,47	13,08	<LQ
Ph	8,86	1,39	3,57	20,62	5,85
C1Ph	8,16	1,93	2,12	18,20	3,85
C2Ph	10,97	3,77	3,21	19,11	6,49
C3Ph	8,05	4,23	3,72	18,52	<LD
C4Ph	6,30	4,10	2,18	18,19	<LD
ANT	1,23	<LQ	<LQ	8,43	0,71
Fl	26,39	4,29	4,78	66,45	11,57
P	23,77	3,73	2,66	64,49	6,98
C1P	13,62	2,85	1,39	36,14	4,39
C2P	9,75	2,75	1,39	17,08	<LD
BaA	24,16	1,99	2,20	38,71	5,32
Ch	17,73	1,76	4,15	29,96	5,25
C1Ch	8,79	1,68	1,99	17,02	2,29
C2Ch	5,00	1,35	1,58	15,86	<LD
BbFl	23,63	3,74	5,42	43,38	11,19
BkFl	7,41	0,43	2,14	8,87	1,82
BeP	9,58	1,47	2,49	17,22	3,25
BaP	13,57	0,94	2,31	20,27	5,19
Pe	24,33	10,09	9,18	82,34	12,18
IP	9,38	1,33	<LD	13,21	3,73
DBahA	0,78	<LD	1,71	2,73	1,07
BghiPe	8,57	1,26	2,84	8,64	3,21
2,6+3,5-DMPH	0,91	0,31	0,78	2,63	<LD
1,7-DMPH	4,14	2,34	2,06	10,70	1,70
16 HPA	176,04	22,1	33,08	334,20	68,32
Σ HPA	353,78	75,7	85,58	679,99	133,99
p-TERPHd ₁₄	113,61	76,31	85,45	83,31	95,99

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Caceribu (ng g⁻¹).

	CB6	CB7	CB8	CB9	CB10	CB11
N	7,31	0,81	3,03	0,38	0,61	1,74
C1N	0,68	1,31	3,85	0,00	0,83	3,11
C2N	1,71	2,92	2,91	1,53	1,43	1,71
C3N	1,76	0,98	4,20	0,53	0,59	NF
C4N	3,40	2,54	7,03	0,80	0,50	NF
ACEN	<LQ	0,49	0,25	<LD	<LD	NF
ACE	<LQ	<LD	0,61	<LD	<LD	NF
F	0,48	<LQ	1,91	<LD	<LQ	NF
C1F	1,95	2,91	2,54	0,51	<LQ	NF
C2F	8,14	9,62	8,48	1,57	<LD	NF
C3F	<LD	32,88	NF	8,42	<LD	NF
DBT	0,55	1,49	0,99	<LD	<LD	NF
C1DBT	1,98	3,92	1,64	0,50	<LQ	NF
C2DBT	6,34	10,79	2,44	0,97	0,64	NF
C3DBT	9,03	18,29	2,30	1,05	1,01	NF
Ph	6,45	6,36	20,06	<LQ	<LQ	2,25
C1Ph	8,26	10,72	5,84	0,58	0,51	NF
C2Ph	15,66	18,68	5,37	1,26	1,03	NF
C3Ph	16,63	18,66	4,44	1,70	1,16	7,43
C4Ph	13,49	23,21	NF	1,71	0,97	NF
ANT	0,73	1,89	2,48	<LD	<LD	0,29
Fl	17,28	27,32	54,85	1,64	0,72	8,29
P	12,50	20,54	22,76	0,79	0,53	4,07
C1P	7,47	15,92	5,34	0,63	0,46	5,61
C2P	6,87	12,77	0,97	0,52	0,68	4,69
BaA	6,15	13,68	24,76	1,23	<LQ	3,49
Ch	5,57	10,17	20,84	1,24	0,58	5,55
C1Ch	3,85	11,34	3,38	0,50	<LQ	2,30
C2Ch	3,94	9,75	1,18	0,56	0,65	NF
BbFl	7,91	17,69	24,95	1,95	0,66	10,54
BkFl	2,09	5,09	8,38	0,82	<LQ	3,12
BeP	3,95	8,24	4,54	0,77	<LQ	3,12
BaP	2,82	8,53	16,71	1,61	<LQ	2,50
Pe	11,06	41,14	6,42	1,21	1,08	9,17
IP	2,64	7,84	38,94	1,72	<LD	3,01
DBaH	1,33	3,00	9,96	1,48	<LD	1,24
BghiPe	2,09	7,48	30,70	0,83	<LD	1,86
2,6+3,5-DMPH	1,80	4,54	3,48	0,34	0,37	NF
1,7-DMPH	8,26	15,91	10,73	1,05	0,63	NF
16 HPA	75,33	130,88	281,19	13,70	3,11	47,94
Σ HPA	202,03	388,96	355,05	39,04	14,64	85,07
p-TERPHd ₁₄	77,07	88,86	72,27	90,26	96,80	67,25

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Guapimirim (ng g⁻¹).

	GM1	GM2	GM3	GM4	GM5
N	9,23	1,05	1,10	1,62	0,03
C1N	12,82	0,00	1,55	1,32	0,00
C2N	26,33	1,74	NF	2,64	<LD
C3N	30,34	1,29	1,48	1,85	<LD
C4N	24,66	1,42	NF	2,86	<LD
ACEN	<LD	<LQ	NF	0,56	<LD
ACE	3,06	<LQ	NF	0,66	<LD
F	2,07	0,46	NF	0,81	0,59
C1F	5,60	0,88	0,17	1,82	<LQ
C2F	12,48	3,28	NF	4,96	<LQ
C3F	36,14	10,46	NF	<LQ	<LQ
DBT	2,02	0,58	NF	0,65	<LQ
C1DBT	9,04	1,01	0,24	1,30	1,66
C2DBT	24,11	2,43	1,10	3,62	<LQ
C3DBT	35,38	3,54	1,44	<LQ	<LQ
Ph	10,49	8,99	1,23	10,38	1,49
C1Ph	14,23	7,83	1,73	7,43	2,03
C2Ph	25,01	9,32	3,73	8,71	<LD
C3Ph	28,68	7,82	3,64	8,04	<LD
C4Ph	17,18	5,84	2,88	7,57	<LD
ANT	2,15	1,77	0,03	2,27	0,82
Fl	11,34	31,65	2,71	35,38	3,24
P	12,30	29,48	0,90	33,42	1,83
C1P	12,23	12,89	1,32	15,06	<LD
C2P	11,41	9,90	1,23	10,67	<LD
BaA	5,83	20,77	0,30	28,46	2,96
Ch	7,17	19,95	2,89	22,93	2,23
C1Ch	6,06	9,00	2,12	12,59	<LD
C2Ch	6,66	5,27	4,78	12,83	<LD
BbFl	5,73	21,93	2,46	36,44	3,54
BkFl	1,24	7,11	0,37	8,53	0,57
BeP	2,05	10,20	0,96	13,00	1,31
BaP	2,55	12,11	0,60	19,93	2,53
Pe	117,70	72,28	0,15	146,29	3,32
IP	2,27	12,37	2,43	20,22	1,28
DBahA	0,39	3,98	NF	4,66	<LD
BghiPe	1,80	10,73	NF	17,81	<LQ
2,6+3,5-DMPH	2,30	0,96	1,34	1,24	0,44
1,7-DMPH	12,00	5,21	4,74	5,80	1,75
16 HPA	77,62	182,4	15,04	244,09	21,10
Σ HPA	537,74	359,3	43,58	507,28	29,42
p-TERPHd ₁₄	114,01	73,26	64,49	100,10	66,00

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Guapimirim (ng g⁻¹).

	GM6	GM7	GM8	GM9	GM10	GM11
N	1,76	1,52	1,52	0,52	1,76	<LQ
C1N	0,54	2,75	4,22	0,00	4,56	0,46
C2N	2,55	2,93	7,57	2,66	3,45	1,08
C3N	3,09	1,05	4,03	0,88	NF	0,58
C4N	6,47	0,79	2,42	0,97	NF	0,65
ACEN	<LQ	<LD	<LD	<LD	NF	<LD
ACE	<LQ	<LD	<LQ	<LD	NF	<LD
F	0,54	<LQ	0,72	<LD	1,63	<LQ
C1F	1,94	<LQ	0,98	0,54	NF	<LD
C2F	9,02	<LD	1,87	1,47	NF	0,51
C3F	<LD	<LD	<LD	7,05	NF	<LD
DBT	0,76	<LD	0,58	<LD	0,22	<LQ
C1DBT	1,89	<LQ	0,89	0,42	NF	<LQ
C2DBT	4,31	0,55	1,00	0,71	NF	0,60
C3DBT	7,50	0,53	0,85	0,74	NF	0,69
Ph	11,25	0,56	9,13	0,96	11,63	0,69
C1Ph	12,47	0,61	3,84	1,06	24,11	0,63
C2Ph	19,03	0,84	2,69	1,49	10,67	0,95
C3Ph	17,89	0,92	1,81	1,51	9,56	1,08
C4Ph	13,31	0,78	0,89	1,53	NF	0,77
ANT	2,01	<LD	1,04	<LD	0,87	<LQ
Fl	36,55	0,67	<LD	3,85	30,91	1,84
P	32,87	0,44	15,64	1,79	18,78	1,25
C1P	17,26	<LQ	4,61	1,21	12,04	0,73
C2P	13,76	<LQ	2,86	1,03	6,43	0,64
BaA	21,73	0,44	10,69	2,60	16,68	1,34
Ch	19,13	0,62	12,55	3,60	25,58	2,26
C1Ch	12,26	<LQ	3,94	1,33	11,81	0,85
C2Ch	9,63	0,47	1,40	0,86	19,48	0,47
BbFl	27,32	0,56	14,46	4,04	41,65	2,58
BkFl	10,94	<LQ	6,27	1,54	15,47	1,20
BeP	13,15	<LQ	6,54	1,68	13,23	1,29
BaP	16,62	<LQ	8,29	2,35	17,31	1,15
Pe	148,81	0,58	2,65	3,94	96,87	1,53
IP	17,12	<LD	8,18	2,59	13,24	1,46
DBahA	7,34	<LD	2,84	2,59	2,48	0,63
BghiPe	16,52	<LD	6,87	1,61	12,92	1,18
2,6+3,5-DMPH	2,25	0,36	0,82	0,40	1,97	0,29
1,7-DMPH	9,67	0,62	1,73	1,13	4,59	0,64
16 HPA	221,70	4,81	98,20	28,04	210,91	15,59
Σ HPA	537,35	17,61	153,83	59,14	423,35	29,08
p-TERPHd ₁₄	72,95	90,48	90,37	82,50	64,79	73,06

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Suruí (ng g⁻¹).

	SU1	SU2	SU3	SU4	SU5
N	0,65	0,34	<LD	2,53	1,09
C1N	0,88	<LD	<LD	2,74	1,08
C2N	4,17	0,70	<LD	4,03	<LD
C3N	5,87	0,87	<LD	2,52	<LD
C4N	<LD	1,22	<LD	<LD	9,89
ACEN	<LD	<LQ	0,60	<LD	<LD
ACE	<LQ	<LD	<LD	<LD	1,20
F	0,36	<LQ	<LD	<LD	1,10
C1F	1,27	0,51	<LQ	1,11	<LQ
C2F	4,17	3,66	4,14	3,87	9,28
C3F	<LD	19,09	11,44	<LQ	23,11
DBT	0,41	0,31	<LD	<LD	1,17
C1DBT	1,82	2,21	1,29	<LQ	<LQ
C2DBT	4,62	11,74	3,27	<LD	6,62
C3DBT	6,47	21,53	4,33	<LD	15,78
Ph	1,95	0,82	0,77	1,82	23,99
C1Ph	4,89	4,86	2,97	3,26	27,16
C2Ph	11,11	16,03	7,30	6,14	28,15
C3Ph	12,49	22,41	7,21	6,82	24,61
C4Ph	8,38	17,23	7,93	6,21	27,53
ANT	<LQ	<LQ	0,58	0,65	7,09
Fl	3,63	2,09	4,79	2,68	31,35
P	3,52	3,45	4,32	2,52	29,37
C1P	4,59	7,89	3,66	<LD	15,72
C2P	3,82	11,12	5,51	<LD	20,75
BaA	2,16	1,18	2,94	1,77	27,12
Ch	2,75	1,95	2,16	2,34	18,46
C1Ch	5,16	6,13	4,12	3,30	19,66
C2Ch	5,24	9,55	6,20	6,38	20,70
BbFl	1,68	2,16	4,63	3,15	29,54
BkFl	<LQ	<LQ	0,39	<LQ	5,88
BeP	1,68	1,51	1,70	1,86	11,29
BaP	1,36	0,48	1,69	1,66	18,05
Pe	3,42	29,94	4,74	4,58	16,26
IP	0,74	<LD	1,40	1,61	11,17
DBaH	<LQ	<LD	0,44	0,65	5,17
BghiPe	1,23	0,72	1,35	2,24	11,31
2,6+3,5-DMPH	1,30	2,64	1,11	0,72	4,67
1,7-DMPH	5,36	9,68	4,53	3,89	18,71
16 HPA	20,04	13,19	26,07	23,61	221,91
Σ HPA	110,48	201,73	101,87	76,42	500,67
p-TERPHd ₁₄	112,86	69,33	81,66	72,73	114,80

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Suruí (ng g⁻¹).

	SU6	SU7	SU8	SU9	SU10	SU11
N	3,36	0,55	2,50	0,75	0,64	1,51
C1N	1,42	1,21	5,24	<LD	<LD	3,25
C2N	2,86	2,47	6,48	5,81	1,46	5,47
C3N	2,60	1,28	21,83	5,97	0,57	1,92
C4N	3,03	4,38	44,53	9,24	0,65	1,64
ACEN	<LQ	<LQ	0,88	<LQ	<LD	<LD
ACE	<LQ	<LQ	0,53	<LD	<LD	<LQ
F	<LQ	<LQ	2,44	0,45	<LD	<LQ
C1F	0,80	2,88	12,64	3,19	<LQ	<LQ
C2F	2,88	14,94	59,59	11,41	1,79	<LD
C3F	<LD	54,62	110,36	33,37	10,62	5,46
DBT	<LQ	1,31	2,35	0,68	<LD	<LD
C1DBT	0,90	3,36	6,06	2,67	0,49	0,48
C2DBT	2,93	14,67	12,88	5,74	1,11	1,04
C3DBT	4,28	26,73	18,84	7,91	1,81	1,55
Ph	1,43	3,11	8,32	2,27	<LQ	0,73
C1Ph	3,55	10,80	23,85	8,21	0,67	1,04
C2Ph	8,19	28,13	40,80	13,84	2,30	2,15
C3Ph	9,01	46,74	54,03	17,02	3,58	3,35
C4Ph	7,56	42,53	32,76	11,48	2,43	1,83
ANT	<LQ	0,92	1,30	<LD	<LD	<LD
Fl	1,34	9,54	20,98	2,54	0,91	0,59
P	1,22	12,39	8,60	1,83	0,49	0,53
C1P	1,89	13,79	8,96	2,41	0,55	0,55
C2P	2,86	23,55	10,11	2,99	0,89	0,64
BaA	<LQ	6,84	7,86	1,40	<LQ	<LD
Ch	0,42	4,03	7,04	1,43	<LQ	0,62
C1Ch	1,84	12,97	14,52	5,24	0,62	0,82
C2Ch	2,94	15,43	13,62	6,02	0,96	0,88
BbFl	1,51	8,30	17,24	2,56	0,69	<LQ
BkFl	<LD	3,12	3,26	0,92	0,44	<LQ
BeP	0,60	4,78	2,80	1,60	<LQ	<LQ
BaP	<LQ	3,55	5,44	1,75	0,52	<LQ
Pe	1,43	27,73	26,85	3,79	0,94	0,94
IP	0,56	3,70	20,80	1,99	1,08	0,51
DBahA	0,45	<LD	8,01	<LD	<LD	<LD
BghiPe	0,72	5,57	19,81	2,12	0,66	0,46
2,6+3,5-DMPH	0,82	2,99	24,04	3,52	0,54	0,67
1,7-DMPH	4,04	17,27	60,06	11,22	1,81	1,37
16 HPA	11,00	61,62	135,01	20,02	5,42	4,96
Σ HPA	72,59	415,93	664,11	178,61	36,87	37,97
p-TERPHd ₁₄	70,99	87,43	68,62	94,73	91,69	95,62

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Iguaçu (ng g⁻¹).

	IG1	IG2	IG3	IG4	IG5
N	1,25	1,18	1,49	2,54	5,62
C1N	1,62	0,33	15,07	9,32	37,47
C2N	14,78	4,20	333,79	90,65	106,43
C3N	39,62	5,43	406,30	424,09	918,45
C4N	63,62	5,90	726,33	568,09	2134,47
ACEN	<LD	0,33	21,80	37,62	8,30
ACE	0,93	<LQ	8,85	2,56	12,27
F	1,57	0,64	27,49	25,11	38,59
C1F	7,73	2,57	112,05	94,66	185,93
C2F	17,68	10,67	458,03	460,03	508,41
C3F	<LD	36,91	1007,07	1098,26	1290,15
DBT	2,53	1,15	29,95	36,16	22,70
C1DBT	11,02	6,12	280,54	368,28	261,30
C2DBT	27,21	23,01	835,01	1074,14	620,57
C3DBT	25,12	39,52	1123,16	1403,79	222,77
Ph	26,78	3,54	140,00	240,84	238,26
C1Ph	19,81	12,58	539,78	773,32	817,13
C2Ph	25,50	31,69	1009,74	1304,10	2698,80
C3Ph	31,39	41,94	1076,73	1277,18	3814,65
C4Ph	20,33	33,45	1024,47	1079,78	3209,88
ANT	3,67	0,62	24,14	34,44	23,33
Fl	65,77	4,11	54,69	105,95	117,19
P	69,16	6,76	120,69	237,69	252,22
C1P	22,12	16,30	321,12	458,94	683,02
C2P	20,22	22,21	578,46	674,33	958,42
BaA	27,35	2,33	68,91	130,07	96,52
Ch	26,65	4,44	122,44	153,37	166,70
C1Ch	11,82	13,14	369,56	415,63	418,89
C2Ch	9,57	18,18	613,45	668,97	1156,65
BbFl	28,93	4,18	74,85	101,49	84,09
BkFl	8,04	0,49	14,32	24,87	18,70
BeP	11,86	3,03	67,66	65,12	50,96
BaP	12,90	1,19	39,81	69,59	34,58
Pe	32,43	72,59	79,23	116,76	51,64
IP	9,60	<LD	26,99	46,38	41,24
DBahA	0,35	<LD	18,13	21,22	30,93
BghiPe	7,60	1,86	36,51	50,58	66,22
2,6+3,5-DMPH	2,39	4,71	127,89	170,36	871,23
1,7-DMPH	14,99	18,08	424,02	768,58	2242,04
16 HPA	290,55	31,68	801,11	1284,33	1234,74
Σ HPA	706,53	432,59	11808,60	13745,91	21403,45
p-TERPHd ₁₄	116,07	76,85	91,31	66,37	62,34

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Iguaçu (ng.g^{-1}).

	IG6	IG7	IG8	IG9	IG10	IG11
N	1,91	6,24	1,71	2,41	1,37	17,99
C1N	6,44	30,91	5,50	14,91	7,22	118,14
C2N	36,33	293,07	19,72	51,54	48,07	288,06
C3N	279,87	756,33	118,38	208,62	129,80	2636,00
C4N	335,56	1732,20	144,93	330,61	244,08	6092,23
ACEN	3,76	26,68	4,21	6,44	5,28	20,05
ACE	1,59	8,67	1,83	2,54	0,88	22,11
F	18,74	45,44	14,06	15,53	10,78	116,89
C1F	157,55	205,13	85,18	72,09	57,81	698,61
C2F	323,10	1045,52	214,81	199,09	200,69	4833,01
C3F	1274,20	2816,39	1022,46	116,98	215,35	613,26
DBT	15,39	73,85	14,66	16,17	16,21	72,60
C1DBT	246,89	514,83	93,28	79,53	92,69	939,16
C2DBT	736,58	71,61	282,90	206,03	239,98	4436,58
C3DBT	1168,24	154,22	507,32	263,31	275,14	8197,87
Ph	131,83	201,56	74,18	63,55	50,17	869,08
C1Ph	636,14	805,90	236,80	191,50	222,16	4066,36
C2Ph	1326,59	2455,87	564,02	305,90	305,10	12367,88
C3Ph	1308,34	3237,96	616,89	300,95	276,13	456,39
C4Ph	735,45	2416,00	297,83	286,25	303,70	353,20
ANT	14,26	27,08	7,73	11,82	14,13	59,88
Fl	86,41	145,44	63,99	41,32	41,86	481,60
P	81,03	482,46	64,16	69,37	54,49	1134,69
C1P	190,72	1104,72	117,91	130,75	109,26	3095,21
C2P	243,33	1455,63	140,40	137,67	150,84	4265,74
BaA	59,06	151,23	39,48	38,08	27,16	344,71
Ch	82,72	115,49	49,20	33,31	35,90	567,34
C1Ch	290,04	656,63	141,11	107,03	90,62	2283,53
C2Ch	304,20	1028,88	158,84	125,97	129,92	4361,23
BbFl	46,16	130,68	50,19	33,60	27,99	361,75
BkFl	12,25	45,07	14,48	10,30	9,62	86,82
BeP	17,22	132,62	15,71	22,45	18,79	199,25
BaP	20,38	82,63	20,99	16,49	12,66	139,86
Pe	42,70	73,63	55,65	19,40	17,86	106,75
IP	44,71	<LD	60,26	11,65	10,36	84,05
DBahA	39,47	<LD	50,29	10,72	<LD	49,39
BghiPe	44,12	58,51	61,16	10,92	7,71	124,22
2,6+3,5-DMPH	148,05	222,73	222,25	110,77	129,46	3965,37
1,7-DMPH	352,52	1711,68	752,89	216,02	257,29	11821,75
16 HPA	688,43	1527,19	577,92	378,05	310,37	4480,43
Σ HPA	10363,32	22589,10	5432,22	3564,81	3461,79	64961,48
p-TERPH ₁₄	83,86	71,99	71,22	100,26	100,13	59,91

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio São João de Meriti (ng g⁻¹).

	SJM1	SJM2	SJM3	SJM4	SJM5
N	6,85	0,36	0,57	0,89	1,88
C1N	20,09	<LD	6,34	2,14	1,89
C2N	150,78	<LD	88,37	6,01	2,43
C3N	871,17	<LD	340,75	6,36	<LD
C4N	1855,12	<LD	525,00	10,40	<LD
ACEN	3,59	<LQ	3,71	0,99	<LD
ACE	18,15	0,39	8,48	<LD	<LD
F	38,61	1,11	26,36	1,21	2,40
C1F	204,43	1,21	108,17	5,92	4,20
C2F	1030,03	5,68	470,72	25,35	<LQ
C3F	1929,45	14,73	1043,11	46,63	4,55
DBT	21,37	1,78	12,77	1,15	1,05
C1DBT	318,95	1,77	119,75	6,41	2,23
C2DBT	749,11	4,60	244,69	14,38	5,57
C3DBT	799,09	6,81	256,81	18,38	<LQ
Ph	273,99	19,43	184,95	19,28	16,31
C1Ph	690,15	13,04	368,01	29,24	8,06
C2Ph	1506,29	13,57	694,49	45,76	11,47
C3Ph	1585,18	9,92	679,56	36,01	9,92
C4Ph	873,03	4,53	417,76	28,34	14,29
ANT	66,07	5,73	26,21	2,79	0,92
Fl	572,56	91,56	505,58	53,58	10,26
P	547,95	78,26	340,11	55,19	8,49
C1P	413,10	30,85	223,70	30,08	6,53
C2P	332,78	10,30	189,93	29,70	<LD
BaA	266,70	51,66	158,76	33,05	5,81
Ch	342,00	39,29	152,12	30,23	5,99
C1Ch	198,30	12,92	140,14	21,30	4,10
C2Ch	160,01	4,84	163,26	21,45	7,75
BbFl	328,60	49,77	213,47	48,27	14,55
BkFl	78,88	14,58	43,82	10,79	1,97
BeP	125,19	20,36	95,92	19,24	3,57
BaP	209,59	29,08	83,70	21,66	4,42
Pe	43,25	13,88	28,27	6,86	18,90
IP	120,52	26,99	70,47	23,46	3,83
DBahA	4,40	8,52	21,48	4,81	0,88
BghiPe	98,92	23,85	59,60	20,62	1,68
2,6+3,5-DMPH	104,10	2,18	55,97	7,39	0,73
1,7-DMPH	567,57	7,79	554,37	33,15	9,42
16 HPA	2977,38	440,59	1899,39	326,81	79,41
Σ HPA	16854,24	611,36	8116,91	737,93	185,94
p-TERPHd ₁₄	89,73	73,36	85,25	95,09	113,66

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio São João de Meriti (ng g⁻¹).

	SJM6	SJM7	SJM8	SJM9	SJM10	SJM11
N	2,56	3,24	3,22	2,27	1,35	1,69
C1N	0,90	9,84	21,15	2,85	<LD	2,49
C2N	2,65	71,09	199,99	1,77	4,67	3,73
C3N	2,46	91,10	1269,53	2,91	1,66	<LD
C4N	3,88	83,41	2789,95	2,46	1,63	<LD
ACEN	2,33	0,93	5,82	12,22	<LD	<LD
ACE	0,54	8,46	7,86	0,26	<LD	0,03
F	0,72	11,19	45,37	0,65	0,44	0,67
C1F	1,58	20,61	<LD	1,37	1,47	<LD
C2F	7,70	59,36	<LD	4,31	4,30	<LD
C3F	<LD	83,85	<LD	<LD	12,11	<LD
DBT	1,08	6,66	117,61	0,04	<LQ	0,01
C1DBT	2,91	11,62	<LD	<LD	0,81	<LD
C2DBT	8,04	28,42	<LD	<LD	1,90	<LD
C3DBT	15,37	91,75	<LD	1,50	2,72	<LD
Ph	25,80	18,49	<LD	19,28	2,34	3,06
C1Ph	31,22	45,87	886,15	16,14	3,08	4,93
C2Ph	38,68	38,40	893,78	16,64	4,49	10,65
C3Ph	28,10	23,44	601,52	11,56	3,87	12,53
C4Ph	27,21	17,85	946,98	6,94	2,16	<LD
ANT	5,71	5,73	38,57	6,00	0,62	0,74
Fl	124,11	57,29	<LD	198,53	2,44	2,00
P	115,49	51,30	<LD	132,99	1,21	1,66
C1P	66,30	25,47	505,01	51,41	0,92	3,52
C2P	59,08	16,63	595,16	13,64	0,80	3,32
BaA	73,14	28,32	209,78	85,00	1,26	0,63
Ch	55,01	16,33	444,54	202,56	1,16	0,98
C1Ch	36,61	12,12	451,14	21,94	1,06	2,36
C2Ch	21,27	10,63	464,27	13,23	0,51	<LD
BbFl	80,40	34,21	577,50	188,08	1,91	2,20
BkFl	25,44	10,73	218,29	68,77	0,76	<LD
BeP	37,18	13,47	<LD	51,29	<LQ	0,31
BaP	37,94	13,02	265,05	17,89	0,94	0,93
Pe	11,06	49,75	141,31	0,58	5,23	6,66
IP	32,78	25,63	170,12	118,71	1,64	<LD
DBahA	10,21	5,45	77,04	24,59	<LD	<LD
BghiPe	25,78	21,64	<LD	90,72	0,72	0,44
2,6+3,5-DMPh	4,55	6,57	0,00	8,10	1,23	2,69
1,7-DMPH	17,70	25,41	0,00	18,53	3,31	6,32
16 HPA	617,95	311,96	2063,16	1168,53	16,81	15,05
Σ HPA	1021,23	1123,30	11946,72	1389,13	70,20	65,56
p-TERPHd ₁₄	78,39	92,09	132,92	58,41	88,51	65,39

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Irajá (ng g⁻¹).

	IR1	IR2	IR3	IR4	IR5
N	1,53	2,89	2,51	0,81	0,48
C1N	4,36	11,73	10,64	1,57	<LD
C2N	32,88	76,33	57,42	6,06	<LD
C3N	94,34	237,63	102,86	9,94	8,10
C4N	85,48	422,82	123,16	24,41	16,37
ACEN	0,60	1,51	5,31	2,80	0,98
ACE	1,02	2,72	2,66	0,53	0,65
F	5,62	12,23	11,18	2,18	1,37
C1F	33,82	69,33	41,60	8,16	5,73
C2F	113,73	343,94	107,79	39,45	22,56
C3F	261,18	646,24	163,86	73,37	30,97
DBT	6,81	12,24	7,01	2,11	1,54
C1DBT	36,63	67,29	28,37	8,61	5,24
C2DBT	87,71	146,08	45,63	18,29	12,50
C3DBT	97,81	175,13	47,86	24,29	18,06
Ph	53,43	133,35	85,46	22,97	22,03
C1Ph	115,61	257,75	108,51	32,16	29,27
C2Ph	180,59	487,65	145,90	58,24	40,50
C3Ph	176,64	552,16	116,00	54,87	32,46
C4Ph	113,94	276,61	83,95	47,64	30,55
ANT	9,75	16,84	19,34	4,33	5,02
Fl	95,99	294,12	156,49	56,80	69,17
P	109,77	292,97	169,33	60,05	67,39
C1P	107,80	202,00	81,13	40,51	33,38
C2P	101,16	183,04	68,44	42,93	24,99
BaA	84,59	128,76	82,45	30,24	54,35
Ch	71,70	135,99	77,01	36,22	44,76
C1Ch	53,52	66,72	45,65	21,90	35,41
C2Ch	59,27	47,86	43,69	23,31	21,81
BbFl	78,05	135,84	97,65	45,48	78,59
BkFl	22,04	50,36	23,35	8,88	22,54
BeP	33,78	73,46	40,97	18,14	29,94
BaP	40,64	78,57	46,09	18,40	41,07
Pe	11,15	24,72	15,93	6,00	9,85
IP	31,93	70,23	38,84	19,16	31,70
DBahA	3,70	26,59	9,57	3,71	7,47
BghiPe	29,53	66,34	34,81	13,46	24,62
2,6+3,5-DMPH	31,84	42,14	25,71	11,18	4,24
1,7-DMPH	164,26	202,25	99,13	35,83	26,95
16 HPA	639,91	1449,30	862,03	326,04	472,18
Σ HPA	2448,14	5830,04	2348,40	888,03	881,40
p-TERPHd ₁₄	136,03	92,68	100,10	91,31	82,69

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Rio Irajá (ng g⁻¹).

	IR6	IR7	IR8	IR9	IR10	IR11
N	2,03	1,33	5,69	<LQ	3,61	3,55
C1N	2,01	1,70	17,10	0,00	7,24	25,24
C2N	10,42	4,38	53,61	7,07	31,29	76,27
C3N	28,58	3,56	498,64	18,63	62,43	716,84
C4N	75,81	5,71	776,47	49,90	50,61	1133,73
ACEN	1,04	0,52	5,12	0,53	2,01	1,44
ACE	<LQ	<LQ	5,87	<LQ	2,20	9,82
F	1,88	0,46	39,45	1,98	10,95	32,48
C1F	20,48	3,83	250,76	13,92	46,12	184,19
C2F	78,68	15,77	551,63	45,12	129,12	753,17
C3F	196,93	38,96	1259,05	123,61	227,57	1719,69
DBT	4,40	1,15	18,14	3,80	10,16	4,25
C1DBT	23,57	4,15	70,56	15,29	26,88	<LD
C2DBT	63,31	12,64	128,34	31,60	53,03	<LD
C3DBT	86,74	16,33	125,70	33,66	62,97	<LD
Ph	47,07	9,63	198,86	24,65	85,86	398,01
C1Ph	100,98	18,35	490,92	45,16	112,65	784,81
C2Ph	198,76	34,14	737,85	74,78	180,30	1819,00
C3Ph	176,70	29,36	653,68	73,86	176,43	1870,21
C4Ph	133,00	19,32	273,37	43,98	105,41	1135,72
ANT	5,75	4,13	40,18	8,17	20,22	34,60
Fl	151,68	64,08	531,55	73,84	165,77	1512,51
P	198,75	61,28	437,73	70,85	162,38	974,08
C1P	121,78	30,77	218,10	33,57	85,60	898,92
C2P	116,71	16,48	145,46	21,58	68,68	659,94
BaA	101,67	45,11	262,12	47,92	100,25	658,97
Ch	95,10	34,30	266,62	43,65	89,59	714,64
C1Ch	65,62	15,79	128,42	21,01	46,47	421,92
C2Ch	47,23	10,83	78,92	14,02	31,34	322,06
BbFl	113,38	47,34	256,54	47,76	95,43	786,92
BkFl	41,31	16,14	94,45	17,77	32,38	258,13
BeP	53,36	20,51	49,52	20,78	46,60	194,30
BaP	56,38	32,02	167,49	27,48	57,38	306,10
Pe	17,54	8,00	45,16	5,15	13,49	89,59
IP	62,36	27,04	292,06	19,10	33,30	273,48
DBahA	17,75	6,05	100,63	10,62	16,40	71,17
BghiPe	55,05	23,89	205,29	13,04	23,66	251,61
2,6+3,5-DMPH	23,17	7,21	306,29	16,20	202,64	512,39
1,7-DMPH	112,50	31,08	1.316,79	49,51	551,38	2327,49
16 HPA	951,19	373,33	2.909,66	407,37	901,38	6287,51
Σ HPA	2.573,80	685,07	9.481,08	1103,86	2475,77	19097,35
p-TERPHd ₁₄	73,39	90,83	63,28	88,58	90,71	85,01

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Canal do Cunha (ng g⁻¹).

	CC2	CC3	CC4	CC5	CC5
N	2,09	<LQ	1,29	0,62	4,56
C1N	1,77	0,43	1,69	0,00	3,13
C2N	8,76	3,00	4,27	2,85	5,50
C3N	19,06	5,90	4,33	<LD	5,70
C4N	38,10	5,99	5,18	12,52	9,46
ACEN	1,35	1,36	3,13	3,81	0,95
ACE	0,95	0,86	<LD	<LD	1,23
F	2,31	1,15	1,13	1,99	2,73
C1F	10,57	2,39	3,26	4,21	3,79
C2F	37,86	11,21	10,29	18,19	13,24
C3F	87,74	24,12	20,88	27,92	51,31
DBT	3,08	1,23	1,13	2,22	1,45
C1DBT	11,57	4,95	4,58	6,55	4,60
C2DBT	32,98	13,89	10,59	18,24	16,53
C3DBT	37,49	16,64	13,51	21,82	24,17
Ph	29,40	15,88	17,62	33,34	31,65
C1Ph	40,15	16,97	20,52	31,35	31,33
C2Ph	64,54	24,38	24,24	37,51	47,24
C3Ph	62,35	20,25	18,72	31,78	47,30
C4Ph	42,94	15,69	11,32	<LD	32,95
ANT	6,71	4,48	6,31	8,56	9,06
Fl	78,98	56,34	84,75	98,78	79,38
P	91,76	62,52	98,36	103,87	70,51
C1P	50,41	27,79	46,29	44,00	45,67
C2P	43,81	19,91	26,11	32,98	32,95
BaA	47,32	32,23	59,76	77,38	48,92
Ch	39,96	27,09	51,04	61,68	35,55
C1Ch	24,98	17,93	27,92	37,11	24,30
C2Ch	22,84	17,68	17,52	24,67	16,62
BbFl	52,02	40,79	74,25	104,60	45,42
BkFl	16,93	8,51	19,66	30,89	17,84
BeP	22,89	15,15	28,46	39,34	20,03
BaP	27,17	22,88	36,18	56,61	30,15
Pe	9,32	6,48	13,95	16,26	8,52
IP	29,53	21,14	32,65	43,10	26,66
DBahA	10,21	4,48	7,85	11,45	8,15
BghiPe	31,81	18,57	27,24	33,91	21,62
2,6+3,5-DMPH	8,05	3,23	3,00	4,97	4,99
1,7-DMPH	38,34	17,38	19,03	22,75	23,38
16 HPA	468,48	318,29	521,24	670,59	434,40
Σ HPA	1141,70	590,25	835,97	1080,09	880,19
p-TERPHd ₁₄	84,05	70,19	60,55	83,81	75,83

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Canal do Cunha (ng g⁻¹).

	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11
N	9,62	0,49	<LQ	3,10	0,78
C1N	7,53	0,71	<LQ	4,55	3,36
C2N	15,58	3,43	3,73	12,48	7,91
C3N	13,47	4,77	4,38	15,14	49,46
C4N	19,11	7,52	8,15	21,16	98,79
ACEN	2,05	0,51	0,67	4,12	0,30
ACE	5,62	<LD	<LQ	14,64	1,69
F	10,94	0,50	0,92	33,42	4,49
C1F	12,86	1,67	3,39	27,64	15,39
C2F	32,56	6,54	11,67	41,79	54,41
C3F	73,29	18,48	24,25	109,56	112,77
DBT	9,58	0,82	1,59	25,81	0,58
C1DBT	11,86	2,33	4,17	16,18	<LD
C2DBT	25,03	7,80	10,01	23,54	<LD
C3DBT	28,99	9,58	10,29	21,97	<LD
Ph	159,07	7,47	14,37	398,27	76,03
C1Ph	94,37	9,47	14,30	228,74	94,69
C2Ph	92,13	15,72	19,42	175,86	182,90
C3Ph	61,96	16,43	19,43	113,55	198,21
C4Ph	40,13	9,26	9,47	54,74	130,23
ANT	42,92	1,57	6,04	131,60	9,99
Fl	418,84	<LD	52,17	621,38	220,17
P	446,57	<LD	57,51	743,01	231,86
C1P	135,91	12,61	15,37	353,12	124,75
C2P	84,50	8,72	8,17	183,91	95,96
BaA	183,87	15,51	26,59	485,91	118,75
Ch	146,14	17,05	23,48	402,72	116,91
C1Ch	91,21	8,17	9,33	212,30	73,72
C2Ch	49,98	5,30	6,74	93,65	72,08
BbFl	265,33	19,90	25,50	338,99	146,24
BkFl	66,54	8,73	10,21	152,54	50,35
BeP	84,36	9,12	10,91	171,43	37,20
BaP	133,10	11,04	17,98	231,83	66,47
Pe	30,73	2,62	4,07	66,14	18,99
IP	104,98	8,50	11,45	157,49	52,41
DBahA	25,16	2,84	7,17	58,50	13,44
BghiPe	83,26	7,03	8,93	112,55	50,22
2,6+3,5-DMPH	18,90	3,08	4,86	40,89	49,92
1,7-DMPH	66,41	12,11	12,30	88,57	153,47
16 HPA	2.103,98	101,14	263,00	3.890,09	1.160,12
Σ HPA	3.119,14	262,21	461,83	5.863,34	2.531,51
p-TERPHd ₁₄	85,23	92,38	81,48	86,51	90,93

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Canal do Manguê (ng g⁻¹).

	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5
N	0,48	5,96	4,75	3,75	8,25
C1N	1,02	10,26	7,72	4,83	11,88
C2N	4,05	31,01	37,85	24,22	<LD
C3N	3,86	21,96	39,79	23,63	56,72
C4N	<LD	18,13	42,10	26,88	60,12
ACEN	7,56	25,09	55,90	33,21	29,33
ACE	1,07	18,86	22,96	11,75	32,18
F	4,29	32,77	42,74	20,52	70,87
C1F	11,77	30,95	55,82	24,87	79,15
C2F	27,40	33,25	61,40	38,57	93,80
C3F	<LD	49,66	75,02	58,97	115,90
DBT	12,83	24,42	39,39	18,97	86,44
C1DBT	35,90	34,52	66,69	34,22	139,69
C2DBT	58,22	41,61	65,43	44,14	154,09
C3DBT	41,94	33,92	44,76	37,48	101,04
Ph	134,52	351,97	453,77	159,13	1076,23
C1Ph	151,86	136,99	271,81	149,32	924,55
C2Ph	125,41	92,84	154,53	102,92	672,72
C3Ph	66,07	55,52	75,31	58,46	171,41
C4Ph	14,05	33,20	40,58	38,36	77,43
ANT	24,14	45,57	109,13	55,56	306,23
Fl	396,45	422,35	572,12	293,70	1683,88
P	285,99	433,08	519,07	<LD	1907,18
C1P	204,38	353,05	387,37	274,60	1372,34
C2P	134,10	150,92	191,74	126,63	454,45
BaA	225,76	249,69	412,67	<LD	1048,79
Ch	153,10	193,26	217,26	<LD	831,38
C1Ch	109,39	80,70	177,06	138,57	392,31
C2Ch	39,76	33,49	117,76	81,43	152,38
BbFl	206,93	167,24	487,78	<LD	716,91
BkFl	76,30	47,01	93,98	74,11	296,57
BeP	96,91	60,80	120,66	90,34	362,17
BaP	154,20	96,39	283,04	154,58	598,11
Pe	32,78	21,33	46,95	36,22	113,62
IP	77,23	69,11	130,45	96,82	423,37
DBahA	8,58	23,18	36,64	27,69	82,14
BghiPe	67,43	56,56	108,36	79,19	372,29
2,6+3,5-DMPH	17,08	13,51	26,48	19,40	34,35
1,7-DMPH	52,01	51,61	78,57	54,31	175,77
16 HPA	1824,04	2238,08	3550,61	1010,00	9483,72
Σ HPA	2995,74	3586,61	5670,32	2443,66	15075,91
p-TERPHd ₁₄	81,66	80,21	100,95	88,40	93,03

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Canal do Manguê (ng g⁻¹).

	CM6	CM7	CM8	CM9	CM10	CM11
N	14,47	14,28	8,41	7,25	173,91	29,08
C1N	46,49	24,13	28,87	23,65	83,17	69,02
C2N	84,44	85,61	52,32	87,09	149,52	92,78
C3N	414,32	125,24	280,20	159,40	169,44	462,39
C4N	634,18	178,41	481,28	245,88	258,50	725,17
ACEN	72,13	54,10	55,49	23,22	256,11	131,94
ACE	43,20	35,06	45,22	37,76	69,82	86,90
F	112,29	55,62	107,27	57,15	139,97	145,85
C1F	270,96	81,81	246,92	73,13	175,10	199,52
C2F	729,78	184,04	434,24	176,07	291,75	548,80
C3F	1696,93	493,63	1165,10	263,03	797,47	1251,07
DBT	45,15	33,90	38,35	33,71	110,53	10,73
C1DBT	129,83	78,02	96,71	58,61	201,56	<LD
C2DBT	255,59	154,96	183,03	100,36	361,64	<LD
C3DBT	270,94	173,28	175,55	96,68	293,45	<LD
Ph	1104,30	329,68	670,00	266,04	1185,78	860,20
C1Ph	1180,99	300,02	574,37	195,62	941,31	1155,62
C2Ph	1421,70	381,48	728,63	218,49	849,56	1632,51
C3Ph	1295,75	349,27	638,99	199,30	667,55	1514,37
C4Ph	844,60	190,48	297,29	141,58	388,81	1051,09
ANT	159,55	96,23	114,09	58,28	393,76	202,17
Fl	1881,20	706,17	1474,21	298,49	2223,38	2629,56
P	1567,47	905,99	1030,14	478,09	2976,48	1898,30
C1P	805,01	521,17	480,69	240,63	1525,80	1608,12
C2P	806,36	274,80	227,06	138,11	709,55	946,80
BaA	938,75	439,07	552,10	221,40	1651,26	969,23
Ch	1054,48	325,62	657,29	225,03	1476,36	1168,40
C1Ch	513,69	186,36	211,19	119,37	740,06	913,64
C2Ch	190,35	201,16	105,53	1,02	356,12	415,50
BbFl	1496,54	663,81	1149,09	195,51	1275,74	1709,20
BkFl	201,98	160,66	185,81	64,91	528,12	559,98
BeP	116,13	311,41	100,95	113,78	751,74	359,33
BaP	885,05	348,29	643,62	134,12	975,93	842,20
Pe	91,92	75,27	84,78	36,33	249,46	189,09
IP	765,31	105,72	557,67	79,80	609,00	550,12
DBahA	243,71	62,34	224,51	29,82	214,38	134,23
BghiPe	1066,37	126,48	777,46	65,37	470,37	455,96
2,6+3,5-DMPh	538,72	65,53	232,56	49,87	212,22	492,56
1,7-DMPh	2296,03	185,12	1199,13	105,92	426,36	1084,55
16 HPA	11606,79	4429,09	8252,39	2242,24	14620,36	12373,32
Σ HPA	23451,91	8833,54	14884,43	4964,10	24692,45	25518,88
p-TERPHd ₁₄	61,81	108,59	62,60	100,95	110,08	79,90

**RESULTADOS DE HIDROCALBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
NO SEDIMENTO DO TESTEMUNHO SEDIMENTAR 1**

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 1 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	1	7	13	19	25
Datação	2012	2009	2005	2000	1995
N	1,49	2,18	3,04	0,63	4,51
C1N	2,12	5,58	4,20	<LQ	7,75
C2N	3,90	7,47	6,06	1,99	7,33
C3N	5,98	7,75	8,08	1,57	8,01
C4N	7,03	8,73	9,51	1,87	7,92
ACEN	35,51	51,28	41,16	40,35	40,61
ACE	1,24	2,37	2,33	0,69	2,56
F	5,81	7,30	7,78	5,96	6,68
C1F	9,05	11,92	13,93	8,38	9,32
C2F	30,18	35,48	31,56	26,98	26,70
C3F	54,29	74,73	59,57	52,31	38,75
DBT	0,59	<LQ	0,77	<LQ	<LQ
C1DBT	0,65	<LD	<LD	<LD	<LD
C2DBT	5,50	3,41	4,25	3,50	1,23
C3DBT	12,36	4,89	6,26	4,70	<LD
Ph	22,72	25,55	30,88	21,38	26,33
C1Ph	31,54	42,86	42,47	35,78	36,60
C2Ph	54,41	79,47	71,83	61,21	60,45
C3Ph	49,48	65,40	57,96	54,02	51,91
C4Ph	44,95	48,88	38,51	36,28	34,72
ANT	12,48	16,54	16,05	14,64	14,60
Fl	105,47	148,50	133,61	123,58	119,56
P	87,60	134,29	163,32	117,74	107,04
C1P	123,04	196,58	220,26	185,52	172,31
C2P	133,59	186,22	191,23	175,55	152,35
BaA	122,73	190,65	186,76	165,26	152,66
Ch	98,60	156,89	150,53	133,71	132,13
C1Ch	130,61	200,79	176,70	164,04	153,28
C2Ch	75,78	110,87	89,93	88,82	75,25
BbFl	281,75	624,51	416,87	399,19	394,55
BkFl	87,04	134,28	126,95	120,66	117,44
BeP	102,56	148,82	147,55	135,55	127,57
BaP	167,05	246,30	237,88	228,38	201,14
Pe	30,57	39,27	36,53	35,80	33,92
IP	213,54	315,28	269,46	293,94	278,86
DBaH	58,20	77,90	69,11	72,84	70,36
BghiPe	173,21	254,48	212,78	239,17	228,59
2,6+3,5-DMPh	3,51	5,07	4,70	3,98	3,71
1,7-DMPh	4,99	6,19	6,20	5,10	5,49
16 HPA	1474,45	2388,27	2068,51	1978,10	1897,63
Σ HPA	2382,62	3667,40	3285,67	3051,99	2903,01
p-TERPHd ₁₄	104,48	107,28	115,71	103,53	97,02

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 1 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	31	37	43	49	55
Datação	1990	1984	1977	1971	1966
N	2,11	2,09	2,19	2,41	2,86
C1N	4,02	3,02	2,95	3,54	2,70
C2N	3,56	3,01	1,76	2,72	1,31
C3N	3,57	3,36	2,10	3,15	1,46
C4N	3,28	2,70	1,78	2,60	0,97
ACEN	24,93	11,83	9,13	8,72	3,95
ACE	1,07	0,93	0,61	0,71	<LQ
F	3,22	2,77	1,69	2,32	1,07
C1F	5,17	4,20	2,87	3,88	1,58
C2F	14,18	10,36	7,39	9,33	3,00
C3F	32,86	26,08	14,08	15,28	6,22
DBT	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD
C1DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2DBT	0,66	<LQ	<LQ	<LD	<LD
C3DBT	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ph	11,49	9,96	7,53	10,05	4,79
C1Ph	22,07	13,16	10,86	11,43	5,71
C2Ph	31,77	17,30	14,95	13,64	7,95
C3Ph	28,45	13,44	13,24	10,26	6,30
C4Ph	22,45	9,55	8,71	7,07	4,56
ANT	8,11	5,56	4,05	4,56	2,31
Fl	70,15	50,92	51,43	49,49	35,64
P	53,92	42,08	38,07	33,37	16,85
C1P	84,61	48,08	41,47	31,96	14,69
C2P	83,33	44,36	33,40	23,98	16,80
BaA	82,10	59,98	59,88	53,89	36,21
Ch	64,42	43,49	40,85	35,22	20,60
C1Ch	77,91	43,05	34,24	28,30	17,56
C2Ch	40,32	19,73	16,42	17,87	12,03
BbFl	240,40	158,80	139,83	126,16	79,05
BkFl	75,86	54,25	52,92	48,07	32,46
BeP	77,81	47,92	44,80	40,05	28,81
BaP	110,19	76,35	70,29	60,67	45,90
Pe	24,08	14,80	14,28	13,02	8,88
IP	179,42	125,32	113,11	98,40	64,72
DBaHA	50,25	39,42	37,25	34,77	15,36
BghiPe	153,08	109,71	101,14	86,25	60,48
2,6+3,5-DMPh	1,91	1,09	0,98	0,93	0,51
1,7-DMPh	2,89	1,52	1,46	1,39	0,77
16 HPA	1130,73	793,43	729,95	655,05	422,24
Σ HPA	1690,84	1117,56	995,24	893,13	562,76
p-TERPHd ₁₄	107,77	107,99	103,17	90,54	89,20

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 1 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	61	67	73
Datação	1959	1950	1940
N	0,75	6,84	4,77
C1N	1,66	5,65	3,84
C2N	7,12	2,38	1,40
C3N	3,22	2,45	1,37
C4N	11,39	1,38	0,62
ACEN	2,65	1,86	1,79
ACE	<LQ	<LQ	<LQ
F	1,72	1,09	0,77
C1F	5,80	1,49	0,92
C2F	33,61	2,83	1,63
C3F	73,24	4,57	3,77
DBT	0,67	<LD	<LD
C1DBT	<LD	<LD	<LD
C2DBT	11,27	<LQ	<LD
C3DBT	<LD	<LD	<LD
Ph	10,83	4,44	2,95
C1Ph	19,62	4,90	3,12
C2Ph	33,97	6,28	4,29
C3Ph	33,21	6,41	4,42
C4Ph	30,85	6,99	3,70
ANT	4,10	1,80	1,31
Fl	42,28	30,81	18,55
P	58,88	13,51	15,05
C1P	29,71	11,68	13,55
C2P	37,49	10,91	10,88
BaA	35,72	20,62	23,67
Ch	22,65	14,58	16,09
C1Ch	27,08	14,97	13,79
C2Ch	27,49	8,50	7,03
BbFl	60,31	54,49	53,46
BkFl	25,61	25,88	25,39
BeP	26,47	23,20	22,98
BaP	37,64	37,55	35,79
Pe	5,36	8,05	6,70
IP	42,20	48,40	47,66
DBahA	11,07	10,04	10,35
BghiPe	43,77	46,14	46,19
2,6+3,5-DMPH	2,22	0,39	0,28
1,7-DMPH	3,39	0,68	0,40
16 HPA	400,21	318,04	303,79
Σ HPA	819,45	440,69	407,79
p-TERPHd ₁₄	67,51	106,15	90,59

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
NO SEDIMENTO DO TESTEMUNHO SEDIMENTAR 2**

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	1	7	13	19	25
Datação	2012	2009	2005	2000	1995
N	7,68	3,01	2,86	7,57	19,56
C1N	10,97	4,82	5,28	10,54	18,77
C2N	13,23	6,76	7,63	12,90	20,13
C3N	23,76	9,95	12,05	18,65	39,15
C4N	13,12	11,84	17,21	22,36	25,22
ACEN	35,39	42,72	55,69	55,91	55,55
ACE	7,39	4,47	12,76	13,36	17,27
F	9,60	8,82	25,68	24,05	27,10
C1F	12,70	13,78	27,39	26,31	27,68
C2F	26,00	28,10	39,51	37,78	39,97
C3F	63,33	80,78	117,51	110,54	99,41
DBT	1,98	3,83	3,22	2,16	4,15
C1DBT	4,42	10,91	3,82	1,67	5,71
C2DBT	12,96	27,98	17,09	10,64	30,62
C3DBT	<LD	37,23	32,24	22,81	42,45
Ph	79,64	76,20	175,05	151,63	151,78
C1Ph	58,90	66,75	124,06	115,08	100,94
C2Ph	62,87	75,11	127,28	124,80	111,02
C3Ph	47,89	57,82	84,55	87,01	77,48
C4Ph	51,89	49,62	66,87	73,24	56,46
ANT	34,13	34,66	53,97	53,38	52,39
Fl	186,17	267,19	1244,61	957,24	458,56
P	376,46	528,96	615,35	576,74	670,18
C1P	230,56	317,61	550,22	500,03	421,09
C2P	177,48	206,37	330,17	327,81	314,11
BaA	244,86	331,14	594,84	453,53	664,12
Ch	191,01	254,60	470,88	409,07	382,19
C1Ch	225,04	214,94	330,32	344,72	330,45
C2Ch	204,47	173,26	230,09	231,45	252,32
BbFl	304,73	385,96	1207,58	1040,49	1068,52
BkFl	102,98	117,40	188,29	178,38	168,83
BeP	126,63	145,09	224,83	209,71	204,38
BaP	207,78	268,84	1233,32	421,11	405,55
Pe	44,50	65,18	97,88	78,16	74,38
IP	255,15	352,03	453,46	445,21	385,97
DBahA	65,53	85,13	104,73	103,73	91,56
BghiPe	215,22	279,05	332,84	337,90	289,25
2,6+3,5-DMPH	4,20	5,49	9,21	8,98	7,27
1,7-DMPH	5,92	8,14	11,14	12,76	11,54
16 HPA	2323,72	3040,19	6771,92	5229,30	4908,39
Σ HPA	3736,42	4647,92	9221,12	7597,69	7204,26
p-TERPHd ₁₄	74,94	79,35	68,78	85,26	65,79

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	15	21	27	33	39
Datação	2005	2002	1998	1995	1991
N	5,54	6,82	9,88	6,81	7,74
C1N	9,22	10,62	14,92	11,35	12,79
C2N	10,61	11,53	16,53	14,61	15,15
C3N	15,62	16,26	22,23	22,16	20,58
C4N	21,69	21,51	28,19	26,26	27,30
ACEN	60,27	70,33	100,37	74,40	72,74
ACE	7,41	8,18	13,91	15,88	13,28
F	13,72	14,57	27,48	27,94	24,89
C1F	24,52	25,78	33,31	30,77	28,41
C2F	43,00	42,25	58,46	49,12	46,39
C3F	116,31	123,15	152,36	138,97	180,68
DBT	2,13	1,56	2,22	4,42	4,89
C1DBT	4,90	3,52	3,83	12,84	12,93
C2DBT	28,68	27,44	30,51	49,35	44,94
C3DBT	37,25	38,99	42,34	56,28	59,53
Ph	83,93	75,41	122,03	150,57	128,35
C1Ph	83,79	92,56	136,23	146,16	125,01
C2Ph	101,65	119,89	165,67	161,89	154,07
C3Ph	75,26	89,94	114,45	111,74	118,68
C4Ph	60,13	74,79	89,93	43,10	69,66
ANT	42,38	40,90	55,26	60,93	56,96
Fl	331,69	357,40	1083,33	1135,37	452,03
P	526,72	432,18	788,14	752,70	452,82
C1P	398,94	361,38	577,31	463,89	388,54
C2P	335,82	279,28	457,44	348,81	369,32
BaA	415,41	374,12	799,99	877,18	458,13
Ch	311,04	288,63	423,82	424,82	344,46
C1Ch	315,55	284,22	410,76	385,39	381,24
C2Ch	217,98	174,53	270,49	186,87	217,80
BbFl	1065,51	1037,70	1438,46	1270,16	1271,97
BkFl	181,87	182,08	270,48	242,68	212,74
BeP	223,21	215,79	315,81	246,12	225,15
BaP	392,70	393,48	1311,20	1261,90	491,04
Pe	73,79	72,69	98,58	84,65	84,08
IP	406,77	406,86	1466,81	462,80	431,65
DBahA	95,72	94,92	122,64	106,35	101,64
BghiPe	303,98	306,98	399,86	337,59	320,95
2,6+3,5-DMPH	7,38	8,55	11,14	12,31	10,70
1,7-DMPH	10,15	11,86	16,07	16,81	12,63
16 HPA	4244,67	4090,56	8433,65	7208,09	4841,39
Σ HPA	6444,72	6178,24	11475,23	9802,86	7428,54
p-TERPHd ₁₄	82,61	87,22	85,35	89,63	86,11

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	45	51	57	63	69
Datação	1986	1981	1978	1973	1968
N	4,48	8,69	7,03	9,36	7,48
C1N	5,20	14,08	12,96	19,40	13,28
C2N	2,79	18,24	19,29	32,57	18,90
C3N	2,30	25,34	26,55	44,22	25,60
C4N	2,13	38,96	39,01	50,02	32,56
ACEN	10,27	103,70	115,20	130,32	116,72
ACE	0,97	10,97	10,97	13,49	11,03
F	2,61	24,40	25,79	28,22	27,02
C1F	3,58	30,87	32,90	32,85	33,97
C2F	6,28	45,72	49,53	60,91	43,80
C3F	15,30	215,35	258,36	119,95	238,91
DBT	<LD	3,43	4,18	7,53	4,64
C1DBT	<LQ	12,70	16,72	8,58	20,05
C2DBT	<LQ	48,23	60,61	63,01	64,64
C3DBT	<LD	66,66	79,65	71,44	97,18
Ph	10,85	94,65	81,63	121,28	81,92
C1Ph	12,35	125,31	121,46	145,11	121,01
C2Ph	15,96	159,16	175,47	174,56	169,19
C3Ph	14,28	117,92	140,75	131,44	153,00
C4Ph	12,06	77,51	117,10	74,76	84,58
ANT	4,82	64,57	61,02	73,44	63,44
Fl	54,74	361,82	368,07	354,02	350,03
P	25,39	470,37	317,48	514,31	285,59
C1P	27,32	667,12	386,62	560,46	365,13
C2P	25,02	481,63	431,42	595,95	423,94
BaA	56,39	844,84	439,79	649,21	378,37
Ch	35,45	400,84	340,40	479,35	304,05
C1Ch	39,47	484,29	414,61	740,75	424,65
C2Ch	19,34	262,20	228,10	329,25	247,33
BbFl	135,37	1556,29	1480,04	1121,39	1560,52
BkFl	47,70	296,41	280,77	467,90	286,28
BeP	41,42	251,11	236,74	321,10	227,80
BaP	65,85	1420,56	1340,67	1774,91	1336,22
Pe	13,15	86,07	81,85	94,38	76,13
IP	106,37	1580,63	1596,26	2100,99	1554,69
DBahA	36,85	117,22	121,31	170,26	125,94
BghiPe	79,98	383,22	405,42	1911,28	432,20
2,6+3,5-DMPH	1,10	11,05	12,02	11,56	12,35
1,7-DMPH	1,85	13,19	14,61	20,14	14,85
16 HPA	678,08	7739,18	6991,85	9919,75	6921,49
Σ HPA	936,03	10971,08	9925,72	13597,98	9807,81
p-TERPHd ₁₄	94,94	85,15	86,72	90,93	78,89

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	75	81	87	93	99
Datação	1963	1957	1953	1950	1943
N	12,10	16,27	17,64	20,39	13,29
C1N	17,63	20,33	20,22	32,09	23,95
C2N	31,07	26,73	22,24	50,90	80,21
C3N	36,38	36,80	29,39	59,24	99,62
C4N	42,89	54,75	48,65	107,01	200,82
ACEN	205,34	158,09	150,11	492,62	905,34
ACE	13,02	14,53	9,43	24,78	32,44
F	37,42	34,14	28,63	62,56	96,04
C1F	50,81	43,65	37,25	91,57	148,13
C2F	69,79	67,86	58,00	169,90	273,73
C3F	299,51	343,69	312,81	1587,23	1188,63
DBT	9,13	8,34	5,39	13,81	18,48
C1DBT	36,60	31,27	22,68	79,11	107,86
C2DBT	131,74	103,52	73,42	365,56	577,93
C3DBT	184,67	153,80	105,68	516,37	790,29
Ph	102,27	121,88	64,48	146,88	169,58
C1Ph	175,87	170,24	118,06	393,06	702,46
C2Ph	274,21	249,58	186,85	10177,22	1245,47
C3Ph	232,91	208,41	156,45	795,85	1030,22
C4Ph	166,49	183,57	148,00	359,69	557,76
ANT	90,57	73,62	60,74	117,04	167,88
Fl	468,46	1009,95	327,03	1896,07	2088,15
P	422,12	410,06	239,46	1696,28	2880,26
C1P	671,44	659,90	362,32	2462,21	4514,39
C2P	770,30	506,92	604,95	1444,42	3254,86
BaA	883,43	827,27	368,93	2215,89	3326,27
Ch	474,54	455,81	306,08	1787,79	2858,31
C1Ch	749,36	460,51	428,19	1338,26	2380,11
C2Ch	397,85	308,39	315,41	636,94	1169,39
BbFl	2264,26	1664,90	1433,86	3880,23	5801,76
BkFl	1098,75	354,62	272,76	1658,49	2450,80
BeP	472,39	280,94	199,24	1287,40	2021,52
BaP	1771,85	1437,09	1253,31	3045,99	4889,00
Pe	106,32	114,13	61,80	170,40	192,66
IP	1982,00	1604,71	1526,92	2762,15	4462,69
DBahA	185,64	146,48	124,85	305,25	348,55
BghiPe	1804,41	486,14	422,75	2473,98	3806,06
2,6+3,5-DMPH	21,17	21,34	14,61	54,23	73,80
1,7-DMPH	23,91	27,01	15,70	76,95	96,37
16 HPA	11816,18	8815,56	6606,98	22586,39	34296,42
Σ HPA	16743,54	12848,91	9923,97	44724,60	54874,91
p-TERPHd ₁₄	87,02	90,95	91,64	97,64	93,48

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	101	105	109	111	115
Datação	1938	1933	1927	1923	1915
N	21,49	22,30	19,48	26,25	10,23
C1N	45,16	46,97	41,87	51,28	38,76
C2N	84,57	112,38	66,78	86,18	74,72
C3N	115,84	116,50	78,54	92,60	79,51
C4N	178,52	189,17	99,32	106,87	90,00
ACEN	905,63	988,44	380,57	691,47	402,93
ACE	34,19	45,42	24,32	29,24	24,85
F	96,22	118,55	63,94	75,66	66,60
C1F	149,14	167,67	94,43	100,27	93,35
C2F	281,67	285,21	165,44	206,65	179,78
C3F	823,30	980,07	498,07	84,48	77,29
DBT	21,58	23,43	11,39	13,15	12,21
C1DBT	91,11	112,25	44,39	48,29	43,60
C2DBT	365,96	554,60	205,52	214,87	222,03
C3DBT	450,29	832,35	368,93	309,40	440,01
Ph	191,35	212,64	123,76	140,17	136,88
C1Ph	467,32	705,45	263,34	282,06	288,38
C2Ph	1151,10	1324,68	696,42	683,75	653,98
C3Ph	830,95	1025,31	461,93	460,24	523,40
C4Ph	269,44	426,32	377,86	230,19	382,35
ANT	146,76	198,02	103,84	133,01	125,05
Fl	1821,79	2033,56	1165,56	1088,04	1090,83
P	2263,47	2853,82	685,36	880,64	623,53
C1P	3682,75	4884,53	1446,88	1646,30	1755,58
C2P	1381,61	3441,44	1172,64	1503,46	1695,05
BaA	2843,52	3761,20	1479,77	1511,44	1458,82
Ch	2020,46	3247,51	976,03	1014,78	956,21
C1Ch	2028,22	3275,44	1268,76	1232,43	1380,36
C2Ch	739,48	1259,16	672,43	789,48	909,87
BbFl	5312,44	6621,67	2935,84	3222,11	3372,68
BkFl	2402,52	2747,86	1508,35	1624,11	1659,07
BeP	1905,04	2385,27	1111,06	1200,36	1251,50
BaP	4412,63	5384,94	2470,57	4621,41	2728,90
Pe	209,10	226,15	124,72	151,39	126,26
IP	4038,95	4731,75	2485,71	2715,69	2655,23
DBahA	374,79	404,38	243,32	292,31	283,15
BghiPe	3395,77	3973,55	2191,52	2346,17	2294,18
2,6+3,5-DMPH	60,57	94,11	40,32	37,31	41,87
1,7-DMPH	75,86	132,89	58,74	53,20	55,59
16 HPA	30281,99	37345,60	16857,93	20412,48	17889,14
Σ HPA	45554,16	59719,93	26128,66	29906,18	28207,12
p-TERPHd ₁₄	111,82	90,40	101,80	85,10	99,13

Concentrações dos HPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	117	123	127	129	131	133
Datação	1910	1904	-	-	-	-
N	13,40	25,70	14,30	10,37	10,59	12,03
C1N	21,53	39,73	23,66	15,87	15,91	18,54
C2N	37,55	44,34	35,25	26,98	23,36	26,16
C3N	37,71	41,16	40,43	32,60	28,07	33,51
C4N	43,75	39,30	45,19	39,15	31,12	36,51
ACEN	218,32	205,71	83,64	118,51	102,03	101,18
ACE	11,59	14,23	7,68	7,33	7,20	9,72
F	36,51	37,82	26,63	24,44	25,46	23,90
C1F	52,69	50,72	41,00	44,60	38,18	39,41
C2F	72,69	60,80	91,87	81,44	73,53	76,37
C3F	240,28	177,46	40,29	170,80	46,00	24,31
DBT	6,55	6,65	4,47	5,89	3,10	5,00
C1DBT	29,55	24,97	11,41	16,64	7,91	11,22
C2DBT	105,98	72,13	33,24	47,47	25,74	34,80
C3DBT	199,72	124,21	35,47	76,69	38,02	58,16
Ph	79,14	83,31	92,23	86,38	88,59	113,36
C1Ph	156,26	142,36	126,41	134,21	123,36	143,63
C2Ph	293,77	226,69	167,50	197,05	166,44	188,46
C3Ph	297,47	207,90	151,57	168,90	139,50	157,90
C4Ph	226,00	161,87	131,66	168,35	124,58	96,25
ANT	68,46	66,99	55,38	58,40	52,39	59,57
Fl	389,19	354,06	333,86	396,41	389,83	436,28
P	311,75	299,61	330,02	290,59	280,13	337,49
C1P	746,79	476,30	371,10	398,86	351,17	414,39
C2P	698,90	584,29	435,42	442,81	395,20	434,99
BaA	857,76	708,31	376,84	457,51	409,70	451,54
Ch	486,71	398,20	305,89	347,26	321,30	364,55
C1Ch	736,09	741,80	381,49	400,62	412,56	442,48
C2Ch	487,78	428,61	271,83	333,48	252,97	287,11
BbFl	1850,40	1958,12	1329,73	1259,62	1303,13	1410,01
BkFl	344,95	344,41	226,09	260,45	242,84	236,74
BeP	318,39	338,24	219,57	241,19	216,11	233,67
BaP	1617,64	1675,51	431,50	1188,18	471,92	1283,31
Pe	91,63	85,78	62,99	77,19	74,18	73,54
IP	1698,36	1805,38	451,40	1358,41	1394,77	1422,94
DBahA	181,11	184,07	108,62	126,27	118,45	120,25
BghiPe	1521,29	1604,74	346,34	419,22	396,47	397,62
2,6+3,5-DMPH	22,12	15,27	15,81	13,99	11,03	14,12
1,7-DMPH	31,13	21,84	20,05	22,21	18,43	24,13
16 HPA	9686,56	9766,17	4520,14	6409,37	5614,81	6780,50
Σ HPA	14587,62	13841,48	7241,95	9530,16	8201,84	9616,89
p-TERPHd ₁₄	100,63	94,80	96,25	105,02	86,44	94,31

**RESULTADOS DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
NITRADOS (NHPA) NO SEDIMENTO DOS TESTEMUNHOS
SEDIMENTARES 1 E 2**

Concentrações dos NHPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 1 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	1	7	13	19	25	31	37	43	49	55	61	67	73
Data	2012	2009	2005	2000	1995	1990	1984	1977	1971	1966	1959	1950	1940
1NN	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	NF	<LQ	NF	<LQ	<LQ	NF
2NN	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
5NAce	NF	NF	NF	NF	NF	<LQ	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
2NFI	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	<LQ
9NAnt	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	<LQ	NF
9NPh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	<LQ
3NPh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
2NFI	17,62	6,83	13,39	11,84	NF	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	5,55	NF	NF
3NFI	NF	NF	NF	8,01	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
1NP	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
7NBaA	23,86	NF	21,40	34,95	NF	NF	<LQ	<LQ	<LQ	NF	7,89	NF	NF
6NCh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
Recuperação (%)	133,04	125,61	119,40	122,21	109,76	122,59	101,91	93,61	63,70	37,52	51,41	57,45	56,09

Concentrações dos NHPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g⁻¹).

Profundidade (cm)	1	3	5	7	9	15	21	27	33	39	45	51	57
Data	2012	2011	2009	2008	2007	2005	2002	1998	1995	1991	1986	1981	1978
1NN	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	NF	<LQ	<LQ	<LQ	NF	<LQ	<LQ
2NN	3,43	3,25	3,25	NF	2,44	3,27	3,25	NF	NF	3,26	NF	NF	3,26
5NAce	<LQ	<LQ	<LQ	NF	NF	<LQ	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	<LQ	<LQ
2NFI	<LQ	<LQ	<LQ	NF	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
9NAnt	NF	<LQ	NF	NF	NF	<LQ	<LQ	<LQ	NF	NF	<LQ	NF	<LQ
9NPh	7,05	<LQ	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
3NPh	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	<LQ	NF	NF
2NFI	NF	<LQ	12,66	<LQ	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
3NFI	<LQ	NF	NF	NF	5,84	NF	NF	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	<LQ
1NP	<LQ	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
7NBaA	NF	NF	42,28	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
6NCh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
Recuperação (%)	77,03	93,73	104,22	106,81	105,59	83,73	90,19	92,09	119,85	108,19	80,34	109,93	89,36

Concentrações dos NHPAs obtidos para as amostras de sedimento do Testemunho 2 (ng g^{-1}).

Profundidade (cm)	63	69	75	81	87	93	99	101	105	109	111	115	117
Data	1973	1968	1963	1957	1953	1950	1943	1938	1933	1927	1923	1915	1910
1NN	NF	<LQ	NF	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	NF
2NN	3,25	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
5NAce	<LQ	NF	NF	NF	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	NF	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2NFI	<LQ	NF	<LQ	NF	NF	<LQ	<LQ	<LQ	NF	<LQ	NF	NF	NF
9NAnt	NF	NF	NF	NF	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	NF	NF	NF	NF
9NPh	NF	NF	NF	NF	5,03	<LQ	5,73	5,33	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
3NPh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
2NFI	NF	10,82	11,76	8,37	15,73	13,79	20,49	23,67	16,17	14,85	14,29	16,08	12,09
3NFI	NF	7,22	6,54	NF	7,68	7,45	8,28	8,13	7,04	6,30	6,58	7,39	7,18
1NP	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
7NBaA	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
6NCh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF
Recuperação (%)	88,57	106,17	103,92	85,20	85,71	72,30	74,65	137,40	115,31	117,09	122,45	96,38	102,80

RESULTADOS DOS HPAS ADICIONAIS OBTIDO NO MPS DOS RIOS

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do rio Caceribu.

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do rio Guapimirim.

Código	GM1	GM2	GM3	GM4	GM5	GM6	GM7	GM8	GM9	GM10	GM11
Aceph	0,20	NF	0,34	0,48	0,34	0,69	0,87	0,67	0,98	0,60	0,41
BcPh	NF	NF	NF	0,15	NF	NF	0,21	NF	0,16	NF	NF
DajA	NF	NF	0,20	NF	0,21	NF	NF	0,21	NF	NF	NF
ICh	NF	NF	NF	1,57	1,34	NF	NF	0,19	NF	NF	NF
Pf	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	0,19	NF	NF	NF
BbCh	NF	NF	NF	NF	0,12	NF	NF	0,20	NF	NF	NF
Pc	NF	NF	NF	0,12	0,36	NF	NF	0,20	NF	NF	NF
Re	4,54	0,88	0,48	7,88	1,41	8,65	14,38	2,96	5,99	6,54	5,45

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do rio Suruí.

Código	SU1	SU2	SU3	SU4	SU5	SU6	SU7	SU8	SU9	SU10	SU11
Aceph	0,53	0,21	1,23	0,64	0,33	0,46	NF	0,49	0,71	0,48	0,56
BcPh	NF	NF	0,16	NF	NF	NF	0,16	NF	NF	NF	NF
DajA	NF	NF	0,14	NF	NF	NF	NF	0,36	NF	NF	NF
ICh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	0,32	NF	NF	NF
Pf	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	0,29	NF	NF	NF
BbCh	NF	NF	NF	NF	NF	NF	NF	0,33	NF	NF	NF
Pc	NF	NF	0,14	0,16	NF	NF	NF	0,35	NF	NF	NF
Re	6,16	0,99	1,51	7,69	2,78	6,51	15,05	3,03	5,91	3,55	3,61

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do rio Iguaçu.

Código	IG1	IG2	IG3	IG4	IG5	IG6	IG7	IG8	IG9	IG10	IG11
Aceph	0,99	1,59	1,57	2,81	0,90	0,22	1,00	0,91	0,61	1,57	1,26
BcPh	NF	NF	NF	0,90	NF	NF	NF	0,26	0,56	NF	0,19
DajA	NF	NF	0,88	0,73	0,33	NF	NF	0,73	NF	NF	NF
ICh	NF	NF	NF	24,67	NF	NF	NF	0,56	NF	NF	NF
Pf	NF	NF	NF	0,21	NF	NF	NF	0,37	NF	NF	NF
BbCh	NF	1,08	0,75	0,31	NF	NF	0,24	0,62	1,38	NF	NF
Pc	NF	0,89	1,03	0,99	NF	NF	NF	1,04	1,39	NF	NF
Re	7,36	9,32	1,53	24,83	2,46	16,36	7,20	3,42	3,01	13,67	3,67

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do rio São João de Meriti

Código	SJM1	SJM2	SJM3	SJM4	SJM5	SJM6	SJM7	SJM8	SJM9	SJM10	SJM11
Aceph	0,61	NF	1,50	1,16	0,68	0,30	0,46	0,71	0,79	0,28	0,31
BcPh	NF	NF	0,51	NF	0,41	0,21	0,24	0,22	0,46	0,17	0,12
DajA	NF	NF	1,87	5,37	2,21	0,37	NF	0,76	NF	NF	NF
ICh	NF	NF	NF	NF	NF	0,23	NF	0,79	NF	NF	NF
Pf	NF	NF	0,25	NF	NF	NF	NF	0,48	NF	NF	NF
BbCh	NF	NF	0,36	NF	0,15	NF	NF	0,55	NF	NF	NF
Pc	NF	NF	0,40	NF	NF	NF	NF	0,57	NF	NF	NF
Re	5,29	1,05	0,66	10,20	0,82	1,75	3,12	2,75	2,06	2,47	1,22

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do rio Irajá.

Código	IR1	IR2	IR3	IR4	IR5	IR6	IR7	IR8	IR9	IR10	IR11
Aceph	1,42	0,61	19,51	0,61	NF	0,62	1,05	2,43	0,57	0,44	1,63
BcPh	NF	NF	36,58	0,32	16,65	1,99	7,28	4,19	1,31	1,18	2,82
DajA	NF	0,64	20,68	2,76	10,93	0,26	4,24	4,64	0,82	NF	1,91
ICh	NF	NF	84,84	NF	42,94	0,77	1,60	4,02	NF	NF	NF
Pf	NF	NF	5,34	NF	3,77	NF	NF	2,03	NF	NF	1,14
BbCh	NF	1,71	13,53	0,31	8,43	0,61	5,89	4,00	NF	NF	1,80
Pc	NF	NF	15,11	0,25	7,68	0,49	2,55	4,25	NF	2,63	2,01
Re	6,97	3,11	12,06	1,15	1,67	3,64	9,97	5,29	2,64	3,66	5,60

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do Canal do Cunha.

Código	CC1	CC2	CC3	CC4	CC5	CC6	CC7	CC8	CC9	CC10	CC11
Aceph	-	NF	3,36	0,61	0,82	0,15	0,48	0,39	0,43	0,27	0,42
BcPh	-	NF	4,38	5,13	NF	14,30	0,61	0,54	1,19	2,50	0,47
DajA	-	NF	6,31	5,12	7,41	0,61	NF	0,92	NF	NF	NF
ICh	-	NF	161,42	NF	NF	0,60	NF	0,89	NF	NF	NF
Pf	-	NF	2,58	NF	NF	1,52	NF	0,45	NF	NF	NF
BbCh	-	NF	1,92	0,71	0,31	6,55	NF	0,68	NF	NF	NF
Pc	-	0,52	5,43	0,39	NF	6,33	0,96	0,62	NF	1,82	NF
Re	-	2,18	2,86	2,00	1,39	3,20	4,45	1,68	4,24	3,11	2,14

Resultados em ng L⁻¹ obtidos para os HPAs adicionais avaliados no MPS do Canal do Mangue.

Código	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CM6	CM7	CM8	CM9	CM10	CM11
Aceph	NF	NF	1,25	0,37	0,84	0,45	0,32	0,62	0,60	NF	0,50
BcPh	0,47	0,28	3,13	1,91	1,29	0,33	0,77	1,43	1,19	0,18	1,70
DajA	0,99	NF	3,66	6,65	NF	0,54	0,49	1,78	1,17	NF	0,97
ICh	NF	NF	85,00	NF	9,95	NF	NF	1,33	NF	NF	NF
Pf	NF	0,18	1,41	0,32	NF	NF	NF	0,54	NF	NF	NF
BbCh	0,54	0,17	1,24	0,72	1,17	NF	1,02	1,09	NF	NF	NF
Pc	NF	NF	3,11	0,71	NF	NF	NF	1,07	NF	NF	NF
Re	3,05	0,96	1,46	2,87	1,60	3,15	3,54	2,47	6,07	1,23	1,97