



Leonardo Gripp Bom Amorim

**Desenvolvimento de método multiresíduo em
GC-MS/MS e lógica Fuzzy no estudo de PAHs,
PCBs, PBDEs e pesticidas organoclorados e
sua aplicação em sistemas costeiros do Brasil**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio em cumprimento parcial
dos requisitos para o grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Carlos German Massone

Rio de Janeiro
Abril, 2023



Leonardo Gripp Bom Amorim

**Desenvolvimento de método multiresíduo em
GC-MS/MS e lógica Fuzzy no estudo de PAHs,
PCBs, PBDEs e pesticidas organoclorados e
sua aplicação em sistemas costeiros do Brasil**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química da PUC-Rio em cumprimento parcial
dos requisitos para o grau de Doutor em Química.

Profº Drº Carlos German Massone
Orientador
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Profº Drº José Marcus de Oliveira Godoy
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Profª Drª Cassia de Oliveira Farias
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Profº Drº José Antonio Baptista Neto
Universidade Federal Fluminense

Profº Drº Rafael André Lourenço
Universidade de São Paulo

Rio de Janeiro, 20 de abril de 2023

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

Leonardo Gripp Bom Amorim

O autor é bacharel em Oceanografia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2015) e Mestre em Oceanografia pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (2018) com ênfase em geoquímica orgânica marinha.

Ficha catalográfica

Amorim, Leonardo Gripp Bom

Desenvolvimento de método multiresíduo em GC-MS/MS e lógica Fuzzy no estudo de PAHs, PCBs, PBDEs e pesticidas organoclorados e sua aplicação em sistemas costeiros do Brasil / Leonardo Gripp Bom Amorim; orientador: Carlos German Massone. – 2023.

248 f.: il. color.; 30 cm

Tese (doutorado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2023.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. GC-MS/MS. 3. HPAs. 4. PCBs. 5. PBDEs. 6. Lógica Fuzzy. I. Massone, Carlos German. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço à PUC-Rio por possibilitar a maior conquista que já tive na minha vida. Concluir um doutorado é algo que foi além das minhas expectativas, que quando jovem universitário, não imaginava que teria essa trajetória. Me orgulho profundamente que essa conquista tenha se concretizado em uma instituição tão importante para a ciência do Rio de Janeiro e do Brasil.

Não posso deixar de ressaltar também a honra de fazer parte do LabMAM, um laboratório que por toda a estrutura e corpo técnico, se faz uma das maiores referências do país em análises ambientais. Encontrei neste lugar uma equipe altamente qualificada e que, por mais que as dificuldades geradas pelas grandes demandas de trabalho tenham causado conflitos, não seria possível a realização deste trabalho sem a ajuda de pessoas dedicadas ao que fazem. Poderia citar nome a nome de todos que participaram de alguma forma deste trabalho, mas com certeza cometeria a injustiça de esquecer alguns. Agradeço do fundo do coração por toda a disponibilidade que cada um pôde oferecer durante esses anos.

Agradeço especialmente ao meu orientador, Carlos German Massone, que de fato foi “Orientador”. Desde o incentivo na seleção para o doutorado, passando pelas horas dedicadas a me ajudar com o desenvolvimento do método (inclusive em finais de semana), pelo presente que foi a inscrição no congresso internacional de geoquímica (Goldschmidt) e tantos outros gestos que só me fizeram ter certeza de que a escolha de ter aceitado o desafio de fazer um doutorado foi um acerto.

Este trabalho também só foi possível graças à colaboração de laboratórios parceiros, como o LabÁguas, também da PUC-Rio, e o Lagom, da UERJ. Este trabalho se soma a todo o esforço feito pela equipe do professor Godoy, que coletou as amostras de sedimentos superficiais e os testemunhos e realizaram a datação dos testemunhos sedimentares. À professora Cássia, que sou eternamente agradecido pela dedicação na orientação da minha monografia e no meu mestrado, agradeço à parceria com as análises de COT e NT.

À minha família, apesar de não participarem ativamente da realização do doutorado, também devo gratidão por ser o meu alicerce e ter a certeza de que nos piores momentos posso contar com pessoas que me amam e vão estar

sempre comigo. E quando me refiro à família, me refiro também à pessoa mais importante da minha vida e que hoje é com quem eu divido minhas angústias e alegrias, minhas fraquezas e minhas virtudes. Foi com ele que eu descobri um novo eu e a cada dia venço algumas barreiras com sua ajuda. Te amo Thiago!

Não importa o quanto e quantas pessoas eu agradeça, sempre será insuficiente.

O capítulo 3 foi reproduzido com permissão da *Springer Nature*.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Amorim, Leonardo Gripp Bom; Massone, Carlos German. **Desenvolvimento de método multiresíduo em GC-MS/MS e lógica Fuzzy no estudo de PAHs, PCBs, PBDEs e pesticidas organoclorados e sua aplicação em sistemas costeiros do Brasil.** Rio de Janeiro, 2023. 248p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O atual trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método multiresíduo e aplicação em testemunhos sedimentares para uma análise geocronológica da contaminação da Baía de Sepetiba por quatro classes de contaminantes orgânicos: (i) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), (ii) bifenilos policlorados (PCBs); (iii) éteres difenólicos polibromados (PBDEs) e (iv) pesticidas organoclorados (OCPs). Além dos analitos contemplados no método desenvolvido, foram analisados outros parâmetros (HPAs alquilados, Biomarcadores de petróleo, Hidrocarbonetos Alifáticos, Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total) para que fosse possível uma análise mais aprofundada das fontes e da origem da MO e de compostos associados ao petróleo. Os testemunhos sedimentares foram coletados entre julho e outubro de 2016 e foram datados pela análise da atividade do decaimento de ^{210}Pb e validado usando perfis de Zn e Cd. O método desenvolvido é baseado na extração ultrassônica com uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) e cromatografia gasosa acoplada com análise de espectrometria de massa em tandem (GC-MS/MS) no modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM). Um total de 89 compostos, dentre HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs, foram identificados usando dois padrões de íon produto/precursor para cada analito. O limite de detecção do método (MDL; 0,001 – 0,055 ng g⁻¹) e limite de quantificação do método (MQL; 0,002 – 0,184 ng g⁻¹) estão abaixo dos níveis de poluição aceitáveis adotados pelas diretrizes internacionais de qualidade de sedimentos. O método, que foi publicado na revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry* em maio de 2022, mostrou-se seletivo, sensível, preciso e linear, com a vantagem de reduzir o tempo de manuseio da amostra e a quantidade utilizada de materiais como solvente e adsorventes. A fim de analisar de forma mais

aprofundada as fontes e origens dos HPAs nos testemunhos analisados, foi aplicado uma análise de dados baseada na Lógica Fuzzy, mais especificamente pelo algoritmo Fuzzy C-Means (FCM). Para que tivéssemos um melhor embasamento teórico da aplicação dessa ferramenta, um artigo foi publicado na revista *Ocean and Coastal Research* em fevereiro de 2022, com base na reavaliação estatística dos dados de dois trabalhos sobre contaminação do sedimento de baías costeiras por HPAs. Resultados obtido por meio de ferramentas de avaliação tradicionais foram comparadas com aqueles obtidos por FCM, que apresentaram maior detalhamento qualitativo. Embora a Lógica Fuzzy não produza interpretações quantitativas, sua aplicação gera dados adequados para que se evite uma inferência enviesada de fontes de contaminação de HPAs. A aplicação do método na análise dos testemunhos sedimentares foi bem-sucedida e a maioria das camadas apresentou valores de OCPs e PBDEs abaixo do MQL. Os valores de PCBs variaram de <MQL a 1,47 ng g⁻¹ (média de 0,24 ± 0,38 ng g⁻¹) em T18 e de 0,35 a 6,24 ng g⁻¹ (média de 1,82 ± 1,37 ng g⁻¹) em T26. Os HPAs variaram de 67,97 a 404,61 ng g⁻¹ (média de 192,38 ± 98,48 ng g⁻¹) em T18 e de 154,59 a 685,47 ng g⁻¹ (média de 382,55 ± 168,45 ng g⁻¹) em T26.

Palavras-chave

GC-MS/MS; HPAs; PCBs; PBDEs; Lógica Fuzzy.

Abstract

Amorim, Leonardo Gripp Bom; Massone, Carlos German. **Multiresidue method development in GC-MS/MS and Fuzzy Logic in the study of PAHs, PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides and their application in coastal systems in Brazil**. Rio de Janeiro, 2023. 248p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The present work aimed at developing a multiresidue method and application in sedimentary testimonies for a geochronological analysis of the contamination of Sepetiba Bay by four classes of organic contaminants: (i) polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), (ii) polychlorinated biphenyls (PCBs); (iii) polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and (iv) organochlorinated pesticides (OCPs). In addition to the analytes contemplated in the method developed, other parameters were analyzed (alkylated PAHs, petroleum biomarkers, aliphatic hydrocarbons, total organic carbon and total nitrogen) to allow a more in-depth analysis of the sources and origin of organic matter and compounds associated with petroleum. Sediment cores were collected between July and October 2016 by Gonçalves et al. (2020) and were dated by analysis of ^{210}Pb decay activity and validated using Zn and Cd profiles. The developed method is based on ultrasonic extraction with a mixture of dichloromethane:methanol (9:1 v/v) and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry analysis (GC-MS/MS) in multiple reaction monitoring (MRM) mode. A total of 89 compounds, among PAHs, PCBs, OCPs, and PBDEs, were identified using two product/precursor ion standards for each analyte. The method detection limit (MDL; 0.001 - 0.055 ng g⁻¹) and method quantification limit (MQL; 0.002 - 0.184 ng g⁻¹) are below acceptable pollution levels adopted by international sediment quality guidelines. The method, which was published in the journal *Analytical and Bioanalytical Chemistry* in May 2022, was shown to be selective, sensitive, accurate, and linear, with the advantage of reducing sample handling time and the amount used of materials such as solvent and adsorbents. In order to further analyze the sources and origins of PAHs in the analyzed core samples, we applied a data analysis based on Fuzzy Logic, more specifically the Fuzzy C-Means (FCM) algorithm. In order to have a better theoretical basis for the application of this tool,

an article was published in the journal Ocean and Coastal Research in February 2022, based on the statistical re-evaluation of data from two studies on sediment contamination of coastal bays by PAHs. Results obtained through traditional assessment tools were compared with those obtained by FCM, which showed greater qualitative detail. Although Fuzzy Logic does not produce quantitative interpretations, its application generates adequate data to avoid biased inference of PAH contamination sources. The application of the method in the analysis of the sediment cores was successful and most layers showed OCPs and PBDEs values below the MQL. PCBs values ranged from <MQL to 1.47 ng g^{-1} (mean $0.24 \pm 0.38 \text{ ng g}^{-1}$) in T18 and from 0.35 to 6.24 ng g^{-1} (mean $1.82 \pm 1.37 \text{ ng g}^{-1}$) in T26. PAHs ranged from 67.97 to 404.61 ng g^{-1} (mean $192.38 \pm 98.48 \text{ ng g}^{-1}$) at T18 and from 154.59 to 685.47 ng g^{-1} (mean $382.55 \pm 168.45 \text{ ng g}^{-1}$) at T26.

Keywords

GC-MS/MS; PAHs; PCBs; OCPs; PBDEs; Fuzzy Logic.

Sumário

Capítulo 1 Introdução	22
1.1. Introdução geral	22
1.2. Objetivos da tese	24
1.3. Fundamentação Teórica	25
1.3.1. Compostos orgânicos como contaminantes ambientais	25
1.3.2. Análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais	46
1.3.3. Estudo geocronológico da contaminação por compostos orgânicos	57
1.4. Área de Estudo	64
1.4.1. Características ambientais da Baía de Sepetiba	64
1.4.2. Marcos históricos do processo de deterioração ambiental da Baía de Sepetiba	66
1.5. Esboço da tese	71
 Capítulo 2 Lógica Fuzzy: adicionando incertezas naturais à avaliação ambiental	 73
Leonardo Gripp Bom Amorim, Carlos German Massone, Renato da Silva Carreira, Angela de Luca Rebello Wagener	73
Resumo	73
2.1. Introdução	74
2.2. Métodos	76
2.3. Discussão	78
2.3.1. Baía de Guanabara	78
2.3.2. Baía de Todos os Santos	82
2.4. Conclusões	86
 Capítulo 3 Desenvolvimento de método multiresíduo para análise de contaminantes orgânicos e aplicação a sedimentos superficiais utilizando cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa tandem	 87
Leonardo Gripp Bom Amorim, Renato da Silva Carreira, Diana Moreira, Arthur de Lemos Scofield, Carlos German Massone	87
Resumo	87

3.1. Introdução	89
3.2. Método	90
3.2.1. Reagentes e químicos	90
3.2.2. Processamento das amostras	91
3.2.3. Instrumentação e análise em GC-MS/MS	92
3.2.4. Parâmetros de validação	93
3.2.5. Características das amostras reais analisadas	94
3.3. Resultados	96
3.3.1. Otimização do método em GC-MS/MS	96
3.3.2. Resultados dos parâmetros de validação	98
3.3.3. Aplicação do método proposto em sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba	103
3.4. Conclusões	104

Capítulo 4 Análise geocronológica da contaminação por petróleo e contaminantes orgânicos da Baía de Sepetiba	106
--	-----

Leonardo Gripp Bom Amorim, Renato da Silva Carreira, Diana Moreira, Carlos German Massone	106
---	-----

Resumo	106
--------	-----

4.1. Introdução	107
-----------------	-----

4.2. Materiais e Métodos	109
--------------------------	-----

4.2.1. Coleta dos testemunhos sedimentares	109
--	-----

4.2.2. Datação dos testemunhos sedimentares	110
---	-----

4.2.3. Preparo das amostras dos testemunhos	111
---	-----

4.2.4. Análise dos POPs e dos HPAs parentais	112
--	-----

4.2.5. Análise dos HPAs alquilados	112
------------------------------------	-----

4.2.6. Análise de terpanos e esteranos	113
--	-----

4.2.7. Análise dos hidrocarbonetos alifáticos	115
---	-----

4.2.8. Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total	115
--	-----

4.2.9. Tratamento estatístico	116
-------------------------------	-----

4.3. Resultados	116
-----------------	-----

4.3.1. Caracterização do ambiente sedimentar	117
--	-----

4.3.2. Caracterização dos compostos derivados de petróleo presentes no sedimento	127
--	-----

4.3.3. Caracterização da contaminação por contaminantes orgânicos semivoláteis	145
--	-----

4.4. Conclusões	168
Capítulo 5 Conclusões	170
Referências	173
Material Suplementar	198

Lista de Figuras

Figura 1.1: Estrutura geral dos PCBs	28
Figura 1.2: Estrutura do p,p'DDT, p,p'DDD e p,p'DDE	33
Figura 1.3: Estrutura do Lindano	36
Figura 1.4: Estrutura do Aldrin	37
Figura 1.5: Estrutura do Dieldrin	37
Figura 1.6: Estrutura do Endrin, Endrin Aldeído e Endrin Cetona	38
Figura 1.7: Estrutura do Endossulfan I, Endossulfan II e Endossulfan Sulfato	39
Figura 1.8: Estrutura do trans-clordano e do cis-clordano	39
Figura 1.9: Estrutura do Heptacloro	40
Figura 1.10: Estrutura do Heptacloro Epóxido	41
Figura 1.11: Estrutura geral dos PBDEs	41
Figura 1.12: Estrutura de HPAs de baixo peso molecular (de 2 e 3 anéis aromáticos)	44
Figura 1.13: Estrutura dos HPAs de alto peso molecular (de 4 a 6 anéis aromáticos)	45
Figura 2.1: Localização das áreas de estudo selecionadas para o estudo - Baía de Guanabara à esquerda e Baía de Todos os Santos à direita	77
Figura 2.2: Representação dos graus de pertinência das amostras em relação aos grupos Petrogênico, Natural/Combustível e Pirolítico/Intemperismo ao longo da Baía de Guanabara e a distribuição de HPAs nas amostras P03, P08 e P11. Dados de Massone et al. (2013)	80
Figura 2.3: Representação dos graus de pertinência das amostras em relação aos grupos Petrogênicos e Pirolíticos ao longo da Baía de Todos os Santos e a distribuição dos HAP nas amostras I3, I5, I11 e I29. Dados de Wagener et al. (2010)	83
Figura 2.4: Razões diagnósticas aplicadas às amostras da Baía de Todos os Santos. Dados de Wagener et al. (2010). Razões: FI/(FI+Py) - Fluoranteno (FI) e Pireno (Py); (I-Py)/(I-Py+BghiP) - Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py) e	

Benzo(ghi)perileno (BghiPer); A/A+Ph - Antraceno (A) e Fenantreno (Ph); BaA/BaA+Ch - Benzo(a)antraceno (BaA) e Criseno (Ch)	84
Figura 3.1: Localização das estações de amostragem de Gonçalves et al. (2020) e aquelas selecionadas segundo a aplicação do algoritmo FCM e a aquelas selecionadas para este trabalho	96
Figura 3.2: Comparação dos picos cromatográficos de Fluorantene e Pireno nas amostras com e sem matriz	99
Figura 4.1: Localização dos pontos de amostragem de T18 e T26	110
Figura 4.2: Perfil dos teores de COT e NT e da razão C/N ao longo de T18 e T26	118
Figura 4.3: Perfil das concentrações do Σ nalc, HAT e MCNR, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	121
Figura 4.4: Contribuição dos n-alcenos individuais (n-C10 a n-C40) nas camadas correspondentes aos anos de 1980, 2003 e 2016	124
Figura 4.5: Valores do ICP ao longo dos perfis de T18 e T26	126
Figura 4.6: Perfil das concentrações do Σ Hopanos e Σ Esteranos, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	129
Figura 4.7: Perfil das concentrações do Σ terpanos tricíclicos e do terpano tetracíclico (C24), bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	130
Figura 4.8: Perfil das concentrações do Hopano C29, Hopano C30, Moretano C29 e Moretano C30, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	132
Figura 4.9: Distribuição de homopanos nas camadas correspondentes aos anos de 1985, 2003 e 2016 de T18	134
Figura 4.10: Distribuição de homopanos nas camadas correspondentes aos anos de 1987, 1998 e 2016 de T26	135
Figura 4.11: Perfil da concentração do Gamacerano, bem como tal valor normalizado pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	137
Figura 4.12: Perfil dos valores da razão C24Tt/H30, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	139

Figura 4.13: Perfil das concentrações do C23 tricíclico e C24 tricíclico, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	140
Figura 4.14: Diagrama ternário do somatório dos epímeros R e S da configuração $\alpha\beta\beta$ dos esteranos C27, C28 e C29, bem como seus perfis ao longo de T18 e T26	142
Figura 4.15: Perfil das concentrações dos epímeros R e S das configurações $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ dos esteranos C27, C28 e C29, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18	143
Figura 4.16: Perfil das concentrações dos epímeros R e S das configurações $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ dos esteranos C27, C28 e C29, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T26	144
Figura 4.17: Perfil das concentrações dos tri-PCBs, tetra-PCBs, penta-PCBs, hexa-PCBs e hepta-PCBs, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	147
Figura 4.18: Perfil das concentrações de HPAs totais e $\Sigma 16$ HPA, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	153
Figura 4.19: Perfil das concentrações do somatório de HPAs leves (2 e 3 anéis) e HPAs pesados (4 a 6 anéis), bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	154
Figura 4.20: Perfil das concentrações do somatório das séries de naftalenos, fluorenos, fenantrenos e pirenos, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26	160
Figura 4.21: Perfil das concentrações do perileno somatório dos isômeros do perileno (BaP, BeP, BbF e BjkF), bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18	162
Figura 4.22: Perfil dos graus de pertinência das camadas de T18 e T26 com os grupos 1 (perfil de mistura de fontes), 2 (perfil de predomínio de fluorenos) e 3 (perfil de predominância de compostos de origem diagenética) e a distribuição dos HPAs individuais nas camadas com maior grau de pertinência com cada um dos grupos	166

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Condições cromatográficas do método desenvolvido (Gripp et al., 2022a)	92
Tabela 3.2: Compostos contemplados pelo método e seus respectivos valores de MDL, MQL, Teste t e teste F (Gripp et al., 2022a)	100
Tabela 4.1: Condições cromatográficas para análise de HPAs alquilados	112
Tabela 4.2: Condições cromatográficas para análise de terpanos e esteranos	113
Tabela 4.3: Compostos individuais de terpanos e esteranos analisados, suas abreviações, fórmulas moleculares e massa molar	114
Tabela 4.4: Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos alifáticos	115
Tabela 4.5 : Valores de referência de Tel, Pel, ERL, ERM e níveis 1 e 2 do CONAMA 454/2012	151
Tabela 4.6: comparação dos valores encontrados em T18 e T26 com os valores de Tel, Pel e níveis 1 e 2 do CONAMA 454/2012	156
Tabela 4.7: Comparação dos valores encontrados em T18 e T26 com outros trabalhos	165

Lista de Abreviações

Σ Res - Hidrocarbonetos Alifáticos Resolvidos Totais

25-Nor - 17 α (H), 21 β (H)-25-norhopano

Ace - acenafteno

Aceft - acenaftileno

Ant - antraceno

BaA - benzo(a)antraceno

BaPi - benzo(a)pireno

BbFt - benzo(b)fluoranteno

BghiPe - benzo(ghi)perileno

BkFt - benzo(k)fluoranteno

C27 $\alpha\alpha\alpha$ R - 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Colestano (20R)

C27 $\alpha\alpha\alpha$ S - 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Colestano (20S)

C27 $\alpha\beta\beta$ R - 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Colestano (20R)

C27 $\alpha\beta\beta$ S - 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Colestano (20S)

C28 $\alpha\alpha\alpha$ R - 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Ergostano (20R)

C28 $\alpha\alpha\alpha$ S - 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Ergostano (20S)

C28 $\alpha\beta\beta$ R - 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Ergostano (20R)

C28 $\alpha\beta\beta$ S - 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Ergostano (20S)

C29 $\alpha\alpha\alpha$ R - 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Etigmastano (20R)

C29 $\alpha\alpha\alpha$ S - 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-Etigmastano (20S)

C29 $\alpha\beta\beta$ R - 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Etigmastano (20R)

C29 $\alpha\beta\beta$ S - 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-Etigmastano (20S)

COSVs - contaminantes orgânicos semivoláteis

COT - Carbono Orgânico Total

COVs - contaminantes orgânicos voláteis

Cri - criseno

CRM - material de referência certificado

CSN - Companhia Siderúrgica Nacional

CV - Coeficiente de Variação

DbahA - dibenzo(a,h)antraceno

DC - corrente contínua

DDD - diclorodifenildicloroetano

DDE - diclorodifenildicloroetileno
DDT - difenildiclorotricloroetano
DIA 27R - 13 β (H), 17 α (H)-diacolestano (20R) (Diasterano)
DIA 27S - 13 β (H), 17 α (H)-diacolestano (20S) (Diasterano)
ERL - *Efect Range Low*
ERM - *Efect Range Median*
FCM - *Fuzzy C-Means*
FCV - *Fuzzy C-Varieties*
Fen - fenantreno
Flu - fluoreno
Ft - fluoranteno
Ga - Gamacerano
GC-ECD - cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons
GC-MS - cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
GC-MS/MS - cromatografia gasosa acoplada espectrômetro de massas tandem
GK - Gustafson-Kessel
H29 - 17 α (H), 21 β (H)-C30-norhopano
H30 - 17 α (H), 21 β (H)-hopano
H31R - 17 α (H), 21 β (H)-homohopano 22R
H31S - 17 α (H), 21 β (H)-homohopano 22S
H32R - 17 α (H), 21 β (H)-bishomohopano 22R
H32S - 17 α (H), 21 β (H)-bishomohopano 22S
H33R - 17 α (H), 21 β (H)-trishomohopano 22R
H33S - 17 α (H), 21 β (H)-trishomohopano 22S
H34R - 17 α (H), 21 β (H)-tetrahomohopano 22R
H34S - 17 α (H), 21 β (H)-tetrahomohopano 22S
H35R - 17 α (H), 21 β (H)-pentahomohopano 22R
H35S - 17 α (H), 21 β (H)-pentahomohopano 22S
HATs - Hidrocarbonetos Alifáticos Totais
HCH - hexaclorociclohexano
HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HRGC - cromatografia gasosa de alta resolução
IPC - Índice de Preferência de Carbono
I-Pi - indeno(1,2,3-c,d)pireno
IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

K_{oc} - constante de partição com carbono
K_{ow} - coeficiente de partição octanol-água
LaGOM - Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha
M29 - 17β(H), 21α(H)-normoretano
M30 - 17β(H), 21α(H)-moretano
MCNR - Mistura Complexa não Resolvida
MDIC - Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio
MDL - limite de detecção de método
MLR - regressão linear multivariada
MMA - Ministério do Meio Ambiente
MO – MO
MQL - limite de quantificação de método
MRM - monitoramento múltiplo de reações
N – Naftaleno
NIST - *National Institute of Standards and Technology*
NT - Nitrogênio Total
OCPs - Pesticidas Organoclorados
PBDEs - Ésteres Difenílicos Polibromados
PCA - Análise de Componentes Principais
PCBs - Bifenilas Policloradas
PEL - *Probable Effect Level*
Pi - pireno
PLE - extração com líquido pressurizado
POPs - poluentes orgânicos persistentes
Q1 - primeiro quadrupolo
q2 - cela de colisão
Q3 - terceiro quadrupolo
RF - Radiofrequência
RoHS - *Restriction of Certain Hazardous Substances*
SIM - *Single Ion Monitoring*
SQG - guia de qualidade dos sedimentos
SRM - monitoramento seletivo de reações
T19 - Terpano tricíclico C19
T20 - Terpano tricíclico C20
T21 - Terpano tricíclico C21
T22 - Terpano tricíclico C22

T23 - Terpano tricíclico C23

T24 - Terpano tricíclico C24

T25R - Terpano tricíclico C25 R

T25S - Terpano tricíclico C25 S

T26R - Terpano tricíclico C26 R

T26S - Terpano tricíclico C26 S

T28R - Terpano tricíclico C28 R

T28S - Terpano tricíclico C28 S

TEL - *Threshold Effect Level*

Tetr24 - Terpano tetracíclico em C24

TKCSA - Companhia Siderúrgica do Atlântico

Tm - 17 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopano

TOF - *Time of flight*

TPPG - transposição de bacias Paraíba do Sul-Piraí-Guandu

Ts - 18 α (H)-22, 29, 30-trisnorneohopano

UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

USEPA - *United States Environmental Protection Agency*

“Saber é compreendermos as coisas que mais nos convêm”
Friedrich Nietzsche

Capítulo 1

Introdução

1.1. Introdução geral

Substâncias potencialmente tóxicas, como bifenilos policlorados (PCBs), pesticidas organoclorados (OCPs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs, ou em inglês *policyclic aromatic hydrocarbons* - PAHs) e ésteres difenílicos polibromados (PBDEs), representam um grande problema ambiental e de saúde pública (Ec, 2003; Talsness, 2008; UNEP, 2003; Vicente e outros, 2010). Por meio da Convenção de Estocolmo, criada em 2001, vários desses compostos foram banidos e cada vez mais poluentes estão sendo incluídos nesse tratado (Downie, 2011). Apesar dessas ações, Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), como é o caso dos PCBs, OCPs e PBDEs (ONU, 2020), e HPAs ainda são largamente estudados no mundo (Gardes et al., 2020; Ontiveros-Cuadras et al., 2018) devido às suas características como: alta estabilidade e persistência no meio ambiente; baixa velocidade de biotransformação e degradação; lipofilicidade, que possibilita a bioconcentração e biomagnificação na cadeia trófica e; semivolatilidade, que viabiliza seu transporte por longas distâncias num processo conhecido como “destilação global” (Turnbull, 1996).

Enquanto algumas dessas substâncias já têm regulamentos sobre os seus níveis nos compartimentos ambientais, como é o caso dos PCBs, OCPs e HPAs (p.e.: CONAMA 454/2012), outros compostos, tais como os PBDEs, são considerados contaminantes emergentes já que nem todos foram regulamentados na maior parte do mundo, ou seja, não existem dispositivos na legislação que especifiquem níveis de concentração seguros para a garantia da qualidade ambiental. Embora já se tenha provado o potencial tóxico dos PBDEs à saúde humana e à vida selvagem, são necessários mais estudos sobre ecotoxicidade, potencial de bioacumulação, vias de exposição e destino nos compartimentos ambientais (Talsness, 2008; UNEP, 2003; EC, 2003; Buchman, 2008; CONAMA 454/2012) para que se possa avançar em sua ampla regulamentação.

Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos analíticos que envolvam uma rápida e confiável determinação dos níveis de contaminação de uma vasta

gama de compostos em matrizes ambientais pode otimizar o monitoramento da qualidade ambiental. No entanto, a utilização da maioria das técnicas modernas não é viável para uma grande proporção de laboratórios ao redor do mundo. Alternativamente, estes centros de investigação têm de recorrer a métodos tradicionais, tais como a extração ultrassônica, que utilizam maiores quantidades de solventes. A determinação simultânea de múltiplos compostos de diferentes classes é uma estratégia para tornar as análises mais rápidas e mais baratas (Gormley et al., 2011).

Em geral, a análise quantitativa de contaminantes orgânicos em amostras ambientais é desafiadora, em razão da complexidade inerente das matrizes ambientais e dos baixos níveis de concentração que essas substâncias costumam ser encontradas. Os métodos de extração exigem solventes orgânicos de alta qualidade, além de muita manipulação dos extratos. Além disso, são considerados métodos caros, em termos de tempo e de consumo de material (Kristenson et al., 2006).

Grande parte dessas análises recorre ao uso de técnicas cromatográficas associadas a sistemas de detecção cada vez mais seletivos (Van Der Burg, et al., 2013; Hewitt; Marvin, 2005). As técnicas mais utilizadas para a análise destes compostos são a cromatografia gasosa acoplada ao detector de captura de elétrons (GC-ECD) e a cromatografia gasosa acoplada espectrômetro de massas (GC-MS). Alguns sistemas sofisticados de GC-MS oferecem análise no modo tandem (GC-MS/MS), o que pode promover sensibilidade ainda superiores aos GC-ECD e GC-MS por detectarem de forma ainda mais seletiva fragmentos das substâncias de interesse. A utilização desses métodos pode até dispensar algumas etapas de limpeza do extrato, tornando o método analítico mais simples e rápido (Chiaradia et al., 2008).

Um dos desafios deste trabalho foi a implementação de um único método que contemple a identificação e quantificação de um total de 89 compostos de quatro diferentes classes de contaminantes orgânicos (HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs). A metodologia aqui proposta, que foi validada e aplicada em um estudo piloto de sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba (RJ), foi publicada na Revista *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, em fevereiro de 2022 (Gripp et al., 2022a).

A segunda etapa do projeto foi a aplicação do método desenvolvido na análise de dois testemunhos sedimentares da Baía de Sepetiba para um estudo geocronológico da contaminação da região. Para tanto, foram analisados também outros parâmetros, como terpanos e esteranos, n-alcanos, Mistura Complexa não

Resolvida (MCNR), Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT), para auxiliar na elucidação das fontes e origens da Matéria Orgânica (MO) na Baía de Sepetiba. Tais testemunhos já haviam sido datados pela análise do decaimento do ^{210}Pb para a avaliação geocronológica da contaminação por metais (Gonçalves et al., 2020). A análise geocronológica de perfis sedimentares nos permite verificar o registro histórico sobre mudanças ocasionadas em decorrência de processos antrópicos (industrialização, urbanização, agricultura).

Vale destacar que, para o estudo das fontes HPAs, optou-se por aplicar um método estatístico baseado na Lógica Fuzzy, mais especificamente o algoritmo *Fuzzy C-Means* (FCM). Proposta por Zadeh (1965), a Teoria dos conjuntos Fuzzy insere o conceito de incerteza, tratando naturalmente fenômenos naturais ou situações reais (Rocha et al., 2012). Este método é uma opção interessante para classificar amostras onde os sinais de diferentes fontes se sobrepõem em proporções desconhecidas, além da composição estar em constante mudança devido ao intemperismo (Wagener et al., 2019). Para um melhor embasamento da utilização deste método nos resultados encontrados nos testemunhos analisados, foi publicado um artigo (Gripp et al., 2022b) no qual foi aplicado o algoritmo FCM nos dados de dois artigos previamente publicados sobre a contaminação por HPAs em duas baías costeiras do Brasil (Baía de Guanabara – Massone et al., 2013 – e Baía de Todos os Santos – Wagener et al., 2010).

1.2.

Objetivos da tese

O objetivo principal da tese foi o desenvolvimento e validação de um método multiressíduo em GC-MS/MS, que englobasse compostos de quatro classes de contaminantes orgânicos (HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs), para aplicação da análise geocronológica do nível de contaminação da Baía de Sepetiba (RJ) por pelos compostos contemplados no método e aplicação da Lógica Fuzzy como método estatístico para diferenciação de fontes de HPAs.

Os objetivos específicos são:

- Implementar metodologia expedita, robusta, precisa, exata e seletiva de análise multiresidual de PCBs, PBDEs, Pesticidas Organoclorados e HPAs em CG-MS/MS;

- Aplicação do método em estudos de geocronologia em testemunhos sedimentares da Baía de Sepetiba (RJ);
- Determinar as concentrações de PCBs, PBDEs, OCPs e HPAs e a origem da contaminação por petróleo em sedimentos superficiais e testemunhos sedimentares da Baía de Sepetiba (RJ);
- Classificar as amostras de sedimento das camadas dos dois testemunhos analisados quanto à origem dos HPAs utilizando o algoritmo Fuzzy C-Means;
- Caracterizar a composição da matéria orgânica das camadas de testemunhos sedimentares da Baía de Sepetiba (RJ) a partir de biomarcadores de petróleo e n-alcanos.

1.3. Fundamentação Teórica

1.3.1. Compostos orgânicos como contaminantes ambientais

Os contaminantes orgânicos são um grupo de substâncias com estrutura química baseada em ligações entre carbono e hidrogênio e que, conforme sua concentração em determinado compartimento ambiental, conferem algum prejuízo ao meio ambiente. Apesar da grande variação quanto à estrutura química e parâmetros físico-químicos, a maioria dos contaminantes orgânicos são hidrofóbicos, ou seja, possuem pouca ou nenhuma afinidade por água, sendo praticamente insolúveis nesse solvente. Outras características comuns a maioria dos contaminantes orgânicos são: facilidade de distribuição global, persistência nas condições ambientais, alta bioacumulação, e considerável efeito deletério aos organismos vivos (Schwarzenbach et al., 2003).

Embora não haja um consenso quanto à divisão dos contaminantes orgânicos hidrofóbicos, muitos autores os dividem em duas subclasses mais relevantes: os contaminantes orgânicos semivoláteis (COSVs) e os contaminantes orgânicos voláteis (COVs). A pressão de vapor é o principal parâmetro que diferencia esses grupos, variando de 10^{-9} a 10 Pa e de 10 a 10^4 Pa a 25°C para os COVs e COSVs, respectivamente (Schwarzenbach et al., 2003). A menor volatilidade dos COSVs, juntamente com a alta tendência de sorção, favorece o

transporte a longas distâncias, o que os torna ubíquos no meio ambiente (Ju; Young, 2005).

O comportamento ambiental dos contaminantes orgânicos está ligado diretamente às suas propriedades físico-químicas tais como solubilidade em água, pressão de vapor, polaridade, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e constante de partição com carbono (K_{oc}). Cada propriedade físico-química contribui particularmente no que se refere ao transporte, à distribuição, à disponibilidade, à bioacumulação e à toxicidade dos contaminantes nos compartimentos ambientais (Netto et al., 2000; Schwarzenbach et al., 2003).

Devido ao potencial tóxico, diversos COSVs são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) pela Convenção de Estocolmo, incluindo três dos quatro grupos de compostos contemplados neste estudo (PCBs, OCPs e PBDEs) (UNEP, 2018). Apesar dos HPAs também serem classificados como COSVs, eles não estão listados como POPs na Convenção de Estocolmo. Entretanto, são comumente tratados como tal por apresentarem características muito semelhantes, tais como estabilidade química, potencial de toxicidade, persistência, transporte a longa distância e capacidade de bioacumulação (Gardes et al., 2020; Pariatamy; Kee, 2016).

1.3.1.1.

Poluentes Orgânicos Persistentes

Os POPs são compostos orgânicos halogenados, caracterizados pela persistência ambiental, ou seja, resistentes a degradação fotolítica, química e biológica (Álvarez et al., 2016). Esses compostos causam preocupação internacional, uma vez que estudos já comprovaram seu potencial tóxico (p.ex.: Pozo et al., 2017b; Bohlin et al., 2008; Li et al., 2018). Geralmente estão associados ao aporte antropogênico e liberados em atividades como: incineração de resíduos municipais, queima de combustíveis fósseis, produção e aplicação industrial, práticas agrícolas intensivas e retardantes de chama (Kurt-Karakus et al., 2018).

Até o final da década de 1950, os problemas causados pelos POPs ao meio ambiente e ao homem ainda eram desconhecidos. Com o passar do tempo, percebeu-se que o uso de pesticidas organoclorados para o controle de vetores de doenças e pragas estava prejudicando espécies não alvo (Turk, 1989). Essas evidências foram relatadas pela cientista e escritora Rachel Carson no livro *Primavera Silenciosa*, publicado em 1962. Esse livro é mundialmente reconhecido

como um marco na história do movimento ambientalista e foi decisivo para a criação da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) em 1970. A partir daí, começou o banimento individual de alguns POPs nos países desenvolvidos (Kubasek et al., 2005).

O início do banimento de POPs nos países desenvolvidos na década de 1970 também gerou um debate sobre o tema no Brasil, onde o uso de POPs se iniciou em 1946 a partir da aplicação de hexaclorociclohexano (HCH) e difenildiclorotricloroetano (DDT) no combate de pragas nas lavouras de café e algodão (Brasil, 2014b). Os PCBs foram os primeiros POPs proibidos no Brasil, em 1981, seguido pela proibição para aplicação de pesticidas organoclorados na agricultura (exceto em algumas situações específicas), em 1985, e em 1998, o uso de pesticidas organoclorados foi proibido também em campanhas de saúde pública (Brasil, 2014a; Brasil, 2014b).

Os POPs tornaram-se tão relevantes que o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA) propôs em 1995 uma ação multilateral para discutir esse problema. As negociações culminaram com a realização da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes em 2001, na capital da Suécia. Nessa convenção foi assinado um acordo internacional para proteger o meio ambiente e a saúde humana da ação desses contaminantes. O Brasil, signatário desde 2001, ratificou o tratado em 2004 através do Decreto Legislativo nº 204 do Senado Federal (Brasil, 2004). Após a ratificação da Convenção de Estocolmo pelo Senado Federal em 2004, o tratado passou a ter força de lei no Brasil.

Apesar da adoção dessas políticas, resíduos de POPs ainda são encontrados em sedimentos em muitas partes do mundo (Gardes et al., 2020; Ontiveros-Cuadras et al., 2018), gerando preocupação uma vez que os sedimentos são ao mesmo tempo reservatórios e fontes secundárias destes compostos para a coluna d'água e a sua toxicidade e persistência, bem como a sua capacidade lipofílica, potenciam a bioacumulação e a biomagnificação (Zhang et al., 2020).

A problemática quanto à contaminação por POPs se torna ainda mais complexa quando consideramos sua grande capacidade de dispersão via atmosfera. As temperaturas elevadas na superfície da Terra facilitam a volatilização de POPs e esses compostos são transportados por uma determinada distância até condensarem em uma região mais fria, sendo novamente depositados na superfície da Terra (Wania; Mackay, 1993). Esse ciclo de volatilização/transporte/deposição repete-se diversas vezes, fazendo com que os

POPs sejam transportados em pulsos que são conhecidos como efeito gafanhoto (Yogui et al., 2011).

Ao longo do tempo, a destilação global tende a transportar POPs de regiões tropicais quentes (baixas latitudes) para regiões polares frias (altas latitudes). Toda essa dinâmica permite que os POPs cheguem a locais muito distantes de suas fontes de emissão, incluindo o oceano profundo e o continente antártico (Yogui et al., 2011).

Bifenilas Policloradas

As bifenilas policloradas (PCBs) são moléculas formadas por 2 anéis aromáticos unidos através de uma ligação simples entre 2 carbonos, cuja fórmula química geral, representada na figura 1.1, é $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, com n variando de 1 a 10 (Bodiguel et al., 2009). A aparência física dos PCBs varia de líquidos oleosos a sólidos cristalinos brancos ou resinas não cristalinas duras. Geralmente as PCBs são muito estáveis, sendo resistentes à oxidação por ácidos e bases e outras substâncias químicas. A 25 °C, apresentam baixa volatilidade e alta constante dielétrica, além de serem resistentes ao fogo devido ao seu alto ponto de inflamação (170 - 380 °C) (D'Mello, 2003).

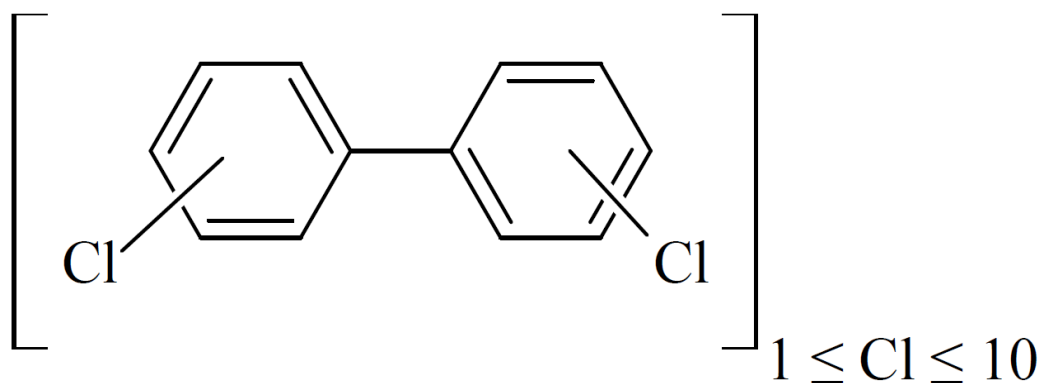


Figura 1.1: Estrutura geral dos PCBs

Os PCBs foram introduzidos no mercado em 1929, sendo produzidos industrialmente em misturas comerciais de Araclor (Mao et al., 2020). Devido a características como grande estabilidade química, alta constante dielétrica e resistência a temperaturas elevadas, os PCBs foram usados principalmente como fluido dielétrico em transformadores e capacitores (Bodiguel et al., 2009). Outros usos de PCBs incluíram: plastificante em tintas e vernizes; retardante de chama

em borrachas e resinas de poliéster; aditivo de óleo lubrificante em máquinas agrícolas; e agente sinérgico em pesticidas organoclorados (Miranda-Filho et al., 2008).

A produção global total de PCBs foi relatada em 1324 milhões de toneladas entre os anos 1930 e 1990 (Breivik et al., 2002). Entretanto, a verdadeira produção global cumulativa provavelmente tenha sido bem maior, já que algumas fábricas na Polônia, Alemanha Oriental e Áustria produziram PCBs em quantidades desconhecidas (Breivik et al., 2002). Deste total, cerca de 60% foram utilizados em transformadores e capacitores, 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas e 15% para fluidos de transferência de calor (Who, 1992).

Apesar de não produzir PCBs, o Brasil importou grandes quantidades das misturas Aroclor 1254 e Aroclor 1260 dos Estados Unidos, antes do banimento dos PCBs na América do Norte, e de Clophen da Alemanha, na década de 1970. Em 1981, a portaria Interministerial nº 19, do Ministério da Indústria e do Comércio (MIC) e do Ministério das Minas e Energia (MME) proibiu a implantação de processos que tenham como finalidade a produção, o uso e a comercialização de PCBs, e determinou que a substituição dos equipamentos de sistema elétrico em operação somente poderia ser feita por outro que não contivesse PCB na sua formulação (Andrade, 2015). Entretanto, um levantamento recente apontou que 74% dos equipamentos usados no setor industrial ainda estão em uso no Brasil até o ano de 2014 (Brasil, 2014a).

O sistema de nomenclatura adotado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) considera a posição relativa dos átomos de cloro na estrutura bifenila, sendo a posição 1 destinada à ligação entre anéis e, a partir desta, as posições são numeradas em ordem crescente no sentido anti-horário, considerando primeiramente o anel da esquerda. No anel a direita, as posições são numeradas da mesma forma, mas em sentido horário e adicionando-se aspas simples (Baird, 2002). Outro sistema de nomenclatura muito utilizado é o Ballschmiter-Zell (BZ), no qual os PCBs são dispostos em ordem numérica ascendente de acordo com o número de substituintes dos núcleos fenílicos e no padrão de substituição (Ballschmiter; Zell, 1980).

Os PCBs podem apresentar, teoricamente, até 209 estruturas químicas diferentes que dependem da posição dos átomos de cloro e são denominadas congêneres. Apesar disso, apenas 130 dos 209 congêneres são encontradas em misturas comerciais (Megson et al., 2019), sendo que 19 congêneres de PCBs são axialmente quirais e formam atropoisômeros estáveis no ambiente (Huang et

al., 2020). A principal subdivisão dessas estruturas se relaciona à quantidade de cloros em sua estrutura. Quando os congêneres apresentam um mesmo número de cloros dá-se o nome de homólogos e os membros deste grupo são chamados de isômeros (Silva et al., 2007).

Levando em conta a toxicidade, os PCBs podem ser subdivididos em outras duas categorias: não semelhantes à dioxina (representada pelas PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) e semelhantes à dioxina (bifenilas não-orto e mono-orto policloradas), ou seja, PCBs coplanares e PCBs mono-orto substituídos, estes últimos considerados os mais tóxicos (Takayama et al., 1991; Huhnerfuss et al., 2009). PCBs coplanares apresentam estrutura planar e têm distintos mecanismos de ação, enquanto PCBs mono-orto substituídos apresentam mecanismo de ação semelhante à 2,3,7,8-dibenzo-p-dioxina policlorada (2,3,7,8-TCDD). Portanto, o potencial genotóxico dos congêneres de PCBs depende, além da quantidade de átomos de cloro presente em sua estrutura, da conformação espacial dos mesmos (Takayama et al., 1991; et al., 2019).

As principais rotas de introdução de PCBs no ambiente são através de acidentes ou perdas no manuseio de PCBs e/ou fluidos contendo esses compostos, vaporização de fluidos contaminados, vazamentos em transformadores, capacitores ou trocadores de calor, vazamento de fluidos hidráulicos ou de resíduos contaminados, vapores resultantes de incinerações de produtos contendo PCBs, efluentes industriais e/ou despejo de esgoto sem tratamento prévio em rios e lagos (Van Der Oost et al., 2003).

Uma vez presente no meio ambiente, tendem a ser transportados para corpos hídricos, seja por deposição úmida e seca, ou através do escoamento das bacias de drenagem (Li et al., 2018; Liao; et al., 2020). Devido aos PCBs serem pouco solúveis em água, com a solubilidade decrescendo com o aumento da cloração das moléculas, tendem a adsorver-se ao material particulado e a depositar-se no sedimento (Makino, 1998). Durante o processo de transporte ou deposição podem sofrer diferentes processos de transformação química, como biodegradação, fotólise e hidrólise, e bioacumulação diferenciada na cadeia alimentar. Estes processos fazem com que a exposição ambiental se dê por congêneres significativamente diferentes dos produtos comerciais originais (Liao et al., 2020).

A degradação redutiva de congêneres de PCBs altamente ou moderadamente clorados para congêneres menos clorados pode ocorrer por meio da conversão biológica, em condições anaeróbicas (Pathiraja et al., 2019). Os congêneres com menor número de cloros pode ser degradados por bactérias

oxidantes em condições aeróbicas, através de vias de degradação de bifenilas superiores para inferiores (Field; Sierra-Alvarez, 2008). Entretanto, percebe-se que a biodegradabilidade aeróbica diminui com o aumento do número de cloros e com dupla substituição orto, isso ocorre devido ao impedimento estérico desses compostos (Field; Sierra-Alvarez, 2008).

Os compostos mais clorados tendem a ser mais persistentes devido à baixa reatividade e alta estabilidade química no ambiente, apresentando alta lipofilicidade e baixa solubilidade em água. Consequentemente, podem biomagnificar em humanos através da ingestão alimentar, sendo absorvidos pelo sistema digestivo, acumulando-se principalmente nos tecidos gordurosos e no fígado, onde podem permanecer por diversos anos (Kurt-Karakus et al., 2018). Em contrapartida, as formas menos cloradas entram na circulação, são submetidas a um metabolismo primário e podem ser metabolizadas e excretadas (Mohr; Costabeber, 2012).

Sete PCBs (PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180) foram listados pela *Community Bureau of Reference* como os mais abundantes nas misturas utilizadas na Europa (WEBSTER et al., 2013), conhecidos como ICES-7 (IARC, 1978). Atualmente, vários estudos em diversas partes do mundo utilizam os ICES-7 como indicadores de contaminação por PCBs (Sobek et al., 2010; Baldassin et al., 2012; Masci et al., 2015), já que a maior parte das misturas técnicas comercializadas ao redor do mundo apresentavam estes congêneres como os mais abundantes.

Pesticidas Organoclorados

Os pesticidas organoclorados (OCPs) são uma classe estruturalmente heterogênea, formada por substâncias sintéticas utilizadas no controle ou erradicação de algum organismo, seja ele um fungo, uma planta ou um inseto, em determinado ambiente (Kennish, 1997). Em virtude de sua eficiência no controle de pragas e doenças, os OCPs foram amplamente utilizados na agricultura, sendo a primeira geração de pesticidas usados pelo homem em larga escala, abrangendo inseticidas, acaricidas, fungicidas, herbicidas, bactericidas, larvicidas, ovicidas, moluscicidas, algicidas, entre outros (Harmouche-Karaki et al., 2019).

A intensidade do uso em todo mundo somado à eficiente capacidade de transporte por longas distâncias levou à contaminação onipresente das águas, solo e atmosfera, seja em áreas próximas ao local de aplicação ou áreas remotas (Yusà et al., 2009). Por exemplo, os OCPs encontrados no Kuwait, que possui um setor agrícola muito incipiente, têm sido atribuídas ao transporte atmosférico

proveniente de países agrícolas onde seu uso ainda é recorrente ou à volatilização de estoques locais (Gevao et al., 2018).

No Brasil, o uso de OCPs começou em 1946 a partir da aplicação de hexaclorociclohexano (HCH) e difenildiclorotricloroetano (DDT) no combate de pragas nas lavouras de café e algodão. Além deles, os pesticidas endosulfan, aldrin, endrin, heptacloro, mirex, clordano e toxafeno também foram empregados na agricultura do país (Brasil, 2014b). Em campanhas de saúde pública, somente DDT e HCH foram aplicados no combate a vetores de doenças tropicais como malária, dengue, febre amarela, leishmaniose e doença de Chagas. O DDT também foi fundamental para a erradicação do mosquito *Aedes aegypti* (transmissor da dengue e febre amarela) no país entre as décadas de 1950 e 1960 (Bull; Hathaway, 1986).

Diversos OCPs estão listados na Convenção de Estocolmo já que a maioria destes compostos possuem propriedades capazes de prejudicar a saúde humana e animal (Zhao et al., 2013). O endosulfan, por exemplo, foi incluído no tratado em 2011 e, no Brasil, seu cronograma de banimento foi iniciado em 2010 e concluído em 2014 (Brasil, 2014b). Apesar de toda a legislação pertinente, um levantamento realizado no final da década de 1990 constatou o uso de diversos pesticidas organoclorados (ex.: aldrin, dieldrin, mirex) após seu banimento em práticas agrícolas em Pernambuco (Araújo et al., 2000).

- Grupo dos derivados do dicloro difenil

O diclorodifeniltricloroetano (DDT), considerado um pesticida ideal devido à alta toxicidade para insetos, grande efeito residual e baixo custo financeiro, foi largamente utilizado para prevenir epidemias de tifo, que causaram alta mortalidade durante a Segunda Guerra Mundial, para eliminar o mosquito vetor da malária em várias partes do mundo e para o controle de pragas da agricultura (D'amato et al., 2002). O DDT foi sintetizado por Zeidler em 1874 e somente teve sua propriedade inseticida descoberta em 1940, por Paul Mueller. No Brasil, seu uso começou em 1946 a partir da aplicação no combate de pragas nas lavouras de café e algodão (Weber; Montone, 1990).

Com meia vida curta no ambiente (Melo et al., 2010), o DDT tende a sofrer conversão para seus metabólitos diclorodifenildicloroetileno (DDE) e diclorodifenildicloroetano (DDD) por interação química (ex.: volatilização seguida de reação fotolítica), ou pode ser biotransformado por microorganismos do solo, (Kennish, 1997; Rauert et al., 2018). Na via oxidativa, a molécula do DDT perde um átomo de cloro e outro de hidrogênio transformando-se em DDE. Na via

redutiva, um átomo de cloro é substituído por hidrogênio com consequente formação de DDD (Yogui, 2002). O DDD também é tóxico para insetos, sendo menos tóxico para peixes do que o DDT. Por isso, ele foi usado como inseticida em alguns casos específicos. Já o DDE é um metabólito com baixa toxicidade para insetos e não foi usado como pesticida (D'Amato et al., 2002). A figura 1.2 ilustra a estrutura do DDT e seus metabólitos, bem como as possíveis rotas metabólicas.

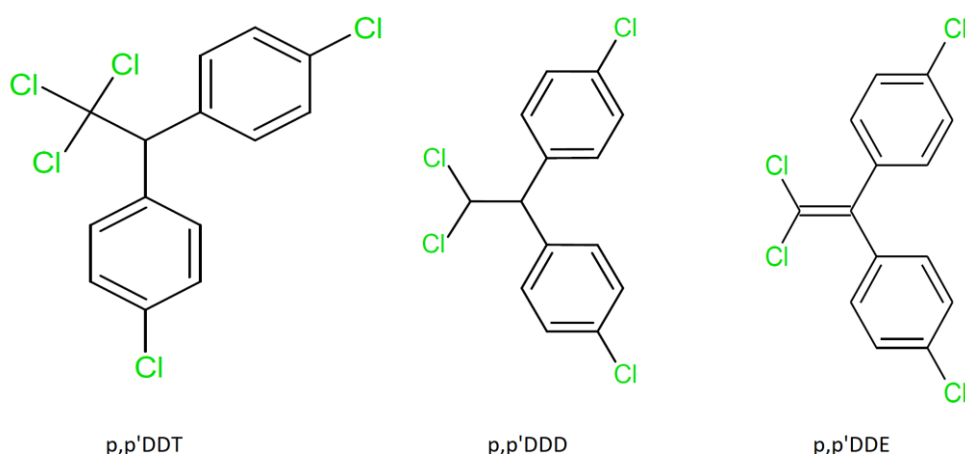


Figura 1.2: Estrutura do p,p'-DDT, p,p'-DDD e p,p'-DDE

O DDT foi comercializado na forma de uma mistura técnica contendo o ingrediente ativo (o,p'-DDT e p,p'-DDT) e seus metabólitos (o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE e p,p'-DDE). As formulações e seus nomes comerciais variavam bastante. De acordo com a OMS, o produto técnico mais comumente encontrado apresentava a seguinte composição: 77% de p,p'-DDT, 15% de o,p'-DDT, 4% de p,p'-DDE, 0,3% de p,p'-DDD, 0,1% de o,p'-DDD, 0,1% de o,p'-DDE e 3,5% de impurezas (Who, 1989). Devido à sua utilidade na saúde pública, a Convenção de Estocolmo apenas restringiu o uso de DDT e a OMS ainda recomenda seu uso no combate ao vetor da malária em alguns países subdesenvolvidos da África e Ásia (Bull; Hathaway, 1986).

O DDT é estável e persistente no meio ambiente, podendo permanecer no solo de 2 a 15 anos após sua aplicação. Já na atmosfera seu tempo de residência é menor, apresentando meia vida estimada de 1,5 a 3 dias, devido a sua degradação por foto-oxidação atmosférica ou por fotólise na superfície da água (D'Amato et al., 2002). Na Tabela 9 estão descritas algumas propriedades físico-químicas desses compostos.

Devido às vantagens da sua utilização em certas situações, o DDT foi adicionado ao Anexo B da Convenção de Estocolmo em sua implementação, com isenções para uso no controle de vetores de doenças (UNEP, 2019). Apesar das restrições quanto a seu uso, o DDT ainda é amplamente utilizado em países em desenvolvimento, incluindo Nigéria, Irã, Gana, Costa do Marfim, Etiópia, Egito e México (Ibigbami et al., 2015). Embora seu uso tenha sido proibido em muitos países, ele tem sido detectado em alimentos (ex.: leite materno, carne bovina e peixes) por todo o mundo, como Bangladesh, África do Sul, Brasil e Argentina (Mendes et al., 2016; Pheiffer et al., 2018; Ríos et al., 2019). Vale ressaltar que a ingestão de alimentos contaminados é a maior fonte de exposição para a população em geral, podendo causar efeitos crônicos à saúde dos indivíduos (UNEP, 2019).

Além do uso ilegal, a presença de contaminação recente por DDT pode estar relacionada a três fatores: (i) uso do pesticida em campanhas públicas para eliminação de vetores de doenças como dengue e malária, conforme observado em algumas áreas dos estados do Amazonas, São Paulo e Paraná (Mendes et al., 2016) (ii) volatilização e/ou lixiviação a partir de solos previamente contaminados, conforme observado no Mato Grosso do Sul (Dalla Villa et al., 2006); ou (iii) presença de DDT como impureza no acaricida Dicofol e/ou degradação lenta do DDT, como sugerido em um estudo no Rio Jaguaribe, Ceará (Oliveira et al., 2016).

O Metoxicloro, outro composto derivado do dicloro difenil, foi sintetizado com o intuito de substituir o DDT, já que apresenta menor toxicidade em relação aos demais OCPs. Seu uso iniciou-se a partir de 1972, como uma alternativa à proibição do DDT (Ye et al., 2014), utilizado contra uma vasta gama de pragas, incluindo moscas e mosquitos, baratas, diferentes espécies de larvas, e vários artrópodes, tendo sido comumente aplicado em culturas de legumes, frutas e grãos, além de ser usado como inseticida em gado e animais domésticos (UNEP, 2019; D'Amato; et al., 2002; ATSDR, 2002c). Foi listado em 2019 para inclusão na SC, sendo um potencial candidato para entrar na lista de POPs (UNEP, 2019).

Estudos envolvendo ratos e humanos demonstraram que o metoxicloro pode provocar alterações do ciclo sexual feminino e redução da fertilidade, por atuar como hormônio sexual (Ye et al., 2014). Esse composto apresenta possível biodegradabilidade, entretanto, seus metabólitos são considerados ainda mais tóxicos (Rizzi, 2007). O metoxicloro é desmetilado e hidroxilado por várias enzimas do citocromo P450 microsomal hepático. Sofre ainda ativação metabólica, produzindo um intermediário reativo que se liga irreversivelmente e

aparentemente covalentemente às proteínas microssômicas (Li et al., 1993). Adicionalmente, quando liberado para a atmosfera, a tendência do metoxicloro é de associar-se preferencialmente à fase particulada, devido a sua baixa pressão de vapor (ATSDR, 2020).

- *Grupo dos HCHs*

O hexaclorociclohexano (HCH), também conhecido como hexaclorobenzeno (BHC), é um composto relativamente solúvel em água e muito volátil, sendo perdido em grandes quantidades para a atmosfera durante sua aplicação na agricultura. Com fórmula molecular $C_6H_6Cl_6$ e peso molecular 290,83, o HCH foi sintetizado pela primeira vez na França, em 1825, por Michael Faraday, ao reagir cloro com benzeno na presença de luz solar. Sua nomenclatura segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) é 1,2,3,4,5,6-hexaclorocicloexano (Larini, 1999).

Os HCHs apresentam formulações diferentes, de modo que o HCH de grau técnico é uma mistura rica em isômero α e sua composição é de 55 a 80% de α -HCH, de 5 a 14% de β -HCH, de 8 a 15% de γ -HCH, de 2 a 16% de δ -HCH e de 3 a 5% de ε -HCH (Kurt-Karakus et al., 2018). Foi amplamente empregado produção agropecuária brasileira e mundial a partir da década de 1940, em especial, no combate à uma praga que ataca as plantações de café. Essa praga era conhecida como broca, e por isso ficou conhecido popularmente como pó-de-broca (Pozo et al., 2017b). Esses isômeros são persistentes no ambiente e sua bioacumulação e toxicidade crônica demonstraram sérias consequências (Balázs et al., 2018).

O principal isômero do grupo dos HCHs é o γ -HCH, popularmente conhecido como lindano, sendo o único isômero do HCH com atividade inseticida (Ma et al., 2020). Apesar de estar na lista na Convenção de Estocolmo, sua utilização é liberada em preparações farmacêuticas para o tratamento de doenças sanitárias e domésticas (UNEP, 2009; Pozo et al., 2017b). Ele foi mundialmente utilizado no tratamento de sementes e de solo, em aplicações foliares, no tratamento de árvores e madeira e em aplicações veterinárias e humanas contra ectoparasitas (UNEP, 2019). No Brasil, entre os anos de 1955 e 1982, foram produzidas 18,4 mil toneladas de lindano e 6,5 mil toneladas foram importadas (Shen et al., 2004). A figura 1.3 ilustra a estrutura química do lindano.

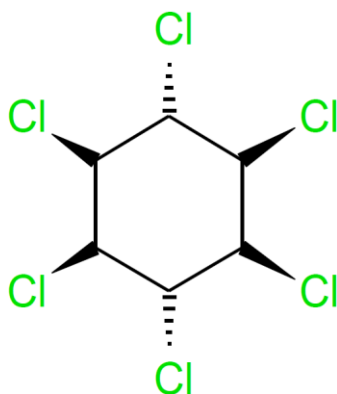


Figura 1.3: Estrutura do Lindano

Em 2006, o lindano foi proibido pela ANVISA para todos os usos do ingrediente ativo no Brasil e foram indeferidos todos os pleitos de importação do produto (D'Amato et al., 2002). Os isômeros α -HCH e β -HCH, que também foram listados na Convenção de Estocolmo em 2009 (UNEP, 2019), foram produzidos como subprodutos do lindano sendo que para cada tonelada de lindano, cerca de 6 a 10 toneladas desses dois isômeros eram produzidas (UNEP, 2019).

Após seu banimento na agricultura e na saúde pública, o isômero γ -HCH continuou sendo usado no país como preservante de madeira (Almeida et al., 2007). O produto técnico foi comercializado como uma mistura de oito isômeros do HCH. Sua composição química média era a seguinte: 65% de α -HCH, 9% de β -HCH, 12% de γ -HCH, 8% de δ -HCH, 2% de ϵ -HCH e 4% de outros isômeros (Kennish, 1997). Nessa mistura, o γ -HCH é o ingrediente ativo que apresenta toxicidade para insetos e ácaros. Por esse motivo, ele também foi vendido na sua forma purificada (99% de γ -HCH) com o nome comercial lindano.

- Grupo dos ciclodienos

Os compostos deste grupo são formados a partir de uma reação de Diels-Alder envolvendo o hexaclorociclopentadieno. De uma maneira geral, ciclodienos são considerados o grupo de pesticidas mais tóxicos dentre os organoclorados além de apresentar elevada persistência ambiental (Miranda-Filho et al., 2008). Todos os compostos deste grupo que foram contemplados no atual trabalho foram adicionados ao anexo A da Convenção de Estocolmo em sua implementação (UNEP, 2019).

- Aldrin: foi usado para fins agrícolas no tratamento de sementes e na preparação do solo antes do cultivo para combater formigas e cupins (Brasil,

2014b). Uma vez no ambiente, o aldrin decompõe-se em dieldrin através de processos de decomposição química e bacteriana. A figura 1.4 ilustra a estrutura química do Aldrin.

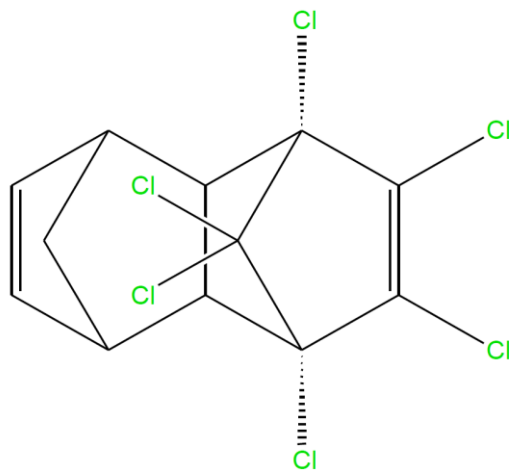


Figura 1.4: Estrutura do Aldrin

- Dielldrin: é o ingrediente ativo de pesticidas formados por aldrin, já que este não é diretamente tóxico para insetos. O dielldrin sendo mais persistente que seu precursor e mais tóxico para animais em geral (Taiwo, 2019). Assim, é natural que as concentrações de dielldrin no ambiente sejam maiores do que aquelas esperadas a partir de seu uso. O Brasil registrou um consumo de 30 mil toneladas de aldrin, dielldrin e endrin entre 1961 e 2005 (Almeida et al., 2007). A figura 1.5 ilustra a estrutura química do dielldrin.

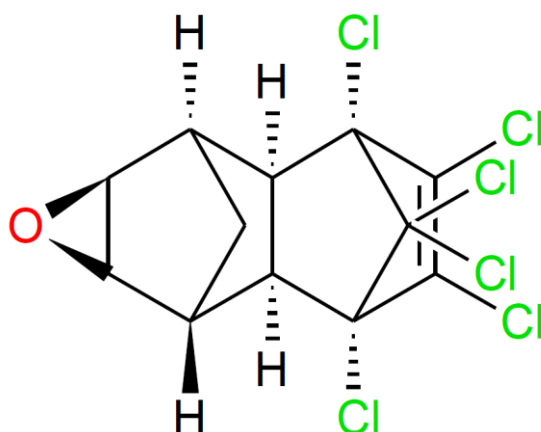


Figura 1.5: Estrutura do Dielldrin

- Endrin: é um estereoisômero do dieldrin e foi utilizado no país em culturas de algodão, milho e soja para combater pragas como insetos, roedores e aves (Brasil, 2014b; Miranda-Filho et al., 2008). Este composto é considerado um dos organoclorados mais tóxicos, apresentando elevada toxicidade principalmente para peixes, além de causarem prejuízos no sistema neurológico de mamíferos (Young; Mehendale, 1986). A meia-vida de endrin e dieldrin no solo é superior a 10 anos, contribuindo para que esses pesticidas permaneçam por décadas no ambiente. Na presença de luz solar, decompõe-se parcialmente em endrin cetona e endrin aldeído (Nollet; Gelder, 2000). A figura 1.6 ilustra a estrutura química do endrin, endrin cetona e do endrin aldeído.

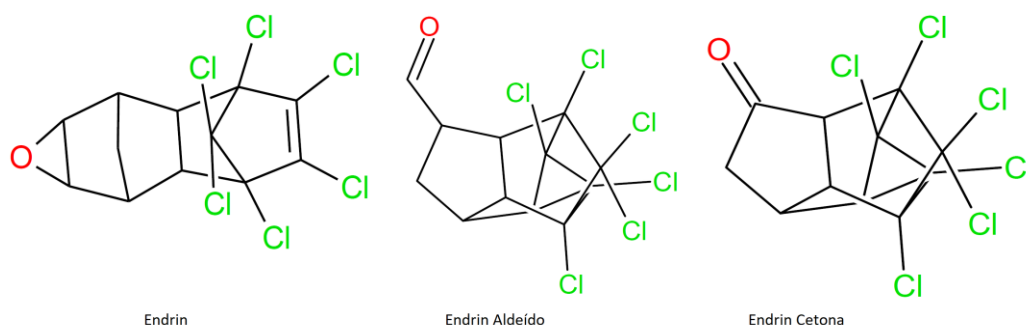


Figura 1.6: Estrutura do Endrin, Endrin Aldeído e Endrin Cetona

- Endossulfan: segundo pesticida organoclorado mais empregado na agricultura brasileira, foi utilizado como inseticida a partir de 1950 para controle de pragas, moscas tsé-tsé e ectoparasitas de gado e também como conservante de madeira (UNEP, 2019). O endossulfan apresenta baixa lipofilicidade quando comparado à maioria dos pesticidas organoclorados, sendo um pouco mais solúvel em água. Sua formulação técnica apresentava, em média, 65% de α -endossulfan (isômero I), 28% de β -endossulfan (isômero II) e 7% de impurezas. Ambos são biologicamente ativos, sendo ambos persistentes em várias matrizes ambientais. Em organismos, os isômeros do endossulfan tendem a ser metabolizados para endossulfan sulfato (Miranda-Filho et al., 2008). A figura 1.7 ilustra a estrutura química do endossulfan I e II e do endossulfan sulfato.

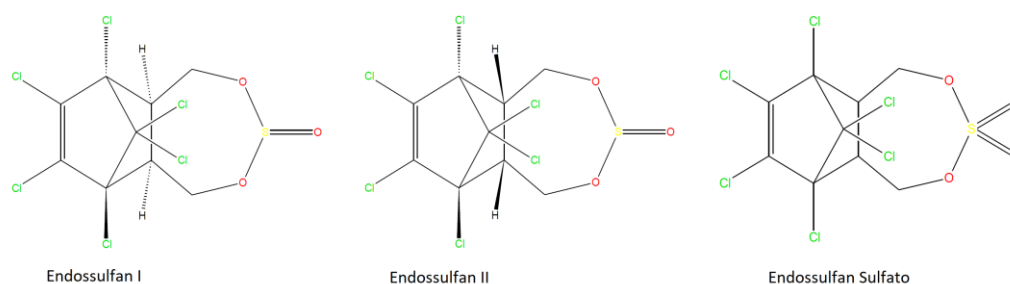


Figura 1.7: Estrutura do Endossulfan I, Endossulfan II e Endossulfan Sulfato

- Clordano: foi empregado tanto na agricultura (ex.: milho, frutas cítricas) quanto no controle de cupins em ambientes externos (ex.: jardim, solo) e internos (ex.: residência), sendo que no Brasil, seu uso foi limitado às práticas agrícolas e é proibido desde 1980. O clordano de grau técnico consiste em uma mistura de mais de 30 compostos e foi produzido historicamente com diferentes composições químicas, mesmo para os principais componentes (Arinaitwe et al., 2016). Sua formulação técnica apresentava uma composição média de 19% de cis-clordano (isômero α), 24% de trans-clordano (isômero γ), 7% de heptacloro, 7% de trans-nonacloro, 24% de clordenos (vários isômeros) e 19% de outros compostos (incluindo cis-nonacloro) (Cochrane; Greenhalgh, 1976), sendo que as formulações comerciais de clordano continham 10% de heptacloro (Nollet; Gelder, 2000). A figura 1.8 ilustra as estruturas químicas do cis- e trans-clordano.

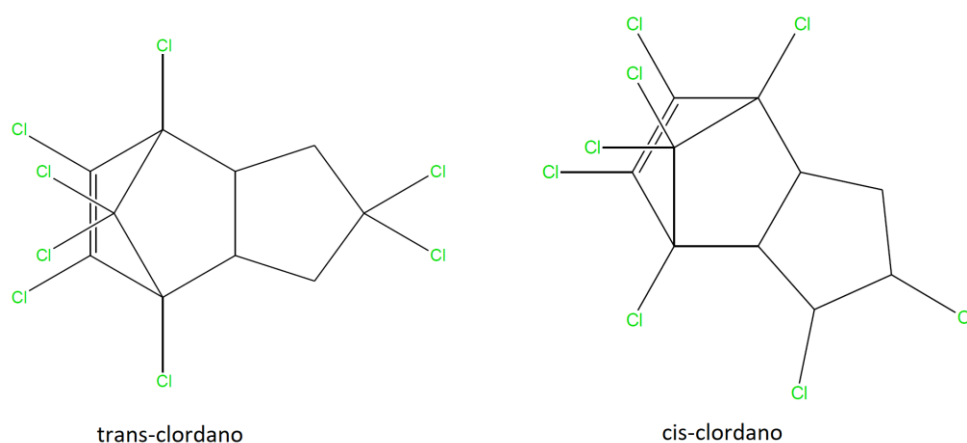


Figura 1.8: Estrutura do trans-clordano e do cis-clordano

- Heptacloro: foi inicialmente identificado como um componente do clordano técnico. Entretanto, devido às suas propriedades inseticidas serem

superiores, este composto foi isolado e comercializado como uma formulação a parte. A formulação típica do heptacloro técnico apresentava a seguinte composição química: 72% de heptacloro, 18% de trans-clordano, 2% de cis-clordano, 6% de trans-nonacloro, 1% de clordeno e 1% de outros compostos (Alexander et al., 2007). No Brasil, ele foi usado como inseticida na agricultura (culturas de arroz, milho, cana-de-açúcar e banana) e cupinicida no tratamento de madeira (Nollet; Gelder, 2000; Reed; Koshlukova, 2014). A figura 1.9 ilustra a estrutura química do heptacloro.

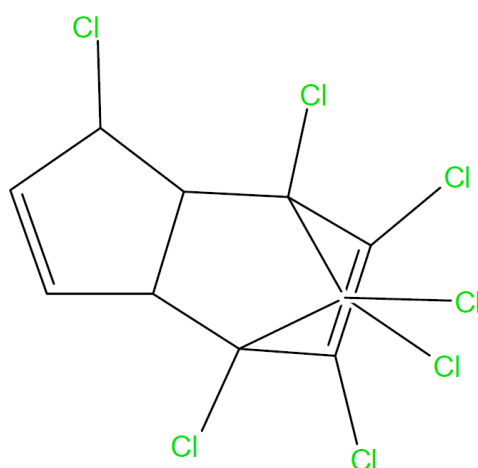


Figura 1.9: Estrutura do Heptacloro

- Heptacloro epóxido: é um produto decomposição do heptacloro que ocorre por fotólise, degradação biótica e abiótica no solo e na água (Reed; Koshlukova, 2014). Por ser mais estável no meio ambiente, é mais provável de ser encontrado na atmosfera quando comparado ao heptacloro e possui maior toxicidade do que seu precursor (Meire et al., 2012b). A figura 1.10 ilustra as estruturas químicas do heptacloro epóxido.

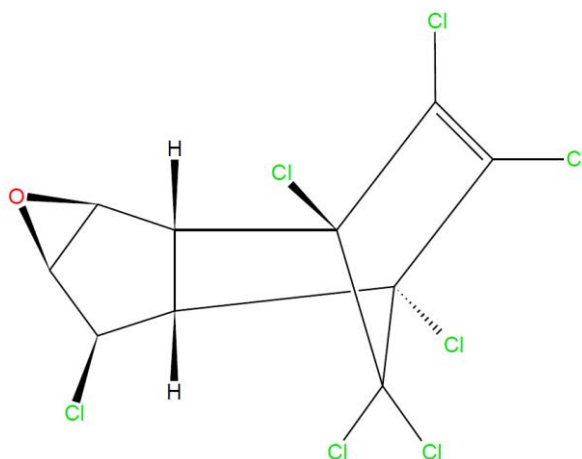


Figura 1.10: Estrutura do Heptacloro Epóxido

Éteres Difenílicos Polibromados

Os Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) são uma classe de compostos halogenados recalcitrantes e bioacumulativos (Costa; Giordano, 2007). Assim como nos PCBs, a variação do número de átomos de bromo, bem como suas posições nos anéis, faz com que seja possível a formação de 209 congêneres, embora apenas alguns sejam estáveis e comercialmente relevantes (Alaee et al., 2003). Para fácil identificação dos congêneres, a IUPAC sugere o uso do sistema Ballschmiter-Zell (BZ), originalmente utilizado para os PCB. Assim, cada congênere, precedido do acrônimo BDE, é numerado de 1 a 209 em função da quantidade de átomos de bromo presentes nos anéis (Ballschmiter; Zell, 1980; Alaee et al., 2003). A figura 1.11 ilustra a estrutura química geral dos PBDEs.

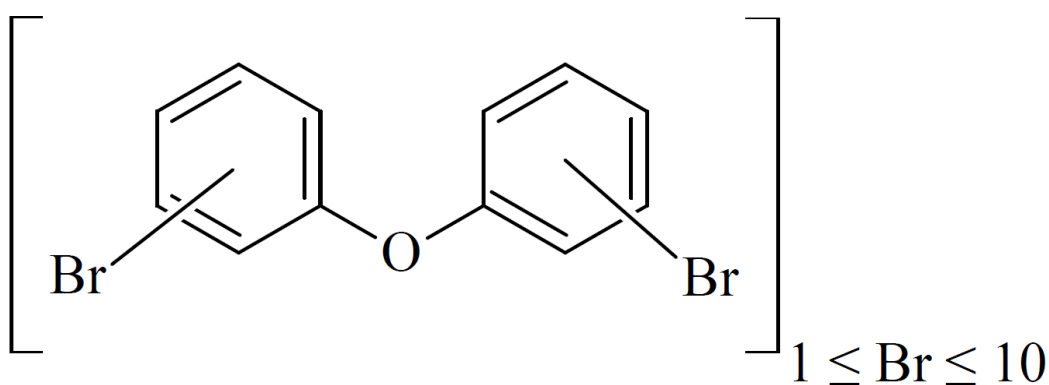


Figura 1.11: Estrutura geral dos PBDEs

Os PBDEs foram introduzidos no mercado a partir da década de 1960 e adicionados à classe de produtos comerciais em 1965, como alternativa para

substituir as bifenilas polibromadas e policloradas que tiveram seu uso suspenso a partir da década de 1970 (Pietroń; Małagocki, 2017). Esses compostos são utilizados principalmente como retardantes de chama em variados produtos comerciais, além de outras utilizações como aditivos em plásticos, têxteis, isolamento de cabos elétricos e dispositivos eletrônicos (Yu et al., 2015). O intuito dessa aplicação é prevenir e retardar a propagação do fogo por meio da supressão das reações químicas na chama através da formação de uma camada protetora na superfície do material.

Em 2009, misturas comerciais penta-BDE, que apresenta principalmente os éteres tetrabromodifenílico e pentabromodifenílico, e octa-BDE, que apresenta principalmente os éteres hexabromodifenílico e heptabromodifenílico, foram listadas como POPs na Convenção de Estocolmo. Mais recentemente, em 2017, a mistura comercial deca-BDE, que contém o éter decabromodifenílico em uma faixa de concentração de 77,4 a 98%, e quantidades menores dos congêneres de nona-BDE (0,3- 21,8%) e octa-BDE (até 0,04%), também foi incluída nessa lista (UNEP, 2019). Essas misturas comerciais são altamente persistentes no ambiente, bioacumuláveis e tem um alto potencial para transporte ambiental de longo alcance. Sua única via de degradação é através da desbromação e da produção de outros éteres bromodifenílicos (UNEP, 2019).

Apesar de ser signatário da Convenção de Estocolmo, não há uma legislação específica em relação aos retardantes de chama bromados no Brasil. Em 2009 um Projeto de Lei do Senado (nº 173) foi criado, mas arquivado em 2011. O projeto estabelecia que computadores, componentes de computadores e equipamentos de informática em geral comercializados no Brasil deviam apresentar concentração não superior a 0,1% de PBBs, PBDEs, chumbo, mercúrio e cromo hexavalente (Brasil, 2014b). E, uma instrução normativa de 2010 (01/2010), sobre aquisição/contratação de bens ou obras por órgãos públicos, diz: “os bens não contenham substâncias perigosas em concentração acima da recomendada na diretiva RoHS (*Restriction of Certain Hazardous Substances*), tais como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cromo hexavalente (Cr(VI)), cádmio (Cd), bifenil-polibromados (PBBs), éteres difenil-polibromados (PBDEs)” (Brasil, 2014b).

Essas substâncias são facilmente liberadas no meio ambiente durante os processos de produção, aplicação descarte e incineração de compostos que apresentem PBDEs em suas estruturas (Cheng; Ko, 2018). Muitas vezes esses resíduos podem ser enterrados em aterros municipais de resíduos sólidos. Consequentemente, os aterros sanitários tornaram-se reservatórios de PBDEs,

poluindo o solo e eventualmente, por meio da lixiviação, acabam por poluir os reservatórios de água e o ambiente circundante. Por serem quimicamente estáveis, são encontrados em diversos compartimentos ambientais, como ar, água, solo, sedimento e organismos vivos (Zhang et al., 2020).

Estudos relatam que essas substâncias interferem negativamente na função da tireóide, podendo interagir com os hormônios e modificando seus níveis proteico e transcricional (Yu et al., 2015). A exposição pré-natal em humanos causa efeitos neurotóxicos, especialmente quando se trata da cognição e do comportamento. Além disso, foram detectadas em humanos em todas as regiões do planeta com evidências de seu potencial para efeitos tóxicos (UNEP, 2019).

A produção de PBDEs cessou ou foi regulamentada em muitos países. Contudo, esses contaminantes ainda estão presentes em concentrações significativas em vários ecossistemas em todo o mundo. Segundo o Ministério do Desenvolvimento da Indústria e do Comércio (MDIC) aproximadamente 1000 toneladas de deca-PBDE foram importadas entre 1989 e 1996. Após esse período o sistema passou a contabilizar todos os éteres aromáticos como um grupo único e não foi mais possível isolar apenas os dados de PBDEs. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA), embora os registros do MDIC não contenham dados dos produtos penta-BDE e octa-BDE, grandes quantidades de bens de consumo podem ter sido importadas contendo esses retardantes de chama (Brasil, 2014b).

1.3.1.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs são compostos organizados em dois ou mais anéis aromáticos fundidos e podem apresentar grupos alquilados ligados a um ou mais carbonos pertencentes aos anéis aromáticos denominados de homólogos alquilados. Possuem características hidrofóbicas e uma baixa tendência de sofrerem degradação microbiana, o que aumenta sua persistência no ambiente e permite seu uso como marcadores moleculares (NRC, 2003). Somando isso ao potencial de transporte a longa distância e à variedade de fontes, os HPAs são onnipresentes no meio ambiente. Além do mais, os HPAs são tóxicos para os seres vivos e podem causar efeitos adversos à saúde (Szulejko et al., 2014; Caruso; Alaburda, 2008).

As propriedades físicas e químicas dos HPAs são amplamente determinadas pelo sistema de ligações duplas conjugadas presentes nas suas respectivas estruturas (Caruso; Alaburda, 2008). A 25 °C, todos os HPAs são

sólidos e apresentam, comumente, altas temperaturas de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor e baixa solubilidade em água. Além disso, os valores referentes a estas duas últimas propriedades tendem a diminuir com o aumento da massa molecular (Mackay et al., 1992).

Em ecossistemas costeiros e estuarinos, uma enorme quantidade de HPAs são liberados no ambiente através de uma série de atividades antropogênicas, tais como o desenvolvimento de centros industriais, turismo e transporte, as descargas de esgoto não tratado ou semitratados, a sobreutilização de barcos mecanizados, bem como por águas residuais de grandes e pequenas indústrias locais (Habibullah-Al-Mamun et al., 2019). As principais fontes naturais incluem a queima natural de florestas, as emissões vulcânicas e os afloramentos naturais de petróleo (Killops; Killops, 2005).

Os HPAs são geralmente classificados em compostos de baixo e de alto peso molecular. Os HPAs de dois a três anéis aromáticos são considerados de baixo peso molecular. Apresentam grande número de homólogos alquilados e compostos contendo heteroátomos e, devido a sua baixa temperatura de formação. A figura 1.12 apresenta exemplos desses compostos.

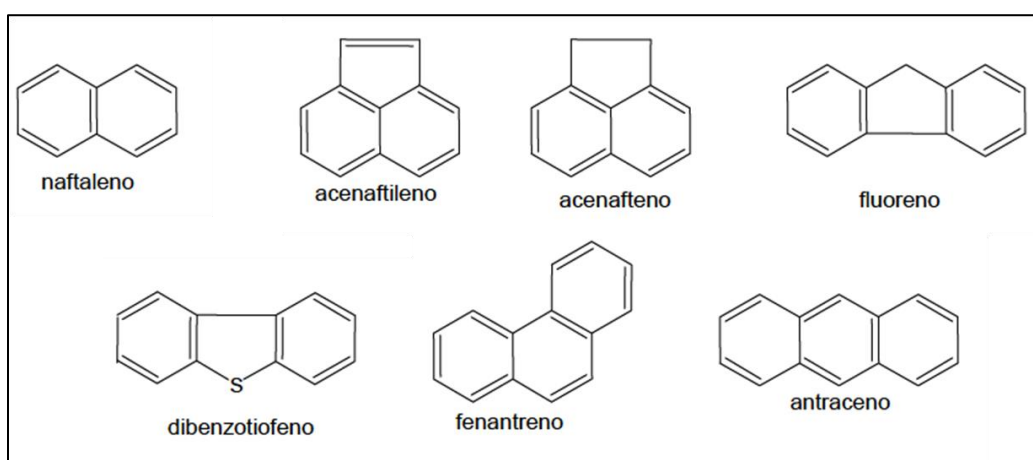


Figura 1.12: Estrutura de HPAs de baixo peso molecular (de 2 e 3 anéis aromáticos)

Já os HPAs de quatro a seis anéis aromáticos, são considerados de alto peso molecular e possuem baixo grau de alquilação, uma vez que sua formação se dá prioritariamente em processos de combustão a altas temperaturas (fontes pirolíticas). Possuem também características menos tóxicas, porém mais mutagênicas e carcinogênicas para diversos organismos (Neff, 1979; NRC, 2003). A estrutura química de alguns desses compostos pode ser visto na figura 1.13.

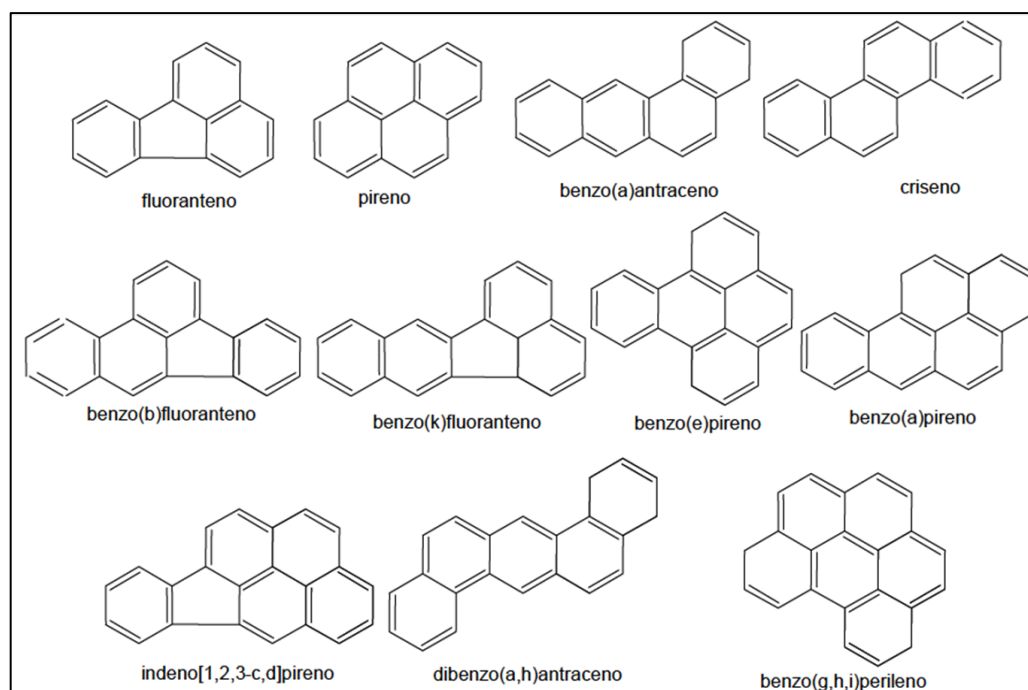


Figura 1.13: Estrutura dos HPAs de alto peso molecular (de 4 a 6 anéis aromáticos)

Os compostos com quatro a seis anéis aromáticos têm valores de K_{oc} entre 10^4 e 10^6 , indicando maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente (Netto et al., 2000). Assim, diferentes ecossistemas podem adsorver contaminantes em diferentes níveis, em função do conteúdo de carbono orgânico.

Os compostos de baixo peso molecular são encontrados no petróleo e derivados em maiores quantidades do que os compostos de alto peso molecular, e, portanto, são associados à origem petrogênica. São considerados, ainda, mais tóxicos e voláteis (Page et al., 1999; Yunker et al., 2002). Por outro lado, os compostos de alto peso molecular são mais resistentes e possuem maior interação com o material particulado quando comparados aos de origem petrogênica (Bouloubassi; Saliot, 1993). Em grandes centros urbanos, a principal fonte de HPAs para os corpos hídricos é através do runoff urbano (Neff, 1985). Os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos apresentam valores de K_{oc} variando de 10^3 a 10^4 , indicando um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e sedimentos (Netto et al., 2000).

Devido a tais características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas, 16 de mais de 100 HPAs conhecidos foram classificados pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) como prioritários segundo sua toxicidade e frequência de exposição aos seres humanos. Os 16 HPAs proritários são naftaleno (N), acenaftileno (Aceft), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu),

fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluoranteno (Ft), pireno (Pi), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbFt), benzo(k)fluoranteno (BkFt), benzo(a)pireno (BaPi), indeno(1,2,3-c,d)pireno (I-Pi), dibenzo(a,h)antraceno (DbahA) e benzo(ghi)perileno (BghiPe). A partir destas características toxicológicas foram criados limites de toxicidade para diversos HPAs e estes vêm sendo utilizados na avaliação dos possíveis danos à biota (Tam et al., 2001).

Historicamente, há uma tendência para classificar as amostras pela fonte predominante de HPAs, mas isto pode limitar a compreensão da contaminação de fontes múltiplas em ambientes costeiros, locais de exposição a poluentes tais como HPAs (Christensen et al., 2010; Baumard et al., 1998; Massone et al., 2013; Wagener et al., 2010; Wagener et al., 2011; Wagener et al., 2012; Yunker et al., 2002). A utilização da Lógica Fuzzy é uma opção interessante para classificar amostras onde os sinais de diferentes fontes se sobrepõem em proporções desconhecidas, e a composição está em constante mudança devido à meteorologia (Wagener et al., 2019).

Com o intuito embasar a utilização da Lógica Fuzzy neste estudo para a classificação das amostras quanto às fontes de HPAs, foi publicado um artigo na revista *Ocean and Coastal Research* que aborda a reanálise estatística por Lógica Fuzzy dos resultados de dois artigos previamente publicados (Wagener et al., 2010; Massone et al., 2013) sobre contaminação de baías costeiras por HPAs. Este artigo (Gripp et al., 2022b) será apresentado no capítulo 2.

1.3.2.

Análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais

A análise de compostos orgânicos em matrizes ambientais é uma tarefa que vem se tornando cada vez mais difícil pois, além dos compostos naturalmente presentes no meio, há um elevado aumento na quantidade de contaminantes antrópicos, o que acarreta a formação de uma mistura cada vez mais complexa. No entanto, a utilização da maioria das técnicas modernas não é viável para uma grande proporção de laboratórios em países emergentes. Alternativamente, estes centros de investigação têm de recorrer a métodos mais rentáveis, tais como a extração ultrassônica, que utilizam maiores quantidades de solventes.

O preparo de amostra configura-se sempre como uma etapa muito importante em análises ambientais. Devido à alta complexidade das matrizes, normalmente mais do que uma simples extração é requerida para a eliminação de interferentes. Esse preparo de amostra comumente costuma ter uma etapa extra,

chamada *clean up*, que se configura como uma etapa mais elaborada de —limpeza do extrato. Embora a própria separação cromatográfica e a alta seletividade do analisador de massas, por exemplo, já sejam responsáveis pela eliminação de muitos interferentes importantes, a necessidade da análise de amostras extremamente diluídas torna a etapa de *clean up* fundamental (Santos; Galceran, 2003).

Pizzini et al. (2021), por exemplo, utilizaram um método multirresíduo para analisar várias classes de contaminantes orgânicos em testemunhos sedimentares. As técnicas utilizadas pelos autores para extração e determinação foram o extractor com líquido pressurizado (PLE) e a cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC), respectivamente. Estes instrumentos modernos permitem a otimização do tempo de análise e da quantidade de solvente utilizado, mas são em geral inacessíveis a muitos centros de investigação, particularmente de países em desenvolvimento.

Sotão-Neto et al. (2020) utilizaram técnicas mais acessíveis como a extração de Soxhlet e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa tandem (GC-MS/MS). No entanto, apenas duas classes de contaminantes foram analisadas (OCPs e PCBs). Do ponto de vista da acessibilidade, GC-MS/MS é uma opção interessante para a detecção de contaminantes presentes em baixas concentrações em matrizes complexas, tais como sedimentos. Através dele, é possível reduzir a interferência espectral de outros compostos e aumentar a quantidade de informação estrutural dos compostos alvo (Chiradia et al., 2008). Além disso, esta técnica tem a sensibilidade necessária para atingir um limite de detecção de método (MDL) e um limite de quantificação de método (MQL) baixos.

1.3.2.1.

Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

Os métodos analíticos modernos para a análise de contaminantes orgânicos em matrizes ambientais consideram o desenvolvimento de protocolos otimizados, tanto em termos de tempo de análise como de custo operacional (Pizzini et al., 2021; Bersuder et al., 2020; Castañeda-Chávez et al., 2018; Li et al., 2021; Megson et al., 2019; Sotão Neto et al., 2020). Nessa perspectiva, a técnica cromatográfica, seja ela líquida ou gasosa, acoplada à espectrometria de massas, tem sido uma grande aliada na diferenciação e quantificação de compostos específicos, pois possui alta sensibilidade e seletividade. Além disso,

a determinação simultânea de múltiplos compostos de diferentes classes é uma estratégia torna as análises mais rápidas e mais baratas (Gormley et al., 2011).

A Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) é a combinação sinérgica de duas técnicas microanalíticas, sendo um cromatógrafo a gás que separa os componentes de uma mistura no tempo, e um espectrômetro de massas que fornece informações que auxiliam na identificação estrutural de cada componente. Caracterizam-se por técnicas bastante compatíveis, pois as técnicas de ionização por espectrometria de massa requerem analitos em fase gasosa e são, portanto, idealmente adequadas para a cromatografia gasosa que requer, do mesmo modo, amostras volatilizadas. As técnicas de GC-MS destacam-se na análise de várias classes de poluentes orgânicos, nos quais compostos apolares halogenados ou não halogenados são analisados com facilidade por cromatografia gasosa, como o caso dos HPAs, bifenila policloradas, pesticidas entre outros (Santos; Galceran, 2003; Zhao et al., 2015).

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação utilizada em diversas áreas de pesquisa, com destaque para a química orgânica, química de produtos naturais e química ambiental (Karasek; Clement, 1988). Separações em cromatografia gasosa são obtidas por uma série de partições entre uma fase gasosa em movimento e uma fase estacionária (normalmente líquida) mantida em um tubo de pequeno diâmetro (coluna cromatográfica) após uma mistura ser injetada como uma banda estreita e introduzida na coluna na forma de vapor. O marco inicial da técnica ocorreu em 1906, quando o russo Mikhael Semenovitch Tsweet fez a separação de componentes de extratos de folhas, utilizando coluna de vidro recheada com carbonato de cálcio (fase estacionária) e éter de petróleo (fase móvel) (Collins et al., 2006).

Na coluna, a solubilidade de cada componente na fase gasosa depende da sua pressão de vapor, que por sua vez é uma função da temperatura da coluna e da afinidade entre o composto e a fase estacionária. Diferenças na pressão de vapor fazem com que as moléculas de cada componente sejam divididas entre a fase gasosa móvel e a fase estacionária. Um detector monitora a composição do fluxo de gás conforme ele emerge da coluna, carregando os componentes separados, e os sinais resultantes fornecem dados requeridos para a análise. A (Karasek; Clement, 1988; Berezkin; Bartle; Myers, 2002).

Análises por Espectrometria de Massas (*Mass Spectrometry* - MS) dependem de dois processos básicos que ocorrem no analisador: ionização e separação de massas. Quando acoplado à Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography* – GC), faz uso basicamente de dois tipos de método de ionização:

ionização química e ionização por impacto eletrônico. Por trazer mais detalhes sobre as estruturas dos compostos a ionização por impacto eletrônico costuma ser a forma mais comum. Nesse tipo de ionização o analito entra na câmara de ionização a baixas pressões sendo fragmentado quando colide com elétrons acelerados por um potencial de 70 eV provenientes de um filamento focado através da câmara (Karasek; Clement, 1988).

Quando o excesso de energia interna é redistribuído através do íon molecular, suficiente excitação será depositada nos vários graus de liberdade vibracionais, resultando em clivagem de uma ligação (Karasek; Clement, 1988). No processo de ionização por impacto de elétrons formam-se tanto íons negativos como positivos e ambos possuem configurações análogas pois são dotados de elétrons desemparelhados. Entretanto o rendimento na formação dos íons positivos é da ordem de 10^4 vezes maior que para íons negativos, e por esse motivo, os estudos em geral, são concentrados em íons positivos no modo de impacto de elétrons (Gottlieb, 1968).

Os analisadores de massa mais comuns são aqueles baseados no tempo de voo dos íons de massa diferentes, conhecido como TOF (*Time of flight*); os analisadores baseados na oscilação dos íons em torno de um eletrodo central, sendo a oscilação dependente da massa do íon, conhecido como *Orbitrap* (*Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping*); e os analisadores do tipo quadrupolo e *ion trap* que separam as massas de acordo com a estabilidade frente a um campo eletromagnético. As análises quantitativas normalmente requerem analisadores mais seletivos, que são capazes de eliminar, com eficiência, possíveis interferentes contidos na amostra. Nesse caso, destacam-se os analisadores do tipo quadrupolo, os quais caracterizam-se como filtros de massa, sendo eficientes na separação de massas específicas para a análise (Karasek; Clement, 1988).

Os quadrupolos são constituídos de 4 hastes paralelas com uma tensão de corrente contínua (DC), sobreposta a um potencial de radiofrequência (RF). As hastes opostas são conectadas eletricamente em pares a voltagens DC e RF. Em um valor específico de voltagens, é criado um caminho estável para íons de determinadas razões m/z passarem através do quadrupolo. O espectro de massas é adquirido pela varredura da razão dos potenciais de DC e RF, monitorando-se a abundância dos íons detectados (Chiaradia et al., 2008).

1.3.2.2.

Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas Tandem

Um tipo especial de analisador quadripolar é conhecido como triplo quadrupolo, o qual envolve dois analisadores de quadrupolo montados em uma série, intercalados por um quadrupolo que funciona como uma célula de colisão. A vantagem dessa célula de colisão é a possibilidade de uma segunda fragmentação, gerando o que é chamado de análise de massa sequencial (Glish; Vachet, 2003). É amplamente empregado na detecção de compostos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas, uma vez que possui maior sensibilidade e reduz a interferência espectral de compostos presentes na matriz, além de aumentar a quantidade de informação estrutural que se pode obter (Chiaradia et al., 2008).

Em um espectrômetro de massas do tipo triplo quadrupolo, além dos modos *Full-Scan* (varredura) e SIM (*Single Ion Monitoring*), as configurações utilizadas podem ser: monitoramento seletivo de reações (SRM, *Selective Reaction Monitoring*) ou monitoramento múltiplo de reações (MRM, *Multiple Reaction Monitoring*); varredura de íons produtos; varredura de íons precursores e varredura de perda neutra (Chiaradia et al., 2008; Hoffmann, 2007; Madeira; Florêncio, 2012).

No SRM e no MRM, que se diferenciam apenas pela quantidade de reações realizadas simultaneamente para o monitoramento de um composto, o íon produto de interesse é isolado em Q1, o qual é ajustado para transmitir íons dentro de um intervalo de m/z de interesse e, em seguida, fragmentado na cela de colisão (q2). No Q3 acontece a varredura dos íons produzidos a partir da fragmentação do íon de interesse isolado em Q1 para obtenção do espectro de massas (Chiaradia et al., 2008; Hoffmann; Stroobant, 2007; Madeira; Florêncio, 2012).

Esta técnica permite a quantificação mesmo em misturas complexas e segue o protocolo de confirmação de cada composto com dois monitoramentos precursor-produto, exigido pela norma Européia EN15662, ou seja, cada composto analisado possui diferentes íons produto, formados com diferentes energias de colisão. Embora pareça uma técnica simples pelo curto tempo de análise, sua implementação é bastante complexa tendo em vista a otimização da fragmentação dupla de cada composto e adequação das condições do método (Chiaradia et al., 2008).

Patel et al. (2005), por exemplo, determinaram agrotóxicos organoclorados em matrizes com alto teor lipídico, empregando um triplo quadrupolo ajustado ao

modo MRM. Para evitar a interferência da matriz nos resultados, foram selecionados os íons precursores de maior intensidade. Em alguns casos foram selecionados íons de menores intensidades, mas com maiores massas e fragmentos de íons com m/z menores que 150 foram descartados. Segundo os autores, a técnica de análise por GC-MS/MS empregada nesse trabalho apresentou excelentes seletividade e MDL na identificação e quantificação simultânea dos agrotóxicos organoclorados encontrados em baixos níveis de concentração em gorduras e óleos.

1.3.2.3.

Desenvolvimento e otimização de métodos de análise de compostos orgânicos em GC-MS/MS

A primeira etapa para o desenvolvimento do método é estabelecer as etapas de preparação das amostras. Para isso, deve-se avaliar o método de extração sempre levando em conta os seguintes aspectos: seletividade para os componentes de interesse, recuperação do analito, volume do solvente orgânico necessário, toxicidade do solvente, tempo de extração e número de passos de *clean-up* requeridos após a extração. Cada técnica tem seu próprio mérito e a escolha da extração depende, ainda, de outros fatores como o custo e a simplicidade de operação e a disponibilidade de um método padrão ou validado.

Existe uma série de técnicas de extração por solventes comumente usadas para a extração de compostos orgânicos em solo e sedimento. A extração em Soxhlet é o método recomendado pela USEPA para a extração de compostos orgânicos semivoláteis e não voláteis de matrizes sólidas. Contudo, o procedimento é tedioso, pois o tempo de extração é longo, com aproximadamente 16 h ou mais, requer uma grande quantidade de solvente e pode, ainda, degradar compostos termicamente lábeis (Banjoo; Nelson, 2005). Outras técnicas de extração em amostras ambientais sólidas foram desenvolvidas para tentar reduzir o tempo de extração e a quantidade de solvente como, por exemplo, por ultrassom. Em comparação à extração por Soxhlet, a extração por ultrassom ocorre em curto espaço de tempo e oferece boa recuperação dos analitos, por meio de um equipamento simples e de fácil operação (Sun et al., 1998)

A segunda etapa para desenvolvimento de um método em GC-MS/MS é selecionar as transições de íon parental / íon produto para o monitoramento dos compostos de interesse. Dessa forma, a principal forma de avaliar os íons mais apropriados é através da injeção de um padrão dos compostos de interesse em *Full-Scan*, pois através dela é possível fazer um “scaneamento” de todas as

substâncias presentes na amostra, identificando seus tempos de retenção. Essa varredura consiste na determinação dos compostos de um extrato em uma faixa de massas pré-determinada pelo operador, na qual o detector aplicará potenciais de DC e RF adequados (Bustillos et. al, 2003).

A partir dos picos cromatográficos gerados pelo modo *Full-Scan*, podemos identificar o composto correspondente a partir do espectro de massas gerado, que fornecem vários tipos de informações quanto à natureza de um composto químico como informações isotópicas de elementos, informações estruturais advindas do estudo de fragmentos da molécula e a massa molecular. Apesar de muitas vezes o uso dessas informações pelo analista se limitar apenas na identificação do íon molecular, dependendo da estabilidade da molécula sob bombardeamento de elétrons energéticos, sua identificação não é possível (DeHoffMann; Stroobant, 1999).

Caso o íon molecular não seja o mais apropriado para o monitoramento, os fragmentos de maior intensidade são selecionados para as varreduras em SIM, SMR ou MRM. Nessas varreduras o equipamento utiliza uma ampla faixa de frequência de onda para o isolamento do íon pai (ou íon parental), que acontece em duas etapas: primeiramente são expulsos os íons de m/z menor que o íon pai e em seguida os de m/z maior que do íon pai (DeHoffMann; Stroobant, 1999). No caso do GC-MS/MS, como já ressaltado, existe a possibilidade de se utilizar uma outra etapa de fragmentação do íon selecionado em Q1 para o monitoramento de um novo fragmento, conhecido como íon filho ou íon parental, em Q3. A análise no modo tandem propicia maior seletividade e sensibilidade do sistema GC-MS, principalmente quando se utiliza a varredura MRM, que permite o monitoramento de mais de uma dessas transições por composto.

Cabe ressaltar que a simples verificação dos dados relativos à concordância dos espectros-padrão existentes nos bancos de dados de livrarias espectrométricas e o espectro da molécula alvo, pode induzir a erro, pois o espectro de massas da molécula alvo pode não estar presente no banco de dados ou podem ocorrer identificações errôneas em função da presença de moléculas interferentes. Dados preliminares tais como, a procedência da amostra, método de amostragem, extração, entre outros, são muitas vezes fundamentais na identificação do composto de interesse. As linhas espectrais num espectro de massas correspondem a reações de fragmentação das moléculas submetidas ao bombardeamento eletrônico (DeHoffMann; Stroobant, 1999).

Antes que uma mistura possa ser analisada por CG, um método adequado deve ser também otimizado de acordo com o tipo de fase estacionária, dimensões

da coluna, modo de funcionamento do cromatógrafo (pressão ou fluxo constante) e a temperatura da análise (constante ou programada) para permitir que as espécies químicas de interesse sejam separadas (Boswell et al., 2012; Castello et al., 2009; Hou et al., 2018; Stevenson; Harynuk, 2019). Na prática o processo de separação usando CG inicia fazendo palpites de condições de processo razoáveis para alcançar a separação desejada. Em seguida, por tentativa e erro, os parâmetros são ajustados até que a separação seja satisfatória. Essa abordagem não é eficiente e demanda tempo, que poderia ser gasto na análise real, e recursos.

Geralmente, escolhe-se a polaridade da fase estacionária baseando-se na polaridade dos componentes da amostra, pois quando se tem uma boa semelhança, a ordem de eluição é determinada pelo ponto de ebulição dos compostos. Quanto maior a semelhança das polaridades da fase estacionária e do composto, o tempo de retenção aumenta, porque o composto interage mais fortemente com a fase estacionária. Logo, como resultado, temos que os compostos polares têm longos períodos de retenção nas fases estacionárias polares e menores tempos de retenção nas colunas não polares usando a mesma temperatura (Bruneel et al., 2016; Ronco et al., 2019). As espécies químicas adequadas para serem analisadas são aquelas relativamente voláteis e termicamente estáveis a temperaturas próximas ao valor máximo de operação. (Vogel, 2011; Ronco et al., 2019; Skoog, 2010).

Inicialmente no injetor ocorre a volatilização rápida e injeção da amostra e posteriormente o gás de arraste transporta a amostra volatilizada para a coluna cromatográfica, onde haverá a separação. O gás de arraste é fornecido à coluna pelo sistema de controle de pressão/fluxo. Como isso, tanto a pressão quanto o fluxo do gás são controlados com precisão. (Skoog, 2010; Vogel; Harris, 2011; Sparkman et al. 2011). Uma combinação de sensores eletrônicos e bombas podem manter o fluxo da fase móvel constante ou variável de 0,001 a 100 mL por minuto.

Autores destacam que a separação das espécies químicas é governada pela volatilidade relativa das espécies e por sua semelhança química com a fase estacionária (polaridade) (Rahman et al., 2015; Zeeuw; De Zeeuw, 2014). A volatilidade das espécies químicas auxilia no processo de separação, pois quanto mais volátil a espécie, maior a tendência de esta permanecer na fase de vapor e consequentemente passar maior tempo na fase móvel, interagindo menos com a fase estacionária. Menos interação com a fase estacionária indica um menor tempo de retenção em relação a uma outra espécie química. O ponto de ebulição

de um composto é frequentemente relacionado à sua polaridade, ou seja, quanto menor o ponto de ebulição, maior a pressão de vapor do composto e menor o tempo de retenção. (Sparkman et al. 2011).

Havendo semelhança entre a fase estacionária e as espécies químicas da amostra, a temperatura do forno da coluna do GC atua como uma importante variável para a separação, pois possibilita que sejam estudadas melhores condições de processo para a separação das espécies (Sparkman et al. 2011). O forno pode funcionar em temperatura constante (separação isotérmica) ou programando-se rampas de temperatura na faixa de 3 a 40 °C/ min, de modo que as espécies alcancem uma melhor resolução para cada tipo de amostra (Boswell et al., 2012; Nahir; Morales, 2000).

1.3.2.4.

Validação de métodos analíticos para análises traço

A validação de uma metodologia parte da necessidade de se garantir por estudos experimentais, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados (ANVISA, 2003). Os métodos de separação devem ser validados quanto a parâmetros como linearidade, seletividade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de detecção e reprodutibilidade. Isso é realizado através de controles analíticos que utilizam brancos (matriz inerte), brancos fortificados (fortificados com analitos de interesse), amostras fortificadas, amostras em duplicata e materiais de referência certificados (INMETRO, 2010; Ribani et al., 2004).

Linearidade

A linearidade consiste na capacidade do método analítico produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito em uma dada faixa de concentração. Por tanto, deve-se conhecer a dependência entre o sinal e a concentração do analito para que se possa realizar a quantificação. Essa relação pode ser obtida através da fortificação por padrão interno e, com o sinal adquirido deste padrão, calcula-se a concentração do analito determinado na amostra real (Ribani et. al, 2004). O coeficiente de correlação linear (r) é usado para indicar a adequação da reta como modelo matemático, onde valores maiores que 0,90 são usualmente requeridos (INMETRO, 2010; Ribani et. al, 2004).

Seletividade (Efeito Matriz)

Este parâmetro é utilizado para assegurar que os componentes da matriz não interferem no desempenho da medição (INMETRO, 2010), definindo a capacidade do método em detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz (Brito et.al, 2003). Para isso, são preparados grupos de amostras com e sem a matriz com a concentrações idênticas dos analitos em níveis de concentração de interesse. A partir dos resultados encontrados em cada um desses grupos, podem ser aplicados os testes F (Snedecor) de homogeneidade de variâncias e o teste t (Student) de comparação de médias.

Primeiro faz-se o teste F para verificar se as variâncias das amostras podem ser consideradas iguais, calculando-se o valor de F. Ao mesmo tempo, obtém-se o valor de F, com $(n-1)$ graus de liberdade no numerador e $(n-1)$ graus de liberdade no denominador. Se o teste F não é significativo, isto é, se F calculado for menor que o F tabelado, a matriz não tem um efeito importante sobre a seletividade do método na faixa de concentração em estudo (Triola, 2005).

Neste caso, os desvios-padrão dos grupos de testes podem ser agrupados e a significância das diferenças das médias dos dois conjuntos de amostras podem ser testados com a distribuição t de Student. O valor t é obtido a partir da tabela da distribuição de Student para $(n + n - 2)$ graus de liberdade e a confiança desejada. Se o teste F é significativo, entende-se que a matriz interfere significativamente na precisão do método, ou seja, as variâncias podem ser consideradas desiguais. Se somente uma faixa de concentrações afetar a seletividade, ou se o erro analítico for desprezível, o teste t com dados pareados pode ser utilizado para verificar “efeito matriz” (Triola, 2005).

Através da distribuição t de Student com $(n-1)$ graus de liberdade e o nível de confiança desejado, obtém-se o valor de t tabelado. Quando o valor de t calculado apresentar um menor valor comparado ao t tabelado, conclui-se que a matriz não afeta a análise. Por outro lado, se o valor de t for maior que o esperado, assume-se que a matriz tem um efeito estatisticamente significativo sobre a análise (Barbeta et al., 2010).

Precisão

A precisão é geralmente expressa como desvio padrão ou desvio padrão relativo. O desvio padrão relativo pode ser mais útil nesse caso pois é normalizado com base na concentração, tornando-o praticamente constante ao longo da faixa de interesse (INMETRO, 2010; Ribani et al., 2004). Apesar de ser mais seguro avaliar da precisão com um número significativo de medições através do desvio padrão absoluto, o número de determinações é geralmente pequeno. Por isso, a

precisão é, na maioria das vezes, estimada pelo desvio padrão relativo, conhecido como Coeficiente de Variação (CV). Em métodos de análise traço, são aceitos CV de até 20 % (Ribani et al., 2004).

Exatidão

A exatidão do método corresponde à concordância entre o resultado de uma análise e o valor de referência admitido como verdadeiro. Com esse parâmetro, verifica-se as tendências, ou seja, a combinação de erros aleatórios e sistemáticos, aplicados a uma série de resultados (Ribani et. al, 2004, INMETRO, 2010). Nessa perspectiva, um dos processos mais utilizados é o ensaio de recuperação de materiais de referência. Recuperações de 40 a 120% dos valores certificados podem ser aceitos, dependendo do intervalo de concentração do analito no material de referência certificado (CRM) (Ribani et al., 2004).

Limites de detecção do método

O limite de detecção representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (Ribani et. al, 2004). O limite de detecção do método (*Method Detection Limit* - MDL) é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95 a 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. O MDL é determinado através de análise completa de uma dada matriz contendo o analito e pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica (INMETRO, 2010; Ribani et. al, 2004).

Limite de quantificação do método

O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantificada com um nível aceitável de precisão, e é correspondente ao valor da média do branco mais 5, 6 ou 10 vezes o desvios-padrão. Comumente, admite-se como limite de quantificação do método (*Method Detection Quantification* - MQL) o padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se as exatidão e precisão conseguidas são satisfatórias (INMETRO, 2010). Os critérios de LD podem ser usados para o LQ, utilizando a relação 10:1.

1.3.3.

Estudo geocronológico da contaminação por compostos orgânicos

Os testemunhos sedimentares são um dos arquivos naturais de mais fácil acesso utilizados para avaliar e reconstruir as tendências históricas de poluição em ambientes aquáticos (Gardes et al., 2020). Os perfis verticais de determinados contaminantes podem refletir a taxa de sedimentação, as alterações do processo diagenético e as tendências históricas dos contaminantes orgânicos, identificando assim as suas fontes (Gardes et al., 2020). Características geoquímicas dos sedimentos, incluindo o tamanho dos grãos e o teor em MO, influenciam a incorporação e preservação destes compostos nos sedimentos (Bigus et al., 2014).

O caráter hidrofóbico e o elevado coeficiente de partição desses compostos geram uma tendência de adsorção desses compostos em partículas em suspensão quando chegam aos sistemas aquáticos, e conseqüentemente, acumularem-se em sedimentos (Lopes; Andrade, 1996; Netto et al., 2000). Segundo Horowitz (1991), quanto maior é a concentração de partículas finas suspensas na coluna d'água, maior é a porcentagem de compostos orgânicos associados a estas, sendo que ao menos uma fração irá se depositar no fundo marinho. Quando depositados, os compostos orgânicos podem sofrer diferentes níveis de degradação química ou biológica, dependendo das condições ambientais, tais como o potencial redox (Eh e pH), hidrodinâmica, e a comunidade microbiana especializada (Duran; Cravo-Laureau, 2016).

A capacidade dessas substâncias de se acumular nesse compartimento pode ser mensurada através da constante de partição com carbono (K_{oc}). Essa constante consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto de se ligar ao carbono orgânico presente em solos e sedimentos (Schwarzenbach et al., 2003).

1.3.3.1.

Datação de testemunhos sedimentares

Para o estudo temporal da contaminação de uma região a partir de testemunhos sedimentares, usa-se como ferramenta a datação das camadas sedimentares. Uma das técnicas mais utilizadas para datação de testemunhos de sedimentos modernos é através da medição da atividade de decaimento do ^{210}Pb , um radionuclídeo natural da série de decaimento do ^{238}U . Como a meia-vida do

^{210}Pb é de aproximadamente 22,3 anos, a aferência do histórico de deposição dos sedimentos modernos (de 100 a 150 anos) é possível (Cohen, 2003; Tian et al., 1992).

Na série de decaimentos do ^{238}U , o ^{210}Pb pode ser formado por duas vias. Uma dessas vias se dá quando parte do ^{222}Rn , um gás produto do decaimento do ^{226}Ra (Appleby; Oldfield, 1978), consegue escapar para a atmosfera e, depois de uma série de decaimentos, forma o ^{210}Pb , conhecido como ^{210}Pb não suportado. A outra forma se dá por conta do decaimento do ^{226}Ra presente nos sedimentos, chamado de ^{210}Pb suportado (Alvarez-Iglesias et al., 2007). Estas duas formas de se obter ^{210}Pb podem ser quantificadas separadamente. No caso do ^{210}Pb suportado, sua atividade é encontrada através do equilíbrio secular do ^{226}Ra com seus “filhos”, já que possui uma meia vida muito maior (Reinikainen et al., 1997). Como o Pb não-suportado entra no sistema pela deposição através de materiais particulados do ar e transportados por escoamento superficial para os rios e lagos (Alvarez-Iglesias et al., 2007), é possível o cálculo da taxa de sedimentação local.

Para este trabalho, os dois testemunhos coletados já haviam sido datados por ^{210}Pb para o estudo de Gonçalves et al. (2020), que analisou a geocronologia da contaminação por metais na região. Para o testemunho 18 foi calculada uma velocidade de sedimentação de $0,261 \pm 0,011 \text{ g cm}^{-2} \text{ ano}^{-1}$, sendo a última camada datada em 1930,5. Já para o testemunho T26, a aplicação do modelo CRS evidenciou a existência de duas épocas com velocidades de sedimentação bem distintas, sendo $0,278 \text{ cm ano}^{-1}$ da parte mais profunda do testemunho até a profundidade média de 35 cm e $0,946 \text{ cm ano}^{-1}$ desta profundidade até a superfície. Sua última camada foi datada em 1907,8.

1.3.3.2.

Ferramentas complementares utilizados para o estudo geocronológico

Biomarcadores de Petróleo

Também conhecidos como fósseis geoquímicos, os biomarcadores de petróleo são compostos orgânicos complexos presentes no petróleo e originados a partir da degradação de substâncias presentes em organismos outrora vivos. Sua principal característica é a elevada estabilidade no meio, bem como alta especificidade com uma determinada fonte, preservando sua “assinatura molecular” (Volkman et al., 1983; Moldowan et al., 1992; Peters; Moldowan, 1993; Peters et al., 2005; Wang et al., 2006; Shirneshan et al., 2016).

Além de sua importância em estudos de exploração de petróleo, a resistência dos biomarcadores à decomposição, constitui-se em uma importante ferramenta em estudos ambientais, relacionada à identificação de responsabilidade legal por derrames de petróleo e seus derivados no meio ambiente, por meio da identificação do perfil dos biomarcadores presentes no óleo derramado e avaliação da sua similaridade com o óleo proveniente da suposta fonte poluidora (Peters et al, 2005; Wang et al, 1999).

Para identificar as fontes de óleos derramados, são utilizados, especialmente, os terpenoides (Wang et al., 1999). Os terpenóides são divididos em famílias, em função do número aproximado de unidades de isopreno que os constituem. A unidade de isopreno mantém a sua estrutura de isopentilo, geralmente com modificação das ligações duplas de isopreno, que contêm uma grande variedade de estruturas acíclicas e cíclicas (Peters; Moldowan, 1993; Peters et al., 2005). Os terpenóides cíclicos mais comuns no petróleo são terpanos e esteranos. Embora em teoria possam ocorrer terpenóides cíclicos contendo praticamente qualquer número de carbonos, apenas os que contêm combinações de cinco ou seis carbonos (ciclopentil ou ciclohexil) ocorrem normalmente no petróleo.

- *Terpanos tricíclicos*

Os terpanos tricíclicos são hidrocarbonetos saturados que possuem uma porção cíclica perhidrofenantrênica e uma cadeia lateral isoprenoíde na posição C-14. Ainda possuem dois centros quirais nas posições C-13 e C-14 e na cadeia isoprenoíde nas posições C-22,27,32 e 42. Normalmente, coexistem em uma faixa de C19-C54 com uma predominância à estereoquímica $13\beta(H)$, $14\alpha(H)$. Os terpanos tricíclicos são mais resistentes à degradação térmica e consequentemente à biodegradação. A relação de terpanos tricíclicos/terpanos pentacíclicos é frequentemente utilizada para a correlação de óleos biodegradados ou evoluídos termicamente (Peters et al., 2005; Killips; Killips, 2005).

- *Terpanos tetracíclicos*

Terpanos tetracíclicos podem ser originados a partir da quebra termocatalítica dos seus precursores terpanos pentacíclicos (hopanos) com a abertura do anél E ou por uma fonte bacteriana. A série de tetracíclicos é restrita a uma faixa de C24-C27, sendo o C24 o mais observado na maioria dos óleos (Killips; Killips, 2005). A razão C24-tetracíclico (TeT24) / hopanos é

frequentemente utilizada para indicar o aumento da evolução térmica do óleo (Peters et al. 2005).

- *Terpanos pentacíclicos (Hopanos)*

Os triterpanos pentacíclicos são derivados do bacteriopanotetrol, presente na membrana celular de organismos procarióticos marinhos (Peters et al., 2005) e terrestres (Rossi, 2010). São formados por três séries estereoisoméricas, classificadas como $17\beta(H),21\beta(H)$, $17\beta(H),21\alpha(H)$ e $17\alpha(H),21\beta(H)$. A notação α e β indica a orientação do átomo de hidrogênio ligado ao carbono assimétrico nas posições 17 e 21 da estrutura cíclica, respectivamente, estando abaixo (α) ou acima (β) do plano que contém o ciclo (Peters et al, 2005).

A configuração $\beta\beta$, associada a precursores biológicos, possui baixa estabilidade térmica e geralmente não são encontrados no petróleo. A partir desta configuração, são formadas as demais formas epiméricas durante a diagênese e catagênese. Tanto as configurações $\beta\beta$ quanto as $\beta\alpha$ (moretanos), decompõem-se no ambiente sedimentar para formar a configuração mais estável, $\alpha\beta$ (hopanos) (Peters et al, 2005).

Os homohopanos (hopanos com mais de 30 átomos de carbono), estendem-se de C31 a C35, e seus compostos apresentam um centro quiral na posição C22. No cromatograma de massas m/z 191 é possível observar um dublete para cada homohopano referente aos diastereoisômeros 22S e 22R (Peters et al., 1996; Rohmer et al., 1992). A configuração biológica 22R encontrada no bacteriohopanotetrol converte-se em uma mistura final constituída de 22R e 22S nos $\alpha\beta$ hopanos (Killops; Killops, 2005; Peters et al, 2005).

Os hopanos com menos de 30 átomos de carbono são chamados norhopanos. A origem de 25-norhopanos e seu enriquecimento em alguns óleos severamente biodegradados estão associados a três possíveis hipóteses (Peters et al., 2005). A primeira hipótese é que alguns microrganismos produzem 25-norhopanos, hopanos e seus precursores biológicos. Neste caso, a biodegradação severa remove os hopanos com consequente enriquecimento de 25-norhopanos. A segunda é que os 25-norhopanos são originados através da remoção da metila em C10 dos hopanos devido ao ataque microbiano. E a terceira é que como existem diferentes grupos de microrganismos no reservatório, aqueles que estão presentes na formação da matéria orgânica (MO) sedimentar, não produzem 25-norhopanos ou seu precursor biológico e aqueles que são efetivamente responsáveis pela biodegradação de petróleo produzem 25-norhopanos e não degradam hopanos (Peters et al., 2005).

Os 28,30- bisnorhopano e 25,28,30-trisnorhopano ocorrem principalmente em ambientes anóxicos e ricos em enxofre. São desmetilhopanos cujos epímeros se realizam como 17 α , 18 α , 21 β (H)-, 17 β , 18 α , 21 α (H)-, 17 β , 18 α , 21 β (H)-. A presença desses compostos pode indicar uma grande variedade de ambientes deposicionais, como, por exemplo, lacustre salinos, marinhos carbonáticos e marinhos hipersalinos. Além dos compostos hopanóides (hopanos, 28,30-bisnorhopano e 25,28,30-trisnorhopano), existem também os não-hopanóides (Philp, 1985), como, por exemplo, o gamacerano, que é um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos da sedimentação (Mello et al., 1988; Moldowan et al., 1985).

- Esteranos

Os esteranos são biomarcadores tetracíclicos compostos de duas séries estereoisômeras, classificadas como 5 α (H),14 α (H),17 α (H) e 5 α (H),14 β (H),17 β (H) (Peters et al, 2005). Durante a diagênese os esteróis são convertidos a esteranos mantendo a configuração tridimensional biológica $\alpha\alpha\alpha$ 20R(5 α (H),14 α (H),17 α (H),20R) de seus precursores. Conforme vão sendo atingidas maiores temperaturas, pelo progressivo soterramento, é gerada uma série adicional de esteranos, termodinamicamente mais estável, $\alpha\beta\beta$ (5 α (H),14 β (H),17 β (H)). Simultaneamente ocorre uma isomerização na cadeia lateral de algumas moléculas, levando a uma mistura de epímeros: o biológico 20R e o geológico 20S, gerando ao final as séries $\alpha\alpha\alpha$ 20R, $\alpha\alpha\alpha$ 20S, $\alpha\beta\beta$ 20R e $\alpha\beta\beta$ 20S para os esteranos C27, C28 e C29 (Peters et al, 2005). Em esteranos, a notação α e β indica a posição do átomo de hidrogênio ligado ao carbono assimétrico nas posições 5, 14 e 17 da estrutura cíclica, respectivamente, estando abaixo (α) ou acima (β) do plano que contém o ciclo.

Um grupo a parte de esteranos gerados pelo mesmo processo de diagênese são os diasteranos, esteranos rearranjados com a migração de metilas das posições 10 e 13 para as posições 5 e 14, cujo teor em óleos aumenta com a sua maturação térmica. Os diasteranos são compostos que são amplamente encontrados em sedimentos contaminados e petróleo. Ocorrem como componentes C27- C29 com centros quirais nos carbonos 13, esses compostos são formados pelo rearranjo do esqueleto esteroidal catalisado pelos sítios ácidos das argilas durante a catagênese (Rubinstein et al., 1975).

Assim como os hopanos, a família dos esteranos é caracterizada pela elevada resistência no meio, partindo de uma estrutura estereoisomérica biológica para uma estrutura geológica mais estável (Rossi, 2010). Através da análise

química, é usada na identificação de contaminantes provenientes de petróleo e seus derivados em ambientes marinhos e aquáticos provenientes de emissões crônicas urbanas e industriais (Wang et al., 1994). São derivados diageneticamente dos esteróis em organismos eucariontes, principalmente plâncton e, em menor extensão, em vegetais superiores (Mackenzie et al., 1980).

Os esteranos mais comuns nas rochas sedimentares e petróleos são os componentes C27, C28 e C29, porém podem ocorrer compostos na faixa de C18 a C31. Os compostos em C27 e C28 são esteróis majoritários do plâncton marinho, ao passo que os esteróis C27 e C29 predominam em vegetais superiores e animais (Peters; Moldowan, 1993; Zaghdien et al., 2007) quanto marinha (Pancost; Boot, 2004).

- *n*-alcanos

Os *n*-alcanos podem ser sintetizados por organismos terrestres (principalmente por plantas superiores) e marinhos (como o fitoplâncton). Aqueles sintetizados por organismos terrestres apresentam, normalmente, predominância de moléculas de alto peso molecular e cadeias ímpares entre *n*-C23 a *n*-C33, principalmente representados pelos compostos *n*-C27, *n*-C29 e *n*-C31 (Eglinton et al., 1962; Eglinton; Hamilton, 1967; Bianchi; Canuel, 2011). Já aqueles sintetizados por organismo marinhos, apresentam moléculas de alto peso molecular, entre o *n*-C15 e *n*-C21 com predomínio de *n*-C15 e *n*-C17 (Peters; Moldowan, 1993; Volkman et al., 1992).

Pode-se calcular o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação às cadeias pares através do Índice de Preferência de Carbono (IPC), proposto para o auxílio na determinação das fontes de *n*-alcanos em sedimentos (Clark; Blumer, 1967). Este índice fornece o grau de transformação da MO e pode ser utilizado como um indicativo de maturação. Com o aumento da maturação a concentração de *n*-alcanos pares tende a aumentar, em detrimento dos ímpares. Portanto, razões de IPC maiores que 1 acusam MO imatura. Valores de IPC entre 4 e 7, indicam predomínio de *n*-alcanos de origem biogênica. Quando IPC é igual a 1, ocorre predomínio de *n*-alcanos de origem petrogênica (Clark; Blumer, 1967; Killips; Killips, 2005).

A razão entre hidrocarbonetos de baixo peso molecular e de alto peso molecular também é utilizada para diferenciar fontes antropogênicas das biogênicas. Valores desta razão menores que 1 geralmente representam predominância de *n*-alcanos produzidos por fontes biogênicas (plantas superiores, animais marinhos e bactérias fossilizadas). Por outro lado, razões próximas a 1

sugerem predomínio de n-alcanos originários principalmente de petróleo ou plâncton, enquanto valores maiores que 2 são indicativos da presença de óleo recente em sedimentos (Wang et al., 2006).

Os n-alcanos de origem fóssil, incluindo petróleo bruto ou derivado, estão presentes em cadeias de 1 a 40 átomos de carbono, sem predomínio de compostos com número par ou ímpar de cadeia carbônica (Simoneit, 1993). A diferenciação dos hidrocarbonetos do petróleo daqueles de fontes biogênicas pode ser acessada pela presença de uma assembleia mais complexa de hidrocarbonetos, com diversos compostos com cadeia longa e com ausência de dominância entre n-alcanos de cadeias ímpares ou pares no petróleo (Kennish, 1992; Simoneit, 1993).

- Mistura Complexa Não Resolvida

Na fração dos hidrocarbonetos alifáticos existe um conjunto de isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos não identificados e não resolvidos que são chamados de Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR) (Bouloubassi; Saliot, 1993). Esta feição é verificada no cromatograma sob a forma de uma elevação que pode ser unimodal ou bimodal. Na primeira, verifica-se uma ondulação presente entre n-C18 e n-C35 relacionada à presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos (Bouloubassi, 1990; Farrington; Tripp, 1977). Já na segunda, outra ondulação é encontrada entre n-C16 e n-C22 atribuída, em geral, à degradação bacteriana da MO (Venkatesan; Kaplan, 1982; Mazurek; Simoneit, 1984; Volkman et al., 1992).

A relação da MCNR com os hidrocarbonetos alifáticos resolvidos, todos os compostos que se encontram na fração alifática e conseguem ser resolvidos pela coluna capilar, $(MCNR/\sum Res)$ é utilizada como indicador de fonte, onde valores maiores que 4 indicam material degradado de origem petrogênica (Simoneit; Mazurek, 1982; Simoneit, 1984).

Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total

As diferentes fontes de MO preservada nos sedimentos podem gerar dificuldade na distinção de suas origens. Por isso, quanto mais variadas forem as ferramentas utilizadas para caracterizar a MO no ambiente sedimentar, mais confiável será a sua avaliação. Segundo Froehner e Martins (2008), a razão molar entre Carbono Orgânico Total (COT) e Nitrogênio Total (NT) – razão C/N – tem sido utilizada para identificar a origem da MO presente em um dado local. Essa razão é calculada através dos percentuais de carbono e nitrogênio em relação aos

seus pesos atômicos, ou seja: $C/N = (\text{teor de C/peso molecular de C}) / (\text{teor de N/peso molecular de N})$.

O COT de sedimentos marinhos consiste na fração da MO que escapou da remineralização durante a sedimentação, portanto, a concentração de COT em sedimentos consiste em um parâmetro fundamental na determinação da abundância de MO (Meyers, 2003). Segundo o mesmo autor, a MO apresenta aproximadamente 50% de carbono, desta forma, a concentração da MO em sedimentos é representada por duas vezes o COT, em valores aproximados. Já o NT é representado pela soma das concentrações das diversas formas de nitrogênio. Em ambientes aquáticos o nitrogênio pode ser encontrado sob várias formas como: nitrito, nitrato, amônia, íon amônio, nitrogênio, óxido nitroso e nitrogênio orgânico (Esteves, 1998).

O carbono é um nutriente importante do ponto de vista ambiental, pois pode ser encontrado na constituição química de praticamente todos os organismos vivos na forma de carboidratos, lipídios e proteínas (Agemian, 1997). O nitrogênio, por sua vez, é utilizado na síntese de proteínas e são mais representativos no fitoplâncton marinho do que em plantas superiores terrestres (Froehner; Martins, 2008; Ruttenberg; Goñi, 1997). Por isso, a MO de origem marinha possui a razão C/N menor (próxima de 7) e a MO de origem terrestre possui razão C/N maior (próxima de 20) (Bianchi; Canuel, 2011; Meyers, 1997).

Entretanto, alguns fatores devem ser levados em conta para avaliar os resultados desta razão. Andrews et al. (1998) relataram aumento desta razão associado à remoção preferencial do N durante o processo de degradação da MO. Além disso, a diminuição de componentes proteicos pela degradação algal subestima a razão C/N e a adsorção de amônia e a liberação de carbono do sedimento pelas reações de nitrato-redução superestimam estes valores. Já a granulometria influencia na medida em que ambientes com sedimentos mais finos adsorvem maior quantidade de MO (Meyers, 1997).

1.4. Área de Estudo

1.4.1. Características ambientais da Baía de Sepetiba

A Baía de Sepetiba, localizada a 60 km a oeste da cidade do Rio de Janeiro, possui aproximadamente 305 km² de área e encontra-se limitada pela

Serra do Mar à nordeste, pela Serra de Madureira ao norte, pelo maciço da Pedra Branca ao sudeste e pela Restinga da Marambaia ao sul (Rocha et al., 2010). Em sua Bacia de drenagem encontram-se 12 municípios fluminenses, a saber: Itaguaí, Seropédica, Mangaratiba, Queimados, Japeri e Paracambi, totalmente inseridos na bacia, e, Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Paulo de Frontin, Miguel Pereira, Piraí e Rio Claro, com apenas parte de seu território nela englobado.

A restinga da Marambaia, que se constitui como uma imensa barragem de areia, embora possua poucos metros acima do nível do mar, funciona como um dique, isolando as águas da baía de Sepetiba e do Oceano Atlântico. A restinga possui aproximadamente 79 km² e estende-se de Barra de Guaratiba, a leste, até a ilha da Marambaia, a oeste, chegando a distar aproximadamente 18 km do bordo continental (FEEMA, 2006). A comunicação com o oceano Atlântico se dá por meio de duas passagens, na parte oeste, entre os cordões de ilhas que limitam com a ponta da restinga e, na porção leste, pelo canal que deságua na Barra de Guaratiba.

O estreitamento de sua largura nas proximidades da ilha da Guaíba, causam uma diminuição na área de passagem das águas, promovendo um aumento de velocidade das correntes até a área próxima à ilha de Jaguanum. Já em direção ao fundo da baía, há uma gradual diminuição da velocidade das correntes (FEEMA, 2006). Segundo Cunha et al. (2006), o escoamento da baía é praticamente todo induzido para a parte central, onde há um canal natural de maior batimetria, gerando nesta região, correntes mais intensas. Na parte mais interna da baía há uma perda progressiva de carga na circulação acarretando uma mistura das águas oceânicas e interiores.

Segundo Fragoso (1999) e Cunha et al. (2001), a maré é o principal fator de renovação das águas da baía, com as correntes sendo fortemente controladas pela entrada e saída das massas d'água. O padrão de circulação ocorre predominantemente no sentido horário e a velocidade das correntes marcadamente forte, com máxima na casa de 1m/s (Signorini, 1980). Embora os cálculos de tempo de residência do processo de troca de água sejam aproximações grosseiras, o valor médio de 3,28 dias, sendo 1,17 dias em sizígia e 5,40 dias em quadratura (Knoppers et al., 1991; Knoppers et al., 1999; Alves; Wasserman, 2002). Trata-se de um tempo de residência muito pequeno, considerando-se as dimensões do sistema.

O clima da região é do tipo tropical quente e úmido e apresenta predominância de ventos calmos. Cunha et al. (2006) sugerem que, devido às baixas profundidades encontradas na baía de Sepetiba o vento atua como um

importante fator indutor dos processos de mistura na coluna d'água e da remobilização de sedimentos de fundo. Em decorrência do aporte de material fino em suspensão pelo sistema hidrográfico que drena a extensa planície de Sepetiba, a cobertura sedimentar do fundo da baía é predominantemente lamosa, apresentando siltes com manchas de argilas associadas à desembocadura dos rios Guandú e São Francisco e areias nas entradas da baía e ao longo da Restinga da Marambaia (Ponçano, 1976).

As bacias hidrográficas da Baía de Sepetiba estão inseridas em uma área de 2654 Km² e apresenta três conjuntos fisiográficos distintos: (i) o Domínio Serrano, representado por montanhas e escarpas da vertente oceânica da Serra do Mar, (ii) Maciços Costeiros (Pedra Branca, Mendanha, ilha de Marambaia) e (iii) Baixada de Sepetiba, representada por uma extensa planície flúvio-marinha, atravessada por rios que desembocam na Baía de Sepetiba. Os principais rios da bacia são o da Guarda, Mazomba, Piraquê, Piracão, Portinho, Ingaíba, São Bráz, do Saco e Saí, com destaque para o Rio Guandu e Canal de São Francisco, rios estes que contribuem com a maior parte do aporte de água doce para a baía (Freitas; Rodrigues, 2014; Cunha, 2006).

1.4.2.

Marcos históricos do processo de deterioração ambiental da Baía de Sepetiba

Na atualidade, a Baía de Sepetiba se destaca pela presença de portos, indústrias pesadas e até um estaleiro e base de operações para submarinos da Marinha do Brasil. Apesar de parte desses empreendimentos terem sido construídos somente após os anos 2000, seu entorno convive com grandes projetos de investimento desde os anos de 1960. A partir desta década, a dinâmica de produção da região é marcada por profundas e aceleradas transformações, com uma intensa substituição de atividades como agricultura e pesca, por atividades industriais, portuárias e por investimentos do setor imobiliário. Além disso, o processo desenvolvimentista do entorno da Baía de Sepetiba foi acompanhado pela precária expansão do tecido urbano (Martins, 2020).

O início do século XX foi uma fase economicamente positiva para a baixada de Sepetiba, que vivia um momento de crescimento, com a lucrativa exportação de laranjas para o mercado europeu. Os laranjais se estendiam pela região que hoje compreende os municípios de Nova Iguaçu, Queimados e Japeri e o bairro de Santa Cruz, tornando a região a maior exportadora de laranja do Brasil. Por conta deste prestígio, uma série de projetos foram executados na

região, entre eles, a criação das colônias agrícolas (exemplo.: Núcleo Colonial Agrícola de Santa Cruz) e a construção da Escola Nacional de Agronomia (atual UFRRJ). O objetivo era criar um cinturão verde para abastecer a cidade do Rio de Janeiro. Entretanto, com a Segunda Guerra Mundial (1939 – 1945), o Brasil sofre uma queda no mercado de laranjas e a região entra em declínio econômico. Atualmente, essas extensas áreas rurais foram convertidas em áreas de pastagens improdutivas (Kato; Moreno, 2015).

Com o fim do ciclo da laranja, em meados da década de 1940, a baixada de Sepetiba passou a suportar todo o ônus da rápida urbanização e expansão da cidade do Rio de Janeiro. Esse processo foi condicionado pelo crescimento industrial da região, acompanhado por baixos salários e um mercado de moradias restrito e concentrado (Kato; Moreno, 2015). O processo de expansão urbana encontrou, nas malhas ferroviária e rodoviária, seu caminho preferencial e a região rural rapidamente se converteu em cidade-dormitório e parque industrial. Essa tendência de crescimento se manteve nos anos seguintes, devido ao loteamento das chácaras (Kato; Moreno, 2015).

A década posterior foi marcada pela transposição de bacias Paraíba do Sul-Piraí-Guandu (TPPG), que foi realizada com o objetivo de captação de água para o abastecimento da região metropolitana do Rio de Janeiro, além de ampliar o parque de geração hidroelétrica da região. Nesse sentido, a TPPG, inaugurada em 1953, foi a maior transposição implantada no Brasil até então e o mais alto em termos de altura manométrica (Kelman et al., 2013). O aumento abrupto da descarga líquida, por causa da transposição resultou na degradação imediata do leito do rio a jusante, na redução de sua declividade e no aumento de sua profundidade média. Imediatamente após a transposição, a carga do leito considerando a mesma inclinação, foi da ordem de $114 \text{ a } 120 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$. Esta alteração levou a um aumento abrupto da descarga de fundo de mais de quatro vezes. A carga de lavagem também aumentou, chegando à ordem de $139 \times 10^3 \text{ t ano}^{-1}$, praticamente dobrando, em relação ao período anterior à transposição (Sondotecnica, 2006).

Apesar de na década de 1940 o entorno da Baía de Sepetiba já apresentar um sensível crescimento industrial, o marco do seu processo de industrialização pode ser situado na instalação da Ingá Mercantil em 1962, no município de Itaguaí, primeiro grande empreendimento da região (Rocha et al., 2010). A consolidação deste processo se deu na década de 1970, quando foram construídas no mesmo município a Nuclep (Nuclebrás Equipamentos Pesados - empresa estatal de produção de reatores nucleares e peças metalúrgicas de alta precisão), a

Fundição Técnica Sul Americana (produtora de bens de capital para a indústria naval), a Usina Itaguaí (produtora de metais não ferrosos) e a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) (Martins, 2020).

Ainda nos anos de 1970, a Companhia Docas do Rio de Janeiro ficou encarregada de implantar o Porto de Itaguaí (denominado inicialmente de Porto de Sepetiba) e na área vizinha, na zona oeste do município do Rio de Janeiro, foram instituídos os distritos industriais em Santa Cruz, Paciência e Campo Grande (Martins, 2020). Em 1976 foram iniciadas as obras de acesso e o píer de Carvão e em 1977 começaram as atividades de dragagem do canal de acesso, com cerca de 22km de extensão, 200m de largura e profundidade oficial de 17,10m. A barra do canal localiza-se entre a Ponta dos Castelhanos, na ilha Grande, e a Ponta Grossa da Restinga da Marambaia, oferecendo 12km de largura e profundidade de 19m (Cavalcante, 2010). Do ponto de vista econômico, a Baía de Sepetiba possui condições favoráveis para a construção de portos, devido à baixa energia das ondas e correntes, profundidade marítima e uma localização vantajosa do ponto de vista logístico, já que está próxima dos dois principais polos industriais do Brasil, o que favorece também a instalação de outros grandes empreendimentos (Freitas; Rodrigues, 2014).

Ao longo dos anos de 1980 e 1990 os investimentos nas atividades industriais diminuíram, no entanto, o processo de urbanização de forma precária se intensificou. Neste contexto, o Porto de Itaguaí foi inaugurado no ano de 1982 como resultado dos investimentos federais em grandes projetos industriais e de infraestrutura previsto no II PND entre 1975 e 1979 (Matos, 2002). A instalação desse porto consolidou o desenvolvimento econômico da região. Destaca-se também a importância da Lei de Modernização dos Portos (Lei nº 8.630, de 25 de fevereiro de 1993) neste processo, pois autorizou a construção de terminais portuários por empresas privadas no Brasil.

A construção do porto intensificou o processo de industrialização da região e o entorno da Baía de Sepetiba tornou-se local de instalação de conjuntos habitacionais voltados à população de baixa renda, de vilas e de loteamentos regulares e irregulares, (Fonseca, 2015). Esse fato auxiliou o espraiamento da ocupação da mancha urbana da cidade do Rio de Janeiro em direção à zona oeste. Ainda que a intensidade de crescimento urbano tenha diminuído a partir da década de 1980, a zona oeste da cidade do Rio de Janeiro ainda é uma das principais fronteiras de expansão urbana da região metropolitana (Martins, 2020).

Ainda na década de 1990, a Companhia Mercantil e Industrial de Ingá, uma das maiores empresas do setor na América Latina na época, foi responsável por

um dos maiores desastres ambientais do Rio de Janeiro (Lindolfo, 2015). Devido a irregularidades da empresa, que lançava efluentes líquidos diretamente na Baía de Sepetiba numa área de manguezal próximo ao Saco do Engenho, a Ingá Mercantil foi obrigada a tomar medidas que minimizassem o impacto causado ao meio ambiente. Para isso, em 1984, a empresa construiu um dique argiloso para a deposição de rejeitos provenientes da produção de Zinco. Entretanto, sondagens geotécnicas realizadas no local revelaram que a construção do dique havia sido malfeita, ficando muito próxima ao mar e num terreno baixo, deixando-o vulnerável a rompimentos (Bredariol, 2004). Em fevereiro de 1996, em decorrência das fortes chuvas, o dique de contenção se rompeu, causando o derramamento de uma enorme quantidade de rejeito na baía (Pinto, 2005).

Após a falência da Cia Ingá Mercantil em 1998, 390 mil m³ de efluentes foram abandonados, formando uma pilha de aproximadamente 45m de altura composta principalmente por rejeitos metalúrgicos ricos em Zn e Cd. Em 2002 parte deste material vazou para a Baía de Sepetiba e nada foi feito para a recuperação do dique. Por conta disso, um novo vazamento ocorreu em 2003, repetindo o desastre ecológico de 1996, quando cerca de 6000 m² de manguezal foram soterrados (Lacerda; Molisani, 2006).

Um pouco antes desses últimos acontecimentos, mais precisamente em 1997, teve início a fase de ampliação do porto de Itaguaí, com o objetivo de transformá-lo no primeiro porto concentrador de carga do Atlântico Sul. Para tal, foi necessário criar um canal de acesso de 22 km para navios de até 150.000 t O volume dragado foi de 17.266.000 m³, dos quais boa parte da área dragada era de textura arenosa (Montezuma, 2007).

Nos primeiros anos do século XXI, diante de um cenário econômico favorável aos investimentos e com incentivo de políticas de isenções fiscais e de financiamento público, a instalação de grandes projetos de investimento tomou fôlego novamente (Martins, 2013). Nesse período, segundo Pato et al. (2010), foi construído o primeiro megaempreendimento na Baía de Sepetiba com a instalação da Companhia Siderúrgica do Atlântico (TKCSA) em Santa Cruz/RJ, com sua construção se iniciando no ano de 2006.

Entre 2008 e 2010, em paralelo à outra obra de dragagem que aumentou a profundidade do canal de acesso de 17 m para 20 m, foi construído um novo terminal marítimo, dessa vez pertencente à TKCSA, conhecida hoje como Ternium Brasil. Essas obras dragaram cerca de 6.400.000 m³ e 4.900.000 m³ de sedimento, respectivamente, retirados no canal de acesso e da bacia de evolução.

Fazem parte do complexo industrial um porto privativo com dois terminais, um ramal ferroviário e uma usina termoeletrica (PACS, 2012).

Com as diversas obras de dragagens realizadas pela Ternium Brasil, foram retirados cerca de 21.810.000 m³ de lama do fundo da Baía e do Canal São Francisco (PACS, 2012). Parte deste material está no canteiro de obras da empresa para o aterro do terreno onde se ergueu a usina. Estas obras sempre foram cercadas de denúncias de irregularidades, falhas no licenciamento e descaso com o meio ambiente. Os efluentes líquidos da siderúrgica são resultantes do sistema de resfriamento e de tratamento dos gases da fabricação do coque e apresentam níveis elevados de amônia, benzeno e outros (PACS, 2012).

A instalação da Ternium Brasil foi seguida pela construção do Porto Sudeste, iniciada em junho de 2010. Trata-se de um terminal privativo situado na Ilha da Madeira, ao lado do Porto de Itaguaí, para receber navios cargueiros de grande porte (com vistas ao escoamento de minério de ferro e recebimento de carvão). As operações foram iniciadas em setembro de 2015 e em fevereiro do ano seguinte foram atracados ao píer dois grandes navios cargueiros. O porto possui uma profundidade de 21 metros para receber navios *Capesize* para embarque de minério de ferro. Para a manutenção desta profundidade no porto e no canal de navegação são realizadas dragagens anuais destes locais e o sedimento retirado é lançado fora da Baía de Sepetiba (NORMAM-11 / Marinha do Brasil - DPC).

Neste quadro de instalação de grandes projetos de investimentos na região, merece destaque a construção do Arco Rodoviário Metropolitano do Rio de Janeiro, cujas obras foram licitadas em 2007 e finalizadas em 2015. A criação do Arco Metropolitano visou garantir acesso rápido entre o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (Comperj) em Itaboraí, no leste metropolitano, ao Porto de Itaguaí, atravessando o polo gás-químico no município de Duque de Caxias (Martins, 2020).

Podemos acrescentar ainda como problemas que sujeitam a alterações do ambiente, o rejeito de esgotos in natura, retirada da mata ciliar, mineração, fraca gestão ambiental (Bruno, 2012). Até o ano de 2011, a baía de Sepetiba recebia esgoto de aproximadamente 1.400.000 habitantes residentes em seu entorno em seu entorno. A carga orgânica produzida é lançada nos rios e canais que deságuam na baía, praticamente sem a ocorrência de tratamento. A poluição por eutrofização próximas à costa e nas áreas das desembocaduras dos rios revelou

também alto grau de degradação dos corpos hídricos pelo elevado nível de Demanda Bioquímica de Oxigênio (Lopes, 2014).

1.5. Esboço da tese

Para além do atual capítulo, que expõe a justificativa, os objetivos e o embasamento teórico para a realização do atual estudo, os próximos capítulos da tese foram estruturados em forma de artigos científicos, sendo dois deles já publicados nas revistas *Ocean and Coastal Research* (Capítulo 2) e *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Capítulo 3) e um em fase de preparação para submissão na Revista *Journal of Hazardous Materials* (Capítulo 4). As metodologias específicas a cada um dos artigos estão apresentadas nos próprios capítulos dedicados aos mesmos. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões da tese tendo em mente os objetivos abordados na secção 1.2.

O capítulo 2 descreve um manuscrito sobre aplicação do Lógica Fuzzy, mais especificamente do algoritmo *Fuzzy C-Means* (FCM), na análise de dados de HPAs de outros dois artigos já publicados sobre a contaminação em duas grandes baías costeiras do litoral brasileiro, a Baía de Guanabara (Massone et al., 2013) e a Baía de Todos os Santos (Wagener et al., 2010). Os resultados encontrados foram comparados com aqueles obtidos pelos autores, que utilizaram métodos de classificação das amostras baseados na Lógica Booleana. A mesma abordagem foi utilizada com os resultados de HPAs desta tese e o artigo publicado serviu como embasamento para aplicação desse método e na escolha de um conjunto de amostras de sedimentos superficiais coletados previamente por Gonçalves et al. (2020) para aplicação do método desenvolvido.

O capítulo 3 descreve o desenvolvimento do método multiresíduo em GC-MS/MS que contemplou 89 compostos de quatro diferentes classes de contaminantes orgânicos e a aplicação em 8 amostras de sedimento superficial coletadas ao longo da Baía de Sepetiba. O método foi atestado pelos parâmetros de validação de linearidade, precisão, exatidão, seletividade, MDL e MQL e aplicado na análise de dois testemunhos sedimentares coletados na Baía de Sepetiba para um estudo geocronológico de contaminação.

No capítulo 4, os compostos contemplados no método desenvolvido e apresentado no capítulo 3 foram analisados em dois testemunhos sedimentares da Baía de Sepetiba em conjunto com outros parâmetros complementares (COT e NT e biomarcadores de petróleo). Os resultados foram discutidos com o enfoque

na caracterização geocronológica da contaminação por esses compostos nos locais de coleta. Para a análise estatística dos HPAs foi utilizado o algoritmo FCM, o qual foi apresentado no capítulo 2 para caracterizar as diferentes fontes de contaminação da região. As variações ao longo dos perfis sedimentares foram associadas a eventos que potencialmente contribuíram com os valores encontrados.

A tese demonstra o processo global da análise e caracterização geocronológica da contaminação por compostos orgânicos de dois testemunhos sedimentares, desde o desenvolvimento do método analítico até a interpretação dos resultados. O método proposto se destaca pela otimização da análise simultânea de uma ampla e diversificada gama de contaminantes orgânicos por técnicas acessíveis à laboratórios fora dos grandes centros de pesquisa do mundo. Além disso, a caracterização da contaminação por compostos orgânicos na Baía de Sepetiba é um tema muito pouco estudado. Por tanto, os resultados encontrados podem contribuir com a elucidação dos impactos ambientais ocorridos na região, ajudando no desenvolvimento de políticas públicas direcionadas ao melhoramento da gestão ambiental da Baía de Sepetiba.

Capítulo 2

Lógica Fuzzy: adicionando incertezas naturais à avaliação ambiental

Leonardo Gripp Bom Amorim, Carlos German Massone, Renato da Silva Carreira, Angela de Luca Rebello Wagener

Publicado na revista Ocean and Coastal Research

Resumo

Este estudo procurou avaliar as possíveis vantagens da utilização da Lógica Fuzzy em oposição à Lógica Booleana para avaliar estatisticamente a contaminação ambiental e as fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Os resultados obtidos através de ferramentas de avaliação tradicionais para duas diferentes áreas costeiras tropicais, através da utilização de agrupamento tradicional e análise dos componentes principais, foram comparados com os resultados adquiridos pela aplicação da Lógica Fuzzy, utilizando o algoritmo de *Fuzzy C-Means*. Tais resultados mostraram um maior detalhamento qualitativo do que as derivadas das ferramentas tradicionais. As alterações abruptas e não naturais obtidas a partir dos métodos habituais de classificação foram evitadas ao ter graus de pertinência que variavam continuamente no espaço, fornecendo uma visão mais precisa da contaminação ambiental em ambientes com fontes múltiplas e complexos. Além disso, ao não depender de suposições estatísticas de distribuição de dados como outros métodos, torna-se mais adequado para dados ambientais. Embora a Lógica Fuzzy não produza interpretações quantitativas, a sua aplicação gera os dados necessários para evitar o enviesamento de gestão ambiental na inferência de fontes de contaminação.

2.1. Introdução

A Teoria dos conjuntos Fuzzy foi proposta por Zadeh (1965) para inserir o conceito de incerteza, tratando naturalmente fenômenos naturais ou situações reais (Rocha et al., 2012). Pode ser definida como a parte da lógica matemática dedicada aos princípios formais do raciocínio incerto ou aproximado, enquanto na álgebra, usando a lógica booleana, expressa os resultados em forma binária; a condição "talvez" não é possível (Cunha et al., 2011).

Um conjunto ou subconjunto Fuzzy é uma coleção de objetos imprecisos e indiscriminados (amostras) com limites não rígidos, em que as transições da pertinência para a não pertinência relacionada a um subconjunto de um conjunto de referência são graduais e não abruptas (Zadeh, 1965). Na teoria do conjunto difuso, um elemento pode pertencer, com graus de pertinência apropriados, a diferentes conjuntos definidos no mesmo universo de discurso (Rocha et al., 2012). A interpretação da classificação Fuzzy é baseada em graus de pertinência que indicam a participação de cada ponto de amostragem em classes predefinidas. Na análise clássica de agrupamento (*hard clustering*), cada objeto deve ser atribuído a um único agrupamento. Para os hidrocarbonetos, isto significa que uma amostra pertencente a um aglomerado classificado como "fonte petrogênica" não deve conter uma contribuição pirolítica. Esta é uma abordagem importante para a análise de dados, uma vez que a maioria dos autores classifica as amostras pela sua contribuição de fonte primária, recusando incertezas intrínsecas (Wagener et al., 2019). A classificação das amostras em grupos mutuamente exclusivos é uma fonte de ambiguidade e erro em casos de outliers ou sobreposição de clusters, o que implica uma perda de informação (Sârbu; Einax, 2008).

Historicamente, tem havido uma tendência para a classificação das amostras pela sua fonte predominante, mas isto pode limitar a compreensão da contaminação de múltiplas fontes em ambientes costeiros, locais de razoável exposição a poluentes, tais como compostos HPAs (Christensen et al., 2010; Baumard et al., 1998; Massone et al., 2013; Wagener et al., 2010; Wagener et al., 2011; Wagener et al., 2012; Yunker et al., 2002). Portanto, a teoria de conjuntos difusos é uma opção interessante para classificar amostras onde os sinais de diferentes fontes se sobrepõem em proporções desconhecidas, e a composição está em constante mudança devido ao intemperismo (Wagener et al., 2019). Entre os desafios na investigação da avaliação da contaminação está a complexidade

das fontes e processos envolvidos no ambiente. Esta questão é sublinhada pelas discrepâncias observadas ao aplicar as chamadas razões diagnósticas na avaliação de fontes de HPAs (Dvorská et al., 2011; Massone et al., 2013) e por métodos estatísticos para caracterizar a composição da contaminação em matrizes ambientais (Christensen et al., 2010; Hopke, 2015).

Sârbu e Einax (2008) alcançaram resultados insatisfatórios aplicando a clássica análise de agrupamento e componentes principais aos resultados de um extenso programa de monitoramento relativo ao conteúdo de chumbo do solo, conteúdo de chumbo vegetal e densidade de tráfego em diferentes locais de amostragem na Alemanha Oriental. Os autores mostraram as vantagens dos algoritmos *Fuzzy C-Means* (FCM), Gustafson-Kessel (GK), e *Fuzzy C-Varieties* (FCV), em relação aos métodos tradicionais de agrupamento. Da mesma forma, Tan et al. (2006) aplicaram a classificação Fuzzy em conjunto com a previsão espacial para avaliar o nível de poluição do solo na área periurbana de Pequim. Os autores relataram um modelo de previsão com uma avaliação de incerteza quantitativa e maior fiabilidade do que os métodos convencionais de *kriging* geoestatístico único. Uma conclusão semelhante foi relatada por Güler et al. (2012), ao realizar uma avaliação do impacto de atividades antropogênicas nas águas subterrâneas.

Hu et al. (2016) demonstraram que na avaliação de riscos, são tomadas melhores decisões quando as incertezas e variabilidades são explicitamente reconhecidas nos modelos, resultando num instrumento eficaz para a avaliação de riscos e para a gestão de áreas contaminadas. Em sua pesquisa, as incertezas causadas pela falta de uniformidade e de respaldo científico dos guias de qualidade ambiental e pela variabilidade do grau de exposição dos sistemas ambientais aos contaminantes foram incorporadas numa abordagem de caracterização de riscos ambientais difusos estocásticos. Uma vez que a classificação Fuzzy pode lidar com transições abruptas, tais como pontos únicos de poluição (Franssen et al., 1997), torna-se um procedimento alternativo para interpolar dados espaciais de poluição do solo com elevada variabilidade (Amini et al., 2005; Dobermann e Oberthür, 1997; Franssen et al., 1997; Odeh et al., 1992).

Um dos desafios para os químicos analíticos é incorporar a incerteza nas suas avaliações ambientais. Os pesquisadores tentam minimizar ao máximo as incertezas para assegurar resultados confiáveis. A Lógica Fuzzy é um contraponto, embora não desqualifique o esforço analítico. A incerteza na avaliação ambiental associada a parâmetros não controláveis por químicos

analíticos é intrinsecamente mais elevada do que àqueles controláveis. Vários estudos têm tentado remover ou reduzir esta incerteza na avaliação ambiental, seja através de PCA, PMF, agrupamento hierárquico ou outras ferramentas estatísticas (Christensen et al., 2010; Hopke, 2015; Stanimirova et al., 2011; Yan et al., 2014). Este artigo procura corroborar os benefícios da incorporação da incerteza na avaliação dos dados e as vantagens que podem resultar desta abordagem para desvendar as fontes de hidrocarbonetos antrópicos para os sistemas costeiros.

2.2. Métodos

A aplicação Lógica Fuzzy destina-se a melhorar a compreensão das diferentes contribuições de fontes em comparação com as ferramentas tradicionais. Para isso, dados de artigos sólidos publicados sobre contaminação em sedimentos de estuários tropicais (Massone et al., 2013; Wagener et al., 2010) foram reanalisados usando a Lógica Fuzzy (Figura 2.1). Vários algoritmos para aplicação da Lógica Fuzzy podem ser encontrados na literatura. A escolha do algoritmo e a sua aplicação aos dados é um tema de ampla discussão e não é o foco deste artigo. Todas as análises aqui efetuadas foram feitas utilizando o algoritmo *C-Means*, conhecido como *Fuzzy C-Means* (FCM).

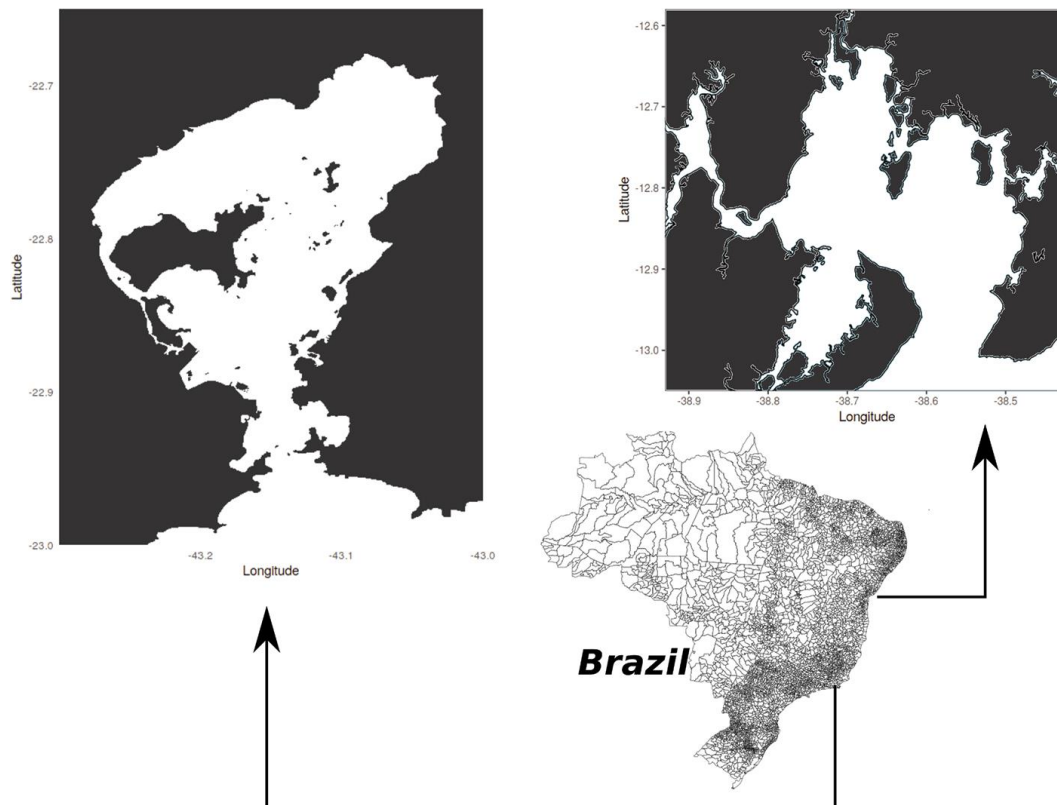


Figura 2.1: Localização das áreas de estudo selecionadas para o estudo - Baía de Guanabara à esquerda e Baía de Todos os Santos à direita (Gripp et al., 2022b)

Uma das questões fundamentais associadas às aplicações da teoria dos conjuntos Fuzzy é a determinação das funções do grau de pertinência (Krishnapuram, 1994). Em resumo, as funções de associação do algoritmo FCM (Bezdek et al., 1984) ligam cada amostra a todos os grupos previamente selecionados através de um vetor real valorado pelo grau de pertinência, com valores entre 0 e 1. Valores próximos de 1 indicam uma forte associação ao aglomerado, enquanto valores próximos de 0 indicam uma falta de associação.

O processamento de dados antes da análise estatística foi mantido para evitar incorporar ou minimizar variações para além da Lógica Fuzzy. Assim, a mesma matriz de dados utilizada nas publicações originais (Baía de Guanabara (Massone et al., 2013) e Baía de Todos os Santos (Wagener et al., 2010)) foi preservada. A FCM e os resultados derivados da presente avaliação foram então comparadas com interpretações anteriores. Este estudo não alterou o número de grupos selecionados pelos autores, uma vez que a comparação entre diferentes métodos de interpretação de dados é mais confiável quando se mantém o mesmo número de grupos. As incertezas laboratoriais entre estudos selecionados foram

semelhantes e não foram significativas para a avaliação dos dados, uma vez que as incertezas naturais na avaliação ambiental são muito mais elevadas do que as analíticas.

A análise de dados, gráficos e mapas foram feitos pelo software R (R Core Team, 2013) e pacotes relacionados: *rgdal* (Bivand et al., 2020), *maptools* (Bivand e Lewin-Koh, 2018), *maps* (Becker et al., 2018), *tmap* (Tennekes, 2018), *ggplot2* (Wickham, 2016) e *ppclust* (Cebeci et al., 2017). Este último pacote foi utilizado para aplicar o algoritmo FCM, no qual a partição de *clusters* divide objetos de um conjunto de dados em subconjuntos não sobrepostos, ou *clusters*, utilizando algoritmos de agrupamento probabilísticos e possibilísticos baseados em protótipos (Cebeci et al., 2017). Em resumo, uma vez que as fontes de hidrocarbonetos eram o objetivo principal, o viés de concentração foi removido das amostras antes da análise estatística com a normalização através da concentração total de HPAs seguida de z-score. O número de grupos previamente definidos foi ainda corroborado pela análise Simprof, uma ferramenta para determinar o número de grupos significativos produzidos.

2.3. Discussão

2.3.1. Baía de Guanabara

Massone et al. (2013) aplicaram a Análise de Componentes Principais (PCA) associada à regressão linear multivariada (MLR) para obter uma avaliação quantitativa das fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na Baía de Guanabara. Os autores confirmaram a predominância de uma contaminação difusa sobreposta a uma impressão petrogênica generalizada. As razões diagnósticas de HPAs e a análise PCA-MRL foram fortemente influenciadas por um componente de fonte comum, em que 11 amostras de sedimentos espalhados pela Baía de Guanabara partilharam pelo menos 56% da sua distribuição relativa de HPAs.

Neste trabalho, os resultados do PCA foram confirmados por análises de agrupamento identificando três setores (Figura 2.2) com contribuições de fontes distintas de HPAs para sedimentos: (1) uma área principalmente contaminada por resíduos petrogênicos, incluindo as regiões ocidental e norte da baía; (2) uma área principalmente contaminada por resíduos de combustão na região sudeste da

baía; e (3) uma área onde as contribuições naturais são evidentes na região nordeste da baía.

Apesar do tratamento avançado dos dados efetuado pelos autores, as amostras de sedimentos da Baía de Guanabara foram classificadas em regiões de acordo com uma fonte predominante. Ao fazê-lo, a complexidade da baía e das fontes de hidrocarbonetos não foram incorporadas nos resultados. A Baía de Guanabara é uma das mais importantes baías da costa brasileira, e várias formas de poluição ameaçam este ambiente estuarino (Soares-Gomes et al., 2016). Os arredores da baía sediam 16 terminais petrolíferos, 6000 indústrias e dois estaleiros navais. A baía recebe uma entrada diária de petróleo estimada em aproximadamente 9,5 toneladas, entre outros poluentes (Francioni et al., 2005). Este ambiente também apresenta uma complexa hidrodinâmica, caracterizada pela ação de um canal central (Kjerfve et al., 1997) e pelas eficientes correntes de maré. Portanto, dada a complexidade deste ambiente, segmentar a baía em áreas de fontes dominantes não faz sentido do ponto de vista ambiental e enfraquece as estratégias de gestão.

Tipicamente, têm sido utilizadas razões de diagnósticas para avaliar fontes de HPAs em sistemas aquáticos (por exemplo, Budzinski et al., 1997; Wang et al., 1999; Garrigues et al., 1995; Yunker et al., 2002). No entanto, as impressões digitais das fontes podem ser alteradas por taxas de degradação preferenciais entre os HPAs causadas por fatores tais como temperatura, fotólise e atividade microbológica, que é mais pronunciada em ambientes tropicais. Como tal, a utilização de razões de diagnósticas para a indicação da fonte nestas condições ambientais provou não ser confiável (Massone et al., 2013; Wagener et al., 2011; Wagener et al., 2012; Wagener et al., 2010). Dvorská et al. (2011), por exemplo, sugeriram que a razão diagnóstica entre as cinco séries de HPAs alquilados com 4 a 6 anéis aromáticos em sua estrutura, conhecido como índice pirolítico (Wang et al., 1999), é insuficiente para avaliação de fontes e não consideram as questões de equilíbrio de massa.

Muitos métodos estatísticos têm sido aplicados visando a discriminação das fontes e os cálculos do balanço de massa na Baía de Guanabara (Christensen et al., 2010; Massone et al., 2013; Wagener et al., 2010; Wagener et al., 2012; Wagener et al., 2019). Entre eles, a abordagem FCM ganhou proeminência nas ciências ambientais porque a incerteza negligenciada nos métodos tradicionais é incorporada no modelo (Stanimirova et al., 2011).

A abordagem FCM aplicada à Baía de Guanabara aparece na Figura 2.2, que mostra o grau de pertinência entre grupos (Petrogênico, Natural e

Pirolítico/Diagenético), salientando que nenhuma amostra pertence a um único grupo. Esta característica ilustra que, ao longo desta baía tropical, as fontes de HPAs sobrepõem-se em diferentes escalas. É importante notar que a FCM não produz uma avaliação quantitativa de contribuições como a PCA-MLR e, por conseguinte, os graus de pertinência devem ser utilizados apenas para fins qualitativos.

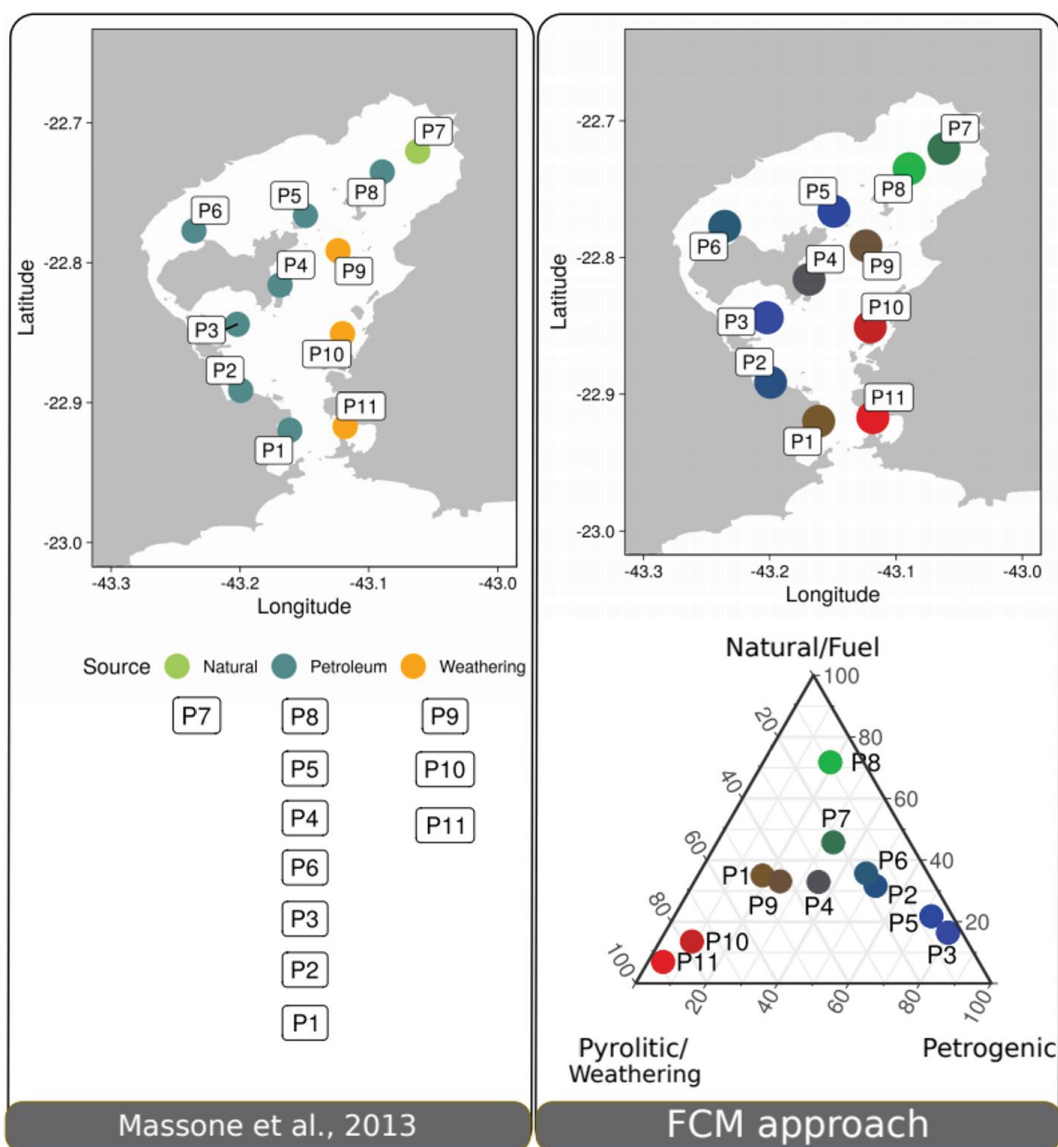


Figura 2.2: Representação dos graus de pertinência das amostras em relação aos grupos Petrogênico, Natural/Combustível e Pirolítico/Intemperismo ao longo da Baía de Guanabara e a distribuição de HPAs nas amostras P03, P08 e P11. Dados de Massone et al. (2013) (Gripp et al., 2022b)

Quanto à identificação das principais fontes em geral, há consonância entre os resultados relatados por Massone et al. (2013) e os aqui relatados

utilizando o FCM. A amostra da estação P3, com maior grau de pertinência com o grupo petrogênico, tem uma maior proporção de compostos alquilados e de baixo peso molecular, que são marcadores de origem petrogênica. Os HPAs da amostra da estação P11, com maior grau de pertinência com o grupo pirolítico/diagenético, como indica a abundância de compostos de elevado peso molecular. Nesta estação, houve uma diferença na classificação da amostra, e a abordagem FCM provou ser mais consistente considerando a composição de HPAs da amostra. Uma amostra da região nordeste da Baía de Guanabara (P8), região menos poluída comparada a outros setores da Baía de Guanabara e próxima a uma área de proteção ambiental (APA de Guapimirim), aparece segregada das outras com maior grau de pertinência com o grupo natural. Esta amostra, assim como a amostra P7, tem uma maior contribuição relativa de perileno e HPAs alquilados leves, caracterizando respectivamente a presença de compostos diagenéticos e derivados de combustível fóssil. Nesta área, para além da Área de Proteção Ambiental, um acidente ferroviário em 2005 derramou 60.000 litros de derivados de petróleo diretamente nos rios, atingindo a Baía de Guanabara. Isto explica a posição da amostra P7 no diagrama ternário da Figura 2.2, como sugerido pela FCM (e não pela análise PCA), ou seja, uma maior influência de fontes antrópicas de HPAs em comparação com a P8, refletindo a potencial entrada de diesel proveniente do derrame.

O ganho alcançado na análise FCM é mais relevante para a avaliação das amostras que permeiam diferentes grupos de fontes de HPAs. As amostras que, de acordo com análises estatísticas convencionais, pertencem a um único grupo, têm a sua complexidade representada através do cruzamento de grupos. A semelhança entre as amostras descritas por Massone et al. (2013) e não mostradas na sua avaliação para classificação de grupos, é evidenciada pelos resultados adquiridos pela análise FCM. Há uma notável sobreposição de contribuições de diferentes componentes em várias amostras, principalmente P1, P2, P4, P6, P7 e P9. As amostras com maior grau de pertinência com os grupos são as que se encontram mais próximas das fontes de contaminação. A análise FCM abre novas fronteiras ao levantar aspectos importantes na Baía de Guanabara, tais como a evidência da sobreposição de fontes, a mistura estuarina, e a influência da distância da fonte.

2.3.2. Baía de Todos os Santos

Wagener et al. (2010) estudaram os níveis de contaminação por HPAs e a identificação da fonte nos sedimentos da Baía de Todos os Santos (TSB). A TSB é a maior baía costeira do Brasil, e a sua bacia de drenagem abriga uma das primeiras áreas de exploração de petróleo do país, bem como um importante complexo petroquímico nacional. A avaliação das fontes baseou-se principalmente nas razões diagnósticas tradicionais (Baumard et al., 1998; Dickhut et al., 2000; Wang et al., 1999; Yunker et al., 2002). Wagener et al. (2010) salienta que as condições nas regiões tropicais aceleram a degradação dos compostos menos persistentes e afetam a eficiência das razões diagnósticas de HPAs. Os autores salientam também a complexidade dos compostos oleosos presentes nas áreas da bacia como uma limitação adicional à avaliação de fontes confiável com base em razões diagnósticas.

Embora a alta ocorrência de homólogos alquilados de HPAs, indicando a presença onipresente de resíduos de óleo intemperizado, os autores encontraram uma forte tendência para o de predomínio de fontes pirogênicas em TSB segundo as razões diagnósticas, o que mascara a relevância da contribuição petrogênica. Esta subestimação da fonte petrogênica pode ser parcialmente minimizada pela abordagem da FCM (Figura 2.3). A principal vantagem deste método em relação às razões diagnósticas, cuja avaliação da fonte é obtida através da Lógica Booleana (petrogênica ou pirolítica), é realçada pelo grau de pertinência em relação às fontes pirolíticas a petrogênicas, corroborado pelos respectivos perfis de HPAs.

Ao comparar os resultados adquiridos a partir da FCM (Figura 2.3) com aqueles adquiridos pelas razões diagnósticas (Figura 2.4), a limitação da Lógica Booleana é visível numa perspectiva de análise qualitativa dos dados. A contribuição das incertezas analíticas e naturais consideradas pela Lógica Fuzzy permite verificar o gradiente de fontes de HPAs, através do qual a FCM permitiu que fosse feita a determinação do grau de pertinência entre um grupo com predomínio de compostos de alto peso molecular (Pirolítico) e um outro com predomínio de compostos de baixo peso molecular (Petrogênico). A figura 2.3 apresenta as distribuições de HPAs para amostras com os maiores graus de pertinência entre os grupos com predomínio de compostos de origem petrogênica e pirolítica (I29 e I3, respectivamente) e duas amostras com valores intermediários (I5 e I11).

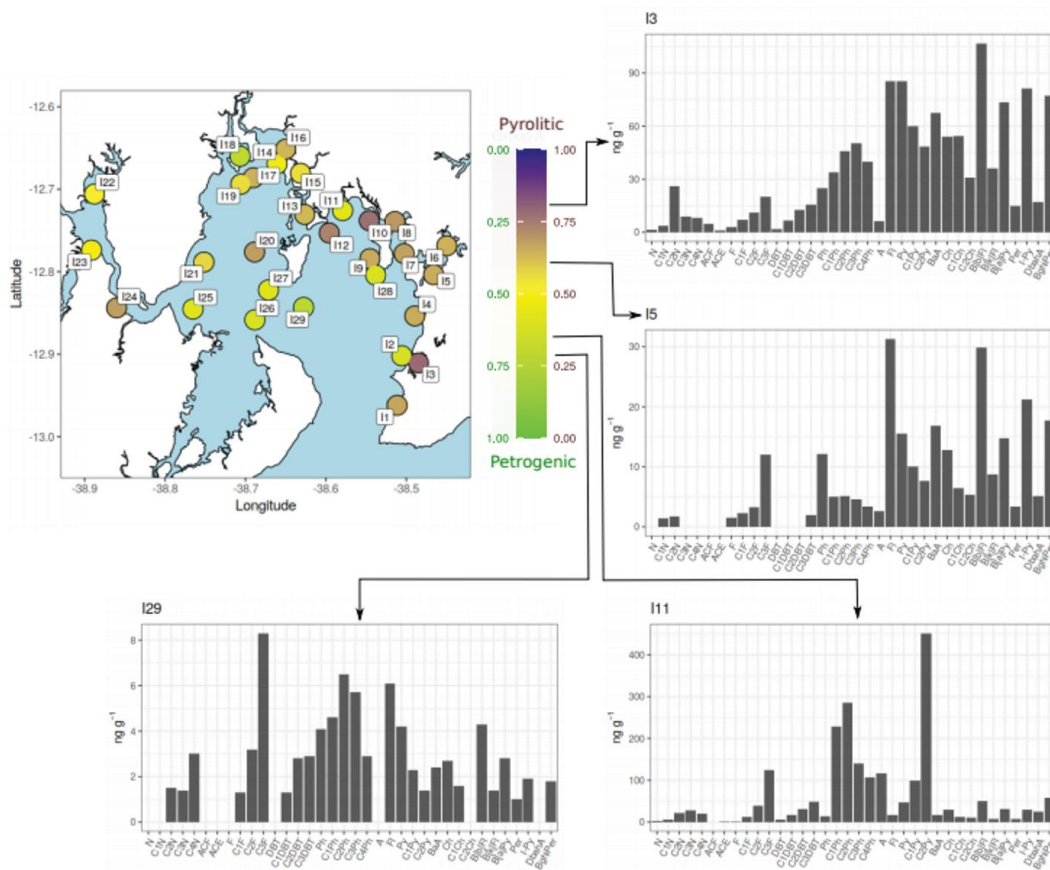


Figura 2.3: Representação dos graus de pertinência das amostras em relação aos grupos Petrogênicos e Pirolíticos ao longo da Baía de Todos os Santos e a distribuição dos HAP nas amostras I3, I5, I11 e I29. Dados de Wagener et al. (2010) (Gripp et al., 2022b)

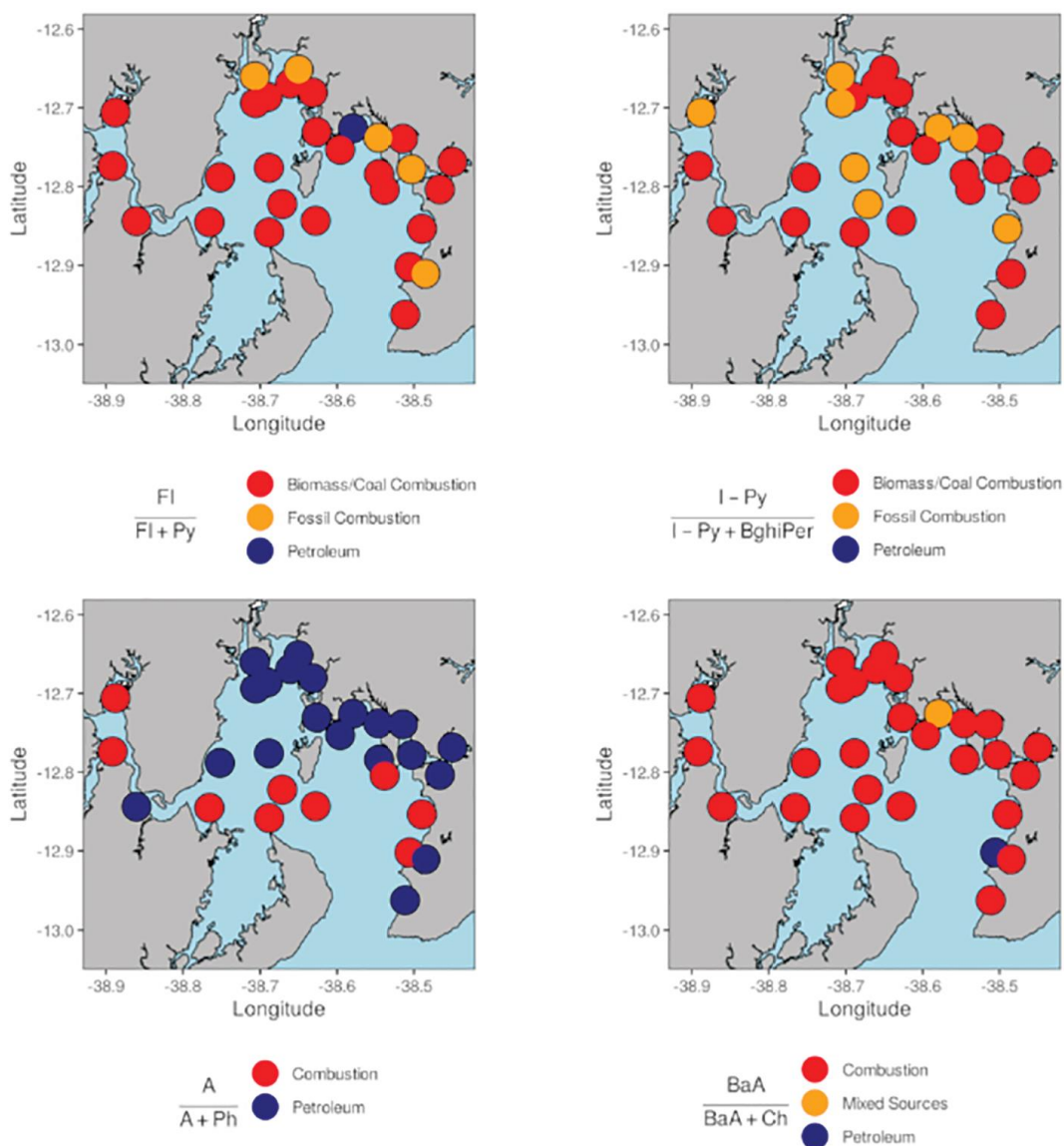


Figura 2.4: Razões diagnósticas aplicadas às amostras da Baía de Todos os Santos. Dados de Wagener et al. (2010). Razões: $FI/(FI+Py)$ - Fluoranteno (FI) e Pireno (Py); $(I-Py)/(I-Py+BghiP)$ - Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py) e Benzo(ghi)perileno (BghiPer); $A/(A+Ph)$ - Antraceno (A) e Fenantreno (Ph); $BaA/(BaA+Ch)$ - Benzo(a)antraceno (BaA) e Criseno (Ch) (Gripp et al., 2022b)

Há uma grande contribuição relativa de HPAs pirolíticos na parte nordeste/este da TSB, entre a foz e a ilha de Madre de Deus. Esta região abriga grandes fontes de poluição: uma refinaria de petróleo, dois portos, um terminal petrolífero e a zona urbana de Salvador. Das 29 amostras de sedimentos analisadas, 14 se concentraram nesta área, das quais 11 mostraram maior grau de pertinência ao grupo com predomínio de compostos de origem pirolítica (por exemplo, I3 e I5). É plausível presumir também que uma contribuição considerável de HPAs seja de origem petrogênica.

A amostra I3 encontra-se na Baía de Itapagipe, rodeada por uma grande área urbana e abrangendo um centro industrial significativo. A maioria das razões diagnósticas classificou os HPAs da amostra da estação I3 como sendo de fonte pirolítica (Wagener et al., 2010). De fato, a maior incidência de HPAs de alto peso molecular sugere uma predominância de compostos pirolíticos. No entanto, a presença de naftalenos alquilados e as altas concentração de C2- e C3-fenantreno em relação aos outros compostos da série de fenantrenos, sugere uma introdução recente de resíduos de óleo (Tolosa et al., 2004; Varnosfaderany et al., 2015) para além dos HPAs pirolíticos. A mesma conclusão pode ser tirada da presença de dibenzotiofenos, que são bons marcadores de óleo diesel (MacKenzie e Hunter, 1979; Takada et al., 1991; Williams e Bottrill, 1995). Embora a amostra da estação I3 mostre um elevado grau de pertinência ao grupo com predomínio de compostos de origem pirolítica, a análise FCM permite considerar a contribuição de fontes petrogênicas, embora salientando a predominância de HPAs de baixo peso molecular.

Para a amostra I5, situada na Baía de Aratu, as razões diagnósticas sugerem fortes semelhanças com a amostra da estação I3, onde há, de fato, uma maior contribuição de HPAs de alto peso molecular. Contudo, utilizando a abordagem booleana, o significado da contribuição petrogênica não é revelado. A Baía de Aratu está rodeada de terminais, indústrias químicas e portos (Porto de Aratu e Base Naval), permitindo a passagem navios de grande calado, incluindo os que servem o Centro Industrial de Aratu e o Complexo Petroquímico de Camaçari (Hatje; Andrade, 2009). Devido a estas fontes de poluição, seria de esperar uma maior influência de HPAs de origem petrogênica do que na amostra I3. Isto é evidente no FCM, o que mostra que a amostra da estação I5 tem um grau de pertinência com grupo com predomínio de compostos de origem pirolítica inferior ao da amostra da estação I3. Da mesma forma, a amostra da estação I5 tem um maior grau de pertinência com o grupo com predomínio de compostos de origem petrogênica do que na amostra da estação I3. Para ambas as amostras, uma porção do perfil de HPAs constituído por compostos de peso molecular mais elevado deve-se provavelmente à degradação acentuada dos hidrocarbonetos neste ambiente tropical.

A amostra da estação I11 mostrou as maiores concentrações de HPAs entre as quatro amostras destacadas, principalmente das séries de fenantreno (marcador petrogênico) e pireno (marcador pirolítico). A região em redor da estação I11 é atravessada por dutos que ligam a refinaria ao terminal portuário (Hatje; Andrade, 2009). Diferentes razões diagnósticas deram indicações

controversas da predominância das fontes de HPAs (Figura 2.4), sugerindo uma predominância de compostos petrogênicos ou pirolíticos ou uma mistura de fontes. Pelo contrário, a FCM identificou uma influência mais forte dos compostos petrogênicos, embora considerando uma contribuição pirolítica significativa, uma vez que havia um grau de pertinência intermediário com o grupo com predomínio de compostos de origem petrogênica e maior com o grupo com predominância de compostos de origem pirolítica.

A amostra da estação I29 apresentou o maior grau de pertinência com o grupo com predominância de compostos de origem petrogênica e a menor concentração de HPAs dentre as quatro amostras destacadas. No entanto, as razões diagnósticas sugerem uma predominância de compostos formados pela combustão da biomassa. No entanto, o grau de pertinência desta amostra reflete o distanciamento das fontes de HPAs de origem pirolítica e a maior predominância relativa de compostos de origem petrogênica. Este conflito realça a vantagem da FCM na análise qualitativa. Quando utilizada, para além dos métodos tradicionais que dão prioridade à abordagem quantitativa, oferece um perfil detalhado da contaminação, fornecendo assim apoio a estratégias de gestão adequadas.

2.4.

Conclusões

A análise FCM permitiu verificar as amostras que apresentaram relevância com cada grupo proposto. Esta abordagem revelou-se eficiente para a análise qualitativa da contaminação ambiental costeira, na qual as fontes se sobrepõem. As informações adquiridas pela análise FCM combinada com dados obtidos por métodos tradicionais proporciona uma caracterização global dos compostos estudados. A análise FCM aplicou-se a dados aos quais foram atribuídos valores do grau de pertinência com grupos selecionados e variaram continuamente no espaço, ao contrário das quebras abruptas e não naturais dos métodos convencionais. Como tal, esta variação da associação com os grupos permitiu novas interpretações dos dados, principalmente em relação à separação em diferentes áreas de influência. A aplicação desta abordagem revelou-se adequada como instrumento suplementar para questões de gestão ambiental. Uma vez que o FCM não depende de uma distribuição normal de probabilidades, é mais adequado para aplicação a uma vasta gama de dados ambientais.

Capítulo 3

Desenvolvimento de método multiresíduo para análise de contaminantes orgânicos e aplicação a sedimentos superficiais utilizando cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa tandem

Leonardo Gripp Bom Amorim, Renato da Silva Carreira, Diana Moreira, Arthur de Lemos Scofield, Carlos German Massone

Publicada na revista Analytical and Bioanalytical Chemistry

Reproduzido com permissão da Springer Nature

Resumo

Um método multiresíduo para a determinação de quatro classes de substâncias potencialmente tóxicas em sedimentos marinhos, incluindo (i) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), (ii) bifenilos policlorados (PCBs), (iii) éteres difenílicos polibromados (PBDEs), e (iv) pesticidas organoclorados (OCPs) foi desenvolvido e aplicado em amostras de sedimento superficial da Baía de Sepetiba. O método baseia-se na extração ultrassônica com uma mistura de diclorometano:metanol (9:1 v/v) e determinados em um cromatógrafo a gás acoplado à um espectrômetro de massas tandem (GC-MS/MS) em modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM). Foi identificado um total de 89 compostos utilizando dois padrões de íons precursores-produtos para cada analito. O limite de detecção do método (MDL; 0,001-0,055 ng g⁻¹) e o limite de quantificação do método (MQL; 0,002-0,184 ng g⁻¹) estão abaixo dos níveis de referência adotados pelas diretrizes internacionais de qualidade dos sedimentos. O método provou ser seletivo, sensível, preciso e linear, com a vantagem de reduzir o tempo de manipulação das amostras e as despesas com solvente e adsorventes. O método desenvolvido foi aplicado com sucesso nos sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. As concentrações totais de HPAs (29,20-209,5 ng g⁻¹), PCBs (0,06-2,16 ng g⁻¹), OCPs (0,03-0,33 ng g⁻¹), e PBDEs (0,06-0,21 ng g⁻¹) revelaram níveis de contaminação de baixa a moderada em comparação com outras baías costeiras no SE do Brasil. Ao utilizar o método proposto, esperamos que este conjunto de dados preliminares possa ser expandido e que inclua outros sistemas costeiros semelhantes de países em desenvolvimento marcados pela escassez de informação sobre níveis, análise de riscos,

e diretrizes específicas de qualidade dos sedimentos, abrangendo múltiplas classes de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes.

3.1. Introdução

A contaminação ambiental por substâncias potencialmente tóxicas representa um grande problema ambiental e de saúde pública em todo o mundo e, portanto, esses compostos são regulamentados e requerem monitoramento constante (Talness, 2008; UNEP, 2003; EC, 2022). Enquanto algumas dessas substâncias já possuem regulamentação sobre seus níveis em compartimentos ambientais, como bifenilos policlorados (PCBs), pesticidas organoclorados (OCPs) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) (Buchman, 2008; CONAMA, 2012), outros compostos, como difenil ésteres polibromados (PBDEs), são considerados contaminantes emergentes porque não são regulamentados na maior parte do mundo. Para mudar esse cenário, são necessários dados sobre ecotoxicidade, efeitos na saúde humana, potencial de bioacumulação, rotas de exposição e destino em compartimentos ambientais (Talness, 2008; UNEP, 2003; EC, 2022; Buchman, 2008; CONAMA, 2012; Ackermann et al., 2011). Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos analíticos que envolvam a determinação rápida e confiável dos níveis de contaminação de uma ampla gama de substâncias em matrizes ambientais é crucial para o monitoramento e criação de políticas ambientais.

Os métodos analíticos modernos para a análise de substâncias potencialmente tóxicas consideram o desenvolvimento de protocolos otimizados, tanto em termos de tempo de análise como de custo operacional (Pizzini et al., 2021; Bersuder et al., 2020; Castañeda-Chávez et al., 2018; Cheng et al., 2018; Li et al., 2021; Sotão Neto et al., 2020). Alternativamente, é possível a utilização de métodos mais tradicionais otimizados, tais como a extração ultrassônica, que utilizam maiores quantidades de solventes. A determinação simultânea de múltiplos compostos de diferentes classes é uma estratégia para otimizar estas análises e torná-las mais rápidas e mais baratas (Gormley et al., 2011).

Pizzini et al. (2021), por exemplo, utilizaram um método multiresíduo para analisar várias classes de contaminantes orgânicos em testemunhos sedimentares. As técnicas utilizadas pelos autores para extração e determinação foram a extração com líquido pressurizado (PLE) e a cromatografia gasosa de alta resolução (HRGC), respectivamente. Estes instrumentos modernos permitem a otimização do tempo de análise e da quantidade de solvente utilizado, mas são em geral inacessíveis a muitos centros de pesquisa, particularmente de países em desenvolvimento. Sotão-Neto et al. (2020) utilizaram técnicas mais acessíveis

como a extração por Soxhlet e determinação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa tandem (GC-MS/MS). No entanto, apenas duas classes de contaminantes foram analisadas (OCPs e PCBs). De uma perspectiva de acessibilidade, o GC-MS/MS é uma opção interessante para a detecção orientada de contaminantes orgânicos presentes em baixas concentrações em matrizes complexas, tais como sedimentos. Através dele, é possível reduzir a interferência espectral de outros compostos e aumentar a quantidade de informação estrutural dos compostos alvo (Chiaradia et al., 2008). Além disso, esta técnica tem a sensibilidade necessária para atingir limites de detecção do método (MDL) e de quantificação do método (MQL) baixos.

Aqui, são descritos o desenvolvimento de um método multiresíduo para a determinação de PCBs, HPAs, PBDEs e OCPs em sedimentos marinhos usando GC-MS/MS. O principal objetivo é a obtenção um método multiresíduo otimizado que seja rápido e expedito para analisar quatro classes diferentes de contaminantes orgânicos que seja aplicável, reprodutível, e acessível para laboratórios em países emergentes para avaliação e monitoramento de sedimentos marinhos. O método foi aplicado a amostras de sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, sudeste do Brasil. Nesta baía, existe um conjunto considerável de dados sobre a contaminação de metais devido à presença da indústria siderúrgica e dos rejeitos de minério (Gonçalves et al., 2020; Rodrigues et al., 2020), mas no que diz respeito à avaliação da contaminação por compostos orgânicos, poucos trabalhos foram publicados (p.e.: Galvão et al., 2014; Pinheiro et al., 2017). Espera-se que o método desenvolvido possa contribuir para alterar este cenário e ajudar a aumentar o conhecimento da contaminação por múltiplas classes de contaminantes orgânicos em sedimentos marinhos de países em desenvolvimento que ainda enfrentam recursos limitados para avaliações ambientais.

3.2. Método

3.2.1. Reagentes e químicos

Soluções padrão de HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs foram inicialmente preparadas em isoctano a concentrações de $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ (HPAs, PCBs e PBDEs) e 2 mg mL^{-1} (OCPs). Todos os padrões foram obtidos a partir da AccuStandard® (*Quebec Ministry of Environment Congeners Mix — C-QME-01; PBDE Congeners*

of Primary Interest Calibration Mix — BDE-CM; Quebec Ministry of Environment PAH Mix — H-QME-01; e Pesticide Mix — Z-014C-R), todas certificadas pelo ISO Guia 34. Os seguintes compostos estavam presentes nestes padrões: naftaleno, acenaftleno, acenafteno, fluoreno, dibenzotiofeno, fenantreno, antraceno, fuoranteno, pireno, benzo(c)fenantreno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fuoranteno, benzo(k)fuoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno, dibenzo(a,h)pireno, PCB-17, PCB-18, PCB-28, PCB-31, PCB-33, PCB44, PCB-49, PCB-52, PCB-70, PCB-74, PCB-82, PCB-87, PCB-95, PCB-99, PCB-101, PCB-105, PCB-110, PCB-118, PCB-128, PCB-132, PCB-138, PCB-149, PCB-151, PCB153, PCB-156, PCB-158, PCB-169, PCB-170, PCB-171, PCB-177, PCB-180, PCB-183, PCB-187, PCB-191, PCB194, PCB-195, PCB-199, PCB-205, PCB-206, PCB-208, PCB-209, α -HCH, β -HCH, γ -HCH, heptaclor, aldrin, heptaclor epóxido, trans-clordano, endosulfan-I, cis-clordano, p,p'DDE, dieldrin, endrin, endosulfan-II, p,p'DDD, endrin aldeído, endosulfan sulfato, p,p'DDT, endrin cetona, metoxiclor, BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, e BDE-154.

Além disso, 20 μ L de HPAs deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12, e perileno-d12) a 5 μ g mL⁻¹ cada, e 50 μ L a 2 μ g mL⁻¹ de 4,4-dibromodifenil foram utilizados como padrão interno (PI) para HPAs e os outros compostos, respectivamente. Para o cálculo da recuperação, p-terfenil-d14, a 5 μ g mL⁻¹, e PCB-103 e PCB-198, a 2 μ g mL⁻¹, foram utilizados como padrões subrogados. Foram utilizados solventes de grau pesticida adquiridos da Vetec (diclorometano), Biosyde (hexano), Sigma-Aldrich (isooctano), e Panreac (metanol). Sulfato de sódio anidro granular e alumina neutra (ambos da Merck) foram ativados a 300 °C durante mais de 24 h.

3.2.2. Processamento das amostras

As amostras utilizadas para análise dos parâmetros seletividade e precisão consistiram em sedimentos de uma área pristina da Bacia de Campos (21° 51' 17.84" S e 40° 38' 1.53" W) e do Material de Referência Certificado (CRM) IAEA-459. As amostras da Bacia de Campos foram previamente analisadas por Wagener et al. (2017) e não mostraram concentrações de analitos acima do MDL. Estas amostras foram utilizadas na validação de parâmetros como a seletividade/efeito de matriz, precisão, e MDL e MQL.

As amostras do CRM IAEA-459 e da área pristina da Bacia de Campos foram fortificadas com 100 ng de solução do padrão subrogado contendo PCB-198 e PCB-103 e 100 ng de solução de PI para HPAs. As amostras foram extraídas em um equipamento de ultrassom (modelo EASY 60 H), seguindo o método EPA 3550C com modificações (15 mL de diclorometano:metanol (9:1, v/v), três ciclos de 30 min cada, e uma frequência ultrassônica de 37 kHz). Para a análise das amostras fortificadas da Bacia de Campos, foram pesados aproximadamente 5 g de sedimentos. Para o CRM IAEA-459, apenas 3 g foram utilizados. A extração por ultrassom foi escolhida como método de extração por ser mais acessível aos laboratórios de países emergentes em comparação com um PLE e porque utiliza menos solvente do que um aparelho Soxhlet tradicional.

3.2.3. Instrumentação e análise em GC-MS/MS

Um modelo Trace GC Ultra acoplado a um espectrômetro de massa TSQ Tandem Quantum XLS (Thermo Scientific, Software: XCalibur) foi utilizado para a identificação e quantificação de compostos. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida revestida com 5% de difenil/dimetilsiloxano (Agilent J&W DB-5 ms Coluna GC, 60 m, 0,25 mm, 0,25 μ m, 7 polegadas), com a interface do detector mantida a 290 °C e a fonte de íon a 220 °C. Para melhor ajustar o método de identificação e quantificação simultânea de uma grande variedade estrutural de compostos, algumas condições cromatográficas tais como temperatura do injetor, modo de injeção, rampa de temperatura do forno, temperatura da linha de transferência, volume de injeção, e outras foram otimizadas. A tabela 4.1 apresenta o resumo das condições cromatográficas otimizadas aqui defendidas.

Tabela 3.1: Condições cromatográficas do método desenvolvido (Gripp et al., 2022a)

Trace GC Ultra	
Injetor	PTV <i>splitless</i>
	Evap: 250 a 340 °C com 14 °C min ⁻¹
	Transfer: 340 a 341 °C com 14 °C min ⁻¹ , 0,13 min
	Cleaning: 341 a 390 °C com 10 °C min ⁻¹ , 2 min
Gas	0,13 min <i>splitless time</i>
Temperatura do forno	Hélio em fluxo constante de 1mL min ⁻¹
	90 °C, 1 min
	15 °C min ⁻¹ a 160 °C
	3 °C min ⁻¹ a 225 °C
	6 °C min ⁻¹ a 305, 8 min
Transferline	3 °C min ⁻¹ a 310 °C, <i>final hold</i> de 17 min
	290 °C
Autosampler Triplus	

Volume de injeção	2 µL
TSQ Quantum XLS	
Fonte de Temperatura	250 °C
Ionização	El, 40 eV
Emissão de Corrente	100 µA
Resolução	Q1 e Q3: 0.7 Da (FWHM)
Gas de Colisão	Argônio a 1,5 mTorr

A identificação dos tempos de retenção (TRs) foi feita separadamente para cada grupo de compostos utilizando uma solução estoque de HPAs, PCBs, PBDEs e OCPs, bem como os PIs e os padrões subrogados, para um total de 98 compostos. Para tal, as soluções foram injetadas em modo de *Full-Scan* (50-550 m/z). A ordem de eluição dos compostos foi ainda confrontada com base em tempos de retenção e dados de outros autores (Wylie et al., 2009; Stoll et al., 2020; Anderson et al., 2015). Em casos de coeluição de compostos com o mesmo padrão de fragmentação (por exemplo, PCB-17 e PCB-18), a concentração relatada corresponde à soma dos compostos.

Além disso, foram testados tempos de ciclos nos intervalos de 100 a 1000 ms para cada segmento a fim de melhorar a resolução dos picos cromatográficos. Os tempos de ciclos para uma análise MRM deve levar em consideração a forma dos picos cromatográficos. Idealmente, o pico deveria ser amostrado de 8 a 10 vezes. Se a resolução cromatográfica exigir um tempo de ciclo particular, então o *dwell time* para cada analito medido no tempo de ciclo está inversamente relacionado com o número de analitos (Hoffmann; Stroobant, 2007).

3.2.4. Parâmetros de validação

A linearidade foi verificada através da injeção de soluções padrão em triplicata, em duas diferentes faixas de concentração: 0,50, 1,0, 2,0, 5,0, 8,0, 10, 15, e 20 ng mL⁻¹ (baixa concentração), e 25, 50, 80, 100, e 400 ng mL⁻¹ (alta concentração). As soluções de alta concentração foram preparadas sem compostos PBDE devido à baixa concentração da solução estoque disponível (50 ng mL⁻¹). A linearidade das curvas foi testada a partir do coeficiente de determinação (R^2) e por análise de variância (ANOVA).

A exatidão do método foi examinada através da análise de oito amostras do CRM IAEA-459 replicadas, contendo PCBs, PBDEs, HPAs e OCPs. Podem ser aceitos recuperações de 40 a 120% dos valores certificados, dependendo do intervalo de concentração do analito no CRM (AOAC, 2016). Os valores médios e de incerteza foram também comparados com as incertezas do material de

referência. A avaliação da média e da incerteza entre o CRM e os dados obtidos foi realizada utilizando o erro normalizado, em que valores inferiores a 1 são considerados conformes, enquanto valores superiores a 1 são considerados não conformes.

A precisão do método foi estimada com base no coeficiente de variação (CV) obtido através da análise de sete réplicas de uma amostra de uma área pristina da Bacia de Campos, que foi fortificada com 5 ng de todos os compostos analisados. Os critérios de aceitação estabelecidos para o CV (que se situam abaixo dos 20%) e incerteza seguiram as recomendações do INMETRO (2016) e de Ribani et al. (2004).

A validação da seletividade do método assegura se há um aumento induzido pela matriz na resposta cromatográfica. Para abordar esta questão, foram preparados dois grupos de amostras teste: um consistia em sete amostras de sedimentos fortificados, o mesmo utilizado para o cálculo de precisão, e outro com sete amostras sem a matriz. As amostras sem matriz foram também fortificadas com os analitos de interesse a 5 ng mL⁻¹. Os valores encontrados foram avaliados pelo teste t (Student) para comparação de médias e pelo teste F (Snedecor) para homogeneidade das avaliações de variância. O nível de confiança para ambos os testes foi fixado em 95%.

Para calcular o MDL e MQL, foram fortificadas seis amostras de sedimento de uma área intacta da Bacia de Campos (amostradas por Wagener et al., (2017)) com 5 g com uma concentração correspondente ao ponto mais baixo da curva analítica (0,5 ng mL⁻¹). O MDL corresponde a três vezes o sinal de ruído de fundo do cromatograma no nível mais baixo de fortificação testado, ou seja, foi calculado multiplicando por três o desvio padrão dos valores encontrados nas amostras de sedimentos fortificados. O MQL corresponde a dez vezes este sinal. Da mesma forma, os valores de MQL foram encontrados multiplicando os mesmos desvios-padrão por dez (Wenzl et al., 2016).

3.2.5.

Características das amostras reais analisadas

O desempenho do método aqui proposto foi ainda avaliado através da análise de amostras de sedimentos superficiais coletados ao longo da Baía de Sepetiba, que se situa na parte ocidental do Estado do Rio de Janeiro (SE do Brasil). A sua população circundante é de cerca de 1,89 milhões de habitantes, e concentra importantes atividades econômicas e industriais, incluindo uma

termoelétrica, o maior complexo siderúrgico da América Latina, e uma importante atividade portuária (Rodrigues et al., 2020; Araújo et al., 2017). Estas atividades são responsáveis pela maior parte do SPT emitido por deposição atmosférica e descarga direta na baía, o que tem contribuído significativamente para a sua degradação ambiental (Araújo et al., 2017; Cárdenas-Soracá et al., 2019). Poucos trabalhos sobre o nível de contaminação por compostos orgânicos nos sedimentos da baía de Sepetiba (Galvão et al., 2014; Pinheiro et al., 2017) foram publicados até agora.

Os detalhes dos procedimentos de amostragem dos sedimentos encontram-se no artigo de Gonçalves et al. (2020). Neste trabalho foram selecionadas um total de 38 estações de amostragem com o intuito de reproduzir a malha amostral utilizada em um estudo realizado na década de 1990 (FEEMA, 2006) para avaliar o nível de contaminação por elementos potencialmente tóxicos. Com o intuito de reduzir a malha amostral, os autores encontraram quatro principais conjuntos de estações de acordo com o método Ward, que dividiu a Baía de Sepetiba em quatro áreas diferenciadas quanto aos níveis de elementos potencialmente tóxicos. Estes conjuntos somavam 18 estações localizadas: (1) em uma ampla área no interior da baía, onde foram observadas as concentrações mais elevadas dos parâmetros analisados; (2) em locais representativos na área central, onde foram observadas concentrações intermediárias de elementos traço tóxicos para a vida marinha; (3) na área exterior da baía; e (4) no canal principal de navegação.

Com o intuito de reduzir ainda mais a malha amostral, o atual estudo se propôs a aplicar um método estatístico baseado no algoritmo Fuzzy C-means (FCM) no conjunto de 38 estações selecionadas por Gonçalves et al. (2020). Para isso, os grupos previamente selecionados seriam os mesmos encontrados pelo método Ward (Gonçalves et al., 2020) e seriam selecionadas 2 amostras que apresentassem um grau de pertinência de pelo menos 0,6 com um desses grupos, totalizando 8 amostras. O segundo critério seria selecionar preferencialmente aquelas estações que também foram classificadas por Gonçalves et al. (2020) no mesmo grupo com maior grau de pertinência. Por fim, o terceiro critério seria selecionar aquela com maior grau de pertinência com o grupo. Os locais de amostragem tanto das amostras utilizadas no trabalho atual como das amostras selecionadas por Gonçalves et al. (2017) são mostrados na figura 3.1.

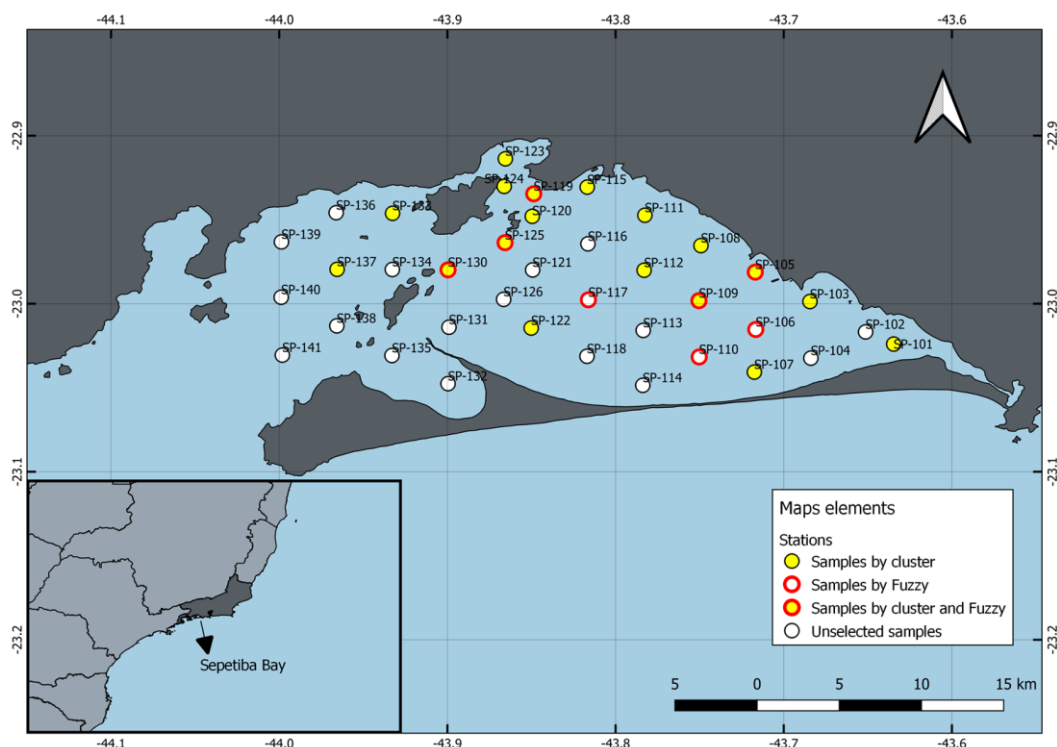


Figura 3.1: Localização das estações de amostragem de Gonçalves et al. (2020) e aquelas selecionadas segundo a aplicação do algoritmo FCM e aquelas selecionadas para este trabalho (Gripp et al., 2022a)

3.3. Resultados

3.3.1. Otimização do método em GC-MS/MS

Na seção "Instrumentação e análise em GC-MS/MS", foram descritas todas as condições analíticas testadas levando em conta a grande variedade de estruturas e propriedades químicas dos analitos. Apesar dos testes realizados, foram ainda verificadas coeluições entre alguns compostos PCBs contendo três cloros (PCB-17 e PCB-18; PCB-28 e PCB-31) e seis cloros (PCB-138 e PCB-158) em suas estruturas e entre os HPAs benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno. A coeluição de alguns compostos na separação de GC é intrínseca à análise, como demonstrado no trabalho de (Chu et al., 2004), que analisou os 209 PCBs em diferentes colunas, e as coeluições ocorreram sempre e devem ser contabilizadas durante a identificação dos compostos. As análises quantitativas foram baseadas numa curva de calibração dividida em dois níveis: baixas concentrações (0,5 a 25 ng mL⁻¹) e altas concentrações (25 a 1000 ng mL⁻¹).

¹). Isto foi feito para obter uma melhor linearidade, uma vez que a inclinação da linha de calibração pode variar entre as faixas de concentração.

O passo seguinte foi a determinação dos dois padrões de fragmentação precursor/produto a serem monitorados para cada composto. Foi inicialmente escolhido o padrão de fragmentação habitual para as classes de compostos orgânicos analisados (Stoll et al., 2020; Cárdenas-Soracá et al., 2019; Wang et al., 2005; Raina; Hall; 2008), com algumas adaptações, principalmente para o monitoramento de PBDEs e alguns poucos OCPs. Os padrões de fragmentação monitorados (precursor/produto), as energias de colisão associadas, e os tempos de retenção no método otimizado são mostrados na Tabela S3.1 (Material Suplementar).

Os íons selecionados para monitorar os compostos PBDEs e OCPs foram os mais representativos encontrados na análise em *Full-Scan* ou de acordo com a literatura (Cárdenas-Soracá et al., 2019; Wang et al., 2005; Raina; Hall; 2008). Estas análises foram realizadas em modo *Full-Scan* no terceiro quadrupolo (Q3) após o íon precursor (Q1) já ter sido selecionado para colisão no segundo quadrupolo (q2). Entre os tempos de ciclo testados (100 a 1000 ms), o melhor desempenho foi obtido para um ciclo constante de 500 ms para todos os compostos. Para PCBs e HPAs, o padrão de fragmentação utilizado para o monitoramento foi consolidado pelo trabalho previamente desenvolvido por outros pesquisadores (Wylie et al., 2009; Stoll et al., 2020).

Para congêneres PBDEs com massas moleculares inferiores (número de bromo inferior a 5), os íons moleculares foram monitorados em Q1 e os íons resultantes da perda de dois bromo ($[M-2Br]^{+}$) após a sua fragmentação na célula de colisão (q2) foram monitorados em Q3. Este padrão de fragmentação é normalmente encontrado na literatura para a maioria dos PBDEs (Raina et al., 2008; Ikonomou; Rayne, 2002; Riu et al., 2006). No entanto, para PBDEs com maior massa molar (5 ou mais bromos), a melhor resposta foi obtida através do monitoramento do íon $[M-2Br]^{+}$ em Q1 ao invés do íon molecular, que obteve menor intensidade.

Portanto, o monitoramento de PBDEs de maior peso molecular (BDE-99, BDE-100, BDE-153, e BDE-154) foi baseada no íon $[M-2Br]^{+}$ em Q1 e no íon resultante da perda neutra de um fragmento de 107 m/z ($[M-2Br-107\text{ m/z}]^{+}$) em Q3. A perda neutra de COBr, que tem uma relação massa/carga igual a 107 m/z, foi identificada por Wang et al. (2005), utilizando uma fonte de ionização de elétrons (IE), e por Riu et al.(2006), que estudaram a análise de PBDE por fotoionização a pressão atmosférica (APPI). No primeiro caso, a presença de

átomos de Br nas posições orto dos anéis aromáticos favoreceu este tipo de fragmentação. No segundo caso, pelo contrário, a ausência de átomos de bromo na posição orto favoreceu o mecanismo de perda de COBr.

O fragmento proposto neste trabalho para monitorar PBDEs com 5 ou mais bromos em sua estrutura (BDE-99, BDE-100, BDE-153, e BDE-154) poderia ser identificado em todos os compostos, independentemente da presença ou ausência de bromo na posição orto. É provável que a maior energia de ionização utilizada pelo método EI proposto por Riu et al. (2006) em comparação com o método APPI favoreça o mecanismo de fragmentação por perda do fragmento de COBr. De acordo com Ikononou e Rayne (2002), as ligações C-Br na posição orto são menos estáveis e, portanto, a perda de dois átomos de bromo do íon molecular no primeiro quadrupolo gera um fragmento $[M-2Br]^{+}$ sem bromo na posição orto para BDE-99, BDE-100, e BDE-153 e com 1 átomo de bromo na posição orto para PBDE 154.

Ao contrário dos PCBs e PBDEs, que apresentam grande semelhança estrutural entre os seus congêneres, os OCPs têm uma grande diversidade estrutural e, conseqüentemente, uma maior complexidade no seu espectro de massa. Assim, diferentes transições foram estabelecidas para cada composto deste grupo. A escolha dos fragmentos monitorados foi baseada na maior intensidade dos fragmentos em testes padronizados, já mencionados na metodologia, e através de dados da literatura.

3.3.2. Resultados dos parâmetros de validação

A “*European Commission Directive*” estabelece que a análise de resíduos orgânicos ou contaminantes deve ser estabelecido por métodos de confirmação utilizando técnicas *Full-Scan* ou por uma curva com pelo menos quatro pontos de identificação quando as técnicas não registram o espectro de massa completo, como no caso do MRM (EC, 1996). Considerando isto, os compostos foram identificados compreendendo vários pontos de identificação para a construção da curva analítica, que tinha valores de regressão linear (R^2) superiores a 0,99 para todos os compostos, atestando a sua linearidade. Além disso, a variância total explicada pela regressão foi considerada significativa pela ANOVA (ANVISA, 2003; INMETRO, 2006).

Os CVs dos compostos analisados (média $9,43 \pm 3,46\%$) apresentaram valores que corroboram a validação de precisão do método. Além disso, a boa

seletividade da análise é demonstrada na figura 3.2, onde os cromatogramas das amostras fortificadas (com e sem matriz) são sobrepostos. Como demonstrado, não há praticamente nenhuma diferença entre as áreas integradas dos dois analitos (Fluoranteno e Pireno), e a contribuição de outros picos para a área final é irrisória. Zencak et al. (2005), que analisaram PCBs, toxafenos e clordanos por IE-MS/MS, e espectrometria de massa de baixa resolução com captura de elétrons por ionização negativa (ECNI-LRMS), demonstraram que, com a primeira técnica, não houve interferência da matriz, corroborando os nossos resultados. Além disso, os valores calculados para o teste F e teste t, que foram feitos para validar a seletividade, estão no intervalo aceitável.

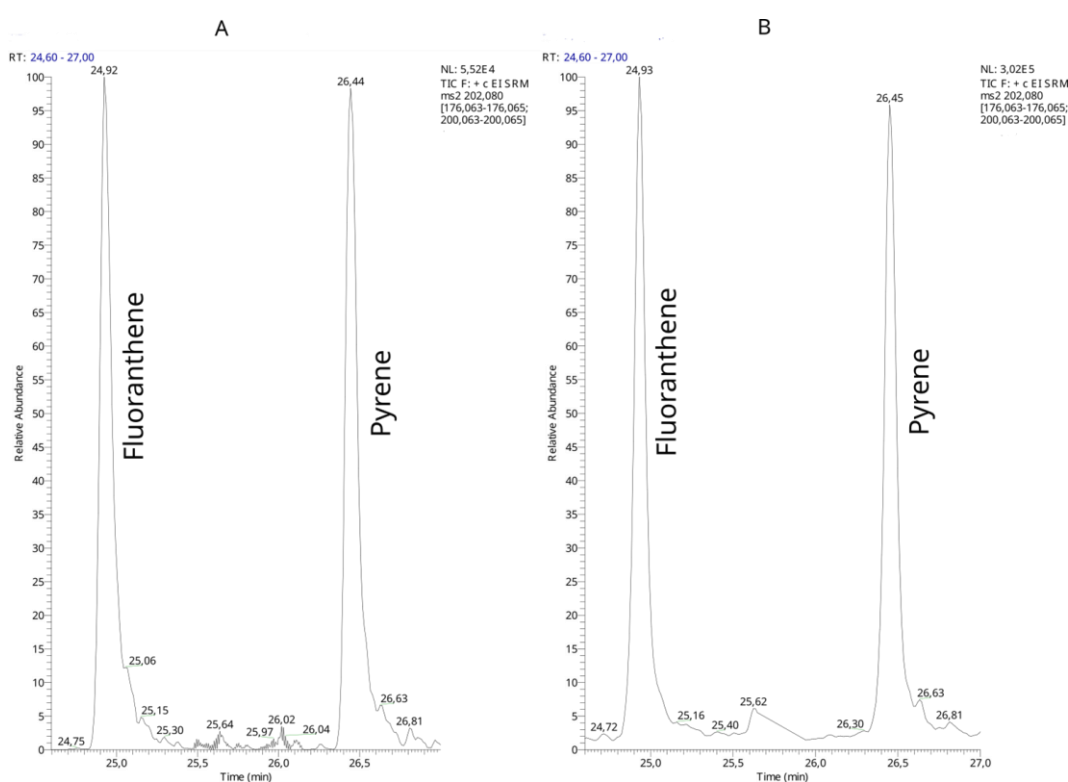


Figura 3.2: Comparação dos picos cromatográficos de Fluoranteno e Pireno nas amostras com e sem matriz (Gripp et al., 2022a)

Os valores MDL e MQL variaram de 0,002 a 0,184 ng g⁻¹ e, especialmente para PCBs e HPAs, apresentaram valores abaixo dos níveis de referência estabelecidos para sedimentos marinhos (Buchman, 2008). Portanto, o método pode ser utilizado com sucesso, dado os níveis de contaminação pelos compostos orgânicos contemplados, inclusive comparado com aqueles encontrados na literatura (Bersuder et al., 2020; Castañeda-Chávez et al., 2018; Li et al., 2021; Sotão Neto et al., 2020; Pinheiro et al., 2017; Bet et al., 2015; Rizzi et al., 2017).

Sotão Neto et al. (2020), por exemplo, que analisaram OCPs, PBDEs e PCBs em sedimentos por GC-MS/MS, encontraram valores semelhantes para a maioria dos compostos analisados (na faixa de 10^{-3} a 10^{-1} ng g⁻¹).

Os valores de erro normalizados ($0,62 \pm 0,43$) corroboram a validação da precisão do método. Este parâmetro foi examinado através da avaliação do erro normalizado, em que valores inferiores a 1 foram considerados conformes e ≥ 1 considerados não conformes.

O *Threshold Effect Level* (TEL), *Probable Effect Level* (PEL), *Effect Range Low* (ERL) e *Effect Range Median* (ERM) são parâmetros frequentemente utilizados como guias de qualidade dos sedimentos (SQGs) (Buchman, 2008; CONAMA, 2012; Macdonald, 1994; Canadian Council of Ministers of the Environment, 2021). O TEL e o PEL, por exemplo, representam as concentrações abaixo das quais se espera que os efeitos adversos ocorram raramente ou frequentemente, respectivamente. Neste sentido, para serem considerados nas avaliações de risco ambiental, os MQL do método proposto devem atingir limiares mais baixos do que o SQG proposto. Como mostra a tabela 3.2, os MQL calculados para o método proposto satisfazem este requisito, exceto para o ERL para dieldrin que apresentou um MQL de $0,159$ ng mL⁻¹, superior ao valor estipulado ($0,02$ ng mL⁻¹ – Buchman (2008)).

Tabela 3.2: Compostos contemplados pelo método e seus respectivos valores de MDL, MQL, Teste t e teste F (Gripp et al., 2022a)

Composto	MDL (ng mL ⁻¹)	MQL (ng mL ⁻¹)	Teste t	Teste F
Naftaleno	0,012	0,039	0,37	0,53
Acenaftileno	0,001	0,003	0,24	0,72
Acenafteno	0,001	0,002	0,12	0,77
Fluoreno	0,004	0,014	0,20	0,80
α -HCH	0,019	0,064	0,00	0,60
γ -HCH	0,014	0,047	0,66	0,74
Dibenzotiofeno	0,005	0,018	0,26	0,51
β -HCH	0,027	0,090	0,63	0,72
CB-17+18	0,041	0,138	0,12	0,46
Fenantreno	0,008	0,026	0,20	0,46
Antraceno	0,012	0,041	0,15	0,94
δ -HCH	0,025	0,085	0,04	0,66
CB-31+28	0,011	0,037	0,39	0,62
CB-33	0,026	0,087	0,08	0,63
Heptaclor	0,034	0,114	0,27	0,90
CB-52	0,011	0,035	0,82	0,53

Composto	MDL (ng mL ⁻¹)	MLQ (ng mL ⁻¹)	Teste t	Teste F
CB-49	0,018	0,060	0,61	0,96
Aldrin	0,005	0,018	0,70	0,66
CB-44	0,018	0,059	0,48	0,72
Heptaclor epóxido	0,035	0,116	0,70	0,67
CB-74	0,012	0,041	0,64	0,59
Fluoranteno	0,006	0,020	0,30	0,84
CB-70	0,016	0,052	0,25	0,71
CB-95	0,020	0,066	0,03	0,46
trans-clordano	0,019	0,063	0,56	0,76
Pirene	0,012	0,041	0,04	0,83
CB-101	0,007	0,025	0,93	0,47
Endossulfan-I	0,019	0,064	0,12	0,71
CB-99	0,016	0,053	0,03	0,81
cis-clodano	0,005	0,018	0,31	0,99
CB-87	0,018	0,059	0,31	0,92
p,p'DDE	0,045	0,151	0,14	0,76
Dieldrin	0,048	0,159	0,96	0,62
CB-110	0,017	0,057	0,62	0,45
CB-82	0,002	0,006	0,43	0,34
CB-151	0,026	0,086	0,82	0,56
Endrin	0,011	0,037	0,54	0,98
CB-149	0,013	0,042	0,26	0,77
Endossulfan-II	0,009	0,030	0,05	0,48
CB-118	0,008	0,027	1,00	0,57
BDE-28	0,055	0,184	0,86	0,70
p,p'DDD	0,008	0,026	0,45	0,58
Endrin aldeído	0,027	0,090	0,00	0,35
CB-153	0,018	0,061	0,35	0,52
CB-132	0,020	0,067	0,10	0,48
CB-105	0,017	0,056	0,15	0,27
Endossulfan sulfato	0,035	0,116	0,42	0,75
p,p'DDT	0,008	0,026	0,55	0,90
CB-138+158	0,015	0,051	0,61	0,59
Benzo(c)fenantreno	0,008	0,027	0,72	0,42
CB-187	0,007	0,022	0,76	0,41
CB-183	0,014	0,046	0,33	0,58
CB-128	0,013	0,042	0,42	0,48
Endrin cetona	0,019	0,063	0,77	0,63
Benzo(a)antraceno	0,006	0,021	0,08	0,68
CB-177	0,026	0,087	0,71	0,64
Crizeno	0,011	0,036	0,11	0,44
CB-171	0,018	0,059	0,87	0,52
CB-156	0,031	0,104	0,91	0,33
Metoxiclor	0,009	0,030	0,05	0,48

Composto	MDL (ng mL ⁻¹)	MLQ (ng mL ⁻¹)	Teste t	Teste F
CB-180	0,008	0,025	0,96	0,73
BDE-47	0,021	0,069	0,00	0,24
CB-191	0,014	0,047	0,17	0,48
CB-169	0,014	0,048	0,21	0,86
CB-170	0,003	0,009	0,54	0,79
CB-199	0,016	0,052	0,00	0,38
CB-208	0,008	0,026	0,54	0,46
CB-195	0,022	0,074	0,01	0,28
BDE-99	0,029	0,096	0,49	0,73
CB-194	0,045	0,149	0,00	0,74
CB-205	0,017	0,056	0,36	0,71
Benzo(b+j+k)fluoranteno	0,013	0,044	0,94	0,51
BDE-100	0,019	0,064	0,00	0,70
CB-206	0,016	0,053	0,59	0,90
Benzo(e)pireno	0,008	0,025	0,00	0,42
Benzo(a)pireno	0,009	0,030	0,53	0,71
CB-209	0,015	0,051	0,82	0,23
Perileno	0,001	0,004	0,00	0,45
BDE-154	0,022	0,072	0,00	0,76
BDE-153	0,010	0,034	0,00	0,76
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	0,011	0,038	0,62	0,44
Dibenzo(a,h)antraceno	0,013	0,042	0,06	0,94
Benzo(g,h,i)perileno	0,013	0,043	0,02	0,60
Dibenzo(a,h)pireno	0,007	0,024	0,14	0,52

A Resolução CONAMA nº 454/2012, que se baseia em valores de referência internacionais, estabelece orientações gerais e procedimentos de referência para a manipulação de materiais a serem dragados em águas sob jurisdição nacional. Os limiares desta resolução, incluindo a soma de 7 PCB prioritários (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, e PCB-180), p,p'DDE, p,p'DDD, p,p'DDT, acenafteno, acenafteno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(b)fluoranteno, criseno, fluoranteno, fuoreno, naftaleno, perileno, pireno, e a soma de HPAs, são todos pelo menos duas a três ordens de grandeza superiores ao limite de quantificação do método.

3.3.3.

Aplicação do método proposto em sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba

O método foi aplicado a 8 amostras de sedimentos superficiais coletados na Baía de Sepetiba. Todos os valores encontrados para os compostos analisados são mostrados na Tabela S3.2 (Material Suplementar). Entre os seis compostos PBDEs analisados, apenas BDE-153 e BDE-154 estavam acima do MQL em todas as amostras, com uma média de $0,17 \pm 0,06 \text{ ng g}^{-1}$ para a soma destes dois compostos. Como os PBDEs são considerados contaminantes emergentes, os SQLs para estes compostos são ainda escassos, tornando a interpretação destes dados complexa. Além disso, a comparação de dados com outros trabalhos torna-se difícil devido às diferentes quantidades de compostos analisados. Por exemplo, Klosterhaus et al. (2012) encontraram uma concentração média de $4,3 \text{ ng g}^{-1}$ para a soma de 13 compostos PBDEs em amostras de sedimentos coletados na Baía de São Francisco, nos EUA, uma região com uma grande influência antropogênica. No Lago Shihwa, Coreia do Sul, a concentração para a soma de 23 PBDEs em sedimentos variou de 1,3 a 18.700 ng g^{-1} (Moon et al., 2012). Embora a utilização, produção, importação, comercialização e eliminação de algumas classes de PBDEs e produtos que os contêm tenham sido restringidos em vários países (Talness, 2008), não foi criada legislação para este fim no Brasil e, por tanto, o monitoramento da presença destes compostos em matrizes ambientais é fundamental para o desenvolvimento de regulamentações futuras.

A concentração média total de PCBs foi de $0,90 \pm 0,65 \text{ ng g}^{-1}$, que são semelhantes às encontradas por Rizzi et al. (2017) na Baía de Babitonga, região localizada a nordeste da cidade de Joinville, que é uma área costeira altamente industrializada e urbanizada no sul do Brasil. Na Resolução CONAMA nº 454/2012, concentrações inferiores a $22,7 \text{ ng g}^{-1}$ para a soma dos 7 congêneres indicadores (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153, e PCB-180) são indicativos de pouca probabilidade de efeitos adversos à biota. A média de $0,38 \pm 0,26 \text{ ng g}^{-1}$ encontrada neste trabalho para estes 7 congêneres - e os congêneres PCB-31 e PCB-158 que coeluíram com PCB-28 e PCB-138, respectivamente - é muito inferior a este limiar e indica um ambiente com baixa contaminação por PCB. O perfil de composição do PCB entre as estações foi diversificado, mostrando uma predominância de tri-PCB para as estações SP117, SP119, SP125, e SP130 e de penta- e hexa-PCB para SP105, SP106, SP109 e SP110. Apenas a estação SP105 mostrou concentrações relevantes de hepta-

PCB. Os PCB 206, 208, e 209, que correspondem a nona-PCBs e a deca-PCB, mostraram concentrações abaixo do MQL.

Para os 20 OCPs analisados, apenas 8 (endosulfan II, metoxiclor, p,p'DDE, p,p'DDD, p,p'DDT, aldrin, endrin aldeído e endrin cetona) apresentaram concentrações acima do MQL em pelo menos uma estação. A composição de OCPs foi variável em cada uma das estações, tendo a estação SP105 as concentrações mais elevadas para a maioria destes compostos. Isto é provavelmente um reflexo da influência de descarga dos rios próximos desta estação, tais como o Rio Guandú e o Canal de São Francisco. Embora as fozes destes rios estejam localizadas mais perto da estação SP119, as correntes marinhas circulam no sentido horário na baía de Sepetiba durante a maior parte do ano devido aos ventos de sudoeste (Cunha et al., 2006), o que provavelmente causa um transporte lateral destes compostos na coluna de água.

Os HPAs foram o grupo de compostos que apresentaram as concentrações mais elevadas, com uma média para o total de HPAs de $128,9 \pm 43,15 \text{ ng g}^{-1}$. A prevalência de HPAs entre os contaminantes orgânicos selecionados era esperada, uma vez que as principais fontes destes compostos estão relacionadas com o aumento das atividades portuárias, o tráfego de navios, e fontes de combustão dentro e à volta da baía, bem como fontes naturais, representadas pela floresta tropical na bacia de drenagem da baía. O naftaleno, que tem a sua origem associada a processos petrogênicos, foi o composto com as maiores concentrações ($28,5 \pm 8,51$; de 10,7 a $37,4 \text{ ng g}^{-1}$). Outros compostos abundantes são o fluoranteno ($13,9 \pm 4,57$; de 5,41 a $22,3 \text{ ng g}^{-1}$), que tem a sua origem mais associada a fontes pirolíticas, e o perileno ($13,5 \pm 7,75$; de 2,54 a $26,4 \text{ ng g}^{-1}$), que está associado às fontes naturais de HPAs. É provável, portanto, que haja uma mistura de fontes petrogênicas, pirolíticas e diagenéticas nesta região.

3.4. Conclusões

O método proposto para a determinação de 89 compostos de 4 classes diferentes de contaminantes orgânicos provou ser expedito e robusto. As análises em modo MRM resultaram numa excelente sensibilidade/seletividade, alcançando limites de detecção e quantificação que cumprem os limiares das diretrizes de qualidade dos sedimentos dos SQLs. A exatidão e precisão foram alcançadas com percentagens de recuperação e coeficientes de variação considerados

satisfatórios de acordo com critérios internacionais. Neste contexto, o presente estudo contribui com um método seletivo e preciso para a análise simultânea de quatro grandes classes de contaminantes orgânicos. Apresenta vantagens como a redução do tempo de preparação das amostras e a utilização de solventes que podem ajudar os laboratórios com recursos e orçamento limitados a aumentar o conhecimento sobre a ocorrência e o impacto potencial destes compostos de grande preocupação ambiental. O método foi aplicado com sucesso a amostras de sedimentos superficiais de uma Baía de Sepetiba/Rio de Janeiro. PBDEs, PCBs e OCPs apresentaram concentrações relativamente baixas, dentro dos intervalos propostos para sedimentos ligeiramente contaminados, revelando que as atividades antropogênicas na área da baía são ainda fontes incipientes destes compostos. Os HPAs, por outro lado, exibiram um elevado nível de contaminação em comparação com as outras classes, consistente com a presença de portos e outros terminais na baía, embora a um nível ainda inferior ao de outros portos na costa sudeste brasileira. Esperamos que a utilização do método aqui proposto ajude a expandir este conjunto de dados preliminares e seja replicado em outros sistemas costeiros semelhantes de países em desenvolvimento marcados pela escassez de informação sobre níveis destes compostos, avaliação de risco e diretrizes específicas de qualidade dos sedimentos, abrangendo múltiplas classes de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes produzidos por atividades humanas.

Capítulo 4

Análise geocronológica da contaminação por petróleo e contaminantes orgânicos da Baía de Sepetiba

Leonardo Gripp Bom Amorim, Renato da Silva Carreira, Diana Moreira, Carlos German Massone

Em preparação para submissão na Journal of Hazardous Materials

Resumo

Um estudo geocronológico da contaminação por quatro diferentes classes de contaminantes orgânicos semivoláteis (HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs) foi realizado através da análise de dois testemunhos sedimentares localizados na Baía de Sepetiba e, como parâmetros acessórios, foram analisados também carbono orgânico total, nitrogênio total, terpanos e esteranos para uma melhor interpretação dos dados. De maneira geral, OCPs e PBDEs apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção e/ou quantificação na maioria das camadas dos dois testemunhos analisados, evidenciando que a Baía de Sepetiba não é impactada por esses compostos. Os valores encontrados para os PCBs variaram de <MQL a 1,47 ng g⁻¹ (média de 0,24 ± 0,38 ng g⁻¹) em T18 e de 0,35 a 6,24 ng g⁻¹ (média de 1,82 ± 1,37 ng g⁻¹) em T26, com a subclasse de tri-PCBs sendo a mais representativa ao longo dos dois perfis. Os HPAs, por sua vez, apresentaram concentrações entre 67,97 a 404,61 ng g⁻¹ (média de 192,38 ± 98,48 ng g⁻¹) em T18 e entre 154,59 a 685,47 ng g⁻¹ (média de 382,55 ± 168,45 ng g⁻¹) em T26 e uma assinatura de mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas. Os terpanos e esteranos evidenciaram diferenças entre a composição do petróleo presente no sedimento dos dois testemunhos. As camadas correspondentes ao período de 1990 até 2016 (camada superficial) foram aquelas com os maiores valores para os parâmetros analisados.

4.1. Introdução

Substâncias potencialmente tóxicas, como bifenilos policlorados (PCBs), pesticidas organoclorados (OCPs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e éteres difenílicos polibromados (PBDEs), representam um grande problema ambiental e de saúde pública (EC, 2003; Talsness, 2008; UNEP, 2003). Vários desses compostos tiveram sua produção e utilização proibida ou restringida em tratados que visam controle dos seus ciclos de vida - produção, importação, exportação, uso, e disposição final (Downie, 2011). No entanto, seus resíduos ainda são encontrados em sedimentos em muitas partes do mundo (Gardes et al., 2020; Wang et al., 2020; Tiwari et al., 2019; Zhou et al., 2019; Ontiveros-Cuadras et al., 2018; Taylor et al., 2018), suscitando preocupação uma vez que os sedimentos são reservatórios e fontes secundárias destes compostos (Montuori et al., 2016) e a sua toxicidade e persistência, bem como a sua capacidade lipofílica, potencializam a bioacumulação e a biomagnificação na vida selvagem e nos seres humanos (Zhang et al., 2020).

Dentre as quatro classes citadas, três delas (PCBs, OCPs e PBDEs) são classificadas como poluentes orgânicos persistentes (POPs) pela Convenção de Estocolmo. Embora os HPAs não estejam nesta lista, eles possuem características muito semelhantes, como estabilidade química, potencial de toxicidade, persistência, transporte de longa distância e capacidade de bioacumulação (Gardes et al., 2020; Pariatamby; Kee, 2016). Os HPAs são um dos principais constituintes do petróleo (Pampanin; Sydnese, 2011) e, diferentemente das outras três classes, podem ser encontrados naturalmente no meio ambiente e podem ter origem petrogênica, pirogênica, biogênica ou diagenética (Wang et al., 2020; Bigus et al., 2014). PCBs, OCPs e PBDEs são de origem exclusivamente sintética e são usados para diversos fins como líquido de troca de calor (por exemplo, PCB), retardadores de chama (por exemplo, PBDE) e controladores de pragas e doenças (por exemplo, OCP) (Downie, 2011).

Esses compostos podem ser introduzidos no ambiente aquático por meio da precipitação atmosférica, efluentes industriais e urbanos, descargas fluviais e escoamento continental (Bigus et al., 2014). Mesmo em locais sem fontes potenciais em seu entorno, o transporte de longa distância pode introduzi-los em seus ecossistemas, tornando esse problema uma preocupação global. A detecção e persistência de HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs em áreas remotas e relativamente não contaminadas (Chen et al., 2019; Sharma et al., 2014) destaca a necessidade

de programas de monitoramento para avaliar a eficácia dos esforços regulatórios e seu estudo pode ser necessário entender seu comportamento e fornecer dados para um inventário global desses compostos (Combi et al., 2013).

Algumas propriedades, como hidrofobicidade e altos coeficientes de partição octanol-água, geram uma tendência de HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs se adsorverem em partículas em suspensão quando atingem os sistemas aquáticos e, conseqüentemente, se acumulam nos sedimentos (Montuori et al., 2016). Além disso, as características geoquímicas dos sedimentos, como o teor de matéria orgânica e granulometria do sedimento (que podem ser aferidas pelo teor de carbono orgânico no sedimento), também influenciam na incorporação e preservação desses compostos no sedimento (Bigus et al., 2014). No caso dos HPAs, especificamente, há uma maior complexidade de fontes já que estes compostos são abundantes no petróleo. Por tanto, a utilização de biomarcadores de petróleo como análises acessórias podem contribuir para a elucidação das fontes de HPAs.

Uma forma eficiente de reconstruir tendências históricas de poluição em ambientes aquáticos uma região é através da análise de testemunhos sedimentares (Gardes et al., 2020; Wang et al., 2020; Tiwari et al., 2019; Taylor et al., 2018). Perfis verticais de contaminantes específicos podem refletir a taxa de sedimentação, mudanças no processo diagenético e as tendências históricas de contaminantes orgânicos, identificando assim suas fontes (Gardes et al., 2020). O estudo dos testemunhos sedimentares, por tanto, pode fornecer informações quanto à geocronologia da contaminação por estes compostos, elucidando os impactos ambientais pretéritos ocorridos em uma certa região.

A área de estudo deste estudo, Baía de Sepetiba, está localizada na parte oeste do Estado do Rio de Janeiro (SE Brasil). Sua população do entorno é de cerca de 1,89 milhão de habitantes e concentra importantes atividades econômicas como uma usina termelétrica, o maior complexo siderúrgico da América Latina e uma importante atividade portuária (Rodrigues et al., 2020; Martins, 2020). Embora essas atividades contribuam para a sua degradação ambiental (e.g. Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2017b; Molisani et al., 2004), poucos trabalhos sobre o nível de contaminação por compostos orgânicos nos sedimentos da Baía de Sepetiba foram publicados até o momento (e.g. Galvão et al., 2014; Pinheiro et al., 2017; Carvalho et al., 2022), e não foram encontrados estudos geocronológicos sobre esse tipo de contaminação na literatura. Elucidar as tendências de longo prazo de acúmulo desses compostos em uma das mais importantes baías costeiras do Brasil é de fundamental importância para a

adequação da gestão ambiental e otimização de medidas de mitigação e monitoramento.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Coleta dos testemunhos sedimentares

Os testemunhos sedimentares foram coletados entre julho e outubro de 2016 por Gonçalves et al. (2020) que investigaram o impacto do ao longo do tempo das concentrações de metais na Baía de Sepetiba. A amostragem foi realizada com o auxílio de um amostrador gravitacional de testemunhos equipado com tubos de PVC de 120 cm e diâmetro de 6 cm, fornecido pela empresa austríaca Uwitec. Para cada ponto de amostragem (Figura 4.1), três testemunhos de 6,0 cm de diâmetro foram amostrados e seccionados em camadas de 2,0 cm. Um dos quais foi destinado à análise de metais e outro utilizado para datação por ^{210}Pb e validado usando perfis Zn e Cd (Gonçalves et al., 2020). O terceiro testemunho foi coletado para uma futura análise de contaminantes orgânicos. Para isso, as camadas foram armazenadas em recipientes de alumínio a -20°C . O tamanho dos testemunhos foi de 42 cm (T18) e 50 cm (T26).

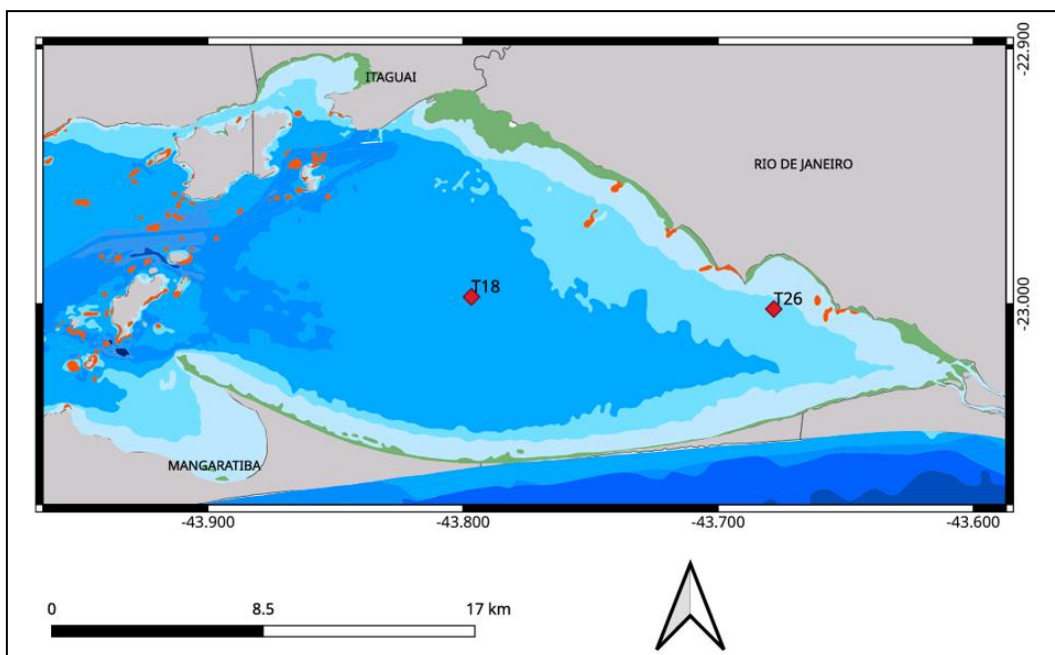


Figura 4.1: Localização dos pontos de amostragem de T18 e T26

4.2.2. Datação dos testemunhos sedimentares

As taxas de sedimentação foram determinadas por Gonçalves et al. (2020) a partir do método da datação com ^{210}Pb . Foram aplicados os modelos CF:CR (*constant flux:constant rate*) e CRS (*constant rate of supply*) e os resultados da datação foram validados com base na variação da concentração de Zn e Cd ao longo dos testemunhos. Maiores informações sobre esta etapa podem ser encontradas no artigo de Gonçalves et al. (2020).

Primeiramente foi realizado o ataque ácido nas amostras das camadas dos testemunhos (cerca de 3 g de sedimento seco) com 40 ml de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HBr (Vetec Ltda, Brasil). Após a lavagem e aquecimento a 80°C por 3 horas, a mistura foi centrifugada a 3000 RPM por 2 minutos e o sobrenadante reservado em um bécher. Ao sólido repetiu-se o processo de lixiviação com HBr, adicionando-se a mistura 1 g de Cloridrato de Hidroxilamina (Vetec Ltda, Brasil) e o sobrenadante adicionado ao becker com a primeira mistura. Ao extrato obtido foi adicionado 20 mg de uma solução padrão de Pb que é utilizado na quantificação do rendimento químico final.

A separação do Pb foi feita por meio de uma coluna contendo aproximadamente 5ml de resina Dowex 1X8, aniônica e fortemente alcalina. Logo após, o extrato foi evaporado até quase a secura e adicionado 100 ml de água

deionizada com o pH ajustado com Acetato de Amônio (Vetec Ltda, Brasil), (entre 5 e 6). Em seguida, 2 mL de K_2CrO_4 a 5 % m v⁻¹ (Vetec Ltda, Brasil) foi pipetado na solução e aquecida novamente com o objetivo de se obter um precipitado de separação mais fácil para a filtração. O precipitado foi lavado com Etanol 80% v v⁻¹ (Vetec Ltda, Brasil), e posteriormente seco em estufa até obtenção de peso constante. Após 10 dias, foi determinado a atividade beta em contador de baixa contagem de fundo, modelo LB-770 (Berthold Technologies GmbH & Co).

4.2.3.

Preparo das amostras dos testemunhos

Em primeiro lugar as amostras de sedimentos foram liofilizadas (liofilizador ModulyoD da Thermo) para retirada da umidade. Posteriormente, a determinação dos compostos de interesse deste estudo foi feita a partir de 10 g de sedimento liofilizado extraídos em ultrassom (modelo EASY 60 H), segundo o método EPA 3550C em três lavagens com cerca de 25 mL de mistura diclorometano/metanol (9:1). Antes da extração foram adicionados 20 µL padrões internos de HPAs deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12, perileno-d12) a 2500 ng/mL e 50 µL 4,4'- dibromodifenil a 2500 ng/mL para análise de HPAs e POPs, respectivamente. Para análise de n-alcanos, terpanos e esteranos, foram adicionados 20 µL padrões subrogados de n-alcanos deuterados nC12d, nC16d, nC20d e nC30d a 2500 ng/mL.

Cada amostra foi concentrada, por evaporação rotativa, em até 2 mL e purificado por cromatografia em microcoluna com alumina desativada a 2% (5 g), modificado do método US EPA 3630C. A eluição foi realizada com 25 mL de uma mistura de diclorometano e metanol (9:1, v/v) (fração 2: POPs e HPAs). O extrato resultante foi armazenado em frascos de vidro e de 20 µL de p-terfenil a 2500 ng/mL (m/v) e 50 µL de CB-103 e CB-198 a 2000 ng/mL (m/v) foram adicionados antes da análise cromatográfica como padrões subrogados.

Como não havia necessidade de fracionamento do extrato o protocolo de Gripp et al. (2022a) para a análise dos POPs e dos HPAs, após as injeções para quantificação desses compostos o mesmo extrato passou por uma etapa de fracionamento em uma coluna aberta para o isolamento da fração contendo n-alcanos, terpanos e esteranos. Utilizou-se uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 1,3 cm de diâmetro interno, preenchida com alumina e sílica (7 g de alumina desativada a 2% e 10 g de sílica desativada a 5%). Cerca de 20 mL de n-hexano foram utilizados como eluente para o isolamento de uma fração

contendo de n-alcenos, terpanos e esteranos. Após o fracionamento, 20 µL de nC24d a 2500 ng/mL (m/v) e 20 µL de $\alpha\alpha\alpha(20R)$ Colestano a 2500 ng/mL (m/v) foram adicionados como padrões internos.

4.2.4. Análise dos POPs e dos HPAs parentais

As análises de HPAs, PCBs, OCPs e PBDEs seguiram o protocolo de Gripp et al. (2022a). Em resumo, o protocolo propõe a determinação simultânea destas quatro classes de contaminantes orgânicos em sedimentos marinhos, incluindo um total de 89 compostos. O método baseia-se na extração ultrassônica e análise por GC-MS/MS em modo de Monitoramento de Reações Múltiplas (MRM), cuja identificação é realizada utilizando dois padrões de íons precursores-produtos para cada analito. Além disso, o fracionamento do extrato não foi necessário com este método, sendo apenas necessária uma etapa de limpeza após a extração (Capítulo 3).

4.2.5. Análise dos HPAs alquilados

Os HPAs alquilados foram determinados separadamente em GC-MS (modelo ThermoScientific ISQ Quadrupolo) operando no modo de ionização por impacto de elétrons (EI - 70eV) por monitoramento seletivo de íons (SIM). Estes HPAs foram analisados separadamente, por GC-MS, já que tradicionalmente são analisados dessa forma, o que viabiliza a comparabilidade com outros estudos já que o erro associado ao processo analítico é reproduzido de uma maneira padronizada. Os HPAs alquilados analisados foram 1-metil-naftaleno, 2-metilo-naftaleno, C2-naftaleno, C3-naftaleno, C4-naftaleno, C1-fluoreno, C2-fluoreno, C3-fluoreno, C1-, C2-dibenzotiofeno, C3-dibenzotiofeno, C4-dibenzotiofeno, C1-fenantreno, C2-fenantreno, C3-fenantreno, C4-fenantreno, C1-pireno, C2-pireno, C3-pireno, C1-criseno e C2-criseno. A tabela 4.1 especifica as condições cromatográficas do equipamento.

Tabela 4.1: Condições cromatográficas para análise de HPAs alquilados

Equipamento	CG – Thermo, modelo TraceGC EM – Thermo, modelo ISQ
Coluna	DB-5MS (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min

	50 °C min ⁻¹ até 80 °C 6 °C min ⁻¹ até 280 °C 280 °C durante 20 min 12 °C min ⁻¹ até 305 C° 305 C° durante 10 min
Gás de arraste	Hélio a 1,2 mL min ⁻¹
Volume de injeção	1 µL

4.2.6. Análise de terpanos e esteranos

Os terpanos e esteranos foram analisados por GC-MS (ThermoScientific ISQ Quadrupolo ISQ 7610) aplicando um método previamente estabelecido. Para este método, a identificação dos tempos de retenção dos terpanos e esteranos foi feita pela comparação dos espectros de massas obtidos com o banco de dados da biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST), com os dados descritos na literatura e com a injeção da mistura padrão de Hopanos e Esteranos NIST 2779. A identificação dos hopanos e moretanos ocorreu via monitoramento do íon m/z 191 e dos esteranos via monitoramento do íon m/z 217. Os terpanos e esteranos foram analisados em GC-MS, com as condições cromatográficas presentes na tabela 4.2. A tabela 4.3 apresenta os terpanos e esteranos analisados neste trabalho, bem como suas abreviações, fórmula molecular, massa molar e o íon utilizado para seu monitoramento.

Tabela 4.2: Condições cromatográficas para análise de terpanos e esteranos

Equipamento	CG – Thermo, modelo TraceGC EM – Thermo, modelo ISQ
Coluna	DB-5MS (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 0,5 min 50 °C min ⁻¹ até 80 °C 3,5 °C min ⁻¹ até 310 °C 310 °C durante 29 min
Gás de arraste	Hélio a 1,2 mL min ⁻¹
Volume de injeção	1,3 µL

Tabela 4.3: Compostos individuais de terpanos e esteranos analisados, suas abreviações, fórmulas moleculares e massa molar

Íon utilizado	Nome do composto	Abreviatura	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/mol)
m/z 191	Terpano tricíclico C19	T19	C ₁₉ H ₃₄	262
	Terpano tricíclico C20	T20	C ₂₀ H ₃₆	276
	Terpano tricíclico C21	T21	C ₂₁ H ₃₈	290
	Terpano tricíclico C22	T22	C ₂₂ H ₄₀	304
	Terpano tricíclico C23	T23	C ₂₃ H ₄₂	318
	Terpano tricíclico C24	T24	C ₂₄ H ₄₄	332
	Terpano tricíclico C25 S	T25S	C ₂₅ H ₄₆	346
	Terpano tricíclico C25 R	T25R	C ₂₅ H ₄₆	346
	Terpano tricíclico C26 S	T26S	C ₂₈ H ₅₂	388
	Terpano tricíclico C26 R	T26R	C ₂₈ H ₅₂	388
	Terpano tricíclico C28 S	T28S	C ₃₀ H ₅₆	416
	Terpano tricíclico C28 R	T28R	C ₃₀ H ₅₆	416
	Terpano tetracíclico em C24	Tetr24	C ₂₄ H ₄₂	330
	18α(H)-22, 29, 30-trisnorhopano	Ts	C ₂₇ H ₄₆	370
	17α(H)-22, 29, 30-trisnorhopano	Tm	C ₂₇ H ₄₆	370
	17α(H), 21β(H)-25-norhopano	25-Nor	C ₂₉ H ₅₀	398
	17α(H), 21β(H)-C30-norhopano	H29	C ₂₉ H ₅₀	398
	17β(H), 21α(H)-normoretano	M29	C ₂₉ H ₅₀	398
	17α(H), 21β(H)-hopano	H30	C ₃₀ H ₅₂	412
	17β(H), 21α(H)-moretano	M30	C ₃₀ H ₅₂	412
	Gamacerano	Ga	C ₃₀ H ₅₂	412
	17α(H), 21β(H)-homohopano 22S	H31S	C ₃₁ H ₅₄	426
	17α(H), 21β(H)-homohopano 22R	H31R	C ₃₁ H ₅₄	426
	17α(H), 21β(H)-bishomohopano 22S	H32S	C ₃₂ H ₅₆	440
	17α(H), 21β(H)-bishomohopano 22R	H32R	C ₃₂ H ₅₆	440
	17α(H), 21β(H)-trishomohopano 22S	H33S	C ₃₃ H ₅₈	454
	17α(H), 21β(H)-trishomohopano 22R	H33R	C ₃₃ H ₅₈	454
	17α(H), 21β(H)-tetrahomohopano 22S	H34S	C ₃₄ H ₆₀	468
	17α(H), 21β(H)-tetrahomohopano 22R	H34R	C ₃₄ H ₆₀	468
	17α(H), 21β(H)-pentahomohopano 22S	H35S	C ₃₅ H ₆₂	482
	17α(H), 21β(H)-pentahomohopano 22R	H35R	C ₃₅ H ₆₂	482
m/z 217	13β(H), 17α(H)-diacolestano (20S) (Diasterano)	DIA 27S	C ₂₇ H ₄₈	372
	13β(H), 17α(H)-diacolestano (20R) (Diasterano)	DIA 27R	C ₂₇ H ₄₈	372
	5α(H), 14α(H), 17α(H)-Coolestano (20S)	C27aaa S	C ₂₇ H ₄₈	372
	5α(H), 14β(H), 17β(H)-Coolestano (20R)	C27αββ R	C ₂₇ H ₄₈	372
	5α(H), 14β(H), 17β(H)-Coolestano (20S)	C27αββ S	C ₂₇ H ₄₈	372
	5α(H), 14α(H), 17α(H)-Coolestano (20R)	C27aaa R	C ₂₇ H ₄₈	372
	5α(H), 14α(H), 17α(H)-Ergostano (20S)	C28aaa S	C ₂₈ H ₅₀	386
	5α(H), 14β(H), 17β(H)-Ergostano (20R)	C28αββ R	C ₂₈ H ₅₀	386
	5α(H), 14β(H), 17β(H)-Ergostano (20S)	C28αββ S	C ₂₈ H ₅₀	386
	5α(H), 14α(H), 17α(H)-Ergostano (20R)	C28aaa R	C ₂₈ H ₅₀	386
	5α(H), 14α(H), 17α(H)-Etigmastano (20S)	C29aaa S	C ₂₉ H ₅₂	400
	5α(H), 14β(H), 17β(H)-Etigmastano (20R)	C29αββ R	C ₂₉ H ₅₂	400
	5α(H), 14β(H), 17β(H)-Etigmastano (20S)	C29αββ S	C ₂₉ H ₅₂	400
	5α(H), 14α(H), 17α(H)-Etigmastano (20R)	C29aaa R	C ₂₉ H ₅₂	400

4.2.7.

Análise dos hidrocarbonetos alifáticos

Os n-alcanos de n-C10 a n-C40, além de Pristano e Fitano, foram analisados por cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização de chama (GC-DIC, HP 6890). A curva de calibração para n-alcanos de n-C10 a n-C40 foi construída a partir de concentrações de 50, 100, 1000, 2500, 5000 e 10000 ng mL⁻¹ e a quantificação foi feita pelo método de padronização interna utilizando tetracosano deuterado (n-C24d - 2500 ng) como padrão interno. Para além dos compostos individuais, a mistura complexa não resolvida (MCNR) e os picos totais resolvidos foram quantificados a partir do fator resposta. As condições cromatográficas são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos alifáticos

Equipamento	CG/DIC – Thermo, modelo TraceGC
Coluna	DB-5MS (30 m; 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de filme)
Programa de temperatura	45 °C durante 0,5 min 20 °C min ⁻¹ até 80 °C 10 °C min ⁻¹ de 80 °C a 320 °C 320 °C durante 15 min
Gás de arraste	Hélio a 1,2 mL min ⁻¹
Volume de injeção	1 µL

4.2.8.

Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total

Para a análise de COT e NT, cerca de 5 mg de sedimento seco e macerado foram pesados em cápsulas de prata e acidificados para remover o carbonato pela adição de 50% de solução de HCl. Uma gota de ácido foi adicionada a cada cápsula, com um pH de cerca de 2, e colocada num banho de areia a 100°C durante cerca de 15 min, repetindo este procedimento 3 vezes. As amostras foram injetadas no analisador elementar CHNS Carlo Erba, modelo EA1110, no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LaGOM) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), seguindo o método de combustão a seco de Hedges e Stern (1984) com diferentes massas de acetanilida (C₆H₅NH(COCH₃)) como padrão. O método consiste em queimar o material a uma temperatura de 1000 °C sob atmosfera de oxigênio puro, e os gases gerados (CO₂ e N₂) são transportados por um gás inerte (He ultra-puro) e analisados por condutividade térmica.

4.2.9.

Tratamento estatístico

Foi aplicado o teste não-paramétrico de *Kruskal-Wallis* (p), o qual tem como hipótese nula H_0 a afirmação de que os grupos de amostras provêm de uma mesma distribuição. O nível de significância deste teste foi igual a 5%, desta forma, quando os valores de p foram menores que 0,05, a hipótese nula foi rejeitada e considerou-se a hipótese alternativa de que há diferença entre os grupos de dados testados. O *Kruskal-Wallis* foi utilizado para testar as diferenças dos resultados obtidos em relação às seguintes variáveis categóricas independentes: COT, NT, razão C/N, HAs totais (HATs), MCNR, n-alcanos totais ($\Sigma nalc$), HPAs totais, $\Sigma 16HPAs$, HPAs alquilados, PCBs, OCPs, PBDEs, Σ Hopanos (somatório de hopanos, moretanos, homopanos, Ts e Tm) e Σ Esteranos (somatório de esteranos e diasteranos).

Foi calculado também o coeficiente de correlação de *Spearman* relativos às seguintes variáveis: COT, NT, C/N, HAs totais (HATs), MCNR, n-alcanos totais (Σalc), HPAs totais, $\Sigma 16HPAs$, HPAs alquilados, PCBs, OCPs, PBDEs, Σ Hopanos e Σ Esteranos. O coeficiente de correlação p varia entre os valores -1 e 1. Quanto mais próximo estiver de 1 ou -1, mais forte é a associação linear (direta ou inversa) entre as duas variáveis testadas. Vale lembrar que à medida que o n amostral aumenta o valor absoluto mínimo para o coeficiente de correlação ser significativo diminui (Barbetta, 2010).

As análises de dados estatísticos foram realizadas com software R (R Development Core Team, 2012). Todas as análises foram avaliadas a um nível de significância de 95%.

4.3.

Resultados

Neste subcapítulo serão apresentados os resultados dos parâmetros analisados e os valores encontrados para a correlação de *Spearman* entre os parâmetros selecionados de T18 e T26 estão apresentados nas tabelas S4.1 e S4.2 (Material Suplementar).

4.3.1.

Caracterização do ambiente sedimentar

4.3.1.1.

Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total

Os valores de NT, que variaram de 0,13 a 0,28% (média de $0,18 \pm 0,04\%$) em T18 e de 0,10 a 0,41% (média de $0,24 \pm 0,08\%$) em T26 (Tabela S4.3 - Material Suplementar), não se mostraram significativamente semelhantes entre si ($p = 0,0038$), ou seja, os valores encontrados nos dois perfis não provêm de uma mesma distribuição. De maneira semelhante, os perfis de COT também apresentaram diferença estatística entre si ($p = 0,0002$), com os valores variando de 0,50 a 1,61% (média de $0,85 \pm 0,32\%$) em T18 e de 0,84 a 2,56% (média de $1,56 \pm 0,56\%$) em T26. A razão entre esses dois parâmetros (C/N), por tanto, apresentaram valores que variaram de 2,83 a 9,43 (média de $5,59 \pm 1,78$) em T18 de 5,43 a 14,00 (média de $7,86 \pm 2,23$) em T26 (Tabela S4.3 - Material Suplementar). Os perfis do teor de NT, de COT e da razão C/N de T18 e T26 estão apresentados na figura 4.2.

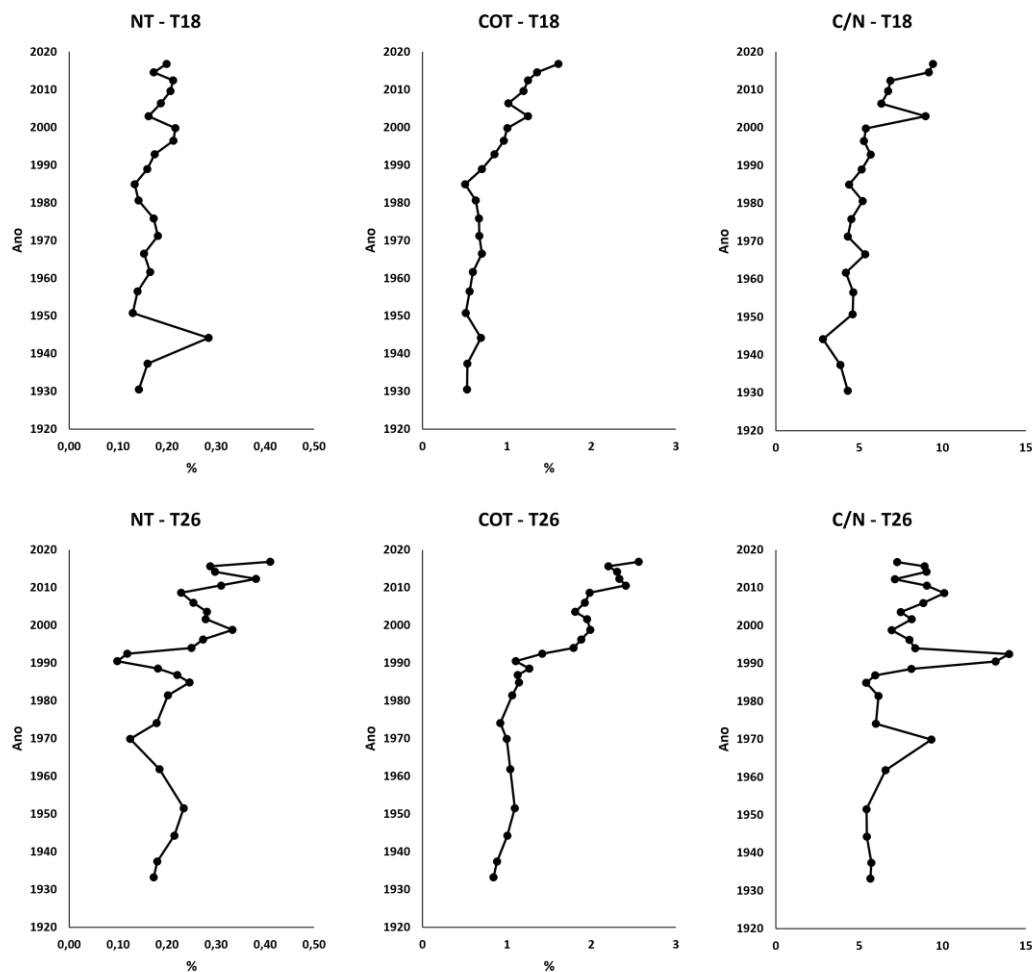


Figura 4.2: Perfil dos teores de COT e NT e da razão C/N ao longo de T18 e T26

Em T18, no qual os percentuais de NT se mostraram mais homogêneos ao longo do perfil, apenas uma camada correspondente ao início da década de 1940 apresentou um valor um pouco mais elevado do que os demais. Em T26, os valores seguiram a mesma tendência de T18 até o início da década de 1990. A partir de então, houve uma tendência de aumento até a camada superficial. Com relação aos valores de COT em T18, diferentemente de NT, os valores foram praticamente constantes até a camada correspondente ao início da década de 1990, quando os valores começam a apresentar uma tendência de aumento até a camada superficial. Em T26 observou-se a mesma tendência de T18, porém, com percentuais de COT mais elevados desde a camada mais profunda até a camada superficial.

Entre o final da década de 1980 e início da década de 1990, apesar dos menores investimentos nas atividades industriais da região em relação à década de 1970, houve uma intensificação do processo de urbanização no entorno da

Baía de Sepetiba (Martins, 2020). Além disso, a década de 1990 é marcada por uma crise no setor industrial da região devido aos eventos de contaminação ocorridos na época. Esses fatos devem estar associados ao aumento dos valores de COT nesse período. No trabalho de Silva et al. (2022), que fizeram um estudo geocronológico da contaminação por metais analisando 8 testemunhos sedimentares ao longo de diferentes setores da Baía de Sepetiba os valores de COT apresentaram uma média de $1,4 \pm 0,80\%$, condizente com os resultados encontrados no atual trabalho.

Com relação aos valores da razão C/N, a partir das variações encontradas ao longo do perfil de T18, observa-se uma leve tendência de aumento, principalmente a partir da década de 1950. Em T26 essa tendência não foi perceptível, com valores mais constantes ao longo do perfil e com as exceções das duas camadas correspondentes ao início da década de 1990, que apresentaram valores um pouco mais elevados do que as demais camadas. A década de 1950 foi marcada, por além do crescimento urbano de seu entorno, pela transposição de bacias Paraíba do Sul-Piraí-Guandu (TPPG), inaugurada em 1953 (Kelman et al., 2013). Imediatamente após a transposição, a carga do leito teve um grande aumento de vazão, praticamente dobrando em relação ao período anterior à transposição (Sondotecnica, 2006).

Por tanto, os dados da razão C/N indicam que a partir de uma leve tendência de aumento a partir da década de 1950 em T18, o setor da Baía de Sepetiba em que está localizado esse testemunho foi mais influenciado pelo aumento da descarga fluvial provocado pela TPPG. De fato, Silva et al. (2022) encontraram um aumento das concentrações de elementos associados à origem continental, como Al, Fe e Ca a partir de camadas correspondentes ao início da década de 1950 em testemunhos coletados no mesmo setor da Baía de Sepetiba.

Diferentemente, T26 não apresentou evidências significativas para supor influência da TPPG. Apesar de existir um pico dos valores da razão C/N que se inicia no final da década de 1950, apenas uma camada se destaca levemente das demais. Entretanto, o que mais chama atenção nesse testemunho são os maiores valores encontrados no início da década de 1990 e a maior variabilidade dos dados a partir desse período. As prováveis modificações do uso da terra provocadas pelo crescimento urbano ocorrido entre o final da década de 1980 e início da década de 1990, como discutido acima, pode ter provocado alterações na drenagem fluvial dos rios adjacentes, aumentando assim, o aporte de MO de origem terrestre na Baía de Sepetiba. Segundo Garofolo e Rodriguez (2022), as mudanças no uso e cobertura da terra podem impactar de forma direta e indireta,

por meio de mudanças nos níveis de escoamento superficial e subterrâneo e alterações nos componentes biosfera-atmosfera e, em específico, no fluxo de água e energia. Somado a isso, há também o aumento da contribuição de MO de origem antrópica, o que pode ter elevado os valores de COT e, consequentemente, da razão C/N.

4.3.1.2. n-alcenos

As concentrações de n-alcenos totais (Σnalc) apresentaram diferença significativa entre T18 e T26 ($p=0,0145$), com uma variação de 23,6 a 28,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média de $25,6 \pm 1,44 \mu\text{g g}^{-1}$) em T18 e de 14,0 a 46,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média de $27,9 \pm 6,65 \mu\text{g g}^{-1}$) em T26 (Tabela S4.3- Material Suplementar). Já as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT), que é o somatório dos picos resolvidos e da MCNR, também apresentaram diferença estatisticamente significativa entre os dois testemunhos ($p=0,0000$) e variaram de 24,58 a 30,35 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média de $27,05 \pm 1,77 \mu\text{g g}^{-1}$) em T18 e de 20,6 a 64,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (média de $39,0 \pm 9,00 \mu\text{g g}^{-1}$) em T26. A figura 4.3 apresenta os perfis das concentrações do Σnalc e dos HAT em T18 e T26 e os perfis desses valores normalizados quanto ao teor de COT em cada camada correspondente. A figura 4.3 ilustra os perfis de Σnalc e HAT, assim como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo dos dois perfis.

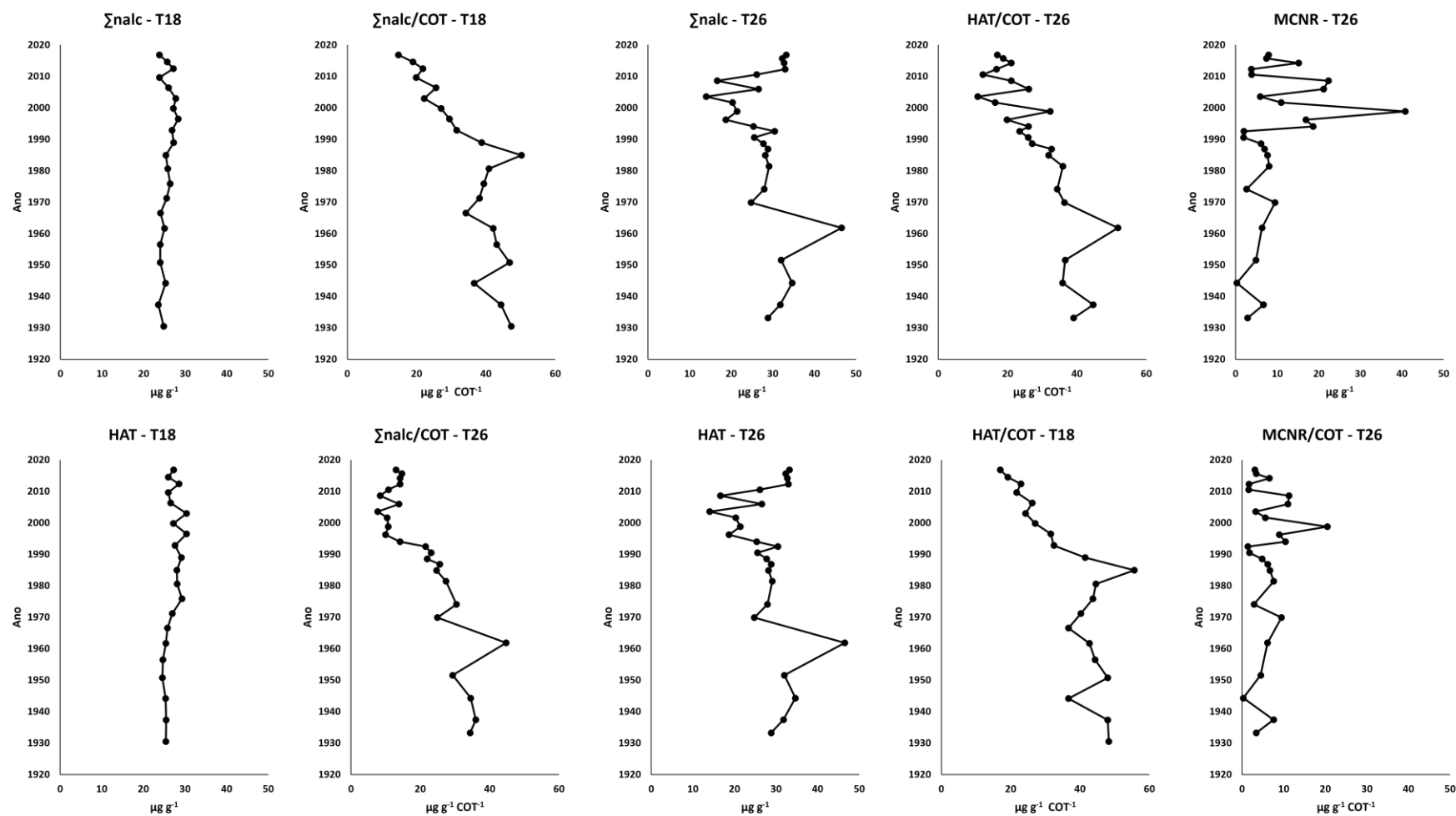


Figura 4.3: Perfil das concentrações do Σnalc , HAT e MCNR, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

Em T18, houve pouca variação das concentrações do Σ nalc e de HATs. Entretanto, quando consideramos a influência do teor de COT nessas variações, percebe-se que a partir da década de 1980, há uma tendência de diminuição desses valores, ou seja, as contribuições de Σ nalc e HAT para o sedimento deste setor da Baía de Sepetiba não estão diretamente associadas ao aumento do teor de COT ao longo do tempo, que teoricamente favoreceria a acumulação desses compostos no sedimento. Neste perfil observou-se uma maior variabilidade dos dados, principalmente entre as camadas correspondentes aos anos de 1990 e 2010, período no qual foram encontrados os menores valores de Σ nalc. Considerando os valores normalizados pelo teor de COT, assim como observado em T18, percebe-se uma tendência de diminuição ao longo do tempo.

De acordo com Volkman et al. (1992), em regiões estuarinas não poluídas são encontradas concentrações de HATs de até $10 \mu\text{g g}^{-1}$. Já em áreas com grande aporte de MO biogênica, esses valores podem chegar a $50 \mu\text{g g}^{-1}$. De modo geral ambas as estações apresentaram padrões típicos de ambientes estuarinos com grande aporte de MO biogênica (até $50 \mu\text{g g}^{-1}$). A única camada que apresentou valores superiores à $50 \mu\text{g g}^{-1}$ foi a camada correspondente ao início da década de 1990 no testemunho de T26.

A presença de MCNR foi detectada apenas na primeira e na segunda camada de T18 em concentrações de 2,39 e $0,12 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. Já em T26, a MCNR foi detectada em todas as camadas, variando de 0,56 a $40,8 \mu\text{g g}^{-1}$ (mediana de $6,12 \mu\text{g g}^{-1}$). Na figura 4.3, que apresenta a variação dos valores de MCNR encontrados no perfil de T26, observa-se maiores valores a partir da década de 1990, principalmente na camada correspondente ao ano de 1998. Além desse perfil, a figura 4.3 também mostra o perfil dos valores de MCNR normalizados pelo teor de COT nas camadas correspondentes. As variações encontradas revelam que a presença de MCNR nesse setor da Baía de Sepetiba está fortemente associado às variações de COT, corroborado pela correlação estatisticamente significativa entre esses parâmetros em T26.

Vale destacar também que as camadas que apresentaram valores que sugerem a introdução de hidrocarbonetos de origem antropogênica (acima de $10 \mu\text{g g}^{-1}$ - Venkatesan; Kaplan, 1982) correspondem ao período posterior ao início da década de 1990. Esse período coincide com aquele que apresentou os menores valores de n-alcanos, sugerindo maior susceptibilidade da MO à degradação biológica (Volkman et al., 1992).

As variações de Σ nalc em T18 apresentaram um padrão muito parecido com o perfil da razão C/N. A semelhança estatisticamente significativa entre esses

dois parâmetros sugere que o aumento da contribuição de $\Sigma nalc$ na MO sedimentar está diretamente associada ao aumento da contribuição fluvial nesse setor da Baía de Sepetiba. Em T26, nas camadas que correspondem ao período posterior ao início da década de 1980, o padrão observado é muito diferente do que foi encontrado para a razão C/N. Por tanto, diferentemente de T18, os resultados de T26 sugerem que as variações da concentração de $\Sigma nalc$ não apresenta uma relação direta com as variações da influência das fontes marinhas e continentais da MO.

A contribuição das fontes da MO sedimentar pode ser melhor avaliada levando em consideração a contribuição individual dos n-alcanos. Na figura 4.4 está ilustrado a distribuição dos valores de n-alcanos individuais em três diferentes camadas de T18 e T26, correspondendo às datas de 2016, 2003 e 1980. De maneira geral, todas as camadas de T18 apresentaram padrões muito parecidos quanto à composição de n-alcanos, com valores semelhantes de n-alcanos leves (fontes marinhas) e n-alcanos pesados (fontes terrestres) e com um leve predomínio de compostos de cadeias ímpares dentre os mais pesados. Diferentemente, em T26 a composição de n-alcanos individuais apresentou variações significativas ao longo do perfil sedimentar, principalmente no período entre o início da década de 1990 e final da década de 2000. Nessas camadas, além dos baixos valores de $\Sigma nalc$, observa-se que a composição de n-alcanos é dominada por compostos intermediários, com predomínio de n-C17, n-C18 e, principalmente, n-C21. As Tabelas S4.4 e S4.5 (Material Suplementar) apresentam os valores dos n-alcano individual em cada uma das camadas de T18 e T26.

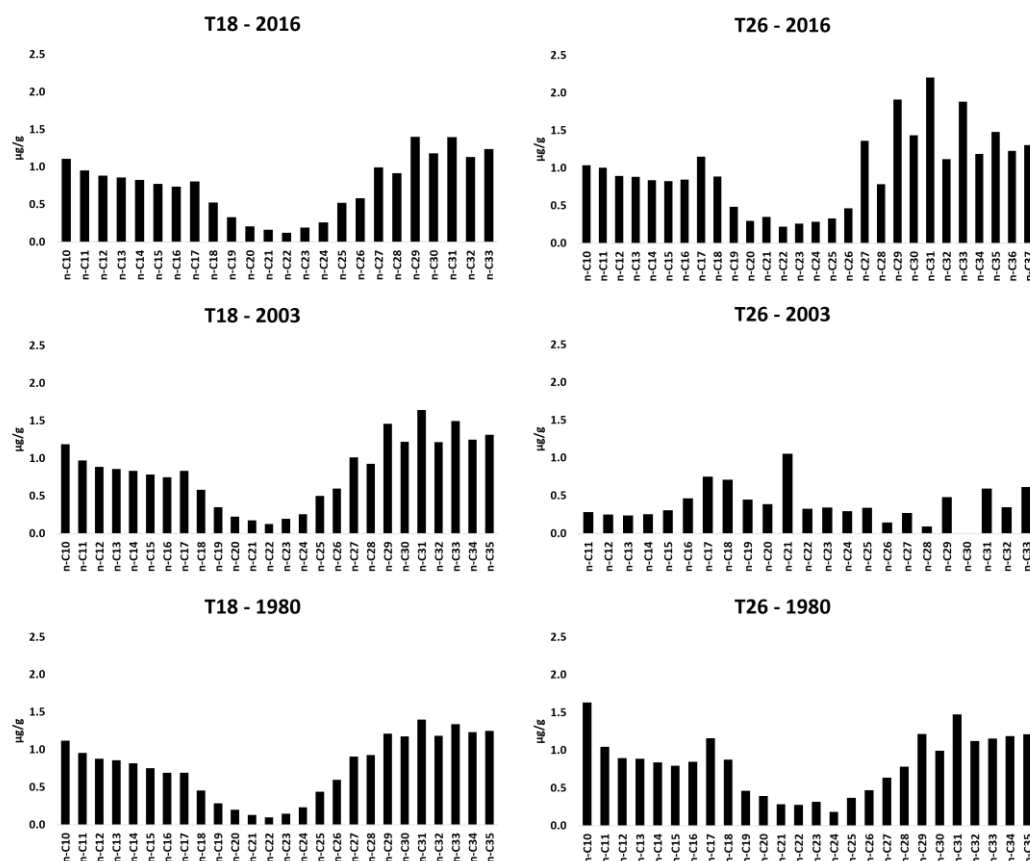


Figura 4.4: Contribuição dos n-alcenos individuais (n-C10 a n-C40) nas camadas correspondentes aos anos de 1980, 2003 e 2016

Nas camadas anteriores à década de 1990 e posteriores ao final da década de 2000, como, por exemplo, nas camadas correspondentes à 1980 e 2016 (figura 4.4), as contribuições relativas dos n-alcenos individuais foram muito parecidas com aquelas encontradas em T18. Por outro lado, as diferenças encontradas nas camadas entre o início da década de 1990 e final da década de 2000, representadas pela camada correspondente ao ano de 2003, são um indicativo das alterações ocorridas nesse setor da baía. Pinheiro et al. (2017) também encontraram predomínio de n-C21 em amostras de sedimento superficial próximo ao porto de Sepetiba, o que pode ser um indicativo de que o aporte de MO enriquecida por este n-alceno é uma característica regional ou proveniente de contaminação advinda de atividades portuárias. Destaca-se que os sedimentos superficiais analisados pelos autores foram coletados entre 2009 e 2010, período este correspondente às camadas que apresentaram esse perfil no atual trabalho. Na literatura, o predomínio de n-C21 está associado à presença de macrófitas aquáticas (n-C21, n-C23, n-C25 – Bray; Evans, 1961).

Os picos de n-C₂₉, n-C₃₁ e n-C₃₃ identificados na camada superficial de T26 é um forte indício da grande contribuição biogênica continental a partir de vegetais superiores para a MO sedimentar (Tolosa et al., 2004). Este perfil era esperado na estação T26 devido à sua maior proximidade com fontes continentais, como por exemplo, um remanescente de manguezal, em relação à T18. Nos trabalhos de Figueiredo et al. (2008) e Carreira et al. (2009) constatou-se que a principal fonte de n-alcanos da região provém de florestas de manguezais no entorno da Baía de Sepetiba.

As plantas C3 desse ecossistema sintetizam n-alcanos de cadeias mais longas para a produção de ceras mais resistente afim de se evitar a perda de água em climas mais quentes (Kozłowski; Pallardy, 1997; Pedentchouk *et al.*, 2008). No geral, as diferentes espécies de mangue apresentam diferenças no predomínio de n-alcanos, variando de n-C₂₇ e n-C₂₉ nas folhas de *Laguncularia racemosa*, de n-C₂₇ a n-C₃₃, com maiores concentrações de n-C₃₁, nas folhas de *Avicenia schaueriana*, e principalmente n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁, com predomínio do composto n-C₂₉, nas folhas de *Rizophora mangle* (Belligotti et al., 2007).

Poucos estudos a respeito do perfil de n-alcanos na Baía de Sepetiba foram encontrados. Dois estudos anteriores, desenvolvidos em 2000 (Figueiredo et al., 2008) e 2008 (Carreira et al., 2009), são os mesmos destacados no parágrafo anterior. Entre 2009 e 2010, Pinheiro et al. (2017) analisaram os sedimentos na região portuária e encontraram níveis relativamente baixos de hidrocarbonetos alifáticos. Carvalho et al. (2021) encontraram os valores de n-alcanos totais entre 0,01 e 3,31 µg g⁻¹. Os valores foram bem menores quando comparados àqueles encontrados no atual trabalho. As razões diagnósticas baseados nos principais hidrocarbonetos, isoprenóides, n-alcanos ímpares/ pares, e MCNR indicam uma mistura de fontes alóctones e autóctones em quase todas as estações.

Um importante índice para avaliar fontes de MO utilizada neste trabalho é o Índice de Preferência de Carbono (IPC). Os valores variaram de 0,92 a 1,04 (média de 1,02 ± 0,01) em T18 e de 0,92 a 1,98 (média de 1,24 ± 0,29) em T26 (Tabelas S4.3 - Material Suplementar). Em T18, os valores do IPC apresentaram pouca variação em todo o perfil sedimentar, o que já era esperado visto que as contribuições de n-alcanos individuais praticamente não se alteraram ao longo de todo o testemunho. Já em T26, o que se observa de mais relevante é o aumento ocorrido a partir do início da década de 1990 até o início da década de 2000. Após a camada correspondente ao ano de 2003, que apresentou o maior valor

encontrado, se observa uma tendência de diminuição desses valores. A figura 4.5 ilustra o perfil dos valores de IPC em T18 e T26.

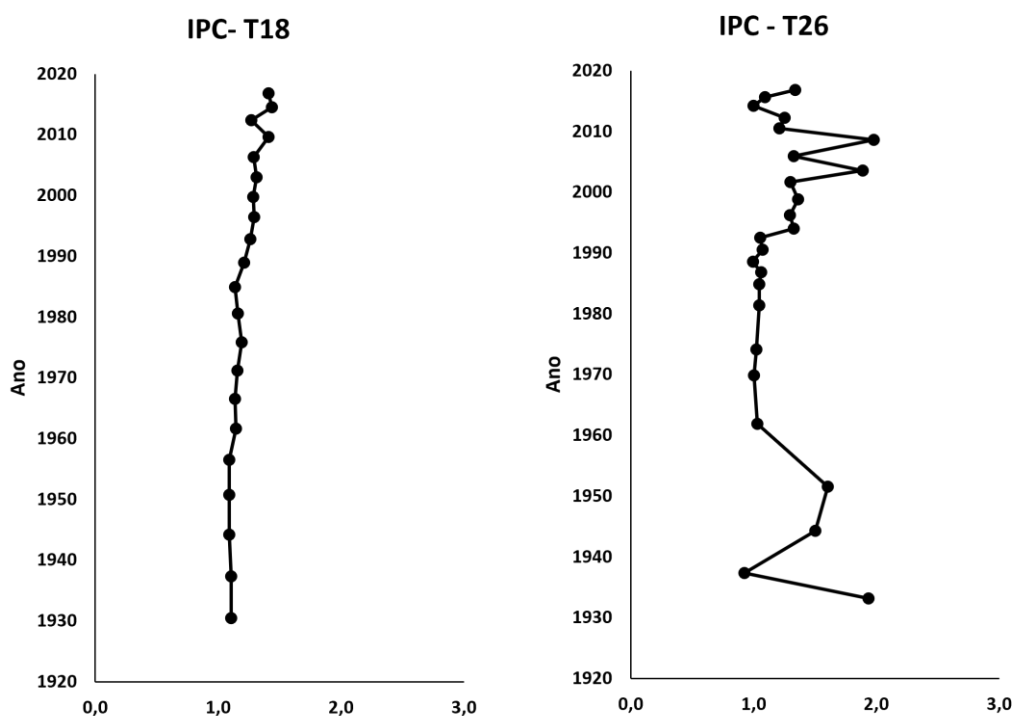


Figura 4.5: Valores do ICP ao longo dos perfis de T18 e T26

Mesmo com uma variação muito baixa, é possível perceber uma correspondência entre os pequenos aumentos e os períodos marcados por grandes alterações ambientais da Baía de Sepetiba. Desde a camada mais profunda até a camada correspondente ao final da década de 1950 observam-se valores praticamente constantes e, a partir de então, os valores apresentaram um leve aumento até o final da década de 1970. Uma hipótese a ser considerada é que a TPPG e as alterações do uso da terra do entorno da Baía de Sepetiba provocadas pelo crescimento industrial das décadas de 1960 e 1970 tenham influenciado nesse pequeno aumento. O mesmo raciocínio se aplica ao aumento um pouco mais acentuado a partir do início da década de 1980 até a camada superficial, período em que foi marcada pela inauguração o porto de Itaguaí (1982) e de um grande crescimento urbano no entorno da Baía de Sepetiba (Martins, 2020).

Em T26, por outro lado, o abrupto aumento dos valores de IPC entre as décadas de 1990 e 2000 foram muito mais relevantes e parecem estar mais associados aos eventos agudos de contaminação ocorridos nesse período. Nos

trabalhos de Silva et al. (2022) e Gonçalves et al. (2020), por exemplo, maiores concentrações de elementos como Zn e Cd foram encontradas nas camadas correspondentes ao mesmo período e estão associados, principalmente, aos vazamentos da barragem de contenção de rejeitos produzidos pela Cia Ingá Mercantil.

A condição redox do ambiente deposicional pode ser aferida através da razão pristano/fitano (Pr/Fi). Altos valores dessa razão (> 1) indicam um ambiente suboxidante, derivado de MO de fontes terrestre, e as baixas (< 1), um ambiente mais redutor com MO derivada predominantemente de fontes marinhas (Killops; Killops, 2005). Como o pristano foi detectado em apenas uma camada de T18 (correspondente ao ano de 2012), sugere-se que o sedimento dessa região da Baía de Sepetiba é predominantemente anóxico. Isso também se aplica a T26, onde a razão Pr/Fi variou de 0,44 a 0,88. Os maiores valores dessa razão foram encontrados nas camadas que apresentaram os menores valores de nalc e maiores valores de IPC, corroborando as alterações ambientais identificadas nesse período.

Outra informação que os isoprenóides podem proporcionar está relacionada ao grau de biodegradação da MO através da relação destes com determinados n-alcanos, pois os n-alcanos são mais suscetíveis ao ataque microbiano do que os isoprenóides (Peters; Moldowan, 1993). Altas razões Pr/n-C17 e Fi/n-C18 podem indicar MO altamente biodegradada, considerando que os processos geoquímicos sobre a MO proporcionariam um aumento na abundância dos n-alcanos com a carbonificação da MO (Peters et al., 2005). Em T18 e T26, todos os valores das duas razões foram menores do que 1, sugerindo predominância de MO pouco biodegradada.

4.3.2.

Caracterização dos compostos derivados de petróleo presentes no sedimento

4.3.2.1.

Terpanos e esteranos

As S4.6, S4.7 e S4.8 (Material Suplementar), apresentam as concentrações dos terpanos e esteranos identificados e quantificados nas camadas de T18 e T26, respectivamente. De maneira geral, nas amostras de sedimento analisadas houve predomínio dos terpanos pentacíclicos (hopanos), seguido por terpanos tricíclicos e esteranos. Os testemunhos apresentaram

diferença estatisticamente significativa para o somatório dos quatro grupos mencionados ($p = 0,0000$), o que revela que o histórico de contaminação por petróleo nos setores da Baía de Sepetiba em que foram coletados os testemunhos de T18 e T26 se deu de maneiras distintas. As figuras 4.6 e 4.7 ilustram o perfil do somatório das concentrações de cada um destes subgrupos assim como o perfil desses somatórios normalizados pelo teor de COT de cada camada correspondente.

Os parâmetros que apresentaram maior correlação com hopanos e esteranos foram o COT e as subclasses de HPAs, principalmente aquelas associadas à contaminação pirolítica (parentais e pesados). Em T26, os hopanos apresentaram forte correlação com COT, as quatro subclasses de HPAs e com os PCBs de 5, 6 e 7 cloros. Diferentemente do que foi observado em T18, as subclasses com maior correlação foram aquelas associadas à contaminação petrogênica (alquilados e leves). Já os esteranos, diferentemente do que foi observado em T18, não apresentou correlação significativa com as subclasses de HPAs, tendo maior correlação com o MCNR, tetra-PCBs e penta-PCBs.

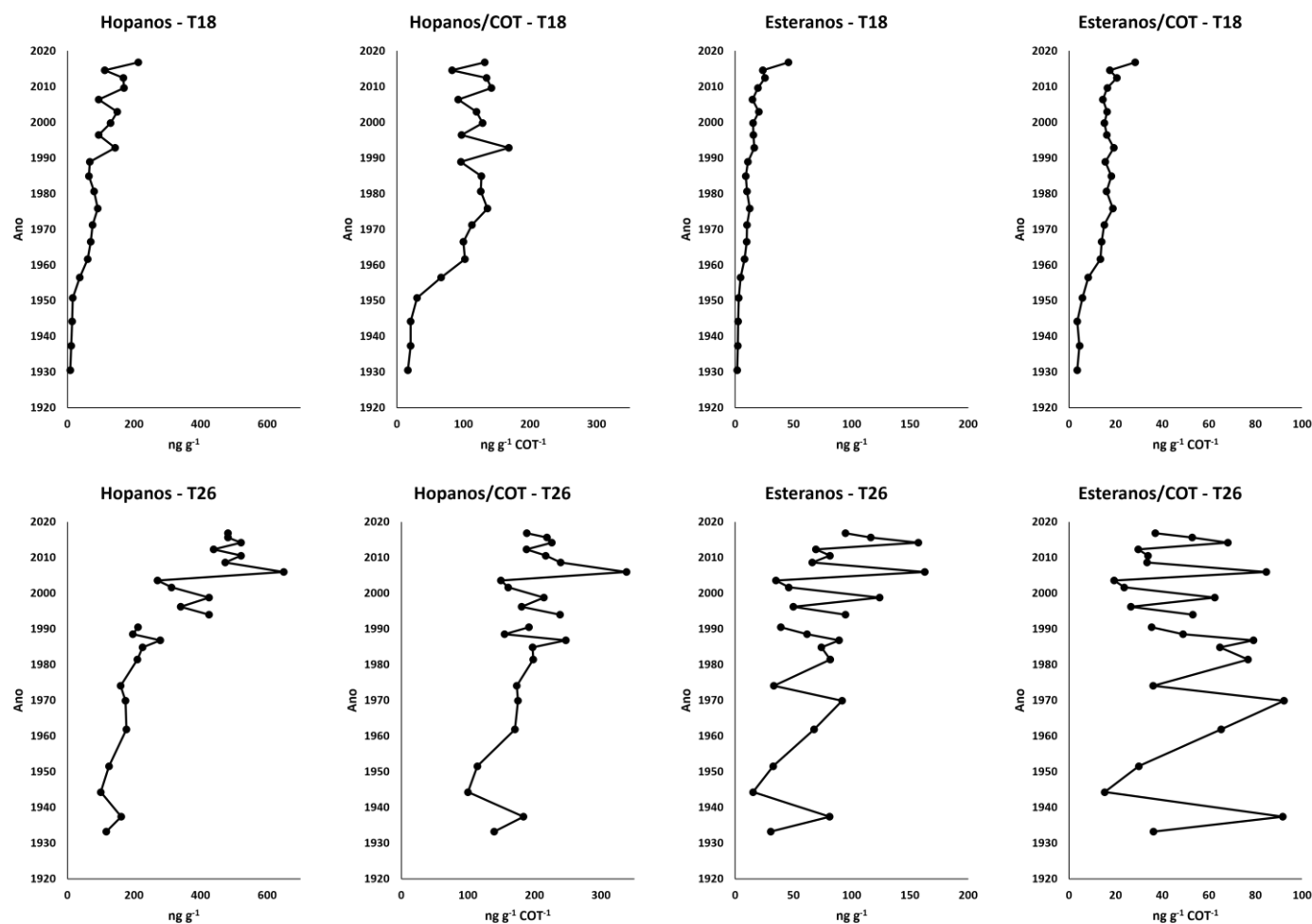


Figura 4.6: Perfil das concentrações do Σ Hopanos e Σ Esteranos, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

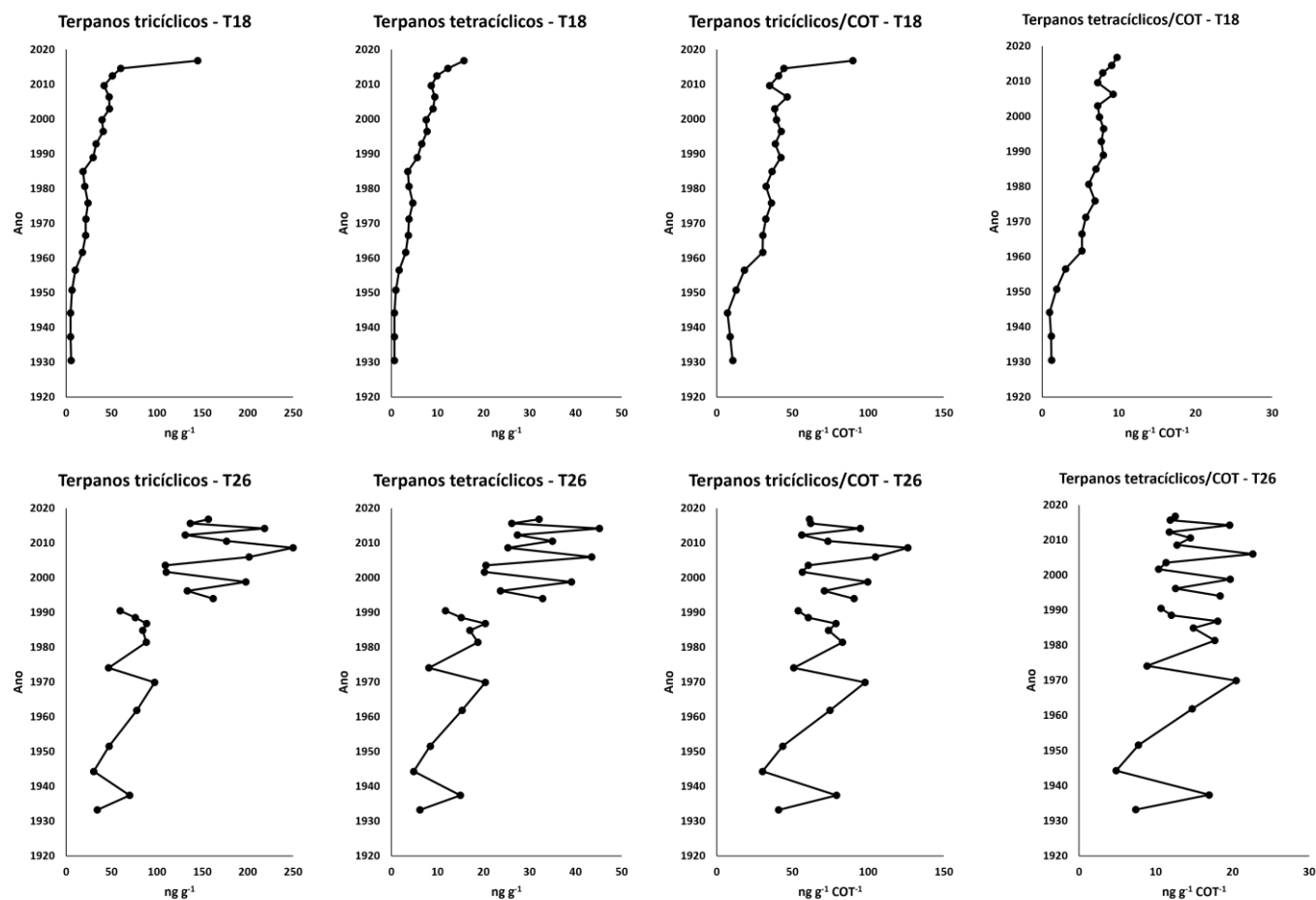


Figura 4.7: Perfil das concentrações do Σ terpanos tricíclicos e do terpano tetracíclico (C24), bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

De maneira geral, T18 apresentou uma clara tendência de aumento a partir da década de 1950, principalmente até o início da década de 1970, mesmo considerando os dados normalizados pelo COT. Isso sugere que para esse setor da Baía de Sepetiba houve um aumento do aporte de petróleo nesse período. Por outro lado, T26 apresentou uma tendência de aumento apenas a partir da década de 1990. Entretanto, quando consideramos os dados normalizados por COT, essa tendência de aumento não é tão evidente, sugerindo que o aumento da disponibilidade de MO na coluna d'água condicionou, pelo menos em parte, as maiores concentrações desses hidrocarbonetos, visto que isso favorece a adsorção e, conseqüentemente, o acúmulo de compostos orgânicos no ambiente sedimentar.

Dentre todos os terpanos e esteranos, o C29 hopano foi o composto que apresentou maior concentração em todas as camadas dos dois testemunhos em geral, variando de 2,14 a 66,1 ng g⁻¹ (média de 27,6 ± 17,9 ng g⁻¹) em T18 e de 11,1 a 174 ng g⁻¹ (média de 75,9 ± 50,1 ng g⁻¹) em T26. Outro terpano pentacíclico com conformação αβ, o C30 hopano, apresentou concentrações um pouco menores do que o C29 hopano, variando de 1,21 a 47,3 ng g⁻¹ em T18 e de 0,40 a 145 ng g⁻¹ em T26. Seus correspondentes βα, o C29 moretano e o C30 moretano, apresentaram concentrações bem menores, variando de 1,58 a 9,04 e de 1,48 a 11,7 ng g⁻¹ em T18, respectivamente, e de 6,88 a 22,4 ng g⁻¹ e 6,90 a 38,4 ng g⁻¹ em T26, também respectivamente. As variações dos dados em ambos os testemunhos são muito similares ao perfil do somatório de hopanos e ao perfil de somatório de hopanos normalizado pelos teores de COT. A figura 4.8 ilustra a variação desses três compostos ao longo dos perfis de T18 e T26.

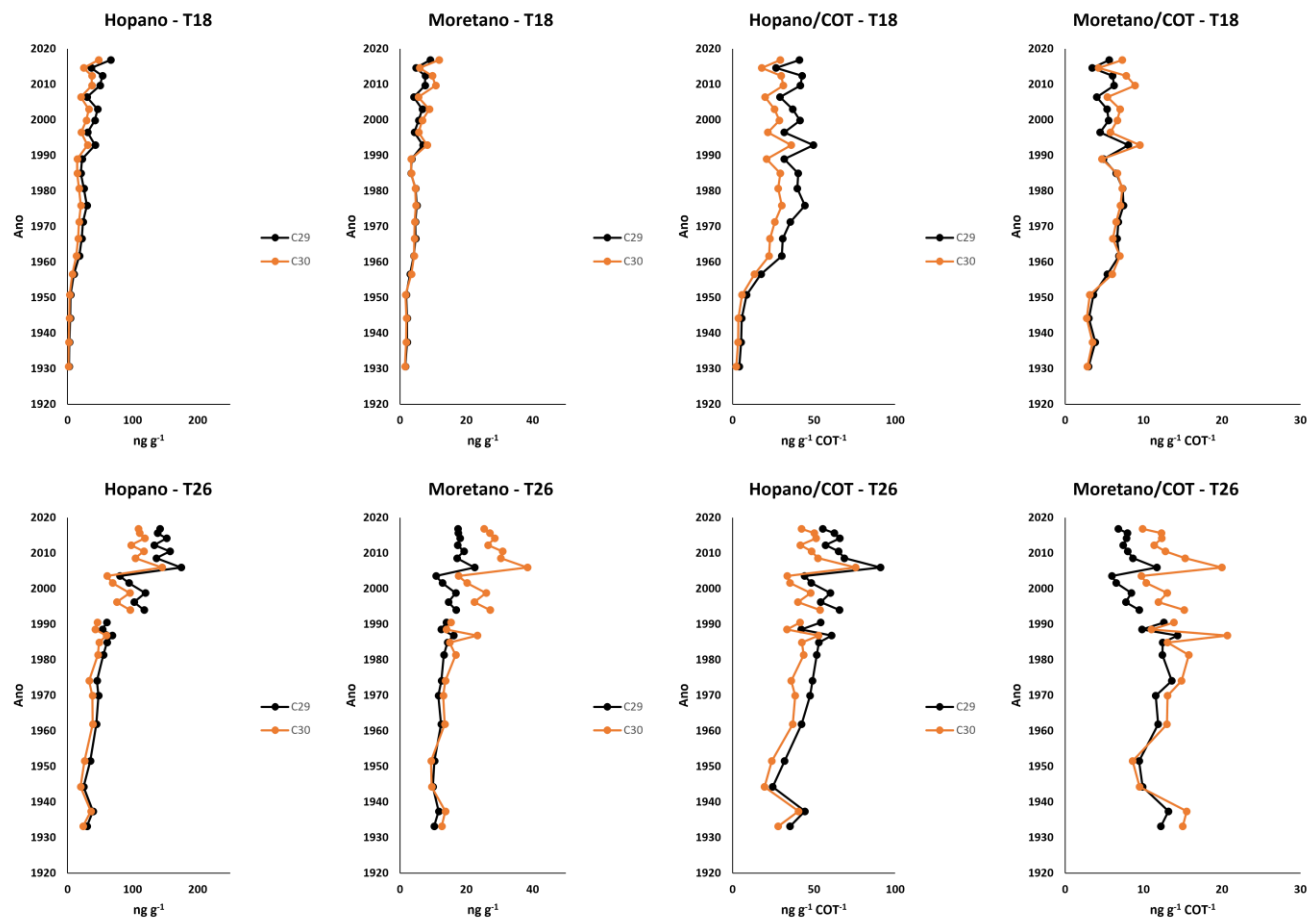


Figura 4.8: Perfil das concentrações do Hopano C29, Hopano C30, Moretano C29 e Moretano C30, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

Segundo Hauser et al. (1999), quanto mais maturado for o óleo, maior será a concentração de hopanos com estereoquímica $17\alpha(H)$ e $21\beta(H)$, já que estes são mais estáveis termodinamicamente em relação àqueles com estereoquímica $17\beta(H)$ e $21\alpha(H)$. Esse predomínio é característico da maioria dos óleos, reforçando a presença de resíduos petrogênicos na região. Vale destacar que normalmente o C30 hopano apresenta maiores valores do que o C29 hopano (Hauser et al., 1999), o que não foi identificado neste estudo. Segundo Peter et al. (2007), os moretanos, que possuem configuração 17β , $21\alpha(H)$, apresentam, normalmente, concentrações menores do que os seus correspondentes hopanos.

Segundo Santana (2006) o Brasil era extremamente dependente das importações de petróleo do Oriente Médio até aproximadamente a década de 1980. A partir de então o Brasil tem diversificado seus fornecedores de petróleo, sendo hoje o próprio Oriente Médio, a Venezuela e a Nigéria seus principais parceiros. O petróleo árabe localizado na parte leste da placa arábica, por exemplo, caracteriza-se por uma maior proporção de hopano C30 em relação aos hopano C29 (Baniassad et al., 2023), diferente do que é encontrado para o petróleo venezuelano (Barragan, 2012). A predominância de hopano C29 em relação ao hopano C30, como encontrado nas camadas de T18 e T26, indica petróleo de origem marinha (Peters, 2005).

A razão entre $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -moretanos e seus correspondentes $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopanos decresce com o aumento da maturação de aproximadamente 0,8 em betumes imaturos a valores da ordem de 0,05 em sedimentos maduros (Hauser et al., 1999). Para esta razão, os compostos C30 são mais utilizados, apesar dessa razão poder ser calculada utilizando os compostos de C29. A razão entre o moretano e o hopano C30 variou de 0,13 a 0,74 (média de $0,25 \pm 0,19 \text{ ng g}^{-1}$) em T18 e de 0,12 a 0,62 (média de $0,25 \pm 0,13 \text{ ng g}^{-1}$) em T26. A mesma razão para com compostos C29 variou de 0,22 a 1,22 (média de $0,39 \pm 0,28 \text{ ng g}^{-1}$) em T18 e de 0,23 a 0,89 (média de $0,39 \pm 0,17 \text{ ng g}^{-1}$) em T26. De maneira geral, ambas as razões em ambos os testemunhos seguiram uma tendência de diminuição ao longo do perfil sedimentar, com maiores valores nas camadas mais profundas, acusando a presença de óleo mais imaturo, e menores valores nas camadas mais recentes, relacionado à óleo mais maduro.

Em relação à distribuição dos homohopanos, observa-se que, com a exceção do C31 hopano, que na maioria das camadas de ambos os testemunhos

apresentou predominância do epímero 22R (esterioquímica biológica), os epímeros 22S (esterioquímica de maturação termodinâmica) apresentaram concentrações superiores o que é normalmente encontrado em óleos, indicando presença contaminação petrogênica. As exceções foram as camadas correspondentes ao período de 1994 a 2003 em T26, cujo epímero 22S foi predominante para o C31 $\alpha\beta$ em relação ao C31 $\alpha\beta$ (22R). Como exemplo, as figuras 4.9 e 4.10 apresentam os valores dos epímeros 22R e 22S de C31 a C35 nas camadas correspondentes aos anos de 2016, 2003 e 1985 de T18 e aos anos de 2016, 1998 e 1987 de T26, respectivamente.

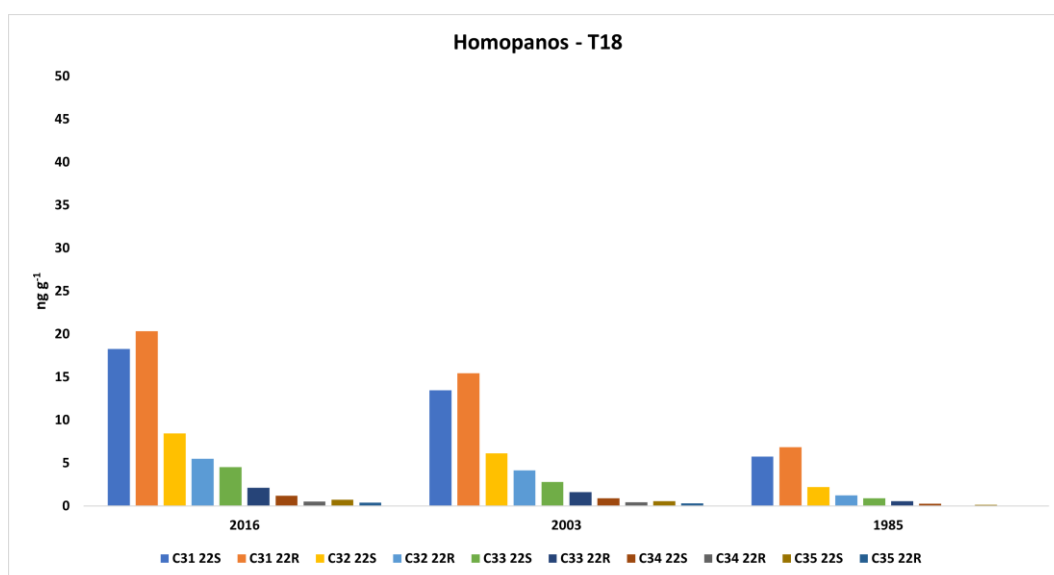


Figura 4.9: Distribuição de homopanos nas camadas correspondentes aos anos de 1985, 2003 e 2016 de T18

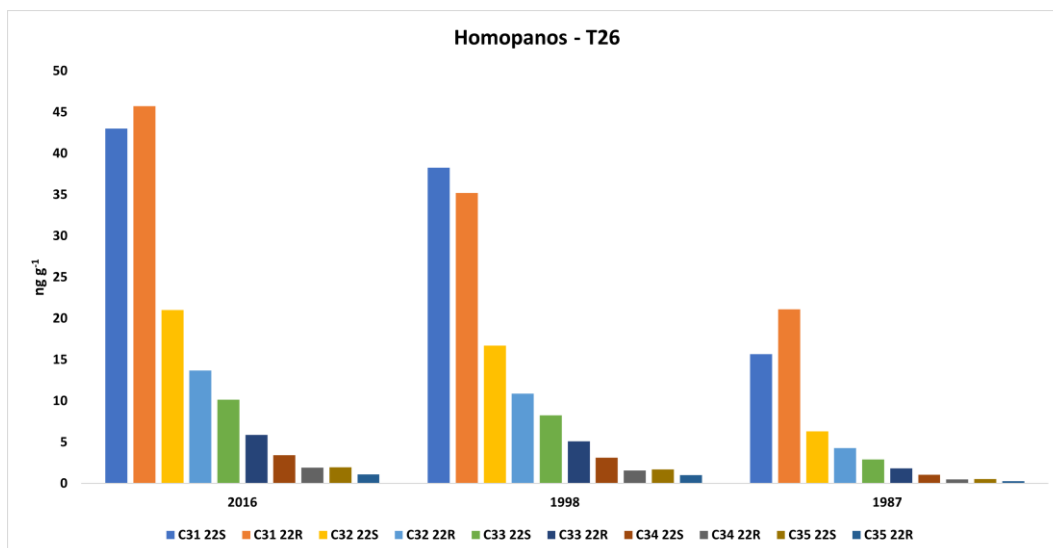


Figura 4.10: Distribuição de homopanos nas camadas correspondentes aos anos de 1987, 1998 e 2016 de T26

Percebe-se também um decréscimo das concentrações dos homohopanos com o aumento do peso molecular, ou seja, $C31 > C32 > C33 > C34 > C35$. Esse comportamento é descrito por Peter e Moldowan (1993) quando há formação de 25-norhopano, já que nessa situação os microorganismos degradam preferencialmente os hopanos 22R em homopanos e favorecem a maior presença de homohopanos mais leves em detrimento dos mais pesados. O 25-norhopano foi detectado em praticamente todas as camadas dos dois testemunhos, variando de 0,18 a 3,34 ng g⁻¹ (média de $1,25 \pm 0,77$ ng g⁻¹) em T18 e de 0,76 a 8,10 ng g⁻¹ (média de $3,68 \pm 2,01$ ng g⁻¹) em T26.

Figueiredo et al. (2008), que estudaram hopanos em sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, encontraram, assim como no atual trabalho, séries dos compostos entre C27 e C33 com predomínio da configuração 17 α (H),21 β (H) e homopanos caracterizados pela epimerização em C22 (S+R) dos homólogos C31 a C35, característicos de origem fóssil. Interessante observar que, diferentemente dos hopanos mais pesados, o C31 hopano (figuras 4.9 e 4.10) apresentou maiores valores do epímero 22R em comparação ao 22S. Essa assinatura pode ser um indicativo da presença desse óleo venezuelano, já que Barragan (2012) encontrou maior presença do epímero 22R de C31 nesse tipo de óleo.

Entretanto, como a predominância do epímero 22R de C31 foi observada em praticamente todas as camadas de T18 e T26, não parece que essa assinatura esteja associada a este tipo de óleo, já que o petróleo venezuelano passou a ser

importado mais significativamente pelo Brasil apenas a partir de 1980 (Santana, 2006). É possível, por tanto, que haja uma contribuição do composto C31 de configuração $\beta\beta$ (22R), com origem associada à diagênese recente, que superestime os valores de C31 $\alpha\beta$ (22R). Essa possibilidade é fortalecida pela presença também do norhopano 28,30-bisnorhopano, que caracteriza um aporte parcial de natureza diagenética. Esse composto foi identificado em 7 camadas de T18, todas correspondentes ao período posterior ao início da década de 1980. Em T26, este composto esteve presente em um número maior de camadas, destacando-se as camadas correspondentes ao período posterior ao início da década de 1990. O composto 28,30-bisnorhopano é proveniente de bactérias anaeróbias e são observados em ambientes deposicionais marinhos anóxicos (Seifert et al., 1978).

O gamacerano esteve presente em quase todas as camadas dos perfis sedimentares, variando de <MQL a 4,09 ng g⁻¹ (média de 1,50 ± 1,21 ng g⁻¹) em T18 e de <MQL a 10,2 ng g⁻¹ (média de 3,20 ± 3,04 ng g⁻¹) em T26. As únicas camadas que não apresentaram valores acima do MQL foram aquelas anteriores ao período de 1950 em T18 e de 1930 em T26. Em T18, observou-se que o gamacerano passou a ser detectado acima do MQL a partir da década de 1950. A partir de então houve uma tendência de aumento dos valores e, a partir da década de 1990, uma maior variação dos resultados. Em T26, é nítido apenas um momento de aumento dos valores de gamacerano a partir das camadas correspondentes ao início da década de 1990. Quando consideramos os valores normalizados com o teor de COT, o aumento observado em T26 a partir da década de 1990 é atenuado, sugerindo que o aumento da disponibilidade de MO no ambiente foi fundamental para o aumento desses valores. A figura 4.11 ilustra a variação do gamacerano ao longo dos perfis sedimentares de T18 e T26.

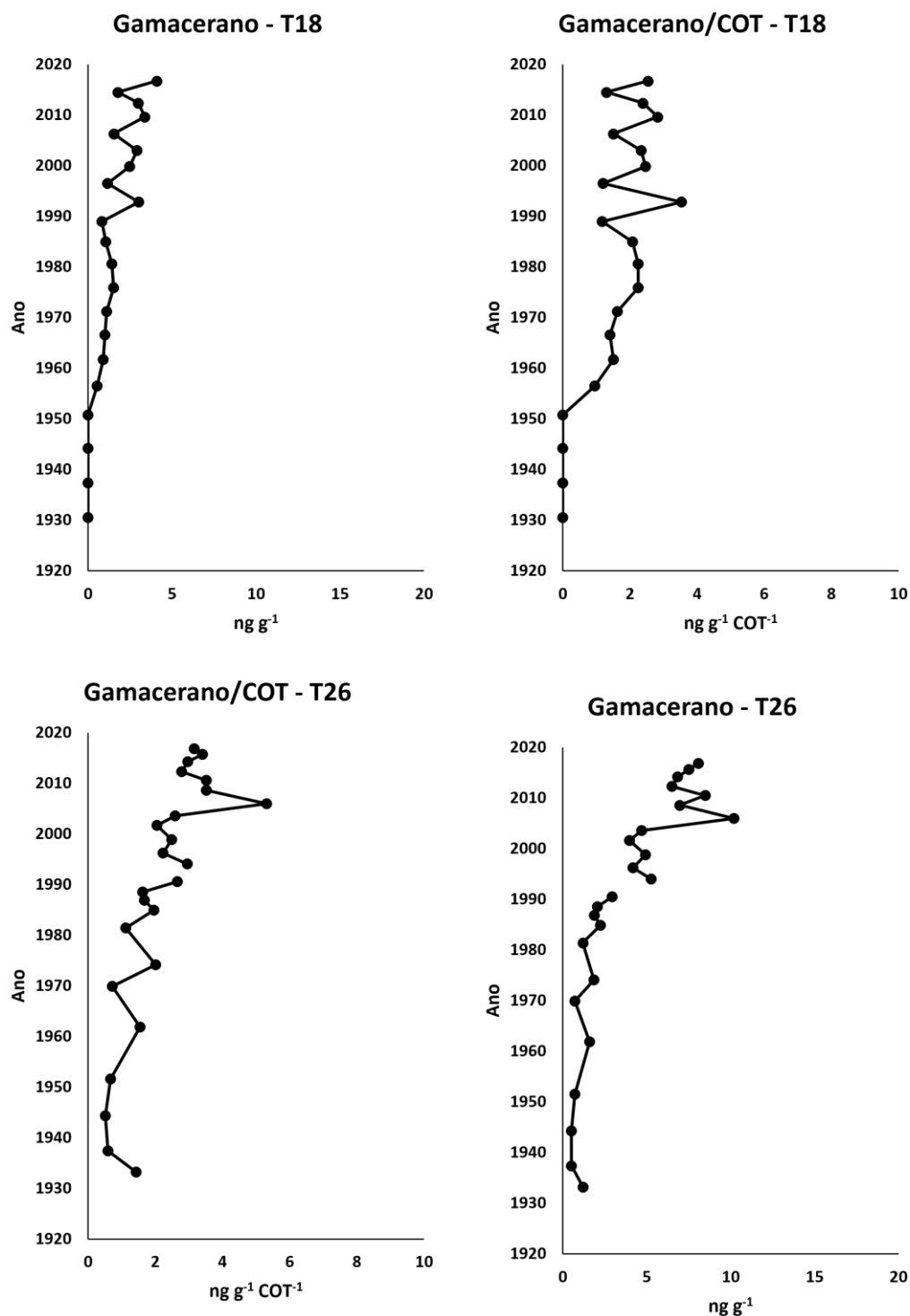


Figura 4.11: Perfil da concentração do Gamacerano, bem como tal valor normalizado pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

Visto que a presença de gamacerano, juntamente com os maiores valores da série hopanóide entre C31 e C35 com epimerização no carbono 22 (S+R), é típica de contaminação por petróleo (Peters; Moldowan, 1993), e que os períodos

de 1950 e 1980 foram marcados pela TPPG e pela instalação do Porto de Sepetiba (Itaguaí), respectivamente, além de um grande crescimento urbano, fica claro a maior influência da contaminação petrogênica na região a partir desses períodos. Além disso, o pico registrado na camada correspondente ao ano de 2006 em T26, coincide também com o período marcado pela instalação de diversas indústrias na região, com destaque para a Cia Siderúrgica do Atlântico (TKCSA), atualmente conhecida como Ternium Brasil (Martins, 2020). Outro fato a ser destacado é que a presença de gamacerano está associada a petróleos de origem marinha, que é o caso da maior parte dos petróleos brasileiro, venezuelano e árabe (Baniasad et al., 2023; Barragan, 2012).

Dentre os terpanos tetracíclicos, o único analisado neste estudo foi o C24 (C24Tt). A razão entre o C24Tt e o C30 hopano (C24Tt/HC30), que é utilizada para a avaliação de taxas de biodegradação do óleo (Wang et al, 1999), foi calculada para as estações T18 e T26 e variaram de 0,14 a 0,71 (média de $0,25 \pm 0,13$) em T18 e de 0,13 a 0,38 (média de $0,22 \pm 0,05$) em T26. Em T18 houve uma brusca redução dos valores dessa razão a partir da camada mais profunda até a camada correspondente ao início da década de 1950. A partir de então os valores permaneceram estáveis até as camadas correspondentes ao início da década de 1990, quando os valores começam a ter uma maior variação até a camada superficial. Em T26 as variações foram menores desde a última camada até a camada superficial, com uma tendência de redução desde a camada mais profunda. A figura 4.12 ilustra a variação desses valores ao longo dos dois perfis.

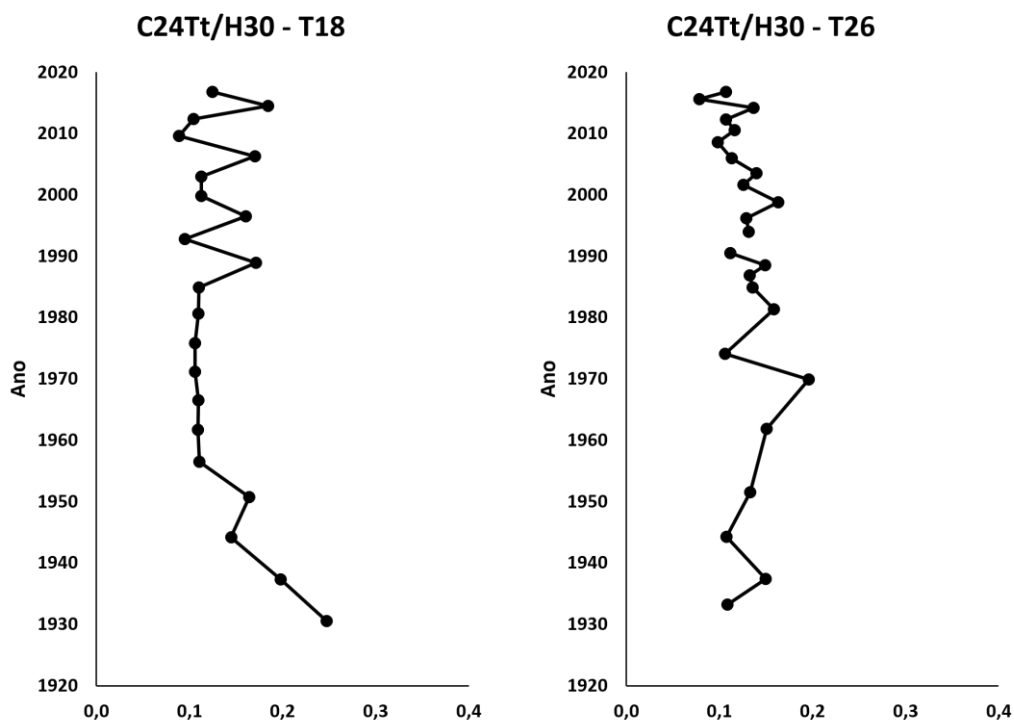


Figura 4.12: Perfil dos valores da razão C24Tt/H30, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

A partir dos estudos de Wenger (2002), observou-se que os terpanos tetracíclicos apresentam uma menor alteração relacionada à degradação se comparados aos hopanos. Portanto, baixos valores dessa razão sugerem presença de material petrogênico. Fica claro em T18, que a partir da década de 1950 houve um aumento da contaminação petrogênica na região. Esse aumento aconteceu até o início da década de 1960, a partir de então, os níveis dessa contaminação parecem não ter se alterado significativamente até a camada superficial.

Os Terpanos tricíclicos tiveram como compostos predominantes o C23, que variou de 0,97 a 14,3 ng g⁻¹ (média de 6,17 ± 3,81 ng g⁻¹) em T18 e de 0,20 a 44,0 ng g⁻¹ (média de 17,4 ± 12,1 ng g⁻¹) em T26, seguido pelo composto C24, com valores um pouco menores. Assim como observado para os hopanos, a variação dos terpanos tricíclicos em T18 apresentou, num primeiro momento, uma tendência de aumento dos valores a partir das camadas correspondentes ao início da década de 1950 até a década de 1970 e uma nova tendência de aumento a partir da década de 1990 até a camada superficial. Em T26, a tendência de aumento a partir da década de 1950 não é clara como em T18. Por outro lado, são observados picos de concentração e maiores variações a partir do início da

década de 1990. A variação dos terpanos tricíclicos C23 e C24 ao longo dos perfis sedimentares de T18 e T26, bem como os valores normalizados pelo teor de COT podem ser vistos na figura 4.13.

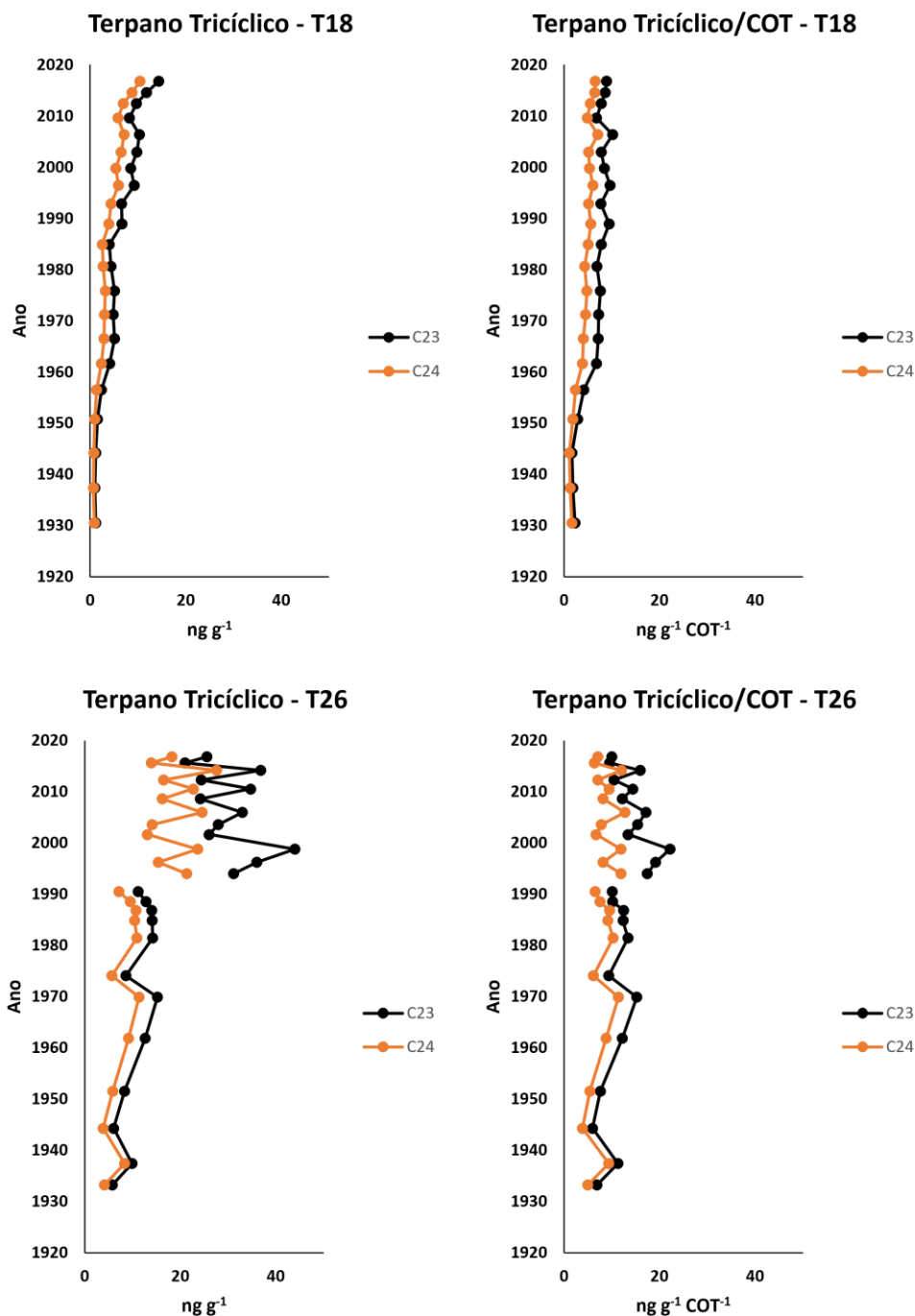


Figura 4.13: Perfil das concentrações do C23 tricíclico e C24 tricíclico, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

Frequentemente as análises de óleo cru produzem fragmentogramas da razão m/z 191 dos terpanos tricíclicos apresentando picos máximos do C23 com C24 ou C21 como segundo pico dominante (Hunt, 1996). Esse perfil corrobora a presença de contaminação petrogênica nos testemunhos, principalmente em T26. O predomínio de C23 também foi identificado em óleos brasileiros, árabes e venezuelanos (Baniasad et al., 2023). Além disso, assim como visto para outros parâmetros, o aumento observado a partir da década de 1990 está fortemente associado ao aumento da contribuição de COT na composição do sedimento da Baía de Sepetiba.

Quanto aos esteranos, a distribuição relativa dos compostos mais comuns (C27, C28 e C29) pode ser utilizada na diferenciação de ecossistemas que originaram o petróleo. A predominância de esterano C29 e C28 indica entrada de óleo formado por material orgânico continental (Moldowan et al., 1991), enquanto a abundância de esteranos C27 indica maior contribuição de óleo formado por fitoplâncton marinho. Nesse sentido, tanto em T18 quanto em T26, percebe-se maior contribuição do esterano C29 seguido pelo esterano C27 e menores valores de C28, indicando que há mistura de óleos de fontes marinhas e terrestres. A figura 4.14 mostra um diagrama ternário com o percentual dos epímeros R e S da configuração $\alpha\beta\beta$ de C27, C28 e C29, bem como a variação desses valores ao longo dos perfis de T18 e T26.

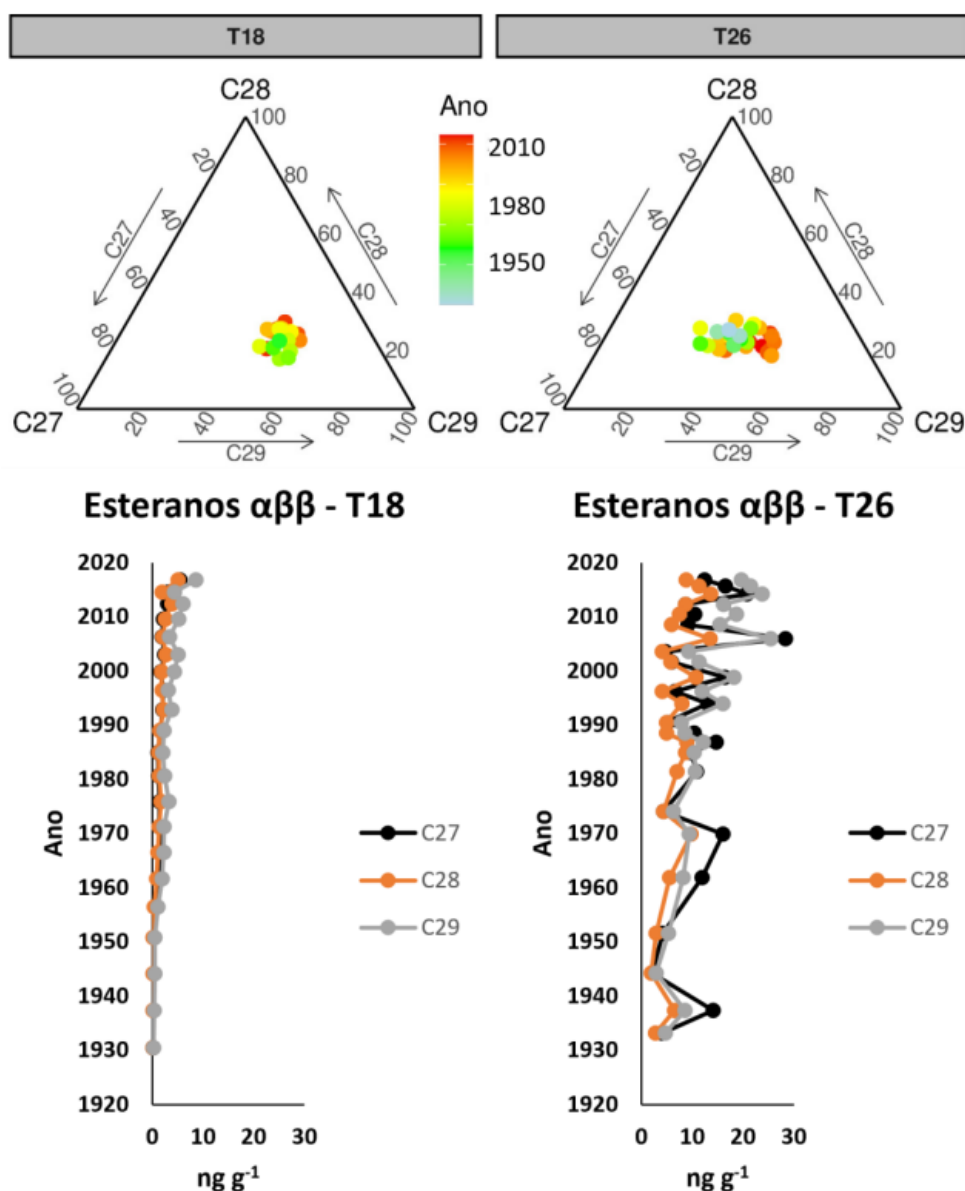


Figura 4.14: Diagrama ternário do somatório dos epímeros R e S da configuração $\alpha\beta\beta$ dos esteranos C27, C28 e C29, bem como seus perfis ao longo de T18 e T26

Na figura 4.14, percebe-se que a composição do petróleo presente nos dois setores da Baía de Sepetiba diferem principalmente nas camadas correspondentes ao período anterior à década de 1990. Do final dessa década até a camada mais recente, período em que foram encontrados maiores valores de esteranos, percebe-se que há um incremento do somatório dos epímeros R e S da configuração $\alpha\beta\beta$ de C29 em T26, teor esse parecido com o que foi encontrado em T18. Como as camadas mais recentes de T26 apresentaram maior similaridade do teor de esteranos encontrados em T18, supõe-se que as fontes de contaminação petrogênica do setor da Baía de Sepetiba em que está localizado

T26 sejam cada vez mais similares com aquelas que contribuem com a presença de petróleo em T18. Vale destacar que o petróleo árabe apresenta maior predominância do C29 do que os óleos brasileiro e venezuelano (Baniasad et al., 2023; Barragan, 2012).

Não houve uma tendência clara de degradação em relação aos epímeros, já que C27, C28 e C29 apresentaram diferentes predominâncias, sendo $\alpha\alpha\alpha 20S > \alpha\beta\beta 20S > \alpha\beta\beta 20R > \alpha\alpha\alpha 20R$ para C27, $\alpha\beta\beta 20R > \alpha\beta\beta 20S > \alpha\alpha\alpha 20S > \alpha\alpha\alpha 20R$ para C28 e $\alpha\beta\beta 20R > \alpha\alpha\alpha 20R > \alpha\beta\beta 20S > \alpha\alpha\alpha 20S$ para C29. Destaca-se também, o aumento do teor do somatório dos epímeros R e S da configuração $\alpha\beta\beta$ de C28 a partir da década de 1950 em T18. As figuras 4.15 e 4.16 apresentam a variação dos epímeros de C27, C28 e C29, respectivamente, ao longo dos perfis sedimentares de T18 e T26.

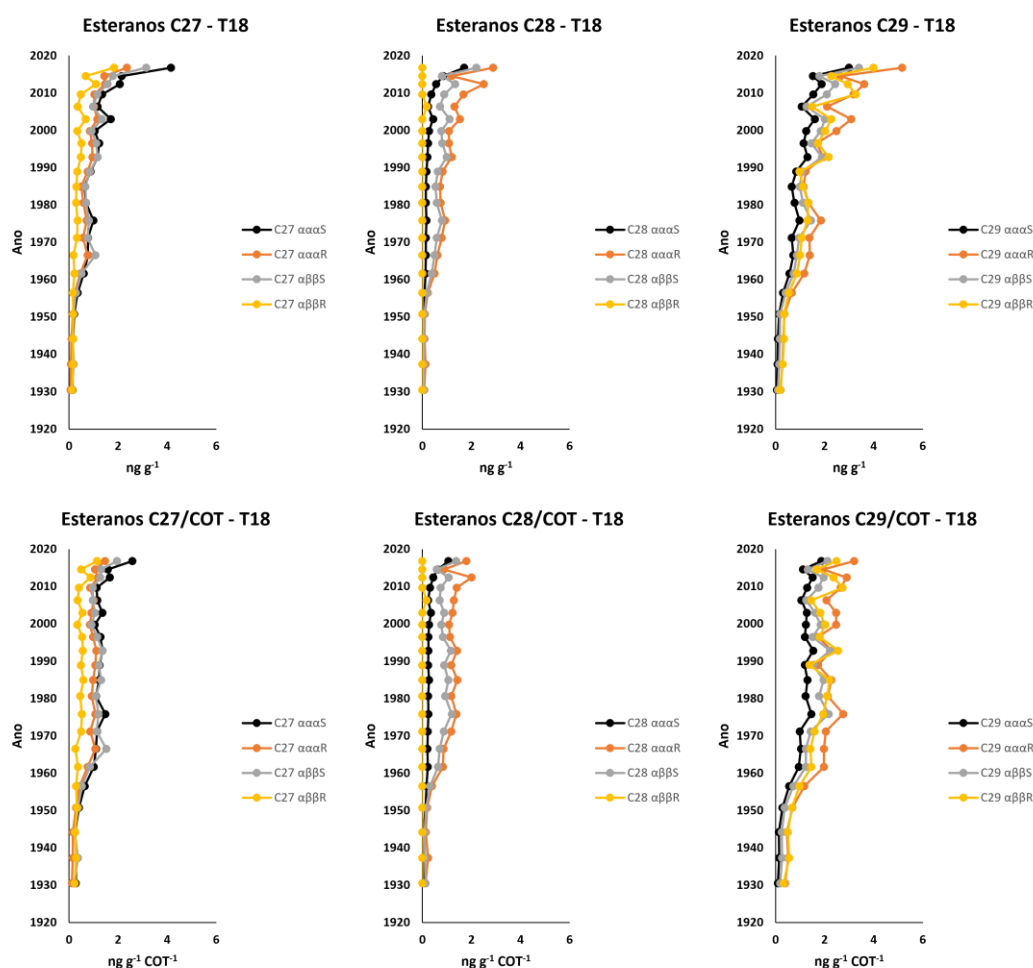


Figura 4.15: Perfil das concentrações dos epímeros R e S das configurações $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ dos esteranos C27, C28 e C29, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18

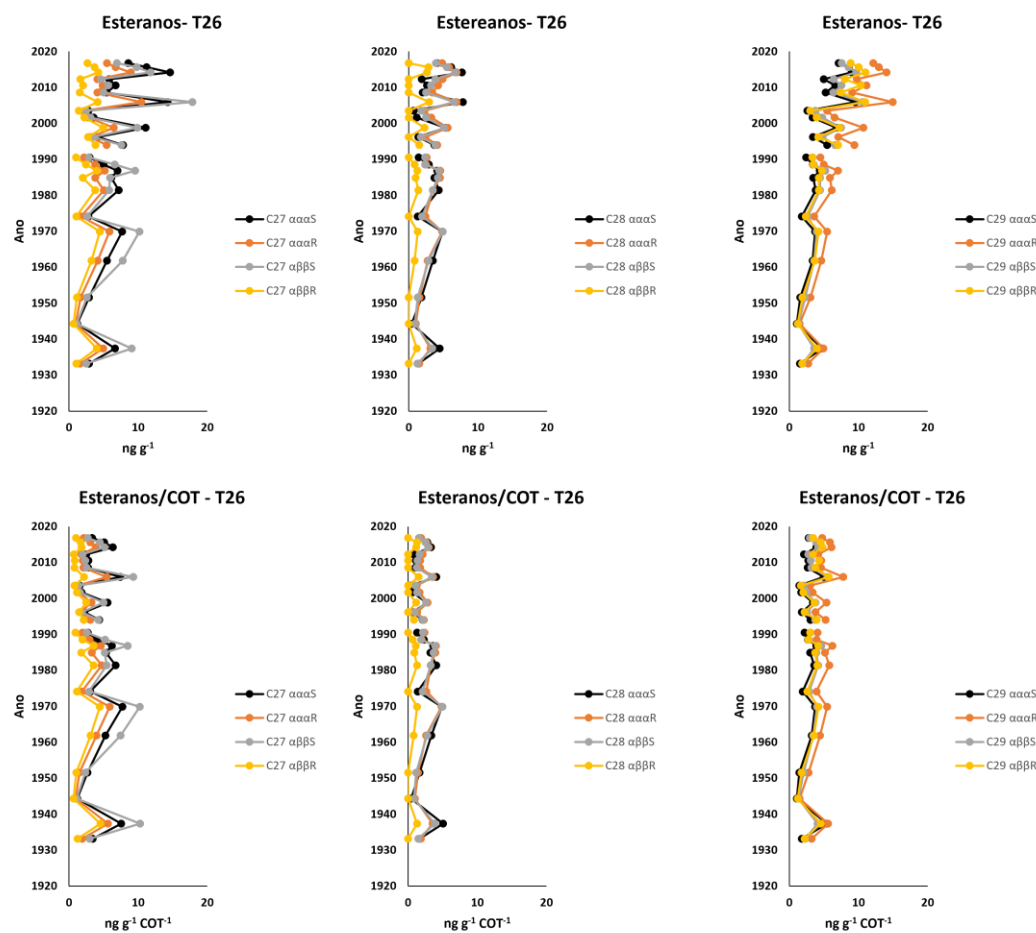


Figura 4.16: Perfil das concentrações dos epímeros R e S das configurações $\alpha\alpha\alpha$ e $\alpha\beta\beta$ dos esteranos C27, C28 e C29, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T26

Percebe-se, portanto, que para C27 os epímeros 20R são preferencialmente degradados. Fato que não foi observado para C29 (figura 4.17), do qual os epímeros 20S foram menos abundantes, sugerindo menor biodegradação. Para C28, o $\alpha\alpha\alpha$ 20R apresentou concentrações abaixo do MQL na maioria das camadas, e a concentração dos outros três compostos foram mais semelhantes do que encontrado em C27 e C29, sugerindo um maior equilíbrio entre os epímeros. É importante destacar que a degradabilidade de um dado componente do petróleo não é só função de sua estrutura, mas, como sugeriu Sugiura et al. (1997) ela irá diferir de estudo para estudo, de acordo com a composição petrogênica do sedimento, porque diferentes componentes podem induzir a atividade de diferentes espécies microbianas.

Assim como para os hopanos, os organismos vivos, os precursores esteroidais apresentam somente a configuração R, neste caso no C20. À medida

que aumenta a maturação térmica, ocorre a conversão para uma mistura de configurações 20R e 20S (Hauser et al., 1999). Por tanto, de maneira geral, ambos os testemunhos apresentaram valores que sugerem presença de MO degradada.

4.3.3.

Caracterização da contaminação por contaminantes orgânicos semivoláteis

Neste subitem serão apresentados os resultados da aplicação do método apresentado no capítulo 3. Os cromatogramas referentes a essas análises estão apresentados nas figuras S4.1 a S.4.45

4.3.3.1.

Poluentes orgânicos persistentes

Os valores dos PCBs, PBDEs e OCPs estudados neste trabalho estão apresentados nas tabelas S4.9, S4.10 e S4.11 (Material Suplementar). Dentre os POPs, os PCBs foram o grupo de compostos que apresentou as maiores concentrações, estando presente em todas as camadas correspondente ao período de 1990 até 2016 nos dois testemunhos. Diferentemente, os PBDEs e OCPs foram detectados apenas em poucas camadas de T26, todas correspondentes a períodos posteriores a 1998.

Apenas quatro das dez primeiras camadas de T26 apresentaram valores de BDE-47, BDE-99 e/ou BDE-100 acima do MLQ, sendo 0,38, 0,34, 0,37 e 1,12 ng g⁻¹, o somatório desses compostos nas camadas correspondentes aos anos de 1998, 2006, 2015 e 2016, respectivamente. Os compostos OCPs que apresentaram valores acima do MLQ foram apenas o p,p'DDD (0,01 ng g⁻¹ na primeira camada, correspondente ao ano de 2016), p,p'DDE (0,20, 0,28, 0,22, 0,21, 0,19 e 0,25 ng g⁻¹, nas camadas correspondentes aos anos de 1998, 2001, 2003, 2008, 2010 e 2015, respectivamente) e o β -HCH (0,13, 0,11, 0,05 e 0,08 nas camadas correspondentes aos anos de 1998, 2002, 2014 e 2015).

Os valores de PCBs totais, ou seja, o somatório de todos os PCBs quantificados, foram estatisticamente diferentes entre as duas estações ($p = 0,0000$). Em T18 as concentrações dos PCBs Totais variaram de <MQL a 1,47 ng g⁻¹ (média de $0,24 \pm 0,38$ ng g⁻¹) e, em T26, de 0,35 a 6,24 ng g⁻¹ (média de $1,82 \pm 1,37$ ng g⁻¹). Nas duas estações, as concentrações de PCBs totais apresentaram maiores correlações estatisticamente significativa com o COT e com os parâmetros de HPAs, principalmente 16HPAs, HPAs parentais e HPAs pesados

(de 4 a 6 anéis aromáticos em sua composição). A Figura 4.17 apresenta os perfis de PCBs totais e dos subgrupos de PCBs segundo seu nível de cloração, bem como os perfis dessas concentrações normalizadas pelo teor de COT das camadas correspondentes.

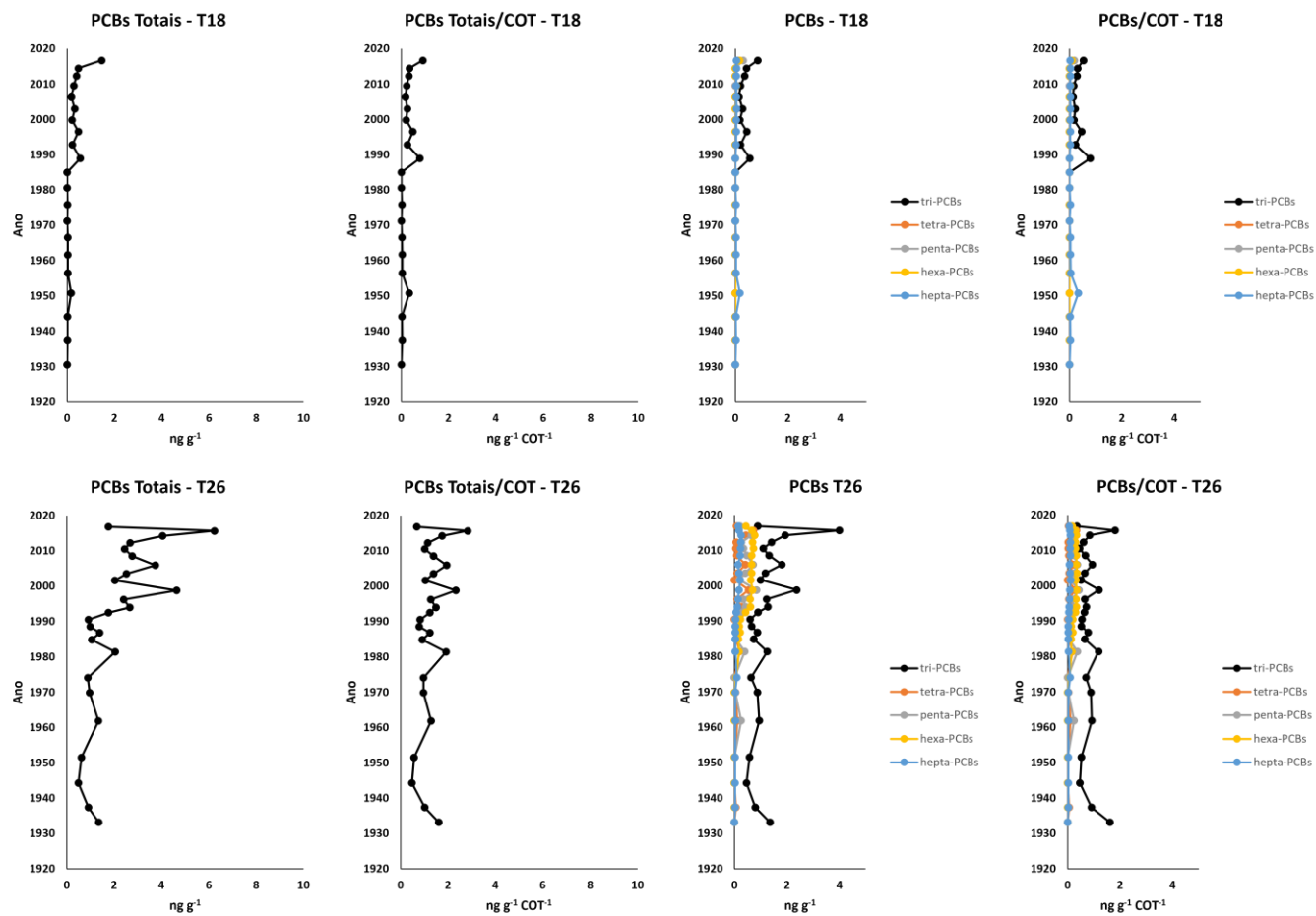


Figura 4.17: Perfil das concentrações dos tri-PCBs, tetra-PCBs, penta-PCBs, hexa-PCBs e hepta-PCBs, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

De maneira geral, as contribuições de PCBs no sedimento dos setores da Baía de Sepetiba em que foram coletados os testemunhos T18 e T26 foram mais representativos a partir do final da década de 1980. Apesar desses maiores valores, quando consideramos a influência do teor de COT para a acumulação desses contaminantes no sedimento, T26 apresenta um perfil muito mais homogêneo, ou seja, os maiores valores de PCBs encontrados a partir das camadas correspondentes ao final da década de 1980 foram condicionados pela maior disponibilidade de MO no sedimento e até mesmo na coluna d'água. Em T18, por outro lado, o teor de COT não parece ter sido um fator preponderante para as maiores concentrações encontradas a partir das camadas correspondentes ao final da década de 1980.

Essa maior associação dos PCBs com o COT em T26 deve estar relacionado às alterações ambientais da Baía de Sepetiba causadas pelo crescimento urbano e industrial iniciado no final da década de 1980. A alteração no aporte de MO para a Baía provocada pelas modificações na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba pode ter favorecido o sequestro de contaminantes presentes na coluna d'água e, conseqüentemente, sedimentados e preservados no sedimento. Isso poderia nos induzir a pensar que a contribuição de PCBs para a Baía de Sepetiba não se alterou ao longo do tempo. Entretanto, os valores encontrados em T18 sugerem o aumento desse aporte desde meados da década de 1980.

Assim como visto para os parâmetros já apresentados, os maiores valores de PCBs a partir do final da década de 1980, principalmente em T18 que não apresentou uma forte associação da variação das concentrações de PCBs com o teor de COT, parecem estar refletindo a maior contribuição antrópica em relação a períodos anteriores, fruto do crescimento urbano do entorno da Baía de Sepetiba a partir da década de 1980. Misturas comerciais contendo PCBs, como por exemplo o Ascarel, foram muito utilizados como fluidos dielétricos em eletrodomésticos, sobretudo de refrigeradores e transformadores, e o descarte incorreto desses itens é uma fonte potencial de PCBs para o meio ambiente (Mohr; Costabeber, 2014).

Em T18, até a camada correspondente a meados da década de 1980, o único PCB acima do MQL foi o hepta-CB CB-170, com concentração $0,17 \text{ ng g}^{-1}$ na camada correspondente ao ano de 1950 e em concentrações abaixo de $0,03 \text{ ng g}^{-1}$ nas demais camadas. A partir do final da década de 1980 e início da década de 1990, os compostos tri-CBs que coeluíram na corrida cromatográfica (CB-17+18 e CB-31+28) começaram a ser detectados acima do MQL. A partir de então,

os conjuntos desses compostos variaram de 0,14 a 0,55 ng g⁻¹, no caso do CB-17+18, e de 0,05 a 0,30 ng g⁻¹, no caso do CB-31+18, e passaram a ser mais representativos do que o CB-170, que variou de 0,03 a 0,05 ng g⁻¹ a partir desse período. Além desses PCBs, os hexa-CBs CB-138+158 foram detectados na camada correspondente ao ano de 2009 (0,05 ng g⁻¹) e o penta-CB CB-82, na camada correspondente ao ano de 2014 (0,01 ng g⁻¹). Na camada superficial, além dos PCBs já citados, foram detectados acima do MQL os tetra-CBs CB-49 e CB-52, os penta-CBs CB-82, CB-95, CB-101, CB-110 e CB-118 e os hexa-CBs CB-153+132 e CB-138+158, todos abaixo de 0,1 ng g⁻¹.

Em T26, os tri-CBs foram o subgrupo de PCBs mais representativo em todo o perfil de T26 e variaram de 0,35 a 3,99 ng g⁻¹ (média de 1,10 ± 0,71 ng g⁻¹), sendo os tri-CBs CB-17+18 e CB-31+28, os únicos compostos detectados acima do MQL em todas as camadas, variando de 0,25 a 1,71 ng g⁻¹ e de 0,10 a 1,70 ng g⁻¹, respectivamente. Até a camada correspondente a meados da década de 1970, os tri-CBs citados foram os mais representativos no perfil sedimentar, com poucas exceções de camadas que apresentaram concentrações de compostos tetra-, penta- e hepta-CBs acima do MQL. Os subgrupos tetra-, penta- e hexa-CBs, ao contrário do observado em T18, apresentaram concentrações acima do MQL em grande parte das camadas, principalmente a partir da camada correspondente ao início da década de 1960.

A partir da camada correspondente ao início da década de 1980, apesar dos tri-CBs CB-17+18 e do CB-31+28 continuarem apresentando as maiores concentrações, uma variedade maior de PCBs formados de 3 a 9 átomos de cloros começaram a ser detectados acima do MQL, em especial os hexa-CBs, que variaram de <MQL a 0,77 ng g⁻¹ (média de 0,30 ± 0,30 ng g⁻¹), e os hepta-CBs, que variaram de <MQL a 0,25 ng g⁻¹ (média de 0,09 ± 0,09 ng g⁻¹). Os valores dos subgrupos tetra- e penta-CBs, variaram de <MQL a 0,73 ng g⁻¹ (média de 0,12 ± 0,18 ng g⁻¹) e de <MQL a 0,67 ng g⁻¹ (média de 0,22 ± 0,25 ng g⁻¹), respectivamente.

De maneira geral, houve dois momentos de aumento dos níveis das subclasses de PCBs em T26. A primeira tendência de aumento se deu a partir da camada correspondente ao início da década de 1970. Esse período foi marcado por um grande crescimento urbano e industrial do entorno da Baía de Sepetiba com a construção de empreendimentos como a Nuclep (Nuclebrás Equipamentos Pesados - empresa estatal de produção de reatores nucleares e peças metalúrgicas de alta precisão), a Fundação Técnica Sul Americana (produtora de bens de capital para a indústria naval), a Usina Itaguaí (produtora de metais não

ferrosos), a CSN (Companhia Siderúrgica Nacional) e o Porto de Itaguaí (denominado inicialmente de Porto de Sepetiba), além da instituição dos distritos industriais em Santa Cruz, Paciência e Campo Grande (Martins, 2020).

O segundo momento de aumento das concentrações de PCBs foi a partir da camada correspondente ao início da década de 1990. Apesar das atividades industriais terem diminuído nesse período, o processo de urbanização de forma precária se intensificou na região (Martins, 2020). Além disso, em 1982 foi a inauguração do Porto de Itaguaí (Matos, 2002), aumentando, consequentemente, a exposição da região à contaminação por diversos agentes potencialmente tóxicos. Destaca-se também a importância da Lei de Modernização dos Portos (Lei nº 8.630, de 25 de fevereiro de 1993) neste processo, pois autorizou a construção de terminais portuários por empresas privadas no Brasil, ampliando a atividade industrial na região (Martins, 2013).

O Ascarel foi o produto mais comum comercializado no Brasil cuja sua mistura era composta por 75% de aroclor 1254 e 25% de triclorobenzeno. Outros tipos, como ascarel do tipo A, eram constituídos por 60% de Aroclor 1260 e 40% de triclorobenzeno; e ascarel do tipo B, por 70% de Aroclor 1254 e 30% de triclorobenzeno (ASTDR, 2000). O Aroclor 1254 é uma mistura de PCBs contendo aproximadamente 21% de tetra-CBs, 48% de penta-CBs, 23% hexa-CBs, e 6% de hepta-CBs, com um teor médio de cloro de 54%, e o Aroclor 1260 12% de penta-CBs, 38% de hexa-CBs, 41% de hepta-CBs e 8% de octa-CBs, com um teor médio de cloro de 60% (CETESB, 2014). Os resultados encontrados neste estudo não sugerem que a maior fonte de contaminação da Baía de Sepetiba por PCBs seja proveniente dessas misturas. Apesar dos subgrupos de PCBs que compõem as misturas citadas estarem presentes, principalmente em T26, a composição relativa dos tri-CBs foi mais representativa.

Wania e Mackay (1993) apresentaram a hipótese de que os congêneres mais voláteis seriam transportados e condensados em regiões mais frias, enquanto os congêneres menos voláteis seriam depositados em regiões mais quentes e próximos às fontes. Nessa perspectiva, esperavam-se predominância de compostos mais clorados já que a Baía de Sepetiba encontra-se em uma região tropical. Entretanto, vale lembrar que o fracionamento global de produtos químicos depende de várias propriedades físico-químicas, processos tais como deposição, volatilização e variáveis ambientais e ainda existem incertezas sobre como os reservatórios ambientais atuam como fontes ou sumidouros e se fontes primárias ou secundárias controlam os níveis de PCB no ambiente (Meijer et al., 2003; Jaward et al., 2004; Sobek e Gustafsson, 2004; Gioia et al., 2006).

Nos processos de naturais que alteram a estrutura dos PCBs no ambiente sedimentar (e.g. fotólise e degradação biológica) a remoção do substituinte (desalogenação) é a chave principal para sua degradação (Hester et al., 1996). Como os tri-CBs são mais lábeis do que as demais subclasses encontradas nas camadas sedimentares de T18 e T26, as perdas de tri-CBs seriam maiores do que, ou seja, é provável que este valor ainda esteja subestimado. O mais provável é que a maior parte dos tri-CBs encontrados sejam provenientes de fontes distantes do local de coleta, transportados via atmosférica e depositados no sedimento da Baía de Sepetiba. À medida que o processo de urbanização e industrialização do entorno da baía foi se intensificando, outras subclasses passaram a ser mais representativas provavelmente pelo aumento de fontes potenciais de PCBs em sua proximidade.

As concentrações dos compostos analisados foram comparadas com os limites estipulados na Resolução CONAMA 454/2012 e com concentrações das diretrizes de qualidade dos sedimentos (SQG) (Buchman, 2008). Os SQG adotados foram o *Threshold Effect Level* (TEL), acima do qual os efeitos adversos podem ser frequentes; o *Probable Effect Level* (PEL), acima do qual os efeitos adversos provavelmente ocorrem; o *Effects Range-Low* (ERL), abaixo do qual a probabilidade de efeitos adversos é baixa; e o *Probable Effects Level* (PEL), acima do qual os efeitos ocorrem frequentemente (Long et al., 1995; MacDonald et al., 1996).

O somatório das concentrações dos 7 PCBs mais comumente encontrados no meio ambiente ($\Sigma 7\text{PCB}$: 28, 52, 101, 118, 138, 153, e 180), que é utilizado como parâmetro de qualidade, não pôde ser calculado com exatidão devido às coeluições ocorridas com três desses compostos. Portanto, além dos compostos citados, foram considerados nesse somatório os PCBs CB-31, CB-132 e CB-158. Mesmo assim, os valores em todas as amostras foram inferiores aos limites de SQG, variando de <MQL a 0,67 ng g⁻¹ em T18 e de 0,10 a 2,99 ng g⁻¹ em T26. Todos os valores encontrados em ambos os testemunhos foram pelo menos cerca de 7 vezes menor do que o valor mais restritivo (TEL). Tais valores estão especificados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 : Valores de referência de TEL, PEL, ERL, ERM e níveis 1 e 2 do CONAMA 454/2012

TEL	PEL	ERL	ERM	Conama 454 nível 1	Conama 454 nível 2
21,6	189	22,7	180	22,7	180

As concentrações totais de PCBs foram inferiores aos valores encontrados nas principais baías e estuários localizados no Brasil, tais como a Baía de Paranaguá (<MQL - 5,5 ng g⁻¹; Combi et al., 2013), a Baía de Guaratuba (<MQL - 5,6 ng g⁻¹; Combi et al., 2013), a Baía de Babitonga (<MQL – 19,1 ng g⁻¹; Rizzi et al., 2017), o Estuário de Santos (<MQL – 190,7 ng g⁻¹; Souza et al., 2018) e a Baía de Guanabara (17,8 - 184,8 ng g⁻¹; Souza et al., 2008). Vale ressaltar que, assim como no atual trabalho, nem todos dos 209 congêneres de PCBs foram analisados nos artigos mencionados, podendo diferir um pouco não só o número, mas também os tipos de PCBs analisados.

4.3.3.2. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos**

Os valores de HPAs totais, ou seja, o somatório de todos os HPAs quantificados, foram estatisticamente diferentes entre as duas estações ($p = 0,0002$). Nas duas estações, a concentração dos HPAs totais apresentou correlação positiva e estatisticamente significativa com NT e principalmente COT nas duas estações. No caso de T26, HPAs totais também apresentou correlação positiva e estatisticamente significativa com MCNR. Os valores variaram de 67,97 a 404,61 ng g⁻¹ (média de $192 \pm 98,5$ ng g⁻¹) em T18 e, em T26, de 154 a 685 ng g⁻¹ (média de 383 ± 168 ng g⁻¹) (Tabela S4.3 - Material Suplementar). A figura 4.18 ilustra o perfil dessas concentrações nos testemunhos de T18 e T26, bem como o perfil desses valores normalizados pelo teor de COT de cada camada correspondente. Os perfis dos valores encontrados para os subgrupos de HPAs classificados quanto ao número de anéis aromáticos em sua composição também estão reportados na figura 4.19.

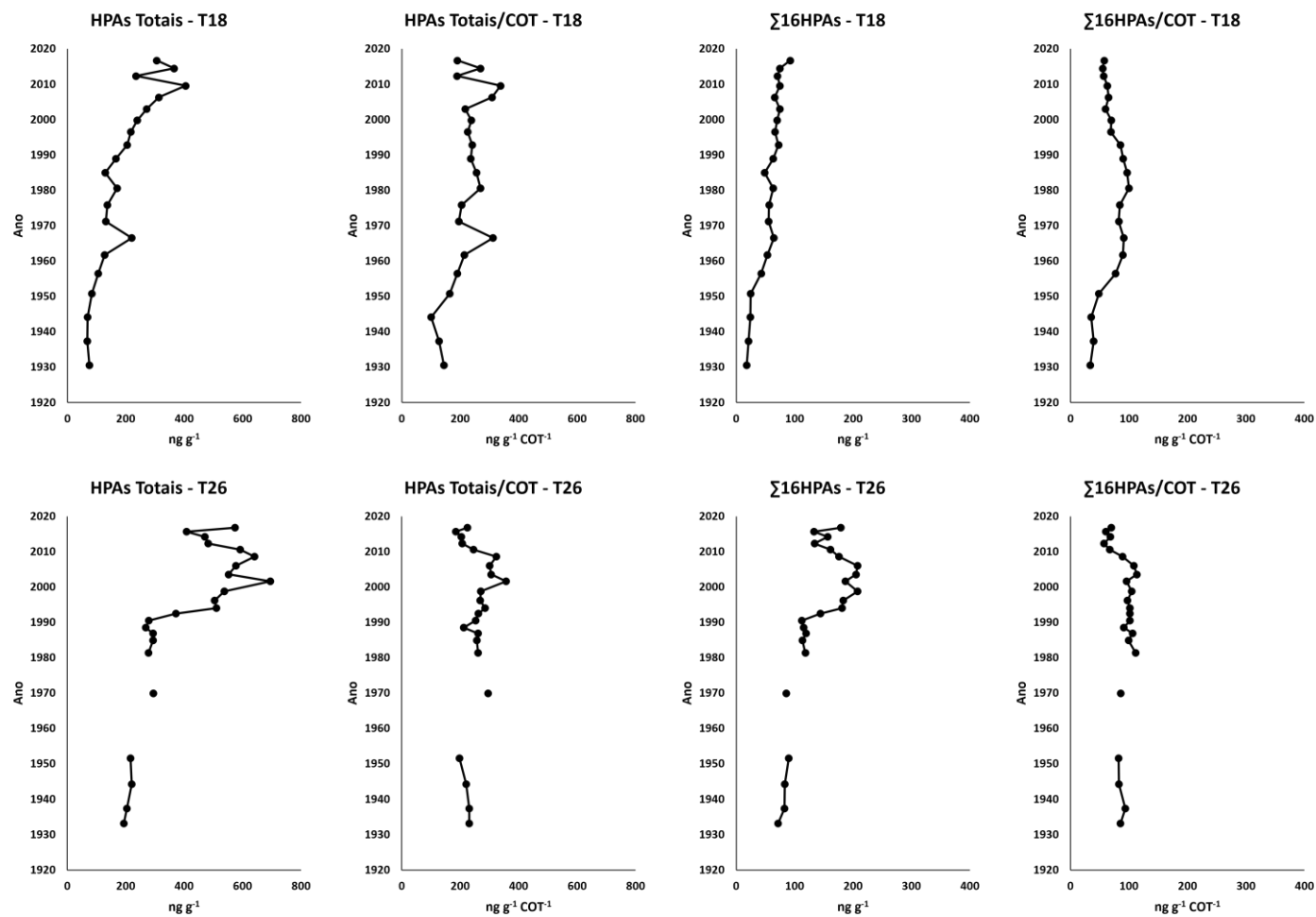


Figura 4.18: Perfil das concentrações de HPAs totais e $\Sigma 16\text{HPA}$, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

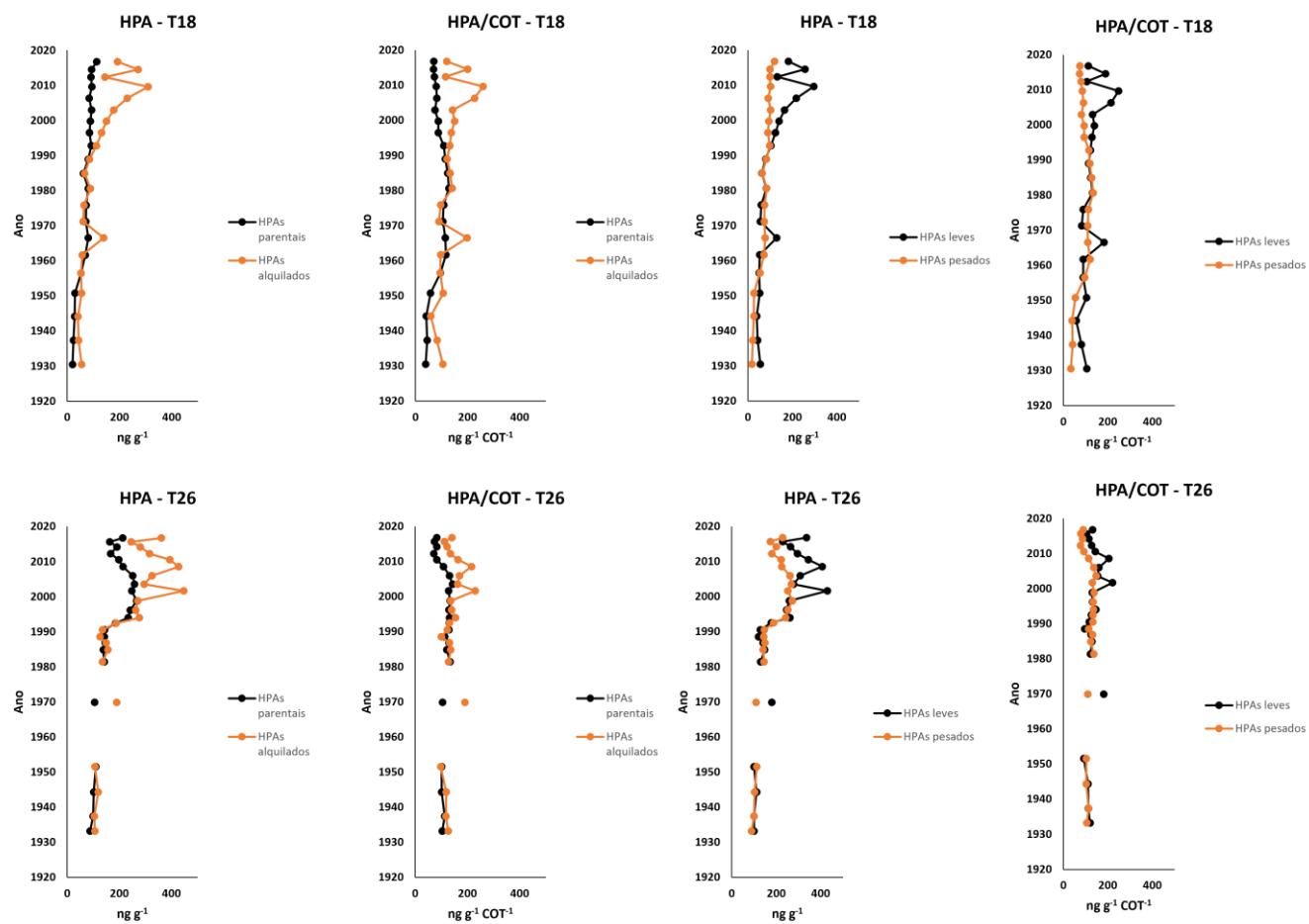


Figura 4.19: Perfil das concentrações do somatório de HPAs leves (2 e 3 anéis) e HPAs pesados (4 a 6 anéis), bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

Percebe-se, de maneira geral, que os valores encontrados apresentam uma tendência de aumento principalmente a partir da década de 1980 em ambos os testemunhos. Esse aumento é mais pronunciado em T26, onde a complexidade de potenciais fontes é maior do que em T18. Considerando os dados normalizados pelo teor de COT, percebe-se que até o início da década de 1980 o perfil desses valores não difere do padrão encontrado nos perfis das concentrações não normalizadas. Entretanto, a partir do final da década de 1980, percebe-se que o aumento das concentrações dos HPAs está fortemente associado ao teor de COT.

O aumento dos valores de HPAs totais a partir do final da década de 1980 e início da década de 1990 corroboram a influência do processo de urbanização e industrialização no entorno da Baía de Sepetiba ocorrida nesse período na qualidade do sedimento, que foi também verificada para outros parâmetros como HATs e PCBs. Em T26 o sedimento se mostrou, de maneira geral, moderadamente poluído, já que sedimentos com concentrações de HPAs totais entre 250 e 500 ng g⁻¹, sem considerar o Perileno, sugerem poluição moderada (Notar et al., 2001). Apenas as camadas mais profundas, correspondentes ao período anterior ao final da década de 1950, apresentaram valores abaixo de 250 ng g⁻¹. Em T18, por outro lado, todos os valores foram abaixo de 500 ng g⁻¹ e apenas 5 das 6 camadas mais superficiais (período de 2003 a 2016) apresentaram valores acima de 250 ng g⁻¹.

A partir do final da década de 1950 iniciou-se o primeiro dos mais importantes processo de urbanização e industrialização do entorno da Baía de Sepetiba. Segundo Martins (2020) esse processo alterou significativamente a dinâmica de produção nesta região, ocasionadas pela intensa substituição de atividades produtivas, como agricultura e pesca, por atividades industriais, portuárias e por investimentos do setor imobiliário. Esta industrialização do entorno da baía de Sepetiba foi acompanhada pela expansão do tecido urbano, ainda que precariamente. A partir da camada correspondente a este período até a camada superficial (correspondente ao ano de 2016), todos os valores encontrados foram superiores à 250 ng g⁻¹ em T26, sendo que a camada superficial e as camadas correspondentes ao período de 1994 a 2010, apresentaram valores acima de 500 ng g⁻¹, consideradas contaminadas (Notar et al., 2001).

Os valores dos $\Sigma 16$ HPAs prioritários classificados pela USEPA apresentaram diferença estatística ($p = 0,0000$) entre T18 e T26. Em T18 a concentração destes compostos variou de 15,8 a 86,5 ng g⁻¹ (média de $53,9 \pm 20,2$ ng g⁻¹). Já em T26, os valores variaram de 58,1 a 197 ng g⁻¹ (média de $126 \pm 45,7$

ng g⁻¹). Em T18 os valores das camadas mais profundas, correspondente ao período anterior a década de 1950, são praticamente constantes. A partir da década de 1950 há um claro aumento dos valores até o final da década de 1960. Do final da década de 1960 até a camada superficial os valores continuam com uma tendência de aumento, mas muito menos aparente. Assim como para HPAs totais, os valores normalizados com o teor de COT evidenciam a grande influência do teor de COT no acúmulo destes compostos nesse setor da Baía de Sepetiba.

Em T26, os valores são praticamente constantes até o início da década de 1990, com uma pequena tendência de aumento. A partir de então, os valores sofrem um abrupto aumento e permanecem no mesmo nível até o início da década de 2010, quando então, começam a decrescer. Nas duas estações, o $\Sigma 16\text{HPAs}$ apresentou correlação positiva e estatisticamente significativa com COT e os subgrupos de HPAs e PCBs, sobretudo com aqueles subgrupos mais associados com a contaminação via atmosférica (HPAs pesados e parentais e PCBs com menor cloração).

Foi proposta por Baumard (1998) uma classificação de contaminação de sedimentos pelos $\Sigma 16\text{HPAs}$: baixa (0 – 100 ng g⁻¹), moderada (100 – 1000 ng g⁻¹), alta (1000 – 5000 ng g⁻¹) e muito alta (> 5000 ng g⁻¹). Visto isto, os valores encontrados em T18 são característicos de sedimento com baixa contaminação e em T26, de sedimento com contaminação moderada.

Comparando os resultados encontrados com os valores de TEL e PEL propostos pelo *Canadian Council of Ministers of the Environment* (ccme.ca) e com os valores mais restritivos recomendados pela Resolução CONAMA nº 454/2012 para sedimentos de corpos de águas salinas (nível 1- limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota) (tabela 4.6), constatamos que a média de todos os compostos que apresentam níveis de referência apresentaram valores abaixo daqueles propostos. Entretanto, algumas camadas de T26 apresentaram concentrações acima dos valores de TEL e CONAMA 454 para dibenzo(a,h)antraceno e apenas de TEL para 2-metilnaftaleno e para o somatório de HPAs de baixa massa molecular (MM).

Tabela 4.6: comparação dos valores encontrados em T18 e T26 com os valores de TEL, PEL e níveis 1 e 2 do CONAMA 454/2012

HPAs	T18		T26		TEL Canada ¹	PEL Canada ¹	CONAMA 454 (nível 1) ²
	média	máximo	média	máximo			
Naftaleno	2,61	8,36	4,12	10,1	34,6	391	160
Acenafteno	0,10	0,49	0,29	0,86	6,71	88,9	44,0
Acenaftileno	0,36	1,05	0,59	1,24	5,87	128	16,0

Fluoreno	0,76	3,01	1,41	2,98	21,2	144	19,0
Fenantreno	3,07	12,2	7,15	12,6	86,7	544	240
Antraceno	0,61	1,96	1,18	1,85	46,9	245	85,3
Fluoranteno	5,88	18,8	15,3	26,1	113	1494	600
Pireno	6,51	47,0	22,6	50,5	—	—	665
Benzo(a)antraceno	1,99	10,3	5,42	10,3	74,8	693	74,8
Criseno	3,21	10,9	7,84	13,2	108	846	108
Benzo(a)pireno	4,37	13,2	10,1	17,1	88,8	763	88,8
Dibenzo(a,h)antraceno	3,04	4,04	11,9	8,21	6,22	135	6,20
2-metilnaftaleno	3,93	12,7	6,31	24,3	20,2	201	70
HPAs baixa MM	113	296	205	430	312	1442	-
HPAs alta MM	74,8	120	171	273	655	6676	-
HPAs totais	192	404	383	695	1684	16770	4000

¹ SQG Canada = critério qualidade sedimentos marinhos adotado no Canadá (CCME - Canadian Council of Ministers of the Environment | Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (ccme.ca), acesso em 10/maio/2021

² d

No caso do 2-metilnaftaleno apenas a camada correspondente ao ano de 2010 de T26 ultrapassou os limites estipulados para TEL e CONAMA 454. Além dessa mesma camada, outras três, correspondentes aos anos de 2001, 2008 e 2016, apresentaram valores acima do TEL para o somatório de HPAs de baixa MM. Vale ressaltar que, apesar de não apresentar concentração acima dos níveis de referência na camada correspondente ao ano de 2008, o valor encontrado para 2-metilnaftaleno foi o segundo maior de todo o perfil de T26. Ressalta-se, portanto que, como os maiores valores dos dois parâmetros associados à contaminação petrogênica foram encontrados em camadas correspondentes à períodos posteriores ao ano de 2000, é possível que a instalação de empreendimentos como a siderúrgica Ternium Brasil, o Porto Sudeste, o Complexo Naval da Marinha e outros que estão em curso desde o início dos anos 2000 (Martins, 2020), podem estar influenciando qualidade do sedimento da Baía de Sepetiba.

Vale destacar também que anos antes da instalação desses projetos, o Governo do Estado do Rio de Janeiro instituiu o Programa de Fomento à Atividade Econômica na Região do Porto de Sepetiba - PRÓ SEPETIBA, estimulando novos empreendimentos relacionados à atividade portuária na área de influência do Porto de Itaguaí (municípios de Itaguaí, Japeri, Paracambi, Queimados, Seropédica e os Distritos Industriais de Campo Grande e Santa Cruz, no município do Rio de Janeiro) através de financiamento público (CKC, 2011).

Já para o dibenzo(a,h)antraceno, associado à origem pirolítica, os valores encontrados acima do TEL correspondem à camadas datadas desde o ano de 1994 até o ano de 2012. Como visto na figura 4.20, os HPAs de baixa MM (de 2 e 3 anéis aromáticos) apresentaram um grande aumento dos valores a partir das camadas correspondentes ao início da década de 1990, ou seja, é provável que o processo de urbanização e industrialização ocorrido na região neste período seja o principal responsável por este aumento. Como a principal fonte antropogênica

de HPAs de origem pirolítica é a queima de combustíveis fósseis (Page et al., 1999; Yunker et al., 2002), é provável que o aumento do fluxo de veículos provocado pelo crescimento urbano, assim como o aumento do fluxo de navios causado pelo aumento da infraestrutura portuária e aumento da contribuição advinda de processos industriais, esteja exercendo uma influência significativa na qualidade do sedimento na região.

Os perfis das concentrações dos subgrupos de compostos HPAs separados quanto ao número de anéis em sua composição (2, 3, 4, 5 e 6 anéis) também apresentaram diferenças significativas entre as estações (Figura 4.20). O somatório dos compostos mais leves (2 e 3 anéis) apresentaram valores entre 40,1 e 296 (média de $114 \pm 74,0 \text{ ng g}^{-1}$) em T18 e entre 77,0 e 430 (média de $205 \pm 106 \text{ ng g}^{-1}$). Já o somatório dos HPAs mais pesados (de 4 a 6 anéis), associado à origem pirolítica, variaram de 17,5 a 120 (média de $74,8 \pm 29,5 \text{ ng g}^{-1}$) em T18 e de 73,4 a 274 (média de $171 \pm 66,1 \text{ ng g}^{-1}$) em T26 (Tabela S4.3 - Material Suplementar).

Observa-se em T18 que os HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos apresentaram pouca variação ao longo do perfil, destacando-se o leve aumento ocorrido na década de 1950. Quanto aos compostos mais pesados, de 4 a 6 anéis aromáticos, além do pequeno aumento ocorrido na década de 1950, como observado para os HPAs mais leves, percebe-se uma maior entrada desses compostos a partir do final da década de 1980 até a camada mais superficial. Em T26, apesar da presença de compostos mais pesados ser mais significativa, a variação dos 4 grupos destacados foi muito parecida, ou seja, sofreram pouca variação até o início da década de 1990 e um maior aumento a partir de então. Os HPAs pesados apresentaram forte correlação com COT e tri-CBs.

De forma similar ao observado para os subgrupos de HPAs de 4 a 6 anéis em sua composição e do $\Sigma 16\text{HPAs}$, as variações de HPAs parentais seguiu a mesma tendência (Figura 4.20). A concentração de HPAs parentais, mais associada à contaminação pirolítica, foi mais significativa em T26, onde variou de 73,4 a 257,6 ng g^{-1} (média de $165 \pm 62,3 \text{ ng g}^{-1}$), do que em T18, com variação de 20,5 a 113 ng g^{-1} (média de $71,8 \pm 26,3 \text{ ng g}^{-1}$).

Quanto aos HPAs alquilados, que são associados às fontes petrogênicas, apresentaram menores concentrações em T18, de 40,7 a 310 ng g^{-1} (média de $120,5 \pm 78,2 \text{ ng g}^{-1}$), e maiores em T26, de 81,2 a 447 ng g^{-1} (média de $218 \pm 113 \text{ ng g}^{-1}$) (Tabela S4.3 - Material Suplementar). De maneira geral, os valores seguiram praticamente constantes até o final da década de 1980 em ambos os testemunhos. A partir da década de 1990, observa-se um maior aumento dos

valores, principalmente em T26. Este padrão também foi verificado para os HPAs com 2 e 3 anéis em sua composição (figura 4.20).

Em ambos os testemunhos os valores de HPAs alquilados e HPAs parentais (Figura 4.20), assim como os valores encontrados para os subgrupos de HPAs divididos quanto ao número de anéis em sua composição (Figura 4.20), foram muito similares até o final da década de 1990. A partir do início da década de 2000, os HPAs associados à contaminação petrogênica (HPAs alquilados e de 2 e 3 anéis aromáticos) passaram a ser mais representativos. Como dito anteriormente, esse período foi marcado pela instalação de diversos empreendimentos voltados à atividade industrial e portuária no entorno da Baía de Sepetiba, o que deve ter provocado um maior aporte desses compostos na Baía de Sepetiba. Vale destacar que os compostos associados à contaminação petrogênicas (alquilados e de 2 e 3 anéis) são mais propensos à degradação do que os compostos associados à contaminação pirolítica (parentais e de 4 a 6 anéis), que são mais refratários (Wang et al., 1999; Wang; Fingas, 1994). Portanto, é natural que haja uma maior preservação e, conseqüentemente, a presença de HPAs petrogênicos seja subestimada e é provável que haja uma mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas na Baía de Sepetiba.

Corroborando a presença significativa de compostos petrogênicos na Baía de Sepetiba, dos principais HPAs presentes no petróleo bruto (naftaleno e seus derivados alquilados, seguido pela série de fenantrenos e o antraceno em menor quantidade), o somatório das séries de naftalenos e fenantrenos foram, ao lado do somatório das séries de fluorenos e pirenos, os que mais contribuíram no incremento de HPAs ao longo dos perfis. Os fluorenos e pirenos estão mais associados à contaminação petrogênica e à contaminação pirolítica, respectivamente (Page et al., 1999; Yunker et al., 2002). A fração de HPAs do óleo diesel, por exemplo, é constituída por 79 % de naftalenos, 19 % de compostos formados por HPAs com 3 anéis aromáticos e o restante por compostos de 4 a 6 anéis (Kaipper, 2003; Tan; Heit, 1981; Wakeham et al., 1980). A figura 4.20 mostra os perfis do somatório das séries desses compostos e esses valores normalizados pelo teor de COT em T18 e T26, respectivamente. Os valores dos HPAs individuais estudados neste trabalho estão apresentados na tabelas S4.12, S4.13 e S4.14 (Material Suplementar).

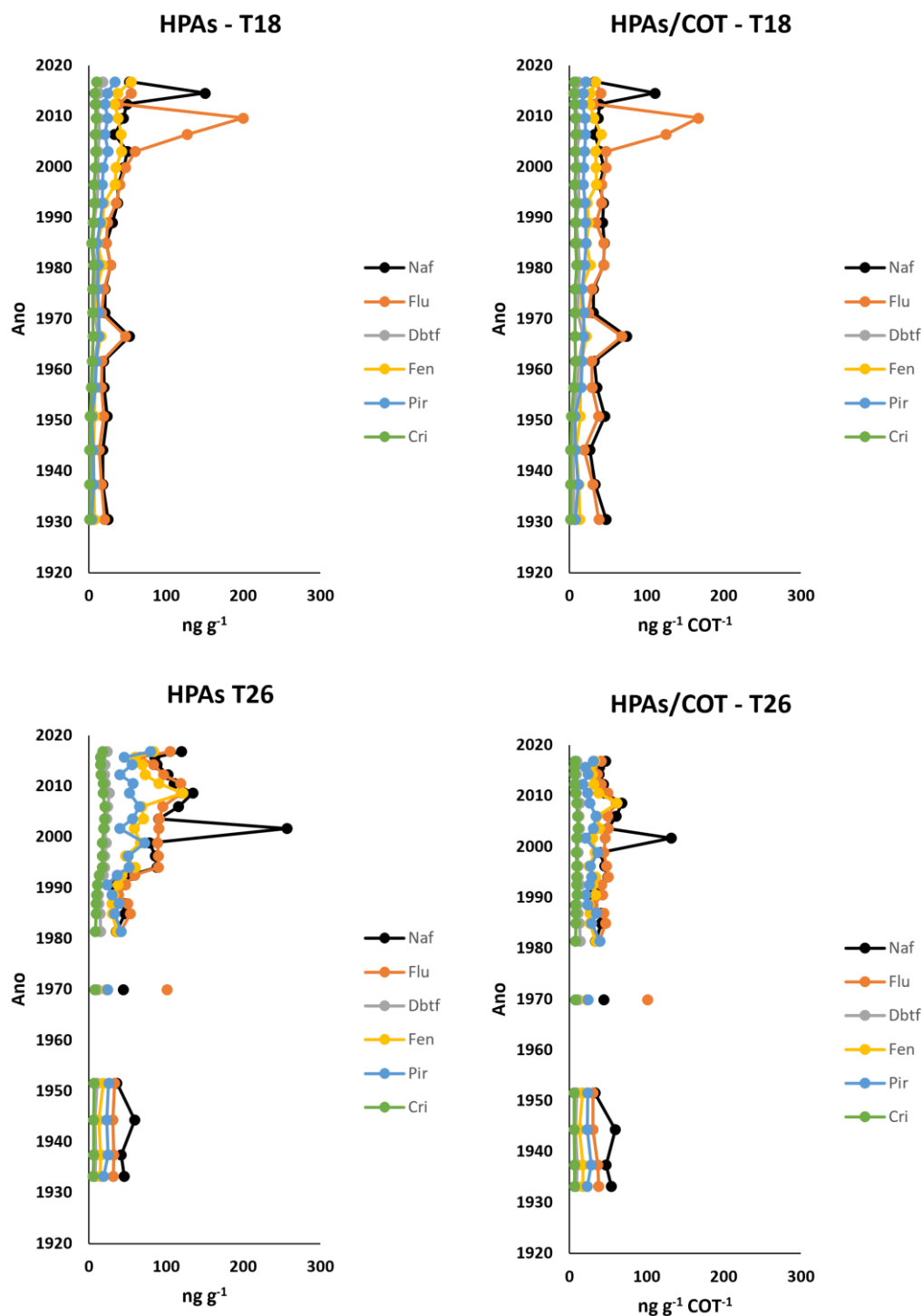


Figura 4.20: Perfil das concentrações do somatório das séries de naftalenos, fluorenos, fenantrenos e pirenos, bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18 e T26

A figura acima mostra, de maneira geral, o que já foi discutido quanto as variações dos valores dos subgrupos de HPAs associados à origem petrogênica e pirolítica. Entretanto, algumas particularidades podem ser destacadas quando

consideramos as séries citadas separadamente. Os fluorenos, por exemplo, apresentaram dois picos nas camadas correspondentes a meados da década de 1960 e meados da década de 2000, tanto em T18 quanto em T26. Esses períodos são marcados por um crescimento industrial do entorno da Baía de Sepetiba, destacando-se a instalação da Cia Ingá Mercantil, em 1962, e da Cia Siderúrgica do Atlântico (TKCSA), em 2006, hoje conhecida como Ternium Brasil (Martins, 2006).

Compostos biogênicos também podem ser precursores de HPAs. A transformação diagenética *in situ* de terpenos derivados de material vegetal, por exemplo, potencialmente gera perileno (Meyer; Ishiwatari, 1993; Silliman et al., 1998), tornando este composto um bom marcador da contribuição de MO terrestre (Readman et al., 2002). Em regiões urbanizadas e/ou industrializadas, suas concentrações são bem mais baixas devido à maior influência de compostos isômeros ao perileno e derivados de processos de queima de combustíveis fósseis, como é o caso de seus isômeros benzo(a)pireno, benzo(e)pireno, benzo(k)fluoranteno e benzo(b)fluorantenocoma (Pereira et al., 1999).

A figura 4.21 mostra o percentual de perileno em relação ao somatório com seus isômeros (perileno + benzo(a)pireno, benzo(e)pireno + benzo(j+k)fluoranteno + benzo(b)fluorantenocoma) em T18 e T26. As duas estações apresentaram perfis bastante distintos, com valores variando de 8,55 a 30,94% (mediana de 13,04%) em T18 e de 6,54 a 31,89% (mediana de 11,57%) em T26. Em T18, os valores seguiram uma tendência de brusca diminuição até o final da década de 1950. Do início da década de 1960 até o final da década de 1980, os valores permanecem praticamente constantes e, a partir da década de 1990, seguiram com um leve aumento até o final da década de 2000, permanecendo praticamente constantes até a camada superficial

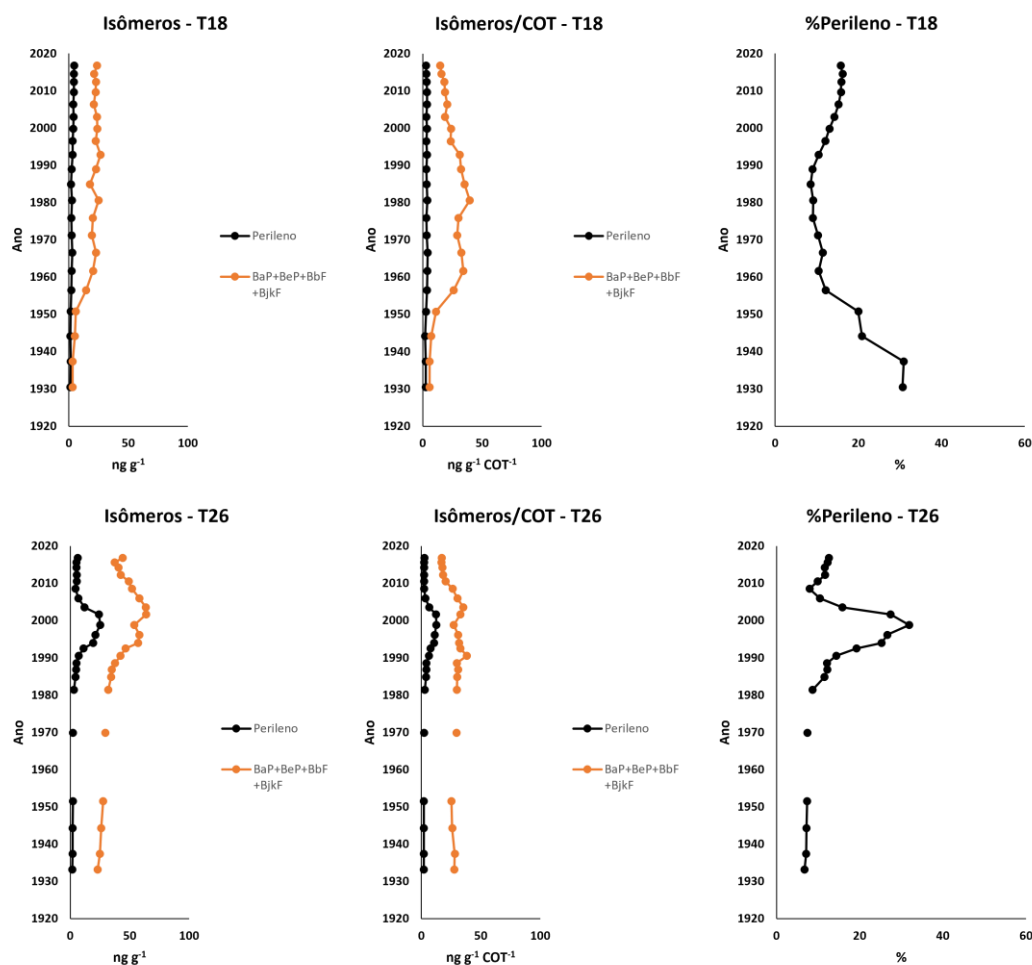


Figura 4.21: Perfil das concentrações do perileno somatório dos isômeros do perileno (BaP, BeP, BbF e BjkF), bem como tais valores normalizados pelo teor de COT, ao longo de T18

Em T18, percebe-se maiores proporções de perileno nas duas camadas mais profundas (30,64 e 30,94%, respectivamente), correspondentes aos anos de 1930 e 1937, e uma constante redução até a camada correspondente ao ano de 1975 (8,55%). É provável que a maior representatividade deste composto nesse período esteja relacionada às condições mais pristinas da região, já que alterações significativas na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba ocorreram somente a partir da década de 1950 (Martins, 2020). A diminuição da representatividade do perileno a partir de então, se deve ao incremento de seus isômeros, provavelmente devido ao aumento de fontes pirolíticas antrópicas no entorno da Baía de Sepetiba.

Após o aumento das concentrações dos isômeros do perileno até a década de 1960, o incremento desses compostos desacelerou, passando a apresentar valores praticamente constantes até a camada superficial (2016). O perileno se

manteve praticamente constante ao longo de T18 e no final da década de 1970 e início da década de 1980 foram encontrados os menores percentuais de perileno. Esse período foi um dos mais representativos em relação ao crescimento industrial na região com a conclusão das obras do porto de Itaguaí em 1982 (Martins, 2020). Após esse período, os valores seguiram um progressivo aumento até a camada superficial (15,76%), correspondente ao ano de 2016. Outro fato a ser ressaltado é a diferença de perfis encontrados para o perileno e para o IPC (Figura 4.5), já que suas variações deveriam ser correspondentes. É provável que devido à baixa taxa sedimentação encontrada nesta região (Gonçalves et al., 2020), a degradação de n-alcanos (maior grau de biodegradação do que o perileno) tenha sido favorecida, mascarando as possíveis assinaturas das alterações ocorridas na região.

Em T26, por outro lado, a contribuição relativa de perileno permaneceu praticamente constante (~10%) até a camada correspondente ao final da década de 1980. A partir deste ano até o final da década de 1990 houve um rápido aumento da contribuição relativa de perileno, chegando a 31,89%. Esse aumento se deve, provavelmente, às grandes modificações do uso da terra provocadas pelo crescimento urbano ocorrido entre o final da década de 1980 e início da década de 1990, como discutido anteriormente em relação aos valores da razão molar C/N. Estas alterações podem ter provocado alterações na drenagem fluvial dos rios adjacentes (Garofolo; Rodriguez, 2022), aumentando assim, o aporte de MO de origem terrestre na Baía de Sepetiba, corroborado pela maior presença de perileno nas camadas correspondentes a este período.

Além do grande crescimento urbano ocorrido nesse período, no final da década de 1990 houve um dos maiores eventos de poluição ocorridos na região, quando cerca de 50 milhões de litros de resíduos tóxicos provenientes da produção de Zinco que estavam sendo armazenados pela Cia Ingá Mercantil, vazaram do reservatório para a Baía de Sepetiba (Martins, 2020). Esse vazamento foi provocado pelos altos índices pluviométricos ocorridos no verão de 1996, ou seja, o escoamento das águas provenientes das chuvas desse período pode ter contribuído para o enriquecimento de perileno nesse período. Vale destacar que o maior valor da contribuição relativa de perileno em relação aos seus isômeros ocorreu na camada correspondente ao ano de 1998, próximo a ano em que ocorreu o incidente relatado. A partir de então até o ano de 2008 houve uma rápida redução, chegando a cerca de 7,94% e, a partir de então até a camada superficial os valores voltaram a aumentar, chegando a 12,58%.

Outra conclusão que podemos tirar da figura 4.23 é que, como a estação T18 está localizada na região central da Baía de Sepetiba e, portanto, distante das principais fontes de contaminação de MO da região, a variação dessa razão parece refletir de maneira mais clara o histórico de contaminação. Essa observação é embasada também pelo fato dos valores se correlacionarem perfeitamente com o histórico da região. Por outro lado, como estação T26 está localizada mais próxima à costa, ou seja, recebendo maior aporte de MO antrópica e natural, o sinal de contaminação é, muito provavelmente, mascarado pela complexidade de fontes.

Recentemente, Carvalho et al. (2022) analisaram as concentrações de HPAs parentais em sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba. Nesse artigo foram analisadas concentrações de HPAs parentais em vinte e seis amostras de sedimentos superficiais. Os Valores variaram de <LQ a 78,27 ng g⁻¹ e mostraram uma tendência decrescente em direção ao setor mais interno da Baía, local onde está localizada a estação T26. Considerando os níveis de referência de qualidade dos sedimentos mais restritivos, os níveis de HPAs indicam a região portuária e o sector interno como contaminados (Carvalho et al., 2022)

Apesar desses valores serem bem menores do que aqueles encontrados no atual trabalho, de fato observou-se uma tendência de diminuição desde o final da década de 1990. Isso pode ser um indicativo da redução da contaminação ambiental por HPAs pirolíticos na região. As razões diagnósticas calculadas pelo autor indicaram uma mistura com uma contribuição significativa de MO de origem continental e de fontes pirolíticas em todas as estações, resultado condizente com o que foi encontrado no atual estudo.

Apesar do aumento das interferências antropogênicas, apenas alguns estudos foram realizados para avaliar os impactos da contaminação por HPAs Baía de Sepetiba (Carvalho et al., 2022; Pinheiro et al., 2017). Carvalho et al. (2022), como já discutido, analisou a concentração de HPAs parentais e encontrou valores menores do que aqueles encontrados no atual estudo. Já Pinheiro et al. (2017) avaliou os níveis de HPAs e hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos de regiões portuários do sudeste do Brasil. No porto de Sepetiba, os valores de HPAs totais variaram de 44,9 a 3138 ng g⁻¹ com predomínio de contaminação petrogênica em 6 estações no entorno do porto de Sepetiba, sendo que quanto maior a proximidade com o porto, maiores os valores encontrados. A tabela 4.7 compara os valores encontrados nos dois trabalhos citados e de trabalhos de outras regiões.

Tabela 4.7: Comparação dos valores encontrados em T18 e T26 com outros trabalhos

Região	mínimo	máximo	Nº de HPAs	Trabalho
Baía de Sepetiba – T18	68,0	404	45	Atual
Baía de Sepetiba – T26	154	695	45	
Baía de Sepetiba – 2019	< MQL	78,27	16	Carvalho et al. (2023)
Baía de Sepetiba – 2009 / 2010 (Porto)	44,9	3138	37	
São Sebastião – SP (Porto)	301,1	1493,6	37	Pinheiro et al. (2017)
Santos – SP (Porto)	180,9	3397,1	37	
Angra dos Reis – RJ (Porto)	48,2	2626,5	37	
Baía de Guanabara – RJ (Porto)	570,6	10566,0	37	
Arraial do Cabo – RJ (Porto)	111,7	614,0	37	
Macaé – RJ (Porto)	30,7	1946,0	37	
Vitória – ES (Porto)	89,0	2806,4	37	
Baía de Guanabara – RJ	46,8	1086	16	Massone et al. (2013)
Baía de Todos os Santos – BA	< MQL	3335,2	37	Wagener et al. (2010)

Os valores encontrados no atual trabalho estão na faixa de valores encontrados por Pinheiro et al. (2017). Entretanto, todas as camadas apresentaram valores pelo menos quatro vezes menor do que o maior valor encontrado pelos autores. Além disso, os autores também encontraram perfis de HPAs com predominância de fluorenos, assim como encontrado em algumas amostras do atual trabalho. Dos valores apresentados na tabela 5.3, as concentrações de HPAs totais encontradas em T18 e T26 se assemelharam com aquelas encontradas por Pinheiros et al. (2017) na região portuária de Arraial do Cabo.

Para os dados de HPAs foi aplicado o método estatístico de Lógica Fuzzy, mais especificamente o algoritmo Fuzzy C-means (FCM), para uma melhor análise qualitativa. Para isso, três grupos foram previamente selecionados e calculado o grau de pertinência do conjunto de dados de cada camada com cada um dos grupos. O grupo 1 se caracterizou por uma mistura de fontes pirolíticas e petrogênicas, com os sinais de compostos leves e pesados no cromatograma aproximadamente na mesma intensidade. O grupo 2 foi caracterizado por altos valores da série de fluorenos, compostos esses associados à contaminação petrogênica. Já o grupo 3 se caracterizou por menores concentrações de HPAs e com uma assinatura de origem diagenética da MO. A Figura 4.22 ilustra, a direita, os cromatogramas das camadas que apresentaram maior grau de pertinência com cada um desses grupos e, à esquerda, o grau de pertinência com cada um dos grupos ao longo dos perfis de T18 e T26.

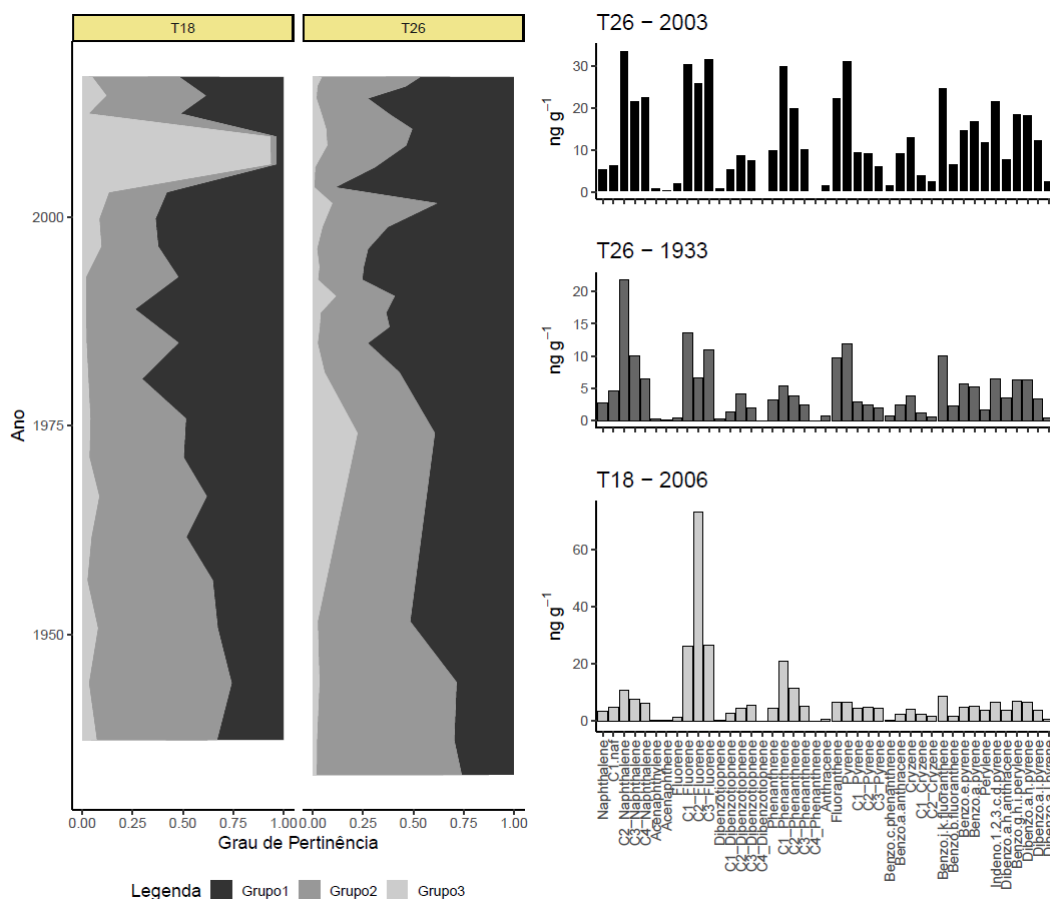


Figura 4.22: Perfil dos graus de pertinência das camadas de T18 e T26 com os grupos 1 (perfil de mistura de fontes), 2 (perfil de predomínio de fluorenos) e 3 (perfil de predominância de compostos de origem diagenética) e a distribuição dos HPAs individuais nas camadas com maior grau de pertinência com cada um dos grupos

De maneira geral pode-se perceber que os dois testemunhos apresentam uma tendência de aumento do grau de pertinência com o grupo 1 e diminuição com o grupo 3 ao longo dos perfis sedimentares. O maior grau de pertinência com o grupo 3, do qual apresenta uma distribuição de de HPAs que sugere predomínio de HPAs de origem diagenética, se dá das camadas mais profundas até as camadas correspondentes ao início da década de 1950 em T26 e ao final da década de 1950 em T18. A partir de então até a camada superficial, praticamente todas as camadas apresentaram maior grau de pertinência com o grupo 1, no qual a distribuição de HPAs sugere mistura de fontes pirolítica e petrogênica, mesmo que a assinatura da presença de compostos petrogênicos parece estar mascarada alterações diagenéticas favorecidas pela maior labilidade dos destes compostos.

À exceção deste padrão encontrado, estão duas camadas de T26 correspondentes aos anos de 2001 e 2006, e quatro camadas de T18,

correspondentes aos anos de 1966, 2006, 2009 e 2014. Dessas camadas, as correspondentes aos anos de 2001 e 2006, em T26, e aos anos de 1966 e 2014, em T18, apresentaram maior grau de pertinência com o grupo 1. Já as camadas correspondentes aos anos de 2006 (0,94) e 2009 (0,93), em T18, foram as únicas dentre os dois testemunhos com maior grau de pertinência com o grupo 2. Além dessas duas camadas, apenas outras 2 camadas, considerando os dois testemunhos, apresentaram grau de pertinência acima de 0,10 com o grupo 2, sendo duas camadas em T26, correspondentes aos anos de 1974 (0,22) e 1990 (0,12). O grupo 2, portanto, parece estar associado à algum evento isolado de contaminação petrogênica. Como mencionado anteriormente, Pinheiro et al. (2017) encontraram um perfil de distribuição de HPAs muito parecido ao encontrado nas camadas correspondentes aos anos de 2006 e 2009, próximo ao Porto de Sepetiba em um período próximo à datação destas camadas.

O maior grau de pertinência das camadas mais profundas, ou seja, até o período de 1950, corrobora as condições pristinas da região, já que esse período é anterior ao processo de urbanização e industrialização do entorno da baía de Sepetiba. A partir de então a região começa a sofrer maior influência da contribuição antrópica da MO, refletindo no maior grau de pertinência com os outros dois grupos, sobretudo com o grupo 1 (mistura de fontes). Essa influência é mais perceptível ao longo do perfil de T26 já que na camada correspondente ao início da década de 1950 apresenta um sensível aumento no grau de pertinência com o grupo 1.

Interessante observar que apenas T18 apresentou alto grau de pertinência com o grupo 2, mesmo sofrendo menor influência do aporte continental de MO quando comparado a T26, já que T18 está localizada na região central da Baía de Sepetiba. Entretanto, é provável que justamente devido a esse isolamento e, consequentemente, menor aporte de MO continental, que foi possível verificar o reflexo da contaminação advinda, muito provavelmente, do processo de instalação desses empreendimentos. Vale lembrar que T26 está localizada próximo à um remanescente de manguezal da Baía de Sepetiba e, por tanto, sofre influência da pluma fluvial importantes rios da região. Essa mistura de fontes naturais e antrópicas de MO parece ter mascarado a influência do crescimento industrial ocorrido no período citado.

4.4. Conclusões

Os registros dos testemunhos sedimentares indicaram baixa contaminação pelos POPs analisados, principalmente por PBDEs e OCPs que apresentaram valores abaixo do limite de detecção e/ou quantificação para a maior parte de analitos da maior parte das camadas sedimentares de T18 e T26. Diferentemente dos PBDEs e OCPs, os PCBs foram detectados em todas as camadas sedimentares de T26 e em quase todas de T18, com destaque para as camadas correspondentes ao período de 1990 até 2016 (camada superficial) que apresentaram valores mais elevados. Os HPAs foram classe de compostos que apresentaram valores mais elevados, principalmente em T26. Assim como para os PCBs, a partir de 1990 observou-se maiores concentrações dos compostos dessa classe.

Como a subclasse de tri-PCBs foi a que apresentou maiores concentrações em comparação com as outras subclasses, conclui-se que a principal entrada de PCBs na Baía de Sepetiba se dá por via atmosférica e como o aporte dessa subclasse se mostrou contínuo desde as camadas mais profundas de T26, que correspondem ao final do século XIX e início do século XX, sugere-se que as fontes de contaminação devem estar associadas à destilação global dessas substâncias. O fato de os PCBs não terem sido detectados significativamente nas camadas mais profundas de T18 pode estar associado aos diferentes fatores ambientais entre as duas localidades, como hidrodinâmica, teor de matéria orgânica, sedimentologia etc.

Apesar dos HPAs apresentarem maiores concentrações de compostos associados à origem pirolítica, as assinaturas dos HPAs individuais apontam para uma considerável presença de compostos petrogênicos degradados. As análises de terpanos e esteranos corroboraram a presença de contaminação petrogênica indicando diferentes padrões de contaminação petrogênica entre as localidades de T18 e T26. Além disso, a análise FCM dos dados de HPAs indicou maior grau de pertinência com os padrões de assinaturas de HPAs associados a diagênes até as camadas correspondentes ao final da década de 1950 e de mistura de fontes petrogênicas e pirolítica a partir da década de 60. Destaca-se também o maior grande grau de pertinência com as assinaturas de HPAs associados à contaminação petrogênica nas camadas correspondentes a meados da década

de 2000 em T18, período marcado pela instalação de grandes indústrias na região.

Os maiores valores de PCBs e HPAs a partir da década de 1990 são explicados pelo grande crescimento urbano e industrial iniciado nessa época. A partir desse período observou-se maiores contribuições de HPAs de origem petrogênica e de suclasses de PCBs menos voláteis, principalmente hepta-PCBs em T18 e hexa-PCBs em T26, que sugerem um aumento do aporte de fontes de PCBs mais próximas às áreas de coletas de T18 e T26. As diferenças entre os testemunhos foram atribuídas às diferentes localizações geográficas, com T26 recebendo mais influência dos aportes continentais e T18 retratando a contaminação média da Baía de Sepetiba.

As influências das alterações ambientais provocadas pelo crescimento urbano do entorno da Baía de Sepetiba durante a década de 1950 e pela transposição do Rio Paraíba do Sul-Piraí-Guandú iniciada no ano de 1953, por sua vez, foram percebidas de forma significativa apenas em T18. Isso se deve provavelmente ao fato desta estação estar localizada perpendicularmente ao fluxo fluvial do Rio Guandú. É possível que o aumento do fluxo provocado pela transposição tenha favorecido o transporte de compostos HPAs adsorvidos ao material particulado para o centro da Baía.

Capítulo 5

Conclusões

A primeira etapa desta Tese, que foi o desenvolvimento e validação de um método multiresíduo e sua aplicação em amostras de sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, foi bem-sucedido e os resultados evidenciaram excelentes sensibilidade/seletividade, limites de detecção e quantificação, exatidão e precisão do método. As vantagens deste método são a redução do tempo de preparação das amostras e da utilização de solventes utilizando técnicas acessíveis a laboratórios de países em desenvolvimento, ajudando assim a aumentar o conhecimento sobre a ocorrência e o impacto potencial dos compostos contemplados no método, que são de grande preocupação ambiental.

A aplicação do método em amostras de sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba/Rio de Janeiro se mostrou eficaz, já que mesmo as classes de compostos com baixas concentrações, como é o caso dos PBDEs, PCBs e OCPs, puderam ser quantificados, se encontrando dentro dos intervalos propostos para sedimentos ligeiramente contaminados. Já os HPAs, apresentaram um maior nível de contaminação, o que é razoável visto as grandes fontes destes compostos no entorno da Baía de Sepetiba, como portos e outros terminais na baía.

Na segunda parte da Tese, que consistiu na aplicação deste método em um estudo geocronológico da contaminação por estes compostos na Baía de Sepetiba, pôde-se constatar que a presença de compostos das classes de PBDEs e OCPs são incipientes, com valores baixos em todo o testemunho sedimentar, tanto em T18 quanto em T26, com as camadas mais superficiais apresentaram valores um pouco mais elevados. Os PCBs também não apresentaram valores altos, mas pôde-se constatar uma maior contribuição em relação às outras duas classes citadas. A principal fonte de contaminação de PCBs é atmosférica, visto que os compostos com 3 cloros em sua estrutura se sobressaíram aos demais. Já a classe dos HPAs, diferentemente, apresentou valores mais elevados, condizente com as potenciais fontes no entorno da Baía de Sepetiba.

De forma geral, T26 apresentou valores maiores do que T18 para todos os compostos ao longo de todo o testemunho. Esses resultados já eram esperados devido à localização destes testemunhos. Enquanto T18 está localizado próximo

ao centro da Baía de Sepetiba, ou seja, distante das potenciais fontes de contaminação, T26 recebe maior influência dos aportes continentais de MO devido à sua localização. Isso foi corroborado pelos valores da razão C/N e do IPC que, apesar de acusarem predomínio da contribuição marinha de MO em ambos os testemunhos, em T26 os valores foram um pouco mais elevados, devido, provavelmente, à maior contribuição continental.

Apesar disso, percebeu-se que T18 foi mais fortemente influenciado pela transposição do Rio Paraíba do Sul, ocorrida no início da década de 1950 do que T26, já que T18 está localizado perpendicularmente à direção do fluxo do Rio Guandú. A influência do aumento da vazão deste Rio, que foi provocado pela transposição citada, pôde ser observada pelo evidente aumento da contribuição dos parâmetros medidos neste trabalho. Além da transposição, outro fato que pode ter influenciado os maiores valores a partir deste período foi o crescimento urbano ocorrido nesta época.

Outro período que ficou evidentemente marcado nos dois testemunhos foi o período de 1990, já que, além de também ter ocorrido um forte crescimento urbano nesta época, houve um aumento da influência das atividades portuárias, já que a construção do porto de Itaguaí foi finalizada na década de 1980, e ocorreram alguns acidentes ambientais, com destaque para aqueles relacionados à Cia Ingá Mercantil. Em T26, a influência deste período foi mais evidente, com picos de concentração principalmente de HPAs. Maiores valores de perileno foram encontrados neste período em T26 e, provavelmente, está relacionado à maior entrada de MO de origem continental. Mesmo também havendo um aumento do aporte de HPAs de origem pirolítica nessa época, a contribuição relativa de perileno em relação aos seus isômeros foi maior. Em T18, diferentemente, a contribuição de perileno não se alterou significativamente ao longo do tempo e a maior diferença foi o aumento da contribuição de HPAs de origem pirolítica, principalmente a partir da década de 1990.

A caracterização da contaminação petrogênica da região, que também foi avaliada pela análise de terpanos e esteranos, foi relativamente distinta entre os dois testemunhos. Isso pôde ser verificado principalmente pelas diferentes contribuições de esteranos C27, C28 e C29 em T18 e T26. Percebeu-se que em T26 existe uma maior variedade tipos de óleos presentes no sedimento, principalmente em períodos anteriores à 1980. Quanto aos outros compostos de terpanos e esteranos, percebeu-se que em T18 o período de maior aumento da contribuição de compostos petrogênicos foi a partir da década de 1950, provavelmente graças à maior contribuição fluvial do Rio Guandú. Apesar de T26

apresentar um aumento considerável dos valores a partir da década de 1990, quando consideramos os valores normalizados pelo teor de COT, as alterações ao longo do testemunho não são tão relevantes. Entende-se, portanto, que o aumento da contaminação por petróleo se deve em grande parte, à maior disponibilidade de MO que favorece o acúmulo destes compostos.

A aplicação da análise FCM nos dados de HPAs revelou um maior grau de pertinência com o grupo relacionado à predominância de compostos de origem diagenética até a década de 1960. A partir de então, as amostras começaram a ter maior grau de pertinência com o grupo associado à mistura de fontes. Poucos períodos apresentaram alto grau de pertinência com o grupo associado à contaminação petrogênica. As únicas camadas que apresentaram maior associação com este grupo foram aquelas referentes ao período de meados da década de 2000 em T18 e deve ter relação com a instalação da TKCSA, atualmente conhecida como Ternium Brasil.

O nível de contaminação da Baía de Sepetiba ao longo do último século e início do século XXI quanto à presença dos contaminantes analisados neste trabalho se mostrou baixo, principalmente para PCBs, OCPs e PBDEs. Já os HPAs foram a única classe de compostos que apresentou indícios de contaminação moderada. Entretanto, os níveis encontrados estão abaixo de outros ambientes costeiros como a Baía de Guanabara e a Baía de Todos os Santos. Visto o aumento da contaminação, principalmente a partir da década de 1990 e pela presença de grandes empreendimentos no entorno da Baía de Sepetiba, o monitoramento do nível destes compostos deve ser monitorado constantemente para que se possa fazer uma gestão ambiental de forma eficiente na região. Além disso, o método proposto pode auxiliar nesse monitoramento, já que se mostrou confiável e com vantagens de menor custo com solventes e adsorventes e de menor tempo de análise.

Referências

- AGEMIAN, H. Determination of nutrients in aquatic sediments. In: MUDROCH, A.; AZCUE, J. M.; MUDROCH, P. **Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments**. Nova Iorque: CRC, p. 175-213, 1997.
- ALAE, M.; ARIAS, P.; SJODIN, A.; BERGMAN, A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. **Environment International**, v. 29, p. 683-689, 2003.
- ALVAREZ, A. L.; POZO, K. A.; PAEZ, M. I.; ESTELLANO, V. H.; LLANOS, Y.; FOCARDI, A. S. Semivolatile Organic Compounds (SVOCs) in the atmosphere of Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia along north-south transect using polyurethane foam disk as passive air samplers. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 6, p. 945-953, 2016.
- ÁLVAREZ-IGLESIAS, P.; QUINTANA, B.; RUBIO, B.; PÉREZ-ARLUCEA, M. Sedimentation rates and trace metal input history in intertidal sediments derived from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs chronology. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 98, p. 229-250, 2007.
- ALVES, A. R.; WASSERMAN, J. C. Determinação do tempo de renovação em sistemas lagunares. *Mundo Vida Alter*. **Est. Amb.**, v. 3, n. 1, p. 48-53, 2002.
- AMINI, M.; KHADEMI, H.; AFYUNI, M. et al. Variability of Available Cadmium in Relation to Soil Properties and Landuse in an Arid Region in Central Iran. **Water Air Soil Pollut**, v. 162, p. 205-218, 2005.
- ANDERSON, K. A.; SZELEWSKI, M. J.; WILSON, G.; QUIMBY, B. D.; HOFFMAN, P. D. Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses. **Journal of Chromatography**, v. 1419, p. 89-98, 2015.
- ANDRADE, C. **Incineração de resíduos**. Foxx Haztec. In: **Seminário Tecnologias de Tratamento de Bifenilas Policloradas (PCBs) e outros Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)**, 2015, Brasília. Palestra.
- ANDREWS, J. E.; GREENAWAY, A. M.; DENNIS, P. F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 46, n. 5, p. 743-756, 1998.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução, RE n.899 de 29 de M de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, 2003.
- ANVISA. Notas técnicas de ingredientes ativos reavaliados. Nota Técnica – Lindano. Reavaliação de agrotóxicos, 2006.

- AOAC INTERNATIONAL. Appendix F: guidelines for standard method performance requirements. AOAC Off. Methods Anal., v. 99, n. 2, p. 2-9, 2016. Disponível em: http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf. Acesso em: 13 maio 2023.
- APPLEBY, P.G.; OLDFIELD, F. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. **Catena**, v. 5, n. 1, p. 1-18, 1978.
- ARAÚJO, D.F. et al. Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition. **Chem Geol.**, v. 449, p. 226-235, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.12.004>.
- ARAÚJO, D.F. et al. Assessing man-induced environmental changes in the Sepetiba Bay (Southeastern Brazil) with geochemical and satellite data. **Comptes Rendus - Geosci.**, v. 349, n. 5, p. 290-298, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.09.007>.
- ARAÚJO, A.C.P.; NOGUEIRA, D.P.; AUGUSTO, L.G.S. Impacto de praguicidas na saúde: o estudo da cultura de tomate. **Revista de Saúde Pública**, v. 34, p. 309-313, 2000.
- ARINAITWE, K. et al. Legacy and currently used pesticides in the atmospheric environment of Lake Victoria, East Africa. **Science of The Total Environment**, v. 543, p. 9-18, 2016.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2000. 560 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for DDT, DDE e DDD. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2022. 573 p.
- ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for methoxychlor. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, 2002. 205 p.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- BALDASSIN, P. et al. Persistent organic pollutants in juvenile Magellan penguins (*Spheniscus magellanicus*) found on the northern shore of the state of Sao Paulo and southern shore of the state of Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 11, p. 2502-2506, 2012.
- BALLSCHMITER, K.; ZELL, M. (1980). Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography: composition of technical Aroclor- and Clophen-PCB mixtures. *Fresenius Z Anal Chem*, 302(1):20-31. doi:10.1007/BF00469758
- BANIASAD, A.; LITTKE, R.; ABEED, Q. (2023), Petroleum Systems Analysis Of The Eastern Arabian Plate: Chemometrics Based On A Review Of The Geochemical Characteristics Of Oils In Jurassic – Cenozoic Reservoirs. *Journal of Petroleum Geology*, 46: 3-45. <https://doi.org/10.1111/jpg.12829>

- BANJOO, D. R.; NELSON, P. K. Improved ultrasonic extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. **Journal of Chromatography**, Amsterdam, v. 1066, n. 1-2, p. 9-18, 2005.
- BARBETTA, P. A. **Estatística Aplicada às Ciências Sociais**, 7ed. – Florianópolis: Editora da UFSC, 2010, p. 16-127.
- BARTLE, K.D.; MYERS, P. History of gas chromatography. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n 9-10, p. 547-557, 2002.
- BARRAGAN, O. O. V. **Caracterização geoquímica de óleos da América Latina.** / **Olga Lucia Villarreal Barragan**. 2012. Dissertação (Mestrado em Geoquímica), Petróleo e Meio ambiente, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Salvador.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels (*Mytilus edulis*) of the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability, and seasonal variations. **Environ. Sci. Technol**, 1998
- BECKER, O. S. code by R. A., Minka, A. R. W. R. version by R. B. E. by T. P., & Deckmyn, A. (2018). maps: Draw Geographical Maps. <https://CRAN.R-project.org/package=maps>
- BELLIGOTTI, F.M., CARREIRA, R.S., SOARES, M.L.G. Contribuição ao estudo do aporte de MO em sistemas costeiros: hidrocarbonetos biogênicos em folhas de mangue. **Geochimica Brasiliensis**. 21(1): 71 – 85. 2007.Berezkin;
- BERSUDER, P. et al. Baseline survey of marine sediments collected from the Kingdom of Bahrain: PAHs, PCBs, organochlorine pesticides, perfluoroalkyl substances, dioxins, brominated flame retardants and metal contamination. **Marine Pollution Bulletin**. 161:11 - 73. 2020. doi: 10.1016/j.marpolbul.2020.111734.
- BET, R.; BÍCEGO, M. C.; MARTINS C. C. Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. **Mar Pollut Bull**. 2015;95:183–94. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.024>.
- BEZDEK, C.J.; EHRLICH, R.; FULL, W. FCM: the fuzzy c-means clustering algorithm. **Computers and Geosciences**, v.10, p.191-203, 1984. DOI: 10.1016/0098-3004(84)90020-7.
- BIANCHI, T.; CANUEL, E. **Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems**. Princeton University Press. Engel, M. H., Macko, S. A. (Eds.). 2011.
- BIGUS, M. TOBISZEWSKI, J. NAMIEŚNIK Historical records of organic pollutants in sediment cores **Mar. Pollut. Bull.**, 78, pp. 26-42, 2014 doi:10.1016/j.marpolbul.2013.11.008
- BIVAND, R., RUNDEL, C., PEBESMA, E., STUETZ, R., HUFTHAMMER, K. O., Giraudoux, P., Davis, M., & Santilli, S. Rgeos: Interface to Geometry Engine—Open Source (GEOS). R package version 0.3–11. 2020. <https://cran.rproject.org/web/packages/rgeos/index.html>Bohlin
- BIVAND, R.; LEWIN-KOH, N. Maptools: Tools for Handling Spatial Objects. R package version 0.9.4. Disponível em <https://CRAN.R-project.org/package=maptools>, 2018.
- BODIGUEL, X.; LOIZEAU, V.; LE GUELLEC, A. M.; ROUPSARD, F.; PHILIPPON, X.; MELLON-DUVAL, C.; Influence of sex, maturity and reproduction on PCB and

- p,p'DDE concentrations and repartitions in the European hake (*Merluccius merluccius*, L.) from the Gulf of Lions (N.W. Mediterranean). **Sci Total Environ.** 20;408(2):304-11. 2009 doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.10.004.
- BOSWELL, P. G.; CARR, P. W.; COHEN, J. D.; HEGEMAN, A. D. Easy and accurate calculation of programmed temperature gas chromatographic retention times by back-calculation of temperature and hold-up time profiles. **Journal Chromatogr A.**, v. 135, n. 2, p. 612–615, 2012.
- BOULOUBASSI I., **Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu marin côtier: cas du delta du Rhône.** 1990. p. 344. Thesis (Doctorat en Chimie), Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- BOULOUBASSI, I., SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH) **Oceanol. Acta**, 16: 145-161. 1993.
- BRASIL, Decreto Legislativo nº 204, 2004. Aprovação o texto da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes;
- BRASIL. Plano de Ação para a Gestão Adequada das Bifenilas Policloradas (PCB). Brasília, 2014a.
- BRASIL. Plano de Ação para os Novos Poluentes Orgânicos Persistentes (Novos POPs) de Uso Industrial. Brasília, 2014b.
- BRAY E.E.; EVANS E.D. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim Acta* 22: 2-15. 1961.
- BREDARIOL, C. S. O Aprendizado da negociação em conflitos ambientais. A Associação Nacional de Pós-Graduação e Pesquisa em Ambiente e Sociedade **ANPPAS**, 2002.
- BREIVIK, K. SWEETMAN, A.; PACYNA, J. M.; JONES, K. C. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach. Global production and consumption. **The Science of The Total Environment**, v. 290, n. 1–3, p. 181–198, 2002.
- BRUNO, A. A. G. **Água, fonte de vida.** In: TUBBS FILHO, D.; ANTUNES, J. C. O.; VETTORAZZI, J. S. (Org.). **Bacia Hidrográfica dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu-Mirim - Experiências para a gestão dos recursos hídricos.** Rio de Janeiro: INEA, 2012. v. I, p. 11-15.
- BUCHMAN, M. F. NOAA screening quick reference tables, NOAA OR&R Report 08-1. Seattle WA: **Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration.** p 34. 2008..
- BUDZINSKI, H., et al. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, 58(1-2), 85-97. 1997 doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5)
- BULL, D.; HATHAWAY, D. Pragas e venenos: agrotóxicos no Brasil e no terceiro mundo. **Petrópolis: Vozes/Oxfam/Fase**, 1986.
- BUSTILLOS, O.; SASSINE, A.; MARCH, R. **A espectrometria de massas quadrupolar** 1ª Ed. São Paulo: Editora Scortecci, 2003

- Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. 2001. Available at <https://ccme.ca/en/summary-table>.
- CÁRDENAS-SORACÁ D. M. et al. Development of an analytical methodology for the determination of organochlorine pesticides by ethylene-vinyl acetate passive samplers in marine surface waters based on ultrasound-assisted solvent extraction followed with headspace solid-phase microextrac. **J Chromatogr A**.1605. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.062>
- CARREIRA R. S. et al. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de MO em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Quim. Nova**, 32, 1805-1811. 2009
- CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**. 67, 1. 2008. DOI:<https://doi.org/10.53393/rial.2008.v67.32785>.
- CARVALHO, A. B. C. et al. Evolution of the sources contribution of aliphatic hydrocarbons and their fate in Sepetiba Bay, Rio De Janeiro, **Brazil Estuar. Coast. Shelf Sci.**, 261. 2021.
- CARVALHO, A. B. C. et al. Sterols and PAHs as indicators of pollution and sources of organic matter at Southeast Brazilian Bay **Mar. Poll. Bul.**, 181. 2022.
- CASTAÑEDA-CHÁVEZ, M. R.; LANGO-REYNOSO, F.; NAVARRETE-RODRÍGUEZ, G. Hexachlorocyclohexanes, cyclodiene, methoxychlor, and heptachlor in sediment of the Alvarado lagoon system in Veracruz, Mexico. **Sustain**. 10:1–14. 2018. Doi: <https://doi.org/10.3390/su10010076>
- CASTELLO, G.; MORETTI, P.; VEZZANI, S. Retention models for programmed gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 10, p. 1607–1623, 2009.
- CAVALCANTE, S. L. S. **Estudo da influência da dinâmica da plataforma continental nas baías de Ilha Grande e Sepetiba via aninhamento de modelo numérico costeiro à modelo numérico oceânico**. 2010. 127 p. Tese (Doutorado em Engenharia Oceânica), Rio de Janeiro, RJ: COPPE/UFRJ
- CEBECI, Z. et al. ppclust: probabilistic and possibilistic cluster analysis. R package version 1.1.0 [online]. Vienna: R package. 2017 Available at: <https://cran.r-project.org/web/packages/ppclust/ppclust.pdf> [Accessed: 17 November 2021]. » <https://cran.r-project.org/web/packages/ppclust/ppclust.pdf>
- CETESB. FIT-Ficha de Informação Toxicológica. **Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental**, São Paulo. 2014.
- CHENG, J. O.; KO, F. C. Occurrence of PBDEs in surface sediments of metropolitan rivers: sources, distribution pattern, and risk assessment. **Sci Total Environ**. 637–638:1578–85. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.075>.
- CHIARADIA, M. C., COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Quim Nova**. 31(3): 623-636. 2008. Doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422008000300030>.
- CHRISTENSEN, J. H. et al. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara

- Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, 158(10), 3290-3297. 2010
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.07.015>
- CHU, S.; HONG, C. Retention indexes for temperature-programmed gas chromatography of polychlorinated biphenyls. **Anal Chem**. 76:5486–97. 2004.
Doi: <https://doi.org/10.1021/ac049526i>.
- CLARK Jr, R.C.; BLUMER, M. 1967. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, 12: 79-87.
- COHEN, A. S. **Paleolimnology: the history and evolution of lake systems**. New York: Oxford University Press. 500p. 2003.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia. Campinas**: Editora da UNICAMP, 2006. 452p
- COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; FIGUEIRA, R. C. L.; MAHIQUES, M. M. de; MARTINS, C. C. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). **Marine Pollution Bulletin**, 70(1–2), 247–252. 2013. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2013.02.022>
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no 430, de 13 de maio de 2011**. Acessado em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>
- COSTA, L. G.; GIORDANO, G. Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. **NeuroToxicology**. 28: 1047-67. 2007.
- CUNHA, C. L. N.; ROSMAN, P. C. C.; MONTEIRO, T. C. N. **Caracterização da Circulação Bidimensional da Baía de Sepetiba**. In: **XIV Simpósio Brasileiro De Recursos Hídricos E Do V Simpósio De Hidráulica E Recursos Hídricos Dos Países De Língua Oficial Portuguesa**. Aracaju-SE: ABRH, v. 1. p. 151-151. 2001.
- CUNHA, C.L.N., ROSMAN, P.C.C., FERREIRA, T.C.N.M. Hydrodynamics and water quality models applied to Sepetiba Bay. **Continental Shelf Research**. 26, pp. 1940–1953. 2006.
- CUNHA, R. C., DUPAS, F. A., PONS, N. A. D.; TUNDISI, J. G. T. Análise da influência das variáveis ambientais utilizando inferência fuzzy e zoneamento das vulnerabilidades. Estudo do caso da Bacia Hidrográfica do Ribeirão do Feijão, São Carlos - SP. **Geociências**, 30, 399-414. 2011.
- D'AMATO, C.J.; TORRES, J.P.; MALM, O. DDT (dicloro difenil tricloroetano): toxicidade e contaminação ambiental – uma revisão. **Quím. Nova**, v. 25, n. 6, 2002.
- DALLA VILLA, R.; DORES, E. F. G. C.; CARBO, L.; CUNHA, M. L. F. Dissipation of DDT in a heavily contaminated soil in Mato Grosso, Brazil. **Chemosphere**, v. 64, n. 4, p. 549-554, 2006.
- DEHOFFMANN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry: principles and applications**. 2. Ed. Nova York: John Wiley and Sons, 1999
- DICKHUT, R., CANUEL, E., GUSTAFSON, KE, LIU, K., ARZAYUS, K., WALKER, S., MACDONALD, E. (2000). Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. **Environmental Science & Technology**, 34(21), 4635–4640

- DOBERMANN, A.; OBERTHÜR, T. Fuzzy mapping of soil fertility - a case study on irrigated riceland in the Philippines. *Geoderma*, 77(2-4), 317-339. 1997 doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00028-1)
- DOWNIE, D (ed). Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). Green Polit An A-to-Z Guid. Thousand Oaks, CA: **SAGE Publications, Inc.**, Sage Knowledge. 2011. Doi: <https://doi.org/10.4135/9781412971867.n117>
- DURAN R, CRAVO-LAUREAU C. Role of environmental factors and microorganisms in determining the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the marine environment. **FEMS Microbiol Rev.** 1;40(6):814-830. 2016. doi: 10.1093/femsre/fuw031.
- DVORSKÁ, A., LAMMEL, G.; KLÁNOVÁ, J. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over Central Europe. **Atmospheric Environment**, 45(2), 420-427. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2010.09.06>
- EC COUNCIL REGULATION No 1257/96 of 20 June 1996 concerning humanitarian aid. Official Journal L 163 , 02/07/1996 P. 0001 - 0006. Current consolidated version: 26/07/2019. Available at <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/1996/1257/oj>.
- EC. Directive 2002/95/ec of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment. Off J Eur Comm L. 2003;19–23. Available at <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:EN:PDF>.
- EGLINTON, G., HAMILTON, R. J. Leaf Epicuticular Waxes. **Science**, 156 (3780). 1967 1322-1335 doi:10.1126/science.156.3780.1322
- EGLINTON, G.; GONZALEZ, A. G.; HAMILTON, R. J.; RAPHAEL, R. A. Hydrocarbon constituents of the wax coatings of plant leaves: a taxonomic survey **Phytochemistry**, 1, pp. 89-10. 1962.
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. – Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, revision 2, 2016
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. – EPA method 3550C: Ultrasonic extraction. Ohio. [http://www.caslab.com/EPA-methods/PDF/EPA method- 3550C.pdf](http://www.caslab.com/EPA-methods/PDF/EPA%20method-3550C.pdf)
- EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. – EPA method 3630C: Silica gel. cleanup. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3630c.pdf>
- ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de Liminologia**. 2ºed. Editora Interciência, 1998
- FARRINGTON, J.W.; FREW, N.M.; GSCHWED, P.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in North-Western Atlantic Coastal and Continental Margin Sediments. **Estuarine Coastal Marine Science**, 5, 792-808. 1977.
- FEEMA. Baía de Sepetiba - Rios da baixada da Baía de Sepetiba diagnóstico de qualidade de água e sedimentos. 2006.
- FIELD, J.A., SIERRA-ALVAREZ, R. Microbial degradation of chlorinated benzenes. **Biodegradation** 19: 463-480. 2008

- FIGUEIREDO, L.H.M., WAGENER, A.L.R., DAGAUT, J., SALIOT, A. Nonaromatic hydrocarbons in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. **Journal Brazilian Chemical Society** 19, 516-527. 2008.
- FONSECA, E.F.; BAPTISTA NETO, J.A.; SILVA, C.G. Heavy metal accumulation in mangrove sediments surrounding a large waste reservoir of a local metallurgical plant, Sepetiba Bay, SE, Brazil. **Environ Earth Sci** 70: 643, 2013. Doi: <https://doi.org/10.1007/s12665-012-2148-3>
- FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020- 2026. 2008.
- FRAGOSO, M. R. Estudo Numérico da Circulação Marinha da Região das Baías de Sepetiba e Ilha Grande (RJ). 1999. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física), Universidade de São Paulo, IIOUSP, São Paulo.
- FRANCIONI, E.; WAGENER, A.; SCOFIELD, A. L.; CAVALIER, B. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon in Perna perna from Guanabara Bay, Brazil. **Environmental Forensics**, 6(4), 361-370. 2005
- FRANSSEN, H. J. W. M. H.; VAN EIJSBERGEN, A. C.; STEIN, A. Use of spatial prediction techniques and fuzzy classification for mapping soil pollutants. **Geoderma**, 60(2-4), 243-262. 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00024-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00024-4)
- FREITAS, M. B.; RODRIGUES, S. C. A. As consequências do processo de desterritorialização da pesca artesanal na Baía de Sepetiba (RJ, Brasil): um olhar sobre as questões de saúde do trabalhador e o ambiente. **Revista Ciência e Saúde Coletiva**, v.19, n.10. 2014.
- GALVÃO, P.; HENKELMANN, B.; LONGO, R.; DORNELES, P. R.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; SCHRAMM, K. W. Partition of organochlorine concentrations among suspended solids, sediments and brown mussel Perna perna, in tropical bays. **Chemosphere**. 114:9–15. 2014. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.008>.
- GARDES, T.; PORTET-KOLTALO, F.; DEBRET, M.; HUMBERT, K.; LEVAILLANT, R.; SIMON, M.; COPARD, Y. Temporal trends, sources, and relationships between sediment characteristics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from the major Seine estuary tributary, **France Appl. Geochem.**, 122, p. 104749. 2020.
- GAROFOLO, L.; RODRIGUEZ, D. A. Impacto observado das mudanças no uso e cobertura da terra na hidrologia de bacias com ênfase em regiões tropicais. **Pesquisa Florestal Brasileira, [S. l.]**, v. 42, 2022. DOI: [10.4336/2022.pfb.42e201902069](https://doi.org/10.4336/2022.pfb.42e201902069).
- GARRIGUES P.; BUDZINSKI H.; MANITZ M. P.; WISE S. A. Pyrolytic and petrogenic inputs in recent sediments: a definitive signature through phenanthrene and chrysene compound distribution. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 7(4), 275-284. 1995.
- GEVAO, B.; PORCELLI, M.; RAJAGOPALAN, S.; KRISHNAN, D.; MARTINEZ-GUIJARRO, K.; ALSHEMMARI, H.; BAHLOUL, M.; ZAFAR, J. Spatial and temporal variations in the atmospheric concentrations of “Stockholm Convention” organochlorine pesticides in Kuwait. **Science of The Total Environment**, v. 622–623, p. 1621–1629. 2018.

- GLISH, G. L.; VACHET, R. W., The basics of mass spectrometry in the twenty-first century. **Nature Reviews Drug Discovery**. 1132. 2003.
- GONÇALVES, R. A.; OLIVEIRA, D. f.; REZENDE, C. E.; ALMEIDA, P.; LACERDA, L. D.; GAMA, B. A. P.; GODOY, J. M. Spatial and Temporal Effects of Decommissioning a Zinc Smelter on the Sediment Quality of an Estuary System: Sepetiba Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society** 31, 683-693. 2020.
- GORMLEY Á, POLLARD S, ROCKS S. Guidelines for environmental risk assessment and management - **Green Leaves III. Risk Manag.** 2011. Available at https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/69450/pb13670-green-leaves-iii-1111071.pdf.
- GOTTLIEB O. R.; **Introdução à espectrometria de massa das substâncias orgânicas** USPCQ: Rio de Janeiro, 1968
- GRIPP, L., CARREIRA, R. S.; MOREIRA, D.; MASSONE, C. G. Method development and application to sediments for multi-residue analysis of organic contaminants using gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Anal Bioanal Chem.** 414, 5845–5855. 2022a. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-022-04148-7>
- GRIPP, L.; MASSONE, C. G.; CARREIRA, R. da S.; WAGENER, A. de L. R. Fuzzy Logic: adding natural uncertainties into environmental assessment . **Ocean and Coastal Research**, 70. 2022b. Doi: <https://doi.org/10.1590/2675-2824070.21080lg>
- GÜLER, C.; KURT, M. A.; ALPASLAN, M.; AKBULUT, C. Assessment of the impact of anthropogenic activities on the groundwater hydrology and chemistry in Tarsus coastal plain (Mersin, SE Turkey) using fuzzy clustering, multivariate statistics and GIS techniques. *Journal of Hydrology*, 414-415, 435-451, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.11.021>
- HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; AHMED, M. K.; ISLAM, M. S.; TOKUMURA, M.; MASUNAGA, S. Occurrence, distribution and possible sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the surface water from the Bay of Bengal coast of Bangladesh. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 167, 450– 458. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.052>
- HARMOUCHE-KARAKI, M.; MATTA, J.; HELOU, K.; MAHFOUZ, Y.; FAKHOURY-SAYEGH, N.; NARBONNE, J.-F. Serum concentrations of selected organochlorine pesticides in a Lebanese population and their associations to sociodemographic, anthropometric and dietary factors: ENASB study. **Environmental Science and Pollution Research International**, 25(15), 14350-14360. 2018. Doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-9427-1>
- HATJE, V. & ANDRADE, J. B. **Baía de Todos os Santos. Aspectos oceanográficos** [online]. Salvador: EDUFBA. 2009. Available at: <http://www.meioambiente.ba.gov.br/arquivos/File/Publicacoes/Livros/baia2009.pdf> [Accessed: 30 October 2022].
- HAUSER, A.; DASHTI, H.; KHAN, Z.H. Identification of biomarker compounds in selected Kuwait crude oils. **Fuel**, 78:1483-1488. 1999.
- HEDGES, J.I.; STERN, J.H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. **Limnol. Oceanogr.** 29, 657–663. 1984.

- HEWITT, L.M., MARVIN, C.M., Analytical methods in environmental effects-directed investigations of effluents, **Mutat. Res.** v. 589, 208. 2005.
- HOFFMANN E, STROOBANT V. **Mass spectrometry Mass spectrometry**. 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd; 2007. British Library
- HOPKE, P. K. It is time to drop principal components analysis as a “receptor model.” **Journal of Atmospheric Chemistry**, 72, 127-128. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10874-015-9309-1>
- HOROWITZ, A. J. **A primer on sediment-trace element chemistry**. 2 ed. Chelsea, EUA: Lewis Publisher, 136p. 1991.
- HOU, S.; STEVENSON, K. A. J. M.; HARYNUK, J. J. A simple, fast, and accurate thermodynamic-based approach for transfer and prediction of gas chromatography retention times between columns and instruments Part I: Estimation of reference column geometry and thermodynamic parameters. **Journal of Separation Science**, v. 41, n. 12, p. 2544–2552, 2018.
- HUANG, C. et al. Tracing the sources and microbial degradation of PCBs in field sediments by a multiple-line-of-evidence approach including compound-specific stable isotope analysis. **Water Research**, p. 115977, 2020.
- HUHNERFUSS, H., SHAH, M.R. Enantioselective chromatography—a powerful tool for the discrimination of biotic and abiotic transformation processes of chiral environmental pollutants. **Journal of Chromatography A**. 1216, 481-502. 2009.
- HUNT, J.; **Petroleum geochemistry and geology**, 2nd ed., W. H. Freeman: New York, 1996.
- IARC. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. **IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum**, 18:1–124. 1978. PMID:2155091bigbami et al., 2015
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, Revisão 005, 2016.
- JU, D.; YOUNG, T. M. The influence of the rigidity of geosorbent organic matter on non-ideal sorption behaviors of chlorinated benzenes. **Water Research**, v. 39, p. 2599-2610, 2005.
- KARASEK, F. W.; CLEMENT, R. E. **Basic gas chromatography – mass spectrometry**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1988.
- KATO, K; MORENO, C. **Baía de Sepetiba: fronteira do desenvolvimentismo e os limites para a construção de alternativas**. In: **Instituto Políticas Alternativas para o Cone Sul – PACS**, 126p. Rio de Janeiro, 2015.
- KELMAN, R., CASTRO, T., HALLOT, C., et al., **Avaliação de impactos de novas transposições de águas propostas para o rio Paraíba do Sul**. Relatório técnico, AGEVAP:PSR. 2013
- KENNISH, M.J. **Ecology of Estuaries Anthropogenic Effects**. CRC Press, Inc., Boca Raton, 494 p. 1992.
- KENNISH, M.J. **Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution**. Boca Raton, USA: CRC Press: 524 pp, 1997.
- KILLOPS, S.D.; KILLOPS, V.J. **Introduction to organic geochemistry**. Massachusetts: Blackwell, 2005.

- KJERFVE, B.; RIBEIRO, C. H. A.; DIAS, G. T. M.; FILIPPO, A. M.; QUARESMA, V. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanahara, Rio de Janeiro, Brazil. **Continental Shelf Research**, 17(13), 1609-1643, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(97\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(97)00028-9)
- KLOSTERHAUS, S. L.; STAPLETON, H. M.; GUARDIA, M. J.; GREIG, D. J. Brominated and chlorinated flame retardants in San Francisco Bay sediments and wildlife. **Environ Int.** 47:56–65. 2012 Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.06.005>.
- KNOPPERS, B.; KJERFVE, B.; CARMOUZE, J. P. Trophic state and water turn-over time in six choked coastal lagoons in Brazil. **Biogeochemistry** 14, 149–166. 1991.
- KNOPPERS, B.; EKAU, W.; FIGUEIREDO, A. G. The coast and shelf of East and Northeast Brazil and material transport. **Geo-Mar. Lett.**, v. 19, n. 3, p. 171–178, 1999
- KRISHNAPURAM, R. **Generation of membership functions via possibilistic clustering**. In: **IEEE International Conference on Fuzzy Systems**, 2, 902-908, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1109/fuzzy.1994.343851>
- KRISTENSON, E. M.; RAMOS, L.; BRINKMAN, U. A. Recent advances in matrix solid-phase dispersion. **Trends Analyt Chem.** 25(2):96-111. 2006.
- KUBASEK, N. K.; GARY, S. S. **Environmental Law**. 5a. ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, Nova Jersey, 2005.
- KURT-KARAKUS, P.; ALEGRIA, H.; BIRGUL, A.; GUNGORMUS, E.; JANTUNEN, L. Organophosphate ester (OPEs) flame retardants and plasticizers in air and soil from a highly industrialized city in Turkey. **Science of the Total Environment**, 625, 555-565. 2018 doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.307
- LACERDA, L. D.; MOLISANI, M. M. Three decades of Cd and Zn contamination in Sepetiba bay, SE Brazil; Evidence from the mangrove oyster *Crassostreaa rhizophorae*. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n.8, p. 974-977, 2006.
- LARINI L. **Toxicologia dos Praguicidas**. São Paulo: Editora Manole. p: 30-47. 230 p. 1999.
- LI, H.; JIANG, W.; PAN, Y.; LI, F.; WANG, C.; TIAN, H. Occurrence and partition of organochlorine pesticides (OCPs) in water, sediment, and organisms from the eastern sea area of Shandong Peninsula, Yellow Sea, China. **Mar Pollut Bull.** 162:111906. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111906>.
- LI, Y.; CHEN, L.; NGOC, D. M.; DUAN, Y. P.; LU, Z. B.; WEN, Z. H.; MENG, X. Z. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in PM_{2.5}, PM₁₀, TSP and gas phase in office environment in Shanghai, China: occurrence and human exposure. **PLoS One.** 20;10(3):e0119144. 2015. doi: 10.1371/journal.pone.0119144.
- LI, H. C.; MANI, C.; KUPFER, D. Reversible and time-dependent inhibition of the hepatic cytochrome P450 steroidal hydroxylases by the proestrogenic pesticide methoxychlor in rat and human. **Journal of Biochemical Toxicology**, v. 8, n. 4, p. 195–206, 1993.
- LI, Q.; LU, Y.; WANG, P.; WANG, T.; ZHANG, Y.; SURIYANARAYANAN, S.; LIANG, R.; BANINLA, Y.; KHAN, K. Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils

- around the Yellow and Bohai Seas, China. **Environmental Pollution**, v. 239, p. 233–241, 2018.
- LIAO, Z.; ZENG, M.; WANG, L. Atmospheric oxidation mechanism of polychlorinated biphenyls (PCBs) initiated by OH radicals. **Chemosphere**, v. 240, p. 124756, 2020
- LINDOLFO, N. S. O impacto ambiental decorrente do processo industrial na área e nos arredores da Companhia Mercantil e Industrial Ingá – Bairro da Ilha da Madeira (Município de Itaguaí, RJ). Khorá, **Revista Transdisciplinar**, v. 2, n. 2, 2015.
- LOPES, E. F. O Porto Sudeste e a Vulnerabilidade Socioambiental na Ilha da Madeira, Itaguaí, RJ. 2014. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, Rio de Janeiro.
- LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, p. 497-516, 1996.
- MA, Y.; YUN, X.; RUAN, Z.; LU, C.; SHI, Y.; QIN, Q.; MEN, Z.; ZOU, D.; DU, X.; XING, B.; XIE, Y. Review of hexachlorocyclohexane (HCH) and dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) contamination in Chinese soils. **Science of The Total Environment**, v. 749, p. 141212, 2020.
- MACDONALD, D. D. Approach to the assessment of sediment quality in Florida Coastal Waters. **Assessment**. 1:126, 1994.
- MACKAY, D.; SHIU, W.Y.; MA, K.C. **Illustrated Handbook of Physico-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals**, Vol. II Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans, Lewis Publishers, Boca Raton. p. 597. 1992.
- MADEIRA, A.; PAULO, J.; HELENA, M. **Applications of Tandem Mass Spectrometry: From Structural Analysis to Fundamental Studies. Tandem Mass Spectrometry - Applications and Principles**. InTech. 2012 doi:10.5772/31736.
- MAKINO, M. Prediction of aqueous solubility coefficients of polychlorinated biphenyls by use of computer-calculated molecular properties. **Environment International**, v. 24, n. 5–6, p. 653–663, 1998.
- MAO S, LIU S, ZHOU Y, AN Q, ZHOU X, MAO Z, WU Y, LIU W. The occurrence and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils across China with an emphasis on unintentionally produced PCBs. **Environ Pollut**. 15;271:116171. 2021. doi: 10.1016/j.envpol.2020.116171.
- Marinha do Brasil. Diretoria de Portos e Costas. Normas da Autoridade Marítima para Obras, Dragagens, Pesquisa e Lavra de Minerais sob, sobre e às margens das águas sob jurisdição nacional - NORMAM-11. Rio de Janeiro, 2001. 57 p
- MARTINS, G. R. **Disputas por legitimidade em torno dos grandes projetos de investimento: Uma análise do processo de criação do Superporto do Açu em São João da Barra – RJ**. 2013. Dissertação (Mestrado em Planejamento Urbano e Regional) - Programa de Pós-Graduação em Planejamento Urbano e Regional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MARTINS, G. R. Passado, presente e futuro na perspectiva dos planos urbanos: uma análise do papel da parte oeste no contexto da expansão urbana da metrópole

- do Rio de Janeiro, **Espaço e Economia [Online]**, 2020, DOI: <https://doi.org/10.4000/espacoeconomia.16452>
- MASCI, J., BOSCAINI, D.; BRONSTEIN, M. M.; VANDERGHEYNST, P. **Proceedings of the IEEE International Conference. In: Computer Vision (ICCV) Workshops**, pp. 37-45. 2015.
- MASSONE, C. G.; WAGENER, A. L. R.; ABREU, H. M.; VEIGA, Á. Revisiting hydrocarbons source appraisal in sediments exposed to multiple inputs. **Marine Pollution Bulletin**, 73 (1), 345-354, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.05.043>
- MATOS, P. O. **Análise dos planos de desenvolvimentos elaborados no Brasil após o III PND**. 2002 Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Unidade da USP Piracicaba.
- MAZUREK, M.A.; SIMONEIT, B.R.T. **Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas**. In: **Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air**, L.H. Keith, editor. Ann Arbor Science/Butterworth, Boston, 353- 370; 1984.
- MEGSON D, BENOIT NB, SANDAU CD, CHAUDHURI SR, LONG T, COULTHARD E, JOHNSON GW. Evaluation of the effectiveness of different indicator PCBs to estimating total PCB concentrations in environmental investigations. **Chemosphere**. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124429>.
- MEIRE, R. O.; LEE, S. C.; YAO, Y.; TARGINO, A. C.; TORRES, J. P. M.; HARNER, T. Seasonal and altitudinal variations of legacy and current-use pesticides in the Brazilian tropical and subtropical mountains. **Atmospheric Environment**, v. 59, p. 108– 116, 2012.
- MELLO, M.R., TELNAES, N., GAGLIANONE, P.C., CHICARELLI, M.I., BRASSEL, S.C., MAXWELL, J.R. Organic geochemical characterization of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins, **Organic Geochemistry**, v.13, pp. 31-45. 1988.
- MELO, R. F.; BRITO, L. T. de L.; GIONGO, V.; ANGELOTTI, F.; MIGUEL, A. A. **Pesticidas e seus impactos no ambiente**. In: **E. Semiárido (Ed.). Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro**. Petrolina, p.101-136. 2010.
- MENDES, R. A.; LOPES, A. S.; SOUZA, L. C.; LIMA, M. O.; SANTOS, L. S. DDT concentration in fish from the Tapajós River in the Amazon region, Brazil. **Chemosphere**. 153:340-5. 2016. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.054.
- MEYER, C. A Case in Case Study Methodology. **Field Methods**, 13, 329-352. 2001. Doi: <http://dx.doi.org/10.1177/1525822X0101300402>
- MEYERS, P.; ISHIWATARY R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**. 20(7): 867-900. 1993.
- MEYERS, P.A. Organic Geochemical Proxies of Paleoceanographic, Paleolimnologic, and Paleoclimatic Processes. **Organic Geochemistry**, 27, 213-250. 1997.
- MEYERS, P. A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes.

- Organic Geochemistry**, v. 34, p. 261-289. 2003. Doi: [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00168-7)
- MIRANDA-FILHO, K. C.; MONTONE, R. C.; FILLMANN, G. **Compostos organoclorados**. In: BAPTISTA NETO, J. A.; WALLNERKERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. (ed.). **Poluição marinha**. Rio de Janeiro: Interciência. p. 97-160. 2008.
- MOHR, S.; COSTABEBER, I. H. Aspectos toxicológicos e ocorrência dos bifenilos policlorados em alimentos. **Ciência Rural**, v.42, p.559-566. 2012.
- MOLDOWAN, J.M., SEIFERT, W.K., GALLEGOS, E.J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks, **American Association of Petroleum Geologists bulletin**, v.69, pp. 1255-1268. 1985.
- MOLDOWAN, J.M.; SUNDARARAMAN, P.; SALVATORI, T.; ALAJBEG, A.; GJUKIC, B.; LEE, C.Y.; DEMAISON, G.J. **Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia)**. In: **Biological markers in sediments and petroleum**. (Eds) MOLDOWAN, J.M.; ALBRECHT, P.; PHILP, R.P. PRENTICE Hall, ENGLEWOOD CLIFFS, N.J., p. 370-401. 1992
- MONTEZUMA, P. N. **Impactos nos Processos de Assoreamento na Baía de Sepetiba–RJ, de Sedimentos Oriundos da Bacia Contribuinte e de Dragagens Portuárias**. 2007. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Oceânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- MONTUORI, P.; AURINO, S.; GARZONIO, F.; TRIASSI, M. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk, **Sci. Total Environ.** 571, 1001–1016. 2016.
- MOON, H. B.; CHOI, M.; YU, J.; JUNG, R. H.; CHOI, H. G. Contamination and potential sources of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water and sediment from the artificial Lake Shihwa, Korea. **Chemosphere**. 88:837–43. 2012. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.091>.
- MUNOZ, D.; DOUMENQ, P.; ELHY, M.C.; GUILIANO, M.; JACQUOT, F.; SCHERRER, P.; MILLE, G. In situ evolution over an 8-year period in mangrove soil. Qualitative and quantitative analysis by high resolution GC/MS. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 9: 129-136. 1996.
- NAHIR, T. M.; MORALES, K. M. Constant holdup times in gas chromatography by programming of column temperature and inlet pressure. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 19, p. 4667–4670, 2000.
- NEFF, J. M.; Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: Sources, fates and biological effects. **Applied Science Publishers**, p. 262. London, UK. 1979.
- NEFF, W. S. **Work and human behavior** (3rd ed.). Aldine Publishing Co. 1985
- NETTO, A. D. P. MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, p. 765-773, 2000.
- NOLLET, L. M. L.; GELDER, L. S. P. D. **Handbook of Water Analysis**. [s.l.] CRC Press, 2000

- NRC. **Oil in the Sea III: Inputs, Fates, and Effects**. National Research Council. 2003
- ODEH, I. O. A.; MCBRATNEY, A. B.; CHITTLEBOROUGH, D. J. Soil pattern recognition with fuzzy-c-means: application to classification and soil-landform interrelationships. **Soil Science Society of America Journal**, 56(2), 505-516, 1992. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600020027x>
- OLIVEIRA, A. H.; CAVALCANTE, R. M.; DUAVÍ, W. C.; FERNANDES, G. M.; NASCIMENTO, R. F.; QUEIROZ, M. E.; MENDONÇA, K. V. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. **Sci Total Environ**. 15;542(Pt A):254-63. 2016 doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.058.
- ONTIVEROS-CUADRAS, J. F.; RUIZ-FERNÁNDEZ, A. C.; SANCHEZ-CABEZA, J. A.; PÉREZ-BERNAL, L. H.; PREDA, M.; PÁEZ-OSUMA, F. Mineralogical signatures and sources of recent sediment in a large tropical lake. **International Journal of Sediment Research**, 33, 183–190. 2018.
- ONU – Organização das Nações Unidas, 2020 <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/Default.aspx> acessado em: 27 de junho de 2020
- PACS. **Baía de Sepetiba: fronteira do desenvolvimentismo e os limites para a construção de alternativas**. 1o ed. Rio de Janeiro, 2012
- PAGE, D.S.; BOEHM, P.D.; DOUGLAS, G.S.; BENICE, 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: 247-266. 1999.
- PANCOST, R. D.; BOOT, C. S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. **Marine Chemistry**, 92(1-4), 239 - 261. 2004. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.029>
- PAMPANIN, D. M.; SYDNES, M. O. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment**. In: KUTCHEROV, V. , KOLESNIKOV, A. , editors. Hydrocarbon [Internet]. London: IntechOpen; 2013. Available from: <https://www.intechopen.com/chapters/41885> doi: 10.5772/48176
- PARIATAMBY, A.; KEE, Y. L., Persistent Organic Pollutants Management and Remediation, **Procedia Environmental Sciences**, Volume 31, Pages 842-848, 2016
- PATEL, K.; FUSSELL, R. J.; HETMANSKI, M.; GOODALL, D. M.; KEELY, B. J. Evaluation of gas chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry for the determination of organochlorine pesticides in fats and oils. **Journal of Chromatography A**, 1068(2), 289-296. 2005. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2005.01.040>
- PATHIRAJA, G.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A.; TE'O, V.S.J. Effective degradation of polychlorinated biphenyls by a facultative anaerobic bacterial consortium using alternating anaerobic aerobic treatments **Sci. Total Environ.**, 659, pp. 507-514. 2019.

- PATO, P. S. Implantação Da Companhia Siderúrgica Do Atlântico Na Baía De Sepetiba-RJ. **Revista Tamoios**, [S.l.], v. 6, n. 2, p. 54 - 62, dez. 2010.
- PEDENTCHOUK N, SUMNER W, TIPPLE B, PAGANI M. Delta C-13 and delta D compositions of n-alkanes from modern angiosperms and conifers: An experimental set up in central Washington State, USA. **Organic Geochemistry** 39: 1066-71. 2008.
- PETERS, K. E.; RAMOS, L. S.; ZUMBERGE, Z. E.; VALIN, Z. C.; SCOTese, C. R.; GAUTIER, D. L. Circum-Arctic petroleum systems identified using decision-tree chemometrics. **Amer Assoc Petrol Geol Bull** 91:877–913. 2007.
- PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide**, 2nd edn. Cambridge University Press, Cambridge, 1155 p. 2005.
- PETERS, K. E.; J. M. MOLDOWAN. **The biomarker guide; interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments**. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 363 p. 1993.
- PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., MCCAFFREY, M.A., FAGO, F.J. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics, **Organic Geochemistry**, v.24, pp. 765-783. 1996.
- PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M. **The Biomarker Guide Vol. 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History**. 2nd Edition, Cambridge University Press, New York. 2005.
- PFEIFFER, J.; BROSCHEIT, S.; GEMULLA, R.; GÖSCHL, M. **A Neural Autoencoder Approach for Document Ranking and Query Refinement in Pharmacogenomic Information Retrieval**. In: **Proceedings of the BioNLP 2018 workshop**, Melbourne, Australia. Association for Computational Linguistics pages 87–97, 2018.
- PIETROŃ, W. J.; MAŁAGOCKI, P. Quantification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food. A review. **Talanta**. 15; 167:411-427. 2017. doi: 10.1016/j.talanta.2017.02.043.
- PINHEIRO PPO, MASSONE CG, CARREIRA RS. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: a regional assessment in SE Brazil. **Mar Pollut Bull**. 120:6–17. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.049>.
- PINTO, L. M. DE O. Implicações da Contaminação por Metais Pesados no Meio Ambiente da Baía de Sepetiba e Entorno: O Caso da Cia Mercantil Ingá, 2005.
- PIZZINI S, MORABITO E, GREGORIS E, VECCHIATO M, CORAMI F, PIAZZA R, GAMBARO A. Occurrence and source apportionment of organic pollutants in deep sediment cores of the Venice Lagoon. **Mar Pollut Bull**. 164:112053. 2021. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112053>.
- PONÇANO, W.L. **Sedimentação atual na baía de Sepetiba, estado do Rio de Janeiro: contribuição à avaliação de viabilidade geotécnica da implantação de um porto**. 1976. pp. 278. Dissertação (Mestrado em Geociências). Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- POSPÍŠILOVÁ, J. KOZŁOWSKI, T.T., PALLARDY, S.G. Physiology of Woody Plants. **Biologia Plantarum** 40, 168. 1997. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1001045426068>

- POZO K, OYOLA G, ESTELLANO VH, HARNER T, RUDOLPH A, PRYBILOVA P, KUKUCKA P, AUDI O, KLÁNOVÁ J, METZDORFF A, FOCARDI S. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of three Chilean cities using passive air samplers. **Sci Total Environ.** 15; 586:107-114. 2017. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.054
- R CORE TEAM. **A language and environment for statistical computing [online]. Vienna: R Foundation for Statistical Computing.** 2013 Available at: <http://www.R-project.org/> [Accessed: 15 November 2021]. » <http://www.R-project.org/>
- RAHMAN, M. M. et al. Basic Overview on Gas Chromatography Columns. **Analytical Separation Science**, p. 823–834, 2015.
- RAINA R, HALL P. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-tandem mass spectrometry with electron ionization and negative-ion chemical ionization for analyses of pesticides at trace levels in atmospheric samples. **Anal Chem Insights.** 2008:111–25. 2008. Doi: <https://doi.org/10.4137/aci.s1005>.
- RAUERT, C.; HARNER, T.; SCHUSTER, J. K.; FILLMANN, G.; CASTILLO, L. E.; FENTANES, O.; IBARRA, M. V.; MIGLIORANZA, K. S. B.; RIVADENEIRA, I. M.; POZO, K.; ARISTIZÁBAL ZULUAGA, B. H. Air monitoring of new and legacy POPs in the Group of Latin America and Caribbean (GRULAC) region. **Environ Pollut.** 243(Pt B):1252-1262. 2018. doi: 10.1016/j.envpol.2018.09.048.
- REED, N. R.; KOSHLUKOVA, S. **Heptachlor.** In: **Encyclopedia of Toxicology.** [s.l.] Elsevier, 2014. p. 840–844.
- REINIKAINEN, P.; MERILÄINEN, J.J.; VIRTANEN, A.; VEIJOLA, H.; ÄYSTÖ, J. Accuracy of ^{210}Pb dating in two annually laminated lake sediments with high Cs background **Appl. Radiat. Isot.**, 48, pp. 1009-1019. 1997.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771- 780, 2004.
- RÍOS, J. M.; RUGGERI, M. J.; POMA, G.; MALARVANNAN, G.; COVACI, A.; PULIAFITO, S. E.; CIOCCO, N. F.; ALTAMIRANO, J. C. Occurrence of organochlorine compounds in fish from freshwater environments of the central Andes, Argentina. **Science of The Total Environment**, v. 693, p. 133389, 2019.
- RIU A, ZALKO D, DEBRAUWER L. Study of polybrominated diphenyl ethers using both positive and negative atmospheric pressure photoionization and tandem mass spectrometry. **Rapid Commun Mass Spectrom.** 20:2133–42. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1002/rcm.2557>.
- RIZZI, J.; TANIGUCHI, S.; MARTINS, C. C. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from an urban- and industrial-impacted subtropical estuary (Babitonga Bay, Brazil). **Mar Pollut Bull.** 119:390–5. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.032>.
- ROCHA, D. S.; CUNHA, B. C. A.; GERALDES, M. C.; PEREIRA, S. D.; ALMEIDA, A. C. M. Metais pesados em sedimentos da baía de Sepetiba, RJ: implicações sobre fontes e dinâmica da distribuição pelas correntes de maré. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 24, n. 1, p. 63-70, 2010.

- ROCHA, T.; PERES, S. M.; BÍSCARO, H. H.; MADEO, R. C. B.; BOSCARIOLI, C.. Tutorial sobre Fuzzy-c-Means e Fuzzy Learning Vector Quantization: abordagens híbridas para tarefas de agrupamento e classificação. **Revista de Informática Teórica e Aplicada**, 19(1), 120-163. 2012.
- RODRIGUES, S. K.; MACHADO, W.; GUERRA, J. V.; GERALDES, M.; MORALES, S.; VINZÓN, S. B. Changes in Cd and Zn distribution in sediments after closure of an electroplating industry, Sepetiba Bay. **Brazil Mar Pollut Bull.** 161:111758. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111758>.
- RONCO, N. R. et al. Determination of gas-liquid partition coefficients of several organic solutes in trihexyl (tetradecyl) phosphonium dicyanamide using capillary gas chromatography columns. **Journal of Chromatography A**, v. 1584, p. 179–186, 2019.
- ROSSI, C. R. O. **Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de Santa Catarina, Brasil**. 2010. 152 pp. Dissertação (Mestrado em Oceanografia). Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.
- RUBINSTEIN, I., SIESKIND, O., ALBRECHT, P. Rearranged Sterenes in a Shale: Occurrence and Simulated Formation. **Journal of the Chemical Society**, Perkin Transaction I, pp.1833-1836. 1975.
- RUTTENBERG, K. C.; GOÑI, M. A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter. **Marine Geology**, v. 139, 1997, p. 123-145. 1975.
- SANTANA, C. R. O aprofundamento das relações do Brasil com os países do Oriente Médio durante os dois choques do petróleo da década de 1970: um exemplo de ação pragmática **Rev. bras. polít. int.** 49 (2). 2006. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0034-73292006000200009>
- SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis. **J Chromatogr A**. 6;1000(1-2):125-51. 2003. doi: 10.1016/s0021-9673(03)00305-4. PMID: 12877169.
- SÂRBU, C.; EINAX, J. W. Study of traffic-emitted lead pollution of soil and plants using different fuzzy clustering algorithms. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 390, 1293-1301, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1711-3>.
- SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. Wiley-Interscience; Hoboken, NJ, U.S.A.: 2003
- SEIFERT, W. K.; MOLDOWAN, J. M.; SMITH, G. W.; WHITEHEAD, E. V. First proof of structure of a C28-pentacyclic triterpane in petroleum, **Nature**, , 271,436-437. 1978.
- SEMADS, **Bacia Da Baía De Sepetiba, Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macrorregião**, Projeto PLANAGUA SEMADS/GTZ. 2001
- SHEN, L.; WANIA, F.; LEI, Y.D.; TEIXEIRA, C.; MUIR, D.C.G.; BIDDLEMAN, T.F. Hexachlorocyclohexanes in the North American Atmosphere **Environmental Science and Technology**, 38, pp. 965-975. 2004.
- SHIRNESHAN, G.; RIYABI, A.; MEMARIANI, M. Identification of sources of tar balls deposited along the Southwest Caspian Coast, Iran using fingerprinting

- techniques. **Sci Total Environ** 568: 979-989. 2016. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.203>
- SIGNORINI, S.R. A Study of The Circulation in Bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba Part. I, A Survey of the Circulation Based on Experimental Field Data. **Bolm Inst. oceanogr.**, 29(1): 41-55. 1980
- SILVA, L.C.; MARTINS, M. V. A.; CASTELO, W. F. L.; SAIBRO, M. B.; RANGEL, D.; PEREIRA, E.; BERGAMASCHI, S.; SOUSA, S. H. M.; VARELA, J.; LAUT, L.; CHAVES FRONTALINI, F. H.; REIS, A. T.; AGUILERA, O. G.; ZAABOUB, N.; CHERIYAN, E.; GERALDES, M. C. Trace metals enrichment and potential ecological risk in sediments of the Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, SE Brazil) **Mar. Pollut. Bull.**, 177, p. 113485. 2022.
- SIMONEIT, B. R. T. **Hidrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems.** In: **Organic Geochemistry – Principles and Applications (M. H. Engel & S. A. Macko, eds)** Topics in Geobiology. Plenum Press. New York, V. 11. 1993.
- SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere III: Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. **Atmospheric Environment**, v. 18, p. 51-67, 1984.
- SIMONEIT, B. R. T.; MAZUREK, M. A. **Natural background of biogenic organic matter in aerosols over rural areas.** In: **R. M. Rodriguez, J. A. Rispoli and D. D. Torti (eds.), Proc. Fifth Int'l. Clean Air Congress, Asoc. Argentina Contra la Cont. del Aire**, Buenos Aires, Vol. I, pp. 332–340. 1982.
- SKOOG, D. A. **Cromatografia Gasosa. Fundamento de Química Analítica.** 8. ed. Sao Paulo: Cengage Learningp. p. 899-923, 2010.
- SOARES-GOMES, A.; GAMA, B.; NETO, J.; FREIRE, D.; CORDEIRO, R.; MACHADO, W.; BERNARDES, M.; COUTINHO, R. THOMPSON, F.; PEREIRA, R. An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Regional Studies in Marine Science**, 2016
- SOBEK, A., et al. A comparison of PCB bioaccumulation factors between an arctic and a temperate marine food web. *Science of the Total Environment*, v.408, n.13, Jun 1, p.2753- 2760. 2010
- SONDOTECNICA, Plano Estratégico de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Guandu, da Guarda e Guandu Mirim, **Relatório do Diagnóstico-Final, Agência Nacional de Água**, v.1. 2006
- SOTÃO-NETO, B. M. T.; COMBI, T.; TANIGUCHI, S.; ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R.; RAMOS, R. B.; FIGUEIRA, R. C. L.; MONTONE, R. C. Persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) in the surface sediments of a large tropical bay (Todos os Santos Bay, Brazil). **Mar Pollut Bull.** 161. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111818>
- SPARKMAN, O. D., PENTON, Z. E., KITSON, F. G. Gas **Chromatography and Mass Spectrometry. A Practical Guide**, Second Edition, California, US, Academic Press Elsevier Inc p. 145-150, 2011.
- STANIMIROVA, I., TAULER, R., WALCZAK, B. A comparison of positive matrix factorization and the weighted multivariate curve resolution method. Application to environmental data. **Environmental Science Technology**, 45(23), 10102-10110, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/es201024m>

- STEVENSON, K. A. J. M.; HARYNUK, J. J. Thermodynamics-based modelling of gas chromatography separations across column geometries and systems, including the prediction of peak widths. **Journal of Separation Science**, v. 42, n. 11, p. 2013–2022, 2019.
- STOLL, G. C.; CARREIRA, R. S.; MASSONE, C. G. Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water: Method Development and Application to River Samples From a Populated Tropical Urban Area. **Anal Bioanal Chem**. Apr;412(11):2477-2486. 2020. doi: 10.1007/s00216-020- 02468-0.
- SUGIURA K., ISHIHARA M., SHIMAUCHI T., HARAYAMA S. Physiochemical properties and biodegradability of crude oil. **Environ. Sci. Technol.** 31 45–51. 1997. Doi: 10.1021/es950961r
- SUN, F.; LITTLEJOHN D.; GIBSON, M. D. Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US Epa 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 364, n. 1-2, p. 1-11, 1998.
- SZULEJKO, J.E.; KIM, K.-H., BROWN, R.J.C., BAE, M.-S. Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants TrAC, **Trends Anal. Chem.**, 61, pp. 40-48. 2014.
- TAIWO, A. M. A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa. **Chemosphere**. 220: 1126-1140. 2019. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.001.
- TAKADA, H.; ONDA, T.; HARADA, M.; OGURA, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. **Science of Total Environment**, 107, 45-69, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90249-E](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90249-E)
- TAKADA, H.; ONDA, T.; HARADA, M.; OGURA, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust from the Tokyo Metropolitan area. **Science of Total Environment**, 107, 45-69, 1991. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90249-E](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90249-E)
- TAKAYAMA, H. M.; AOZASA, O.; MIMURA, M.T. K. Dietary intake of dioxin-related compounds through food in Japan J. **Food Hyg. Soc. Japan**, 32, pp. 525-532. 1991.
- TALSNESS, C. E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: a flame-retardant additive in several consumer products. **Environ Res.** 108:158–67. 2008. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2008.08.008>.
- TAM, N. F. Y.; KE, L.; WANG, X. H.; WONG, Y. S. Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface sediment of mangrove swamps. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 255-263, 2001
- TAYLOR, A. R.; WANG, J.; LIAO, C.; SCHLENK, D.; GAN, J. Effect of aging on bioaccessibility of DDTs and PCBs in marine sediment. **Environmental Pollution**, 245, 582–589. 2019. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.10.126>
- TENNEKES, M. tmap: thematic maps in R. **Journal of Statistical Software**, 84(6), 1-39, 2018. DOI: <https://doi.org/10.18637/jss.v084.i06>

- TIAN G., KANG B. T.; BRUSSAARD L. Biological effects of plant residues with contrasting chemical compositions under humid tropical conditions-decomposition and nutrient release. **Soil Biology & Biochemistry** v. 24, 1051 – 1060 pp, 1992.
- TIWARI, M.; SAHU, S. K.; BHANGARE, R. C.; AJMAL, P. Y.; PANDIT, G. G. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in core sediments from creek ecosystem: occurrence, geochronology, and source contribution. **Environmental Geochemistry and Health**, 40(6), 2587–2601. 2018. Doi: <https://doi.org/10.1007/S10653-018-0125-9/TABLES/5>
- TOLOSA, I.; MORA, S.; SHEIKHOLESAMI, M. R.; VILLENEUVE, J. P.; BARTOCCHI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, 48(1-2), 44-60, 2004. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00255-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00255-8)
- TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**, 9ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- TURK, J. **Introduction to environmental studies**. 3.ed. New York: Saunders College, 1989.
- TURNBULL, A. **Chlorinated pesticides**. In: HESTER, R. E.; HARRISON, R. M. (Eds.), **Chlorinated organic micropollutants: Issues in Environmental Science and Technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, (pp. 113–135), 1996.
- UNEP, United Nations Environment Programme. **The Emissions Gap Report 2018**. United Nations Environment Programme, Nairobi, 2018. ISBN: 978-92-807-3726-4. Disponível em: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/26895/EGR2018_FullIR_eport_EN.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acessado em 20/02/2023
- UNEP, United Nations Environment Programme. **Proposal to list methoxychlor in Annex A to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants**. Persistent Organic Pollutants Review Committee. 2019; UNEP/POPS/POPRC.15/4, 2019. Disponível em: <http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC15/MeetingDocuments/tabid/8059/Default.aspx>. Acessado em 31/01/2023
- UNEP, United Nations Environment Programme. **Master list of actions on the reduction and/or elimination of the releases of persistent organic pollutants**. Stockholm convention, Geneva, Switz. 21:295–316. 2003. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/8190>. Acessado em 31/01/2023
- VAN DER BURG, B., VAN DER LINDEN, S., MAN, H.-Y., WINTER, R., JONKER, L., VAN VUGT-LUSSENBURG, B., A panel of quantitative CALUX® reporter gene assays for reliable high-throughput toxicity screening of chemicals and complex mixtures P. Steinberg (Ed.), **High-Throughput Screening Methods in Toxicity Testing**, Wiley. 2013. ISBN 978-7-118-06563-1
- VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environ Toxicol Pharmacol**. 13(2):57-149. 2003. doi: 10.1016/s1382-6689(02)00126-6.
- VARNOSFADERANY, M. N., BAKHTIARI, A. R., GU, Z. & CHU, G. Distribution and characteristic of PAHs in sediments from the southwest Caspian Sea, Guilan Province, Iran. **Water Science & Technology**, 71(11), 1587-1596, 2015. DOI: <https://doi.org/10.2166/wst.2015.091>

- VENKATESAN, I. R.; KAPLAN. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan Outer Continental Shelf Geochim. **Cosmochim. Acta**, 46, pp. 2135-2149. 1982.
- VOGEL, A. I. **Cromatografia com fase gasosa**. In: VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: Ltc., Cap. 9, p. 160-173, 2011.
- VOLKMAN, J. K; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P.; BRAVOR, J. H. Identification of natural, anthroge and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Sci. of Total Envir.**, v. 112, 203-219 pp, 1992.
- VOLKMAN J.K.; ALEXANDER, R.; KAGI, R.I.; NOBLE, R.A.; WOODHOUSE, G.W. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 47: 2091-2106. 1983.
- WAGENER A de LR, FARIAS C de O, MOLINA FF, SCOFIELD A de L. **Hidrocarbonetos em sedimentos da Bacia de Campos**. In: FALCÃO, A. P. C.; WAGENER, A. R.; CARREIRA, R., editors. **Química Ambiental**. Elsevier Editora Ltda. 2017;277–312. <https://doi.org/10.1016/B978-85-352-7563-6.50017-X>.
- WAGENER, A. L. R., CARREIRA, R. S., HAMACHER, C., SCOFIELD, A. 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, 1877-1882. 2011.
- WAGENER, A. L. R., FALCÃO, A. P., FARIAS, C. O., MOLINA, F. F., CARREIRA, R. S., MAUAD, C., NUDI, A., SCOFIELD, A. L., MASSONE, C. G. Distribution and source apportionment of hydrocarbons in sediments of oil-producing continental margin: a fuzzy logic approach. **Environmental Science and Pollution Research**, 17, 17032-17044, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05103-3>
- WAGENER, A. L. R., 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2010.03.005>
- WAGENER, A. L. R., MENICONI, M. F., HAMACHER, C., FARIAS, C. O., 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. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.018>
- WANG, F.; DONG, W.; ZHAO, Z.; WANG, H.; CHEN, G.; ZHAO, Y.; HUANG, J.; ZHOU, T.; ZHANG, S.; XU, Y.; WANG, F. Spatial and vertical distribution, composition profiles, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon residues in the sediments of an urban tributary: A case study of the Songgang River, Shenzhen, China. **Environmental Pollution**, 266, 115360. 2020. Doi: <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.115360>
- WANG D, CAI Z, JIANG G, WONG MH, WONG WK. Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the determination of polybrominated diphenyl ethers in soil. **Rapid Commun Mass Spectrom**. 19:83–9. 2005. Doi: <https://doi.org/10.1002/rcm.1745>.

- WANG Z, S. S.; FINGAS, M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification. **Environ Forensics** 7(2): 105-146. 2006. Doi: <https://doi.org/10.1080/15275920600667104>
- WANG, Z., FINGAS, M., PAGE, D.S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, 843(1-2), 369-411, 1999. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00120-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00120-X)
- WANG, M. FINGAS, K. LI Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS, part II **J. Chromatogr. Sci.**, 32 (9), pp. 367-382. 1994.
- WANIA, F; MACKAY, D. Global Fractionation and Cold Condensation of Low Volatility Organochlorine Compounds in Polar Regions. **Ambio**, vol. 22, no. 1, pp. 10-18. 1993. JSTOR: <http://www.jstor.org/stable/4314030>. Accessed 13 May 2023.
- WAPLES, D. W.; T. MACHIARA. **Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. AAPG Methods in Exploration Series**, No. 9, 91 pp. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Oklahoma 74101-0979, USA. 1991.
- WEBER, R. R.; MONTONE, R. C. **Distribution of organochlorines in the atmosphere of the South Atlantic and Antarctic Oceans.** In: Kurtz, D.A., (Ed). **Long range transport of pesticides.** Chelsea, MI.: Lewis Publishers, p. 185-197. 1990
- WEBSTER, L.; ROOSE, P.; BERSUDER, P.; KOTTERMAN, M.; HAARICH, M.; VORKAMP, K. Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota ICES Techniques in marine environmental sciences **Copenhagen: International Council for the Exploration of the Sea.** 18 p. 2013.
- WEBSTER, L.; ROOSE, P.; BERSUDER, B.; KOTTERMAN, M.; HAARICH, M.; VORKAMP, K. Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment and biota. **ICES Techniques in Marine Environmental Sciences**, No. 53. 18pp. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.25607/OBP-237>
- WENGER, G.H. I. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments **Org. Geochem.**, 33, pp. 1277-1292. 2002.
- WENZL T, HAEDRICH J, SCHAECHTELE A, ROBOUCH P, STROKA J. **Guidance document on the estimation of LOD and LOQ for measurements in the field of contaminants in feed and food.** Luxembourg: JCR Science and Policy Reports; 2016.
- WHO. **Cypermethrin / published under the joint sponsorship of the United Nations Environment Programme, the International Labour Organisation, and the World Health Organization.** International Programme on Chemical Safety & WHO Task Group Meeting on Environmental Health Criteria for Cypermethrin. World Health Organization 1989. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/40017>. Acessado em 15/01/2023.
- WHO. **Polychlorinated biphenyls and terphenyls**, World Health Organization & International Programme on Chemical Safety. 2nd ed. World Health Organization. 1993. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/38678>. Acessado em 05/01/2023.
- WICKHAM, H. **ggplot2: elegant graphics for data analysis** New York: Springer-Verlag. 2016.

- WILLIAMS, P. T.; BOTTRILL, R. P.. Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil. **Fuel**, 74(5), 736-742, 1995. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)00005-C](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00005-C)
- WYLIE PL, MENG C. A method for the trace analysis of 175 pesticides using the Agilent triple quadrupole GC/MS/MS application note. **Agil Technol Inc**. 2009;2–13. Available at <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-3578EN.pdf>.
- YAN, B., BOPP, R. F., ABRAJANO, T. A., CHAKY, D., CHILLRUD, S. N. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) into Central Park Lake, New York City, over a century of deposition. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 33(5), 985-92, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.2507> » <https://doi.org/10.1002/etc.2507>
- YE, L., CHEN, X., LI, X., ZHU, Q., YU, L., GUO, J., LI, H. Effects of methoxychlor and its metabolite 2,2-bis(p-hydroxyphenyl)-1,1,1-trichloroethane on human and rat 17 α -hydroxylase/17,20-lyase activity. **Toxicology Letters**, 225(3), 407– 412. 2014.
- YOGUI, G. T. **Ocorrência de compostos organoclorados (pesticidas e PCBs) em mamíferos marinhos da costa de São Paulo (Brasil) e da Ilha Rei George (Antártica)**. 140 p. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências). IOUSP, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- YOGUI, G. T.; SERICANO, J. L.; MONTONE, R. C. Accumulation of semivolatile organic compounds in Antarctic vegetation: a case study of polybrominated diphenyl ethers. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 19, p. 3902-3908, 2011.
- YOUNG, R. A.; MEHENDALE, H. M. Effect of endrin and endrin derivatives on hepatobiliary function and carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in male and female rats. **Fd Chem Toxic** 24(8):863–868. 784047. 1986.
- YUNKER, M. B.; BELICKA, L. L.; HARVEY, H. R.; MACDONALD, R.W. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Arctic Ocean sediment: A multivariate analysis of lipid biomarkers. **Deep Sea Research Part II: Tropical Studies in Oceanography**, v. 52, n. 24-26, p. 3478-3508. 2005.
- YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489 – 515, 2002.
- YUSÀ, C. COSCOLLÀ, W. MELLOUKI, A. Pastor, M. de la Guardia Sampling and analysis of pesticides in ambient air **J. Chromatogr. A**, 1216, pp. 2972-2983. 2009
- ZADEH, L. A. 1965. Fuzzy sets. **Information and Control**, 8(3), 338-353, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0019-9958\(65\)90241-X](https://doi.org/10.1016/S0019-9958(65)90241-X)
- ZAGHDEN, M. K, ELLEUCH, B. J.; OUDOT, A. S. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea **Mar. Chem.**, 105, pp. 70-89. 2007.
- ZEEUW, J. DE; DE ZEEUW, J. Impact of GC Parameters on the separation, Part 3: Choice of column length. **Separation Science**, v. 6, n. 4, p. 8–13, 2014.

- ZHANG Z, CHEN H, WANG J, ZHANG Y. Degradation of carbamazepine by combined radiation and persulfate oxidation process. **Radiat Phys Chem.** 170:108639. 2020. doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.108639.
- ZHAO, Z.; LI, H.; WANG, Y.; LI, G.; ZENG, L.; WANG, T.; JIANG, G. Source and migration of short-chain chlorinated paraffins in the coastal East China Sea using multiproxies of marine organic geochemistry, **Environmental Science and Technology**, Vol.47(10), pp.5013-5022. 2013.
- ZHAO, H. W.; WEI J.; YANG, M. Quantification and characterization of volatile constituents by gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometry **Ind. Crop. Prod.**, 130, pp. 137-145. 2019.

Material Suplementar

Tabela S3.1: Íons monitorados, as energias de colisão utilizadas para a fragmentação e o tempo de tensão de cada composto.

Compound	Precursor 1	Product 1	CE 1	Precursor 2*	Product 2*	CE 2	RT
Naphthalene-d8	136.11	108.08	25	136.11	134.1	25	6.29
Naphthalene	128.06	124.03	30	128.06	126.05	20	6.33
Acenaphthylene	152.06	102.05	30	152.06	126.05	45	9.99
Acenaphthene-d10	164.14	160.11	20	164.14	162.12	30	10.5
Acenaphthene	154.08	127.06	40	154.08	152.06	40	10.61
Fluorene	166.08	140.06	30	166.08	164.06	30	12.53
α -HCH	218.89	180.91	8	218.89	182.91	8	15.14
γ -HCH	218.89	180.91	8	218.89	182.91	8	16.42
Dibenzothiophene	184.17	139.18	40	184.17	152.2	25	16.56
β -HCH	218.89	180.91	8	218.89	182.91	8	16.42
Phenanthrene-d10	188.14	158.11	30	188.14	160.11	30	17.14
PCB-17+18	255.96	186.03	22	257.96	186.03	22	17.25
Phenanthrene	178.08	152.06	25	178.08	176.06	20	17.26
Anthracene	178.08	162.06	20	178.08	176.06	25	17.53
δ -HCH	218.89	180.91	8	218.89	182.91	8	17.97
PCB-31+28	255.96	186.03	22	257.96	186.03	22	19.64
PCB-33	255.96	186.03	22	257.96	186.03	22	20.21
Heptachlor	269.88	234.88	15	271.88	236.89	15	20.51
PCB-52	289.92	219.99	22	291.92	219.99	22	21.59
PCB-49	289.92	219.99	22	291.92	219.99	22	21.8
Aldrin	292.9	185.93	20	292.9	257.91	10	22.5
PCB-44	289.92	219.99	22	291.92	219.99	22	22.82
4,4-dibromobiphenyl	152.3	126.2	24	311.9	152.3	14	23.33
PCB-103	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	23.95
Heptachlor epoxide	353	237	15	353	263	15	24.81
PCB-74	289.92	219.99	22	291.92	219.99	22	24.83
Fluoranthene	202.08	176.06	35	202.08	200.06	30	24.95
PCB-70	289.92	219.99	22	291.92	219.99	22	25
PCB-95	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	25.34
trans-clordane	373	237	19	373	272	19	26.22
Pyrene	202.08	176.06	35	202.08	200.06	30	26.47
PCB-101	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	26.71
Endossulfan-I	240.89	205.91	10	242.89	207.91	10	26.95
PCB-99	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	26.97
cis-chlodane	373	237	19	373	272	19	27.06
PCB-87	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	28.26
p,p'DDE	246.05	175.97	10	317.94	245.95	10	28.4
p-terphenyl	244.2	240.14	40	244.2	242.17	40	28.4
Dieldrin	276.91	240.92	12	278.91	242.92	12	28.44

Compound	Precursor 1	Product 1	CE 1	Precursor 2*	Product 2*	CE 2	RT
PCB-110	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	28.78
PCB-82	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	29.37
PCB-151	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	29.47
Endrin	263	191	30	263	193	30	29.58
PCB-149	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	30.06
Endossulfan-II	240.89	205.91	10	242.89	207.91	10	30.06
PCB-118	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	30.15
BDE-28	405.8	245.97	20	405.8	247.97	20	30.18
p,p'DDD	235.01	164.98	20	237.01	164.98	20	30.57
Endrin aldeide	345	245	15	345	280.9	10	31.01
PCB-153	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	31.26
PCB-132	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	31.4
PCB-105	323.89	253.95	22	325.88	255.94	22	31.43
Endossulfan sulphate	272	237	16	387	289	9	32.17
p,p'DDT	235.01	165.07	20	237.01	165.07	20	32.28
PCB-138+158	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	32,81
Benzo(c)phenanthrene	228.1	202.08	35	228.1	226.08	30	33.25
PCB-187	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	33.27
PCB-183	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	33.49
PCB-128	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	33.67
Endrin cetone	316.9	245	15	316.9	280.9	5	34.17
Benzo(a)anthracene	228.1	202.08	35	228.1	226.08	30	34.36
Crizene-d12	240.17	212.14	30	240.17	236.14	30	34.45
PCB-177	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	34.49
Crizene	228.1	202.08	35	228.1	226.08	30	34.58
PCB-171	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	34.66
PCB-156	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	34.71
Metoxichlor	227.01	169.01	20	227.01	184.08	20	34.84
PCB-180	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	35.33
BDE-47	485.71	325.88	24	485.71	327.88	24	35.46
PCB-191	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	35.6
PCB-169	357.85	287.91	22	359.84	289.91	22	36.19
PCB-170	391.81	321.87	22	393.8	323.87	22	36.5
PCB-198	427.77	357.83	22	429.76	357.83	22	36.73
PCB-199	427.77	357.83	22	429.76	357.83	22	36.83
PCB-208	461.76	391.82	22	463.77	391.83	22	38.05
PCB-195	427.77	357.83	22	429.76	357.83	22	38.13
BDE-99	403.79	243.95	26	403.79	296.74	26	38.75
PCB-194	427.77	357.83	22	429.76	357.83	22	38.75
PCB-205	427.77	357.83	22	429.76	357.83	22	38.99
Benzo(b+j+k)fluoranthene	252.1	226.08	35	252.1	226.08	35	39.6
BDE-100	403.79	243.95	26	403.79	296.74	26	39.57
PCB-206	461.76	391.82	22	463.77	391.83	22	40.06
Benzo(e)pyrene	252.1	228.08	30	252.1	250.08	35	40.63
Benzo(a)pyrene	252.09	228.08	35	252.09	250.09	30	40.84
Perylene-d12	264.17	230.1	30	264.27	260.14	30	41.07
PCB-209	495.7	425.8	22	497.7	427.8	22	41.07
Perylene	252.1	226.08	35	276.1	272.06	60	41.17
BDE-154	495.7	425.8	22	497.7	427.8	22	42.05
BDE-153	495.7	425.8	22	497.7	427.8	22	43.34
Indeno[1.2.3-c.d]pyrene	276.1	272.06	60	276.1	274.08	40	45.93

Compound	Precursor 1	Product 1	CE 1	Precursor 2*	Product 2*	CE 2	RT
Dibenzo(a,h)anthracene	278.11	274.08	60	278.11	276.1	30	46.09
Benzo(g,h,i)perylene	276.1	274.08	40	276.1	274.08	40	47.22
Dibenzo(a,h)pyrene	302.11	300.1	40	302.11	302.11	20	54.41

Tabela S3.2:Concentrações dos compostos analisados (ng g⁻¹)

	SP109	SP105	SP106	SP110	SP117	SP119	SP125
Naphthalene	35,120	37,448	35,675	29,208	14,234	26,377	21,394
Acenaphthylene	1,664	1,955	1,414	1,038	0,539	0,438	1,106
Acenaphthene	0,592	0,611	0,419	0,362	0,180	0,322	0,292
Fluorene	2,863	3,783	2,577	3,140	1,631	2,597	2,029
α-HCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
γ-HCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzotriphenylene	1,506	1,702	1,196	1,436	0,822	1,269	1,063
β-HCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-17+18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,410	0,646	0,797
Phenanthrene	8,797	12,699	7,278	10,348	5,013	7,750	5,514
Anthracene	2,282	2,861	1,767	1,777	0,918	1,118	1,443
δ-HCH	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-31+28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,046	0,074	0,098
CB-33	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Heptachlor	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-52	<LOQ	0,036	<LOQ	0,037	0,046	<LOQ	0,042
CB-49	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Aldrin	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,035	<LOQ	<LOQ
CB-44	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Heptachlor epoxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-74	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,049	<LOQ	<LOQ
Fluoranthene	15,750	22,322	13,541	14,298	9,213	8,592	13,324
CB-70	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-95	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
trans-chlordane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Pyrene	10,329	14,141	7,408	15,577	6,002	5,462	8,312
CB-101	0,086	0,139	0,068	0,064	0,118	0,039	0,064
Endosulfan-I	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-99	<LOQ	0,059	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
cis-chlordane	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-87	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
p,p'DDE	<LOQ	0,240	<LOQ	<LOQ	0,153	<LOQ	<LOQ
Dieldrin	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-110	0,070	0,090	0,065	<LOQ	0,099	<LOQ	0,057
CB-82	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,006	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-151	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Endrin	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-149	0,073	0,207	0,067	<LOQ	0,043	<LOQ	0,057
Endosulfan-II	0,201	0,253	0,210	0,187	0,154	0,326	0,137
CB-118	0,072	0,110	0,069	0,054	0,101	0,031	0,064
BDE-28	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
p,p'DDD	0,041	0,134	0,037	0,029	0,053	0,029	0,045
Endrin aldeide	<LOQ	0,301	0,271	<LOQ	0,221	<LOQ	<LOQ
CB-153	<LOQ	0,317	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

CB-132	<LOQ	0,068	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-105	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Endossulfan sulphate	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
p,p'DDT	0,044	0,113	0,031	<LOQ	0,029	0,044	0,039
CB-138+158	0,086	0,335	0,073	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo(c)phenanthrene	0,587	1,200	0,327	0,319	<LOQ	<LOQ	0,316
CB-187	0,040	0,130	0,043	<LOQ	0,040	<LOQ	<LOQ
CB-183	<LOQ	0,078	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-128	<LOQ	0,049	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Ebdrin cetone	<LOQ	0,303	<LOQ	0,130	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo(a)anthracene	8,098	12,190	6,127	5,363	3,257	3,753	5,152
CB-177	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Crizene	10,413	15,588	8,830	7,216	4,986	5,819	8,106
CB-171	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-156	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Metoxichlor	0,186	0,143	0,126	0,210	0,087	0,150	0,046
CB-180	0,046	0,250	0,056	<LOQ	0,026	<LOQ	<LOQ
BDE-47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-191	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-169	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-170	0,041	0,172	0,041	0,022	0,011	0,011	0,018
CB-199	<LOQ	0,118	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-208	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-195	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
BDE-99	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-194	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-205	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo(b+j+k)fluoranthene	6,025	8,850	4,847	4,015	2,747	2,292	4,608
BDE-100	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
CB-206	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzo(e)pyrene	7,264	11,039	5,717	4,669	3,318	3,200	5,248
Benzo(a)pyrene	6,834	9,817	5,682	5,054	3,110	3,137	5,187
CB-209	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Perylene	11,627	22,434	8,518	10,662	7,261	26,424	7,315
BDE-154	0,064	<LOQ	0,065	<LOQ	0,065	<LOQ	0,063
BDE-153	0,150	0,150	0,151	0,152	0,151	<LOQ	<LOQ
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	6,292	9,161	5,275	4,089	2,819	2,153	4,523
Dibenzo(a,h)anthracene	3,216	4,668	2,645	2,055	1,418	1,590	2,083
Benzo(g,h,i)perylene	7,635	11,722	6,695	4,953	3,380	3,221	5,454
Dibenzo(a,h)pyrene	3,861	5,261	3,405	2,465	1,768	1,495	2,780
HPAs totais	150,757	209,449	129,343	128,045	72,617	107,009	105,250
PCB totais	0,515	2,157	0,481	0,183	0,990	0,800	1,197
PBDE totais	0,214	0,150	0,216	0,152	0,215	-	0,063

Tabela S4.1: Correlações de Spearman entre os parâmetros analisados em T18

	COT	NT	Σ_{nalc}	HPAs parentais	HPAs alquilados	HPAs leves	HPAs pesados	tri-PCBs	hepta-PCBs	Hopanos	Esteranos
COT		0.0011	0.1024	0	0	0	0	0	0.004	0	0
NT	0.6613		0.2436	0.0333	0.0857	0.1077	0.0322	0.0344	0.2228	0	0.0214
Σ_{nalc}	0.3663	0.2661		0.1233	0.1687	0.1773	0.1023	0.0412	0.9126	0.0959	0.0399
HPAs parentais	0.8979	0.4658	0.347		0	0	0	0	0.0065	0	0
HPAs alquilados	0.8466	0.384	0.3119	0.9208		0	0	0.0003	0.0159	0	0
HPAs leves	0.8381	0.3611	0.306	0.9091	0.9961		0	0.0003	0.0136	0	0
HPAs pesados	0.9057	0.4685	0.3665	0.9948	0.9234	0.9117		0	0.0062	0	0
tri-PCBs	0.8255	0.4634	0.449	0.7908	0.7094	0.7093	0.8013		0.0191	0.0002	0
hepta-PCBs	0.6012	0.2778	-0.0255	0.5739	0.52	0.53	0.5766	0.5068		0.0086	0.0068
Hopanos	0.868	0.5254	0.373	0.9662	0.8805	0.8714	0.9727	0.7304	0.558		0
Esteranos	0.8992	0.49854	0.4516	0.965	0.8714	0.8623	0.9701	0.8328	0.5719	0.9688	

Tabela S4. 2: relações de Spearman entre os parâmetros analisados em T26

	COT	NT	Σ nalc	MCNR	HPAs parentais	HPAs alquilados	HPAs leves	HPAs pesados	tri-PCBs	tetra-PCBs	penta-PCBs	hexa-PCBs	hepta-PCBs	Hopanos	Esteranos
COT		0	0.1318	0.0077	0.5737	0	0	0	0.0018	0	0	0	0	0	0.0003
NT	0.804		0.4137	0.0042	0.0005	0.0002	0.0001	0.0004	0.0073	0.0022	0.0002	0	0	0	0.0056
Σ nalc	-0.3165	-0.1749		0.0196	0.001	0.0565	0.0624	0.0018	0.094	0.1097	0.0122	0.0194	0.0238	0	0.3289
MCNR	0.5304	0.5603	-0.473		0.0066	0.0594	0.0484	0.0066	0.002	0.0001	0	0.0103	0.0169	0.0296	0
HPAs parentais	0.80903	0.6345	-0.6797	0.5865		0	0	0	0.0002	0.0001	0	0	0	0	0.0485
HPAs alquilados	0.8788	0.6756	-0.4331	0.4286	0.8694		0	0	0.0003	0.0068	0	0	0	0	0.0691
HPAs leves	0.8774	0.6804	-0.4241	0.4466	0.868	0.9993		0	0.0002	0.0054	0	0	0	0	0.0608
HPAs pesados	0.8083	0.643	-0.6526	0.5865	0.998	0.8619	0.8612		0.0002	0	0	0	0	0	0.0377
tri-PCBs	0.5295	0.4652	-0.3496	0.5974	0.6654	0.6514	0.6596	0.6695		0	0	0	0.0001	0	0.0009
tetra-PCBs	0.67103	0.5221	-0.3349	0.7092	0.6778	0.5177	0.5295	0.6933	0.7327		0	0	0	0	0
penta-PCBs	0.8245	0.6069	-0.5032	0.7346	0.8425	0.7454	0.753	0.846	0.8026	0.9077		0	0	0	0
hexa-PCBs	0.9092	0.7181	-0.4738	0.5131	0.8384	0.8432	0.8411	0.8328	0.7105	0.6584	0.862		0	0	0.0006
hepta-PCBs	0.8186	0.6545	-0.4599	0.4826	0.8195	0.9013	0.8989	0.8106	0.632	0.6011	0.8127	0.941		0	0.0011
Hopanos	0.9302	0.7697	-0.4042	0.6764	0.7896	0.8617	0.8609	0.793	0.6688	0.7248	0.8835	0.9097	0.8958		0
Esteranos	0.6304	0.5014	-0.188	0.7719	0.42518	0.3947	0.406	0.4455	0.5816	0.7901	0.7779	0.599	0.5764	0.7803	

Tabela S4.3: Valores dos parâmetros COT, NT, Σ nalc, IPC, MCNR, HPAs parentais, HPAs alquilados, HPAs leves, HPAs totais, tri-PCBs, tetra-PCBs, penta-PCBs, hexa-PCBs, hepta-PCBs, PCBs totais, Hopanos e Esteranos em T18 e T26

	COT (%)	NT (%)	C/N	Σ nalc ($\mu\text{g g}^{-1}$)	IPC	MCNR ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Res ($\mu\text{g g}^{-1}$)	HAT ($\mu\text{g g}^{-1}$)	HPAs parentais (ng g^{-1})	HPAs alquilados (ng g^{-1})	HPAs leves (ng g^{-1})	HPAs pesados (ng g^{-1})	HPA totais (ng g^{-1})	tri-PCBs (ng g^{-1})	tetra-PCBs (ng g^{-1})	penta-PCBs (ng g^{-1})	hexa-PCBs (ng g^{-1})	hepta-PCBs (ng g^{-1})	PCBs totais (ng g^{-1})	Hopanos (ng g^{-1})	Esteranos (ng g^{-1})
T18_1	1.61	0.20	9.43	23.77	1.14	2.39	24.89	27.29	113.00	192.62	181.51	119.55	305.62	0.86	0.10	0.31	0.16	0.05	1.47	212.57	45.70
T18_2	1.36	0.17	9.18	25.68	1.14	0.12	25.87	26.00	93.88	271.76	256.90	99.30	365.64	0.43	0.00	0.00	0.00	0.05	0.48	112.23	23.80
T18_3	1.25	0.21	6.87	27.15	0.99	0.00	28.59	28.59	90.85	144.47	132.12	98.64	235.32	0.37	0.00	0.00	0.00	0.04	0.41	167.99	25.59
T18_4	1.20	0.21	6.74	23.77	1.14	0.00	25.97	25.97	94.80	309.81	296.31	102.34	404.61	0.20	0.00	0.00	0.05	0.04	0.29	169.98	19.61
T18_5	1.01	0.19	6.34	25.99	1.02	0.00	26.59	26.59	83.75	229.56	216.95	91.45	313.31	0.14	0.00	0.00	0.00	0.04	0.18	93.64	14.75
T18_6	1.25	0.16	8.99	27.75	1.15	0.00	30.34	30.34	93.87	177.47	164.56	102.10	271.34	0.28	0.00	0.00	0.00	0.05	0.32	149.27	20.36
T18_7	1.00	0.22	5.40	27.18	1.14	0.00	27.18	27.18	88.38	150.53	140.47	94.31	238.90	0.18	0.00	0.00	0.00	0.03	0.21	129.25	15.27
T18_8	0.96	0.21	5.28	28.33	1.12	0.00	30.35	30.35	84.90	131.99	124.23	89.58	216.90	0.44	0.00	0.00	0.00	0.03	0.48	93.45	15.55
T18_9	0.85	0.17	5.69	26.82	1.12	0.00	27.61	27.61	92.39	112.38	103.67	97.44	204.77	0.20	0.00	0.00	0.00	0.03	0.23	142.92	16.32
T18_10	0.70	0.16	5.15	27.20	1.09	0.00	29.13	29.13	80.51	85.46	79.59	83.22	165.97	0.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.56	67.42	10.91
T18_11	0.50	0.13	4.40	25.34	1.06	0.00	28.07	28.07	62.13	66.93	62.44	64.13	129.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	64.05	9.15
T18_12	0.63	0.14	5.21	25.81	1.08	0.00	28.14	28.14	81.09	89.02	82.63	84.52	170.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	79.58	10.13
T18_13	0.67	0.17	4.53	26.36	1.09	0.00	29.27	29.27	72.36	64.69	59.62	75.12	137.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	91.19	12.57
T18_14	0.67	0.18	4.33	25.56	1.07	0.00	26.97	26.97	70.87	60.47	55.50	73.58	131.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	75.62	10.12
T18_15	0.70	0.15	5.37	24.05	1.09	0.00	25.79	25.79	80.64	139.13	128.85	76.98	219.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	70.14	9.85
T18_16	0.59	0.17	4.19	25.04	1.07	0.00	25.40	25.40	69.30	57.96	53.38	71.71	127.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	60.76	8.03
T18_17	0.56	0.14	4.66	23.97	1.05	0.00	24.67	24.67	53.18	52.75	49.84	53.77	105.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	37.00	4.59
T18_18	0.51	0.13	4.60	23.97	1.05	0.00	24.58	24.58	29.50	54.61	53.40	27.40	84.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.17	15.53	2.95
T18_19	0.69	0.28	2.83	25.25	1.05	0.00	25.33	25.33	28.57	40.74	40.12	26.66	69.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	14.36	2.45
T18_20	0.53	0.16	3.87	23.55	0.92	0.00	25.48	25.48	24.09	43.88	43.42	21.91	67.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	10.99	2.39
T18_21	0.53	0.14	4.32	24.82	1.04	0.00	25.38	25.38	20.51	55.06	55.25	17.47	75.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.75	1.85
T26_1	2.56	0.41	7.27	33.23	1.34	7.90	35.55	43.45	213.04	360.73	336.11	229.38	573.76	0.89	0.08	0.20	0.44	0.15	1.76	482.21	94.73
T26_2	2.20	0.29	8.93	32.28	1.09	7.43	33.80	41.23	162.94	245.57	228.85	173.66	408.52	3.99	0.73	0.67	0.67	0.18	6.24	481.73	116.40
T26_3	2.30	0.30	9.04	32.69	1.00	15.12	33.31	48.43	190.36	280.01	264.08	200.76	470.37	1.94	0.43	0.65	0.77	0.25	4.05	521.13	157.13

	COT (%)	NT (%)	C/N	Σ nalC ($\mu\text{g g}^{-1}$)	IPC	MCNR ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Res ($\mu\text{g g}^{-1}$)	HAT ($\mu\text{g g}^{-1}$)	HPAs parentais (ng g ⁻¹)	HPAs alquilados (ng g ⁻¹)	HPAs leves (ng g ⁻¹)	HPAs pesados (ng g ⁻¹)	HPA totais (ng g ⁻¹)	tri- PCBs (ng g ⁻¹)	tetra- PCBs (ng g ⁻¹)	penta- PCBs (ng g ⁻¹)	hexa- PCBs (ng g ⁻¹)	hepta- PCBs (ng g ⁻¹)	PCBs totais (ng g ⁻¹)	Hopanos (ng g ⁻¹)	Esteranos (ng g ⁻¹)
T26_4	2.33	0.38	7.14	32.97	1.25	3.80	35.29	39.09	166.71	315.49	295.26	180.42	482.20	1.41	0.07	0.26	0.70	0.24	2.68	438.78	69.30
T26_5	2.41	0.31	9.07	26.09	1.21	3.86	27.01	30.86	198.06	393.35	344.36	222.21	591.41	1.09	0.05	0.34	0.73	0.23	2.45	521.75	81.40
T26_6	1.98	0.23	10.11	16.64	1.98	22.30	19.28	41.58	213.62	427.41	406.45	225.48	641.02	1.32	0.09	0.47	0.66	0.22	2.76	473.88	66.21
T26_7	1.92	0.25	8.84	26.57	1.33	21.13	28.99	50.12	251.17	325.65	307.61	261.39	576.82	1.81	0.42	0.72	0.66	0.14	3.74	649.62	162.63
T26_8	1.81	0.28	7.50	14.02	1.89	5.89	14.67	20.56	257.59	294.75	278.01	267.87	552.34	1.17	0.10	0.41	0.66	0.17	2.52	270.31	34.93
T26_9	1.95	0.28	8.15	20.28	1.30	10.95	20.98	31.93	248.12	447.35	430.10	252.19	695.47	1.00	0.00	0.19	0.62	0.22	2.03	312.46	46.01
T26_10	1.99	0.33	6.95	21.39	1.36	40.77	23.37	64.15	266.44	270.81	259.05	273.07	537.25	2.38	0.55	0.85	0.69	0.17	4.64	424.97	124.09
T26_11	1.88	0.27	8.02	18.68	1.30	16.87	20.40	37.27	242.20	262.38	246.43	252.63	504.59	1.22	0.10	0.34	0.60	0.14	2.40	340.06	49.97
T26_12	1.79	0.25	8.35	25.33	1.33	18.65	27.80	46.45	233.87	276.33	261.14	242.31	510.20	1.27	0.25	0.42	0.61	0.11	2.67	425.63	94.77
T26_13	1.42	0.12	14.00	30.45	1.05	2.00	31.24	33.23	184.56	186.88	177.83	188.33	371.44	0.90	0.08	0.28	0.42	0.07	1.76	ND	ND
T26_14	1.10	0.10	13.19	25.56	1.07	1.94	26.71	28.65	142.86	135.75	128.32	146.52	278.61	0.61	0.00	0.03	0.23	0.05	0.91	211.50	39.10
T26_15	1.26	0.18	8.13	27.72	0.99	6.12	28.03	34.15	142.57	126.00	120.46	143.95	268.57	0.66	0.06	0.06	0.18	0.04	0.99	195.92	61.71
T26_16	1.13	0.22	5.97	28.85	1.06	6.96	29.85	36.81	145.13	148.58	140.57	148.20	293.71	0.88	0.08	0.18	0.22	0.03	1.39	278.39	89.11
T26_17	1.14	0.25	5.43	28.22	1.05	7.67	28.66	36.33	138.08	155.61	146.95	141.32	293.69	0.74	0.07	0.06	0.15	0.03	1.05	225.54	74.07
T26_18	1.06	0.20	6.16	29.10	1.05	8.08	30.06	38.14	142.49	135.35	129.75	144.74	277.84	1.25	0.20	0.39	0.17	0.03	2.04	210.49	81.63
T26_19	0.92	0.18	6.01	27.94	1.02	2.63	28.87	31.50	ND	ND	ND	ND	ND	0.64	0.00	0.00	0.06	0.09	0.89	159.26	33.14
T26_20	1.00	0.12	9.33	24.79	1.00	9.45	25.79	35.24	104.73	189.61	180.71	109.34	294.34	0.87	0.04	0.03	0.00	0.03	0.97	174.38	91.86
T26_21	1.04	0.18	6.59	46.50	1.03	6.35	48.50	54.85	ND	ND	ND	ND	ND	0.95	0.11	0.25	0.00	0.03	1.34	177.23	67.80
T26_22	1.09	0.23	5.44	32.01	1.60	4.88	34.01	38.89	109.97	106.07	99.61	112.53	216.04	0.58	0.02	0.00	0.00	0.02	0.62	124.59	32.64
T26_23	1.00	0.21	5.46	34.62	1.50	0.32	35.62	35.94	101.70	119.33	111.61	103.35	221.03	0.47	0.00	0.00	0.00	0.02	0.49	100.38	15.40
T26_24	0.88	0.18	5.73	31.77	0.93	6.68	33.77	40.45	99.75	104.01	99.36	100.39	203.76	0.80	0.05	0.03	0.00	0.02	0.91	161.83	80.98
T26_25	0.84	0.17	5.68	28.80	1.93	2.87	29.80	32.67	87.14	106.50	100.52	88.51	193.64	1.35	0.00	0.00	0.00	0.00	1.35	116.79	30.40
T26_26	0.76	0.16	5.66	28.22	1.27	5.27	31.22	36.49	82.87	89.82	83.94	84.26	172.69	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	119.90	46.43
T26_27	0.99	0.22	5.33	40.43	1.00	2.29	43.02	45.31	77.30	84.98	79.82	78.51	162.29	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	89.11	24.73
T26_28	0.93	0.22	4.94	40.94	0.92	4.45	41.68	46.12	73.42	81.17	76.93	73.41	154.59	0.58	0.00	0.00	0.00	0.02	0.60	ND	ND
T26_29	0.96	0.20	5.54	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
T26_30	0.87	0.18	5.59	38.98	1.02	4.55	40.36	44.91	ND	ND	ND	ND	ND	0.50	0.00	0.00	0.00	0.02	0.52	94.66	46.92
T26_31	0.66	0.16	4.84	32.23	1.45	0.56	34.41	34.97	ND	ND	ND	ND	ND	1.18	0.00	0.00	0.00	0.00	1.18	47.74	10.84
T26_32	0.79	0.16	5.77	39.32	1.00	2.61	40.50	43.11	ND	ND	ND	ND	ND	0.76	0.04	0.00	0.00	0.00	0.80	64.35	27.94

Tabela S4.4: Concentrações dos n-alcenos n-C10 ao n-C21, Pristano e Fitano em T18 e T26

	n-C10	n-C11	n-C12	n-C13	n-C14	n-C15	n-C16	n-C17	Pristano	n-C18	Fitano	n-C19	n-C20	n-C21
T18_1	1.11	0.95	0.88	0.86	0.83	0.78	0.74	0.81	<MQL	0.53	0.43	0.33	0.21	0.17
T18_2	1.12	0.96	0.89	0.87	0.83	0.81	0.82	0.97	<MQL	0.74	0.58	0.41	0.26	0.22
T18_3	1.30	0.99	0.89	0.87	0.83	0.79	0.78	0.85	0.45	0.66	0.52	0.36	0.22	0.19
T18_4	1.11	0.95	0.88	0.86	0.83	0.78	0.74	0.81	<MQL	0.53	0.43	0.33	0.21	0.17
T18_5	1.17	0.97	0.89	0.87	0.83	0.78	0.74	0.81	<MQL	0.52	0.44	0.32	0.21	0.16
T18_6	1.19	0.97	0.89	0.86	0.83	0.79	0.75	0.83	<MQL	0.58	0.45	0.35	0.23	0.18
T18_7	1.21	0.98	0.89	0.87	0.83	0.77	0.74	0.77	<MQL	0.53	0.43	0.32	0.21	0.15
T18_8	1.34	0.99	0.89	0.86	0.84	0.78	0.77	0.86	<MQL	0.61	0.49	0.33	0.23	0.17
T18_9	1.17	0.97	0.88	0.86	0.83	0.77	0.73	0.77	<MQL	0.55	0.45	0.33	0.23	0.16
T18_10	1.27	0.98	0.89	0.86	0.83	0.76	0.71	0.74	<MQL	0.50	0.43	0.31	0.23	0.17
T18_11	1.18	0.97	0.88	0.86	0.82	0.76	0.70	0.73	<MQL	0.50	0.43	0.30	0.20	0.13
T18_12	1.12	0.96	0.88	0.86	0.82	0.76	0.69	0.69	<MQL	0.46	0.41	0.29	0.20	0.13
T18_13	1.20	0.97	0.89	0.87	0.83	0.76	0.71	0.72	<MQL	0.48	0.42	0.29	0.20	0.14
T18_14	1.18	0.99	0.88	0.86	0.82	0.76	0.71	0.72	<MQL	0.48	0.43	0.29	0.19	0.12
T18_15	0.90	0.95	0.88	0.86	0.82	0.75	0.68	0.70	<MQL	0.47	0.44	0.29	0.19	0.12
T18_16	1.15	0.98	0.88	0.87	0.82	0.75	0.69	0.70	<MQL	0.47	0.42	0.28	0.18	0.10
T18_17	1.04	0.98	0.88	0.88	0.82	0.75	0.69	0.69	<MQL	0.46	0.41	0.27	0.18	0.11
T18_18	1.04	0.98	0.88	0.88	0.82	0.75	0.69	0.69	<MQL	0.46	0.41	0.27	0.18	0.11
T18_19	1.14	0.99	0.88	0.87	0.82	0.75	0.69	0.69	<MQL	0.46	0.41	0.28	0.19	0.12
T18_20	1.16	0.99	0.89	0.88	0.82	0.76	0.70	0.70	<MQL	0.47	0.41	0.29	0.18	0.11
T18_21	1.14	1.00	0.91	0.90	0.84	0.76	0.72	0.74	<MQL	0.51	0.44	0.29	0.19	0.11
T26_1	1.04	1.01	0.89	0.88	0.84	0.83	0.85	1.15	<MQL	0.89	0.72	0.49	0.30	0.35
T26_2	1.43	1.06	0.90	0.89	0.84	0.84	0.80	1.01	<MQL	0.78	0.64	0.49	0.35	0.28
T26_3	1.33	1.03	0.89	0.89	0.85	0.85	0.95	1.28	0.40	0.97	0.70	0.55	0.44	0.37
T26_4	1.22	1.01	0.89	0.89	0.85	0.83	0.91	1.21	0.39	0.97	0.71	0.49	0.28	0.21
T26_5	0.76	0.93	0.88	0.87	0.82	0.79	0.81	1.01	<MQL	0.77	0.59	0.42	0.22	0.17
T26_6	0.27	0.28	0.26	0.26	0.27	0.33	0.49	0.80	0.22	0.91	0.49	0.58	0.48	2.71
T26_7	1.61	0.48	0.31	0.27	0.31	0.42	0.71	1.15	0.51	1.12	0.63	0.65	0.69	2.26
T26_8	<MQL	0.28	0.25	0.24	0.25	0.31	0.47	0.75	0.37	0.71	0.42	0.45	0.39	1.06
T26_9	1.61	0.48	0.33	0.32	0.34	0.41	0.64	0.95	0.44	0.90	0.54	0.56	0.39	1.21
T26_10	0.41	0.33	0.27	0.26	0.29	0.39	0.65	1.25	0.51	1.27	0.68	0.77	0.82	1.21
T26_11	0.93	0.37	0.28	0.26	0.28	0.34	0.60	0.98	0.45	0.95	0.56	0.63	0.49	0.90
T26_12	1.39	0.46	0.31	0.28	0.34	0.54	0.90	1.28	0.60	1.30	0.71	0.80	0.71	0.85
T26_13	1.10	0.97	0.89	0.87	0.83	0.79	0.81	1.00	0.40	0.74	0.53	0.47	0.36	0.27
T26_14	1.18	0.99	0.88	0.86	0.82	0.76	0.71	0.72	<MQL	0.48	0.43	0.29	0.19	0.12
T26_15	1.67	1.05	0.89	0.86	0.84	0.79	0.80	0.94	<MQL	0.67	0.49	0.38	0.31	0.20
T26_16	1.58	1.05	0.89	0.87	0.84	0.79	0.83	1.05	<MQL	0.74	0.52	0.42	0.40	0.29
T26_17	1.44	1.02	0.89	0.86	0.84	0.79	0.81	0.96	<MQL	0.69	0.50	0.39	0.32	0.22
T26_18	1.63	1.05	0.90	0.89	0.84	0.80	0.85	1.16	0.40	0.88	0.59	0.47	0.40	0.29
T26_19	1.46	1.02	0.89	0.88	0.84	0.78	0.82	1.01	<MQL	0.81	0.57	0.40	0.25	0.15
T26_20	<MQL	0.36	0.07	<MQL	0.10	0.26	1.37	3.70	<MQL	4.35	<MQL	1.84	2.00	1.28
T26_21	6.65	1.57	0.35	0.36	0.41	0.59	1.84	4.85	0.00	4.99	2.56	2.26	2.17	1.83
T26_22	0.81	0.17	0.27	0.35	0.35	0.47	1.81	4.22	0.04	5.03	2.71	1.64	1.07	0.81
T26_23	0.67	0.17	0.24	0.22	0.35	0.51	2.18	4.87	0.00	4.01	1.88	1.40	0.94	0.88
T26_24	0.95	0.19	0.22	0.25	0.31	0.45	1.87	4.58	0.12	4.96	2.64	1.93	1.95	1.39
T26_25	<MQL	<MQL	0.22	0.14	0.25	0.36	1.42	3.36	0.08	3.62	1.87	1.24	0.96	0.74
T26_26	0.98	0.19	0.20	0.14	0.25	0.36	1.51	3.48	<MQL	3.65	2.02	1.37	1.35	0.98
T26_27	2.09	1.13	0.90	0.86	0.84	0.78	0.84	1.04	0.39	0.90	0.64	0.43	0.29	0.18
T26_28	2.46	1.17	0.91	0.91	0.85	0.80	0.88	1.12	<MQL	0.93	0.67	0.47	0.38	0.25
T26_29	<MQL	0.91	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.61	<MQL	0.36	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_30	2.30	1.16	0.90	0.86	0.84	0.79	0.84	1.04	<MQL	0.84	0.62	0.42	0.33	0.22
T26_31	ND	0.92	<MQL	ND	0.82	0.77	0.78	0.98	<MQL	0.76	0.58	0.39	0.27	0.18
T26_32	2.25	1.14	0.91	0.90	0.85	0.79	0.85	1.14	<MQL	0.87	0.63	0.45	0.40	0.25

Tabela S4.5: Concentrações dos n-alcenos n-C22 ao n-C40 em T18 e T26

	n-C22	n-C23	n-C24	n-C25	n-C26	n-C27	n-C28	n-C29	n-C30	n-C31	n-C32	n-C33	n-C34	n-C35	n-C36	n-C37	n-C38	n-C39	n-C40
T18_1	0.12	0.19	0.26	0.52	0.59	0.99	0.92	1.40	1.18	1.40	1.13	1.24	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_2	0.15	0.21	0.25	0.46	0.59	1.07	0.94	1.47	1.22	1.59	1.18	1.25	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_3	0.12	0.18	0.24	0.52	0.61	1.08	0.96	1.55	1.23	1.44	1.13	1.25	1.21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_4	0.12	0.19	0.26	0.52	0.59	0.99	0.92	1.40	1.18	1.40	1.13	1.24	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_5	0.11	0.18	0.24	0.50	0.58	1.00	0.93	1.44	1.21	1.59	1.20	1.39	1.22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_6	0.13	0.20	0.26	0.50	0.60	1.01	0.93	1.46	1.22	1.64	1.22	1.50	1.25	1.31	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_7	0.09	0.15	0.21	0.46	0.57	0.97	0.92	1.39	1.20	1.59	1.21	1.47	1.24	1.30	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_8	0.12	0.19	0.26	0.51	0.66	0.99	0.78	1.38	1.23	1.58	1.21	1.47	1.25	1.32	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_9	0.10	0.15	0.22	0.44	0.46	0.92	0.91	1.30	1.19	1.51	1.20	1.42	1.24	1.28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_10	0.12	0.18	0.25	0.47	0.60	0.94	0.92	1.29	1.19	1.49	1.20	1.40	1.24	1.28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_11	0.10	0.15	0.23	0.42	0.55	0.84	0.87	1.12	1.11	1.30	1.16	1.28	1.23	1.24	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_12	0.10	0.15	0.24	0.44	0.60	0.91	0.93	1.21	1.18	1.40	1.19	1.34	1.23	1.25	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_13	0.10	0.14	0.22	0.43	0.58	0.91	0.91	1.24	1.18	1.45	1.18	1.37	1.23	1.26	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_14	0.10	0.14	0.22	0.40	0.55	0.83	0.87	1.16	1.13	1.36	1.17	1.32	1.23	1.25	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_15	0.08	0.13	0.20	0.37	0.52	0.80	0.85	1.10	1.10	1.30	1.16	1.29	1.24	1.22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_16	0.08	0.12	0.19	0.37	0.52	0.80	0.85	1.11	1.11	1.32	1.16	1.31	1.23	1.25	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_17	0.08	0.11	0.18	0.33	0.52	0.76	0.82	1.03	1.06	1.21	1.14	1.23	1.21	1.22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_18	0.08	0.11	0.18	0.33	0.52	0.76	0.82	1.03	1.06	1.21	1.14	1.23	1.21	1.22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_19	0.09	0.14	0.24	0.42	0.61	0.84	0.91	1.11	1.12	1.27	1.16	1.25	1.22	1.23	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_20	0.09	0.13	0.20	0.37	0.52	0.76	0.82	1.04	1.06	1.23	1.14	1.24	1.21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T18_21	0.09	0.12	0.19	0.35	0.51	0.76	0.83	1.04	1.07	1.23	1.14	1.24	1.21	1.22	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_1	0.22	0.26	0.28	0.33	0.46	1.36	0.79	1.91	1.44	2.21	1.12	1.88	1.19	1.48	1.23	1.31	<MQL	<MQL	<MQL
T26_2	0.25	0.31	0.40	0.52	0.47	1.39	1.06	1.63	1.02	1.92	1.26	1.66	1.29	1.21	1.23	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_3	0.33	0.35	0.40	0.47	0.88	1.57	1.10	0.89	1.00	1.87	1.12	1.17	1.20	1.39	1.23	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_4	0.17	0.21	0.26	0.31	0.46	1.16	0.78	1.86	1.00	2.06	1.27	1.68	1.19	1.21	1.25	1.28	<MQL	<MQL	<MQL
T26_5	0.15	0.21	0.20	0.39	0.46	1.09	0.78	1.56	1.38	1.75	1.15	1.16	1.30	1.35	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_6	0.29	0.28	0.20	0.31	0.08	0.27	0.10	0.46	0.07	0.60	0.36	0.70	0.35	0.59	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_7	0.42	0.40	0.39	0.84	0.78	0.80	0.54	1.01	0.56	1.16	0.56	1.06	0.46	0.72	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_8	0.33	0.35	0.30	0.34	0.15	0.27	0.09	0.48	0.00	0.59	0.35	0.62	ND	0.44	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_9	0.27	0.26	0.22	0.29	0.10	0.27	0.12	0.57	0.01	0.84	0.52	0.88	0.48	0.69	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_10	0.57	0.56	0.52	0.88	0.25	0.55	0.32	0.61	0.07	0.83	0.52	0.28	0.31	0.64	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_11	0.38	0.43	0.34	0.40	0.14	0.31	0.17	0.50	0.02	0.65	0.43	0.71	0.40	0.53	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_12	0.43	0.36	0.30	0.54	0.11	0.39	0.25	0.71	0.05	1.11	0.70	1.22	0.32	0.90	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_13	0.25	0.32	0.16	0.30	0.83	1.17	0.78	1.45	1.00	1.61	1.14	1.46	1.26	1.31	1.24	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_14	0.10	0.14	0.22	0.40	0.55	0.83	0.87	1.16	1.13	1.36	1.17	1.32	1.23	1.25	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_15	0.19	0.21	0.19	0.34	0.63	0.63	0.78	1.22	1.00	1.07	1.19	1.41	1.20	1.21	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL

	n-C22	n-C23	n-C24	n-C25	n-C26	n-C27	n-C28	n-C29	n-C30	n-C31	n-C32	n-C33	n-C34	n-C35	n-C36	n-C37	n-C38	n-C39	n-C40
T26_16	0.29	0.32	0.16	0.35	0.46	1.16	0.81	0.89	1.00	1.46	1.12	1.16	1.26	1.21	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_17	0.20	0.09	0.26	0.31	0.65	1.10	0.91	1.24	1.00	1.47	1.13	1.16	1.19	1.21	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_18	0.28	0.32	0.19	0.37	0.47	0.64	0.78	1.22	1.00	1.48	1.12	1.16	1.19	1.21	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_19	0.12	0.16	0.22	0.31	0.58	0.91	0.89	0.91	1.18	1.44	1.13	1.39	1.24	1.27	ND	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_20	1.45	1.41	0.54	0.93	1.65	0.21	0.06	0.10	0.03	0.08	0.71	2.22	0.02	0.03	0.04	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_21	2.06	2.05	2.05	0.65	0.20	3.77	0.39	0.24	0.27	4.24	0.89	0.33	0.30	0.88	0.32	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_22	0.83	0.97	0.24	0.46	0.07	0.35	0.14	4.31	0.10	4.91	1.11	0.13	0.47	0.93	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_23	0.88	1.22	0.07	1.08	1.02	1.77	1.17	2.67	1.70	3.46	0.50	2.03	0.11	0.51	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_24	1.54	1.34	1.52	0.91	2.25	0.65	0.30	3.36	0.07	0.09	0.04	0.07	0.50	0.08	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_25	0.68	0.90	0.22	0.28	0.03	2.67	0.06	2.94	2.10	3.60	0.16	2.09	0.10	0.67	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_26	1.06	1.00	0.27	0.61	0.09	0.09	0.40	3.10	1.86	3.79	0.61	0.08	0.22	0.6	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_27	0.15	0.20	0.25	0.33	0.46	0.96	0.90	1.31	1.25	1.59	1.20	1.16	1.2	1.3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_28	0.23	0.23	0.28	0.37	0.72	0.63	0.81	1.28	1.23	1.07	1.18	1.46	1.2	1.3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_29	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.46	0.62	0.79	0.97	1.03	1.27	1.16	1.34	<MQL	1.3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_30	0.20	0.21	0.19	0.35	0.47	1.03	0.78	1.24	1.00	1.47	1.12	1.16	1.21	1.3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_31	0.16	0.23	0.16	0.29	0.46	0.88	0.90	0.89	1.21	1.53	1.19	1.43	<MQL	1.3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T26_32	0.25	0.28	0.17	0.35	0.67	0.96	0.80	0.92	1.00	1.49	1.18	1.42	1.2	1.3	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL

Tabela S4.6: Concentrações dos terpanos e esteranos em T18

	T18-1	T18-2	T18-3	T18-4	T18-5	T18-6	T18-7	T18-8	T18-9	T18-10	T18-11	T18-12	T18-13	T18-14	T18-15	T18-16	T18-17	T18-18	T18-19	T18-20	T18-21
T19	0.65	0.49	0.47	<MQL	<MQL	<MQL	0.52	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.28	0.38
T20	0.65	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T21	6.95	5.75	4.69	4.13	5.54	4.92	3.89	3.95	2.55	2.73	1.59	1.49	1.77	1.83	1.57	1.47	1.03	0.81	0.76	0.72	0.97
T22	2.44	2.23	1.62	1.32	1.75	1.66	1.45	1.46	1.22	1.09	0.59	0.71	0.86	0.76	0.82	0.68	0.37	0.26	0.22	0.17	0.22
T23	14.32	11.76	9.70	8.19	10.33	9.79	8.52	9.26	6.57	6.66	3.96	4.33	5.11	4.86	5.07	4.06	2.31	1.48	1.16	0.97	1.20
T24	10.45	8.77	6.93	5.84	7.14	6.44	5.37	5.88	4.37	3.93	2.55	2.76	3.19	3.01	2.88	2.33	1.35	0.96	0.76	0.70	0.86
T25S	11.08	8.48	6.66	5.25	6.05	6.11	4.70	5.62	4.28	3.97	2.39	2.68	3.07	2.76	2.67	2.28	1.23	0.87	0.65	0.52	0.71
T25R	11.08	8.48	6.66	5.80	6.30	6.11	5.89	5.62	4.68	3.97	2.73	3.32	3.42	2.76	2.67	2.64	1.49	0.87	0.65	0.52	0.71

Tabela S4.7: Concentrações dos terpanos e esteranos em T26 até a camada 16

	T26-01	T26-02	T26-03	T26-04	T26-05	T26-06	T26-07	T26-08	T26-09	T26-10	T26-11	T26-12	T26-14	T26-15	T26-16
T19	0.82	0.69	1.07	1.07	1.19	1.69	1.15	1.47	1.02	1.87	1.36	1.85	<MQL	1.44	0.95
T20	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T21	13.82	9.37	16.34	11.61	18.90	13.58	15.08	12.48	9.37	15.31	11.29	15.09	4.15	5.17	5.40
T22	4.14	2.86	5.98	3.65	5.12	3.97	5.16	4.34	3.85	4.58	3.33	5.11	1.88	1.91	2.13
T23	25.57	21.01	36.87	24.41	34.72	24.15	32.99	27.91	26.07	44.00	36.00	31.17	11.19	12.88	14.06
T24	18.19	13.97	27.61	16.46	22.73	16.24	24.56	14.13	13.15	23.64	15.38	21.33	7.20	9.49	10.75
T25S	19.42	14.87	30.42	16.28	21.07	16.05	26.49	12.75	12.89	25.75	14.82	21.18	7.86	11.26	13.25
T25R	19.42	14.87	30.42	16.30	21.07	16.05	26.49	12.75	12.89	25.75	15.13	21.18	7.86	11.26	13.25
Tetr24	11.66	8.67	16.22	10.43	13.62	10.22	16.43	8.50	8.66	15.57	9.71	12.65	5.11	6.28	7.90
T26S	10.19	8.91	14.56	8.61	10.94	7.18	13.66	6.45	5.70	11.38	6.86	10.04	3.25	4.33	5.88
T26R	10.22	8.53	14.43	8.35	10.40	7.87	13.40	5.56	5.80	12.18	7.10	10.16	3.42	4.59	6.59
T28S	7.44	8.99	10.37	6.01	7.21	5.67	10.20	3.81	4.80	8.84	6.37	7.35	2.63	3.46	4.45
T28R	9.16	10.25	11.54	6.83	8.69	6.63	11.71	3.81	5.00	9.61	5.65	7.59	3.05	4.04	4.87
C27$\alpha\alpha\alpha$S	8.57	11.20	14.61	5.80	6.74	5.45	14.24	2.79	3.56	11.08	4.14	7.83	2.99	4.98	7.00
C27$\alpha\beta\beta$R	5.48	6.75	8.93	4.09	4.85	4.11	10.44	2.28	2.80	6.48	3.10	5.46	2.16	3.79	5.19
C27$\alpha\beta\beta$S	6.94	9.78	11.82	4.60	5.64	4.99	17.86	2.47	3.12	9.89	3.53	7.58	2.85	6.61	9.57
C27$\alpha\alpha\alpha$R	2.65	3.69	4.22	1.65	2.05	1.53	4.14	1.42	2.22	4.97	2.75	3.85	1.02	2.47	4.02
Ts	33.76	33.45	43.52	25.32	31.16	26.14	47.62	18.33	19.59	36.25	21.15	30.37	11.95	14.31	19.51
C28$\alpha\alpha\alpha$S	4.06	6.11	7.66	1.86	2.62	1.99	7.82	0.69	1.17	5.28	1.36	3.71	1.41	2.89	4.09
Tm	27.40	26.42	28.84	26.41	32.17	25.03	32.99	17.34	20.16	25.17	21.42	24.26	13.79	12.29	13.79
C28$\alpha\beta\beta$R	4.83	5.84	6.91	4.85	4.22	3.41	6.92	2.29	3.24	5.63	2.40	4.10	2.59	2.50	4.53
25,30Bis	1.81	2.10	2.35	1.47	2.13	1.61	2.53	<MQL	0.91	1.60	1.18	1.41	0.46	<MQL	<MQL
C28$\alpha\beta\beta$S	3.94	5.49	6.72	3.83	3.21	2.50	6.58	1.85	2.48	5.11	1.74	3.84	2.36	2.36	4.39
C28$\alpha\alpha\alpha$R	<MQL	2.85	2.61	<MQL	<MQL	<MQL	2.94	<MQL	<MQL	2.29	<MQL	1.50	<MQL	0.85	1.26
C29$\alpha\alpha\alpha$S	7.11	8.60	9.03	4.97	6.65	5.23	9.53	2.61	3.36	6.79	3.43	5.48	2.45	3.42	4.40
28,30Bis	6.79	8.30	10.70	6.43	7.04	6.62	11.63	3.42	4.97	7.89	5.47	6.69	3.43	4.25	6.19
C29$\alpha\beta\beta$R	12.12	12.95	14.07	9.74	11.17	9.08	14.94	5.46	6.54	10.69	7.09	9.40	4.49	4.96	7.03
25-Nor	6.34	6.07	7.66	5.70	6.04	5.52	8.10	3.12	4.07	5.95	4.29	4.76	2.96	2.87	3.29
C29$\alpha\beta\beta$S	7.56	8.58	9.65	6.39	7.52	6.35	10.55	3.77	4.77	7.50	4.80	6.64	3.39	3.55	5.18
C29$\alpha\alpha\alpha$R	8.89	10.02	11.02	8.00	10.36	7.43	10.97	3.00	3.93	7.26	4.18	7.05	3.34	3.48	4.72
H29	98.87	96.17	105.92	92.86	109.42	94.96	121.73	55.78	65.58	83.24	71.07	81.84	42.47	37.22	47.79
M29	17.35	17.49	18.05	17.29	19.21	17.12	22.43	10.76	12.71	16.78	14.54	16.87	13.92	12.39	16.13
H30	108.64	110.47	118.43	97.22	117.06	104.02	145.29	60.68	68.78	95.39	75.42	96.15	45.74	42.14	59.53
M30	25.29	27.01	28.44	26.45	30.81	30.26	38.39	17.57	20.16	25.88	22.35	27.11	15.33	13.89	23.29
H31S	43.00	42.59	44.61	38.47	46.96	44.83	61.02	23.88	28.21	38.28	30.06	38.80	16.64	15.67	22.98

	T26-01	T26-02	T26-03	T26-04	T26-05	T26-06	T26-07	T26-08	T26-09	T26-10	T26-11	T26-12	T26-14	T26-15	T26-16
H31R	45.73	48.24	47.51	41.34	49.23	46.20	60.01	24.85	26.95	35.22	29.30	37.82	23.11	21.12	32.67
Ga	8.06	7.50	6.84	6.49	8.47	6.96	10.20	4.68	3.98	4.93	4.18	5.26	2.93	2.05	1.88
H32S	21.02	20.15	21.03	18.57	22.08	22.22	29.80	10.22	12.56	16.70	13.41	18.30	6.89	6.33	10.43
H32R	13.69	13.03	13.66	12.39	15.20	14.67	20.18	6.68	8.44	10.90	9.46	12.32	4.61	4.28	7.39
H33S	10.16	9.36	9.56	8.88	10.43	11.38	15.01	5.12	6.00	8.26	6.71	9.49	3.50	2.91	5.66
H33R	5.87	5.53	5.68	5.29	6.08	6.72	9.16	3.12	3.56	5.09	3.94	5.68	1.77	1.85	3.24
H34S	3.42	3.26	3.51	3.18	3.62	3.86	5.45	1.86	2.34	3.14	2.48	3.37	0.86	1.06	1.93
H34R	1.93	1.74	1.77	1.71	1.67	2.30	3.09	0.93	1.28	1.58	1.33	1.74	0.43	0.48	1.01
H35S	1.98	1.82	1.86	2.06	1.94	2.17	3.18	1.35	1.40	1.71	1.53	2.13	0.49	0.53	1.09
H35R	1.08	1.04	1.17	1.28	1.03	1.29	1.81	0.63	0.82	1.01	0.78	1.26	0.20	0.26	0.60

Tabela S4.8: Concentrações dos terpanos e esteranos em T26 da camada 17 até a camada 32

	T26-17	T26-18	T26-19	T26-20	T26-21	T26-22	T26-23	T26-24	T26-25	T26-26	T26-27	T26-29	T26-30	T26-31	T26-32
T19	0.60	<MQL	<MQL	2.28	3.54	0.95	<MQL	1.21	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	1.35	<MQL
T20	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
T21	4.94	5.32	3.36	5.72	5.06	3.79	2.77	3.24	2.50	2.98	2.30	0.15	1.94	1.58	2.31
T22	2.16	2.22	1.42	3.03	2.49	1.42	1.18	1.48	0.91	1.19	0.81	<MQL	0.68	0.44	0.81
T23	14.12	14.24	8.60	15.18	12.67	8.32	6.01	9.93	5.77	7.23	4.83	0.20	4.75	2.49	4.79
T24	10.48	10.89	5.67	11.35	9.17	5.89	3.88	8.30	4.18	5.82	3.62	0.15	4.38	1.84	3.91
T25S	11.82	12.68	6.06	13.24	9.93	6.23	3.79	10.20	4.61	6.73	4.09	<MQL	5.89	1.86	4.86
T25R	11.82	12.68	6.06	13.24	9.93	6.23	3.79	10.20	4.61	6.72	4.09	<MQL	5.89	1.86	4.86
Tetr24	6.60	7.37	3.52	7.51	5.81	3.49	2.12	5.36	2.56	3.42	1.96	<MQL	2.88	0.95	2.30
T26S	5.16	5.79	2.01	6.62	4.74	2.13	1.19	4.62	1.53	2.93	1.18	<MQL	2.54	0.74	1.58
T26R	5.27	5.65	2.62	6.25	4.79	2.80	1.53	5.00	2.09	2.99	1.32	<MQL	2.68	0.73	1.79
T28S	4.16	4.62	2.15	5.40	3.54	2.05	1.07	3.86	1.54	2.21	1.29	<MQL	2.03	0.48	1.20
T28R	5.05	5.68	2.56	5.74	4.06	2.62	1.23	4.42	2.36	2.76	1.90	0.07	2.66	0.66	1.69
C27$\alpha\alpha\alpha$S	6.11	7.17	2.80	7.67	5.48	2.91	1.18	6.66	2.88	5.02	2.13	0.04	5.15	0.90	3.05
C27$\alpha\beta\beta$R	3.77	5.02	1.72	5.87	4.15	1.66	0.97	4.97	1.59	2.17	1.55	0.02	2.25	0.43	1.24
C27$\alpha\beta\beta$S	5.94	5.80	2.64	10.20	7.75	2.58	1.11	9.09	2.50	3.58	1.90	0.02	3.81	0.85	1.83
C27$\alpha\alpha\alpha$R	2.02	3.78	1.05	4.44	3.26	1.16	0.67	4.00	1.05	1.66	1.43	<MQL	1.67	0.57	1.18
Ts	17.15	18.36	8.87	19.60	14.61	8.58	4.64	15.84	7.36	9.73	5.37	<MQL	9.02	2.42	5.88

[illegible]

RT: 0.00 - 53.42

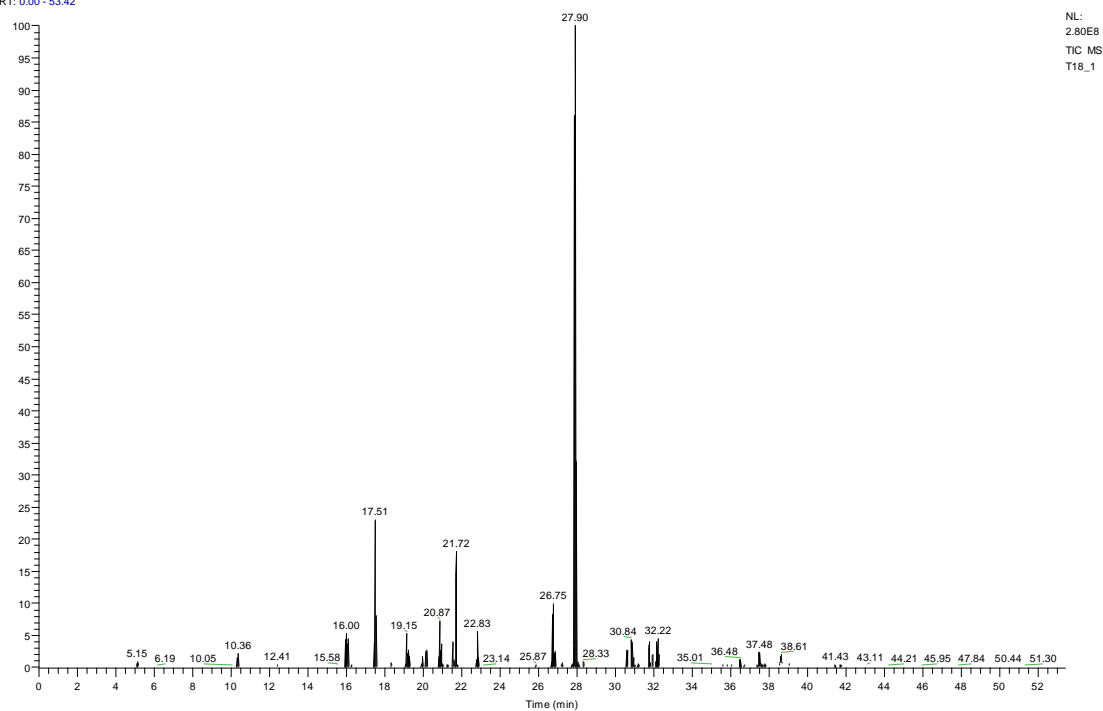


Figura S4.1: Cromatograma da amostra T18-1.

RT: 0.00 - 53.41

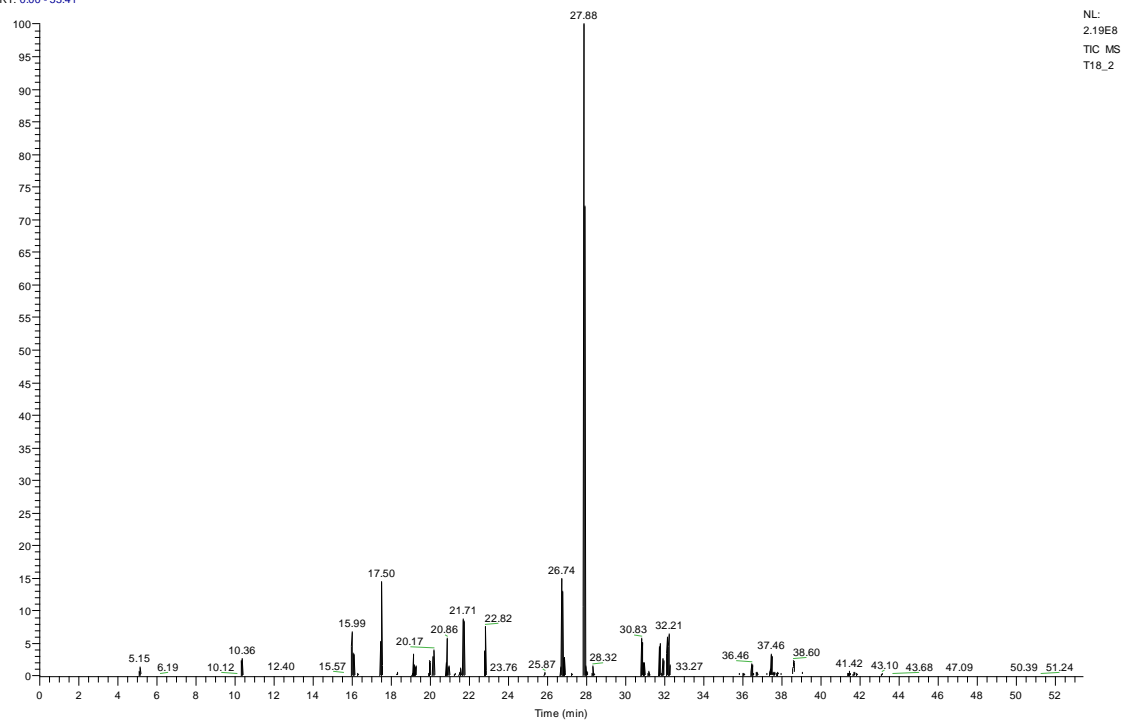


Figura S4.2: Cromatograma da amostra T18-2

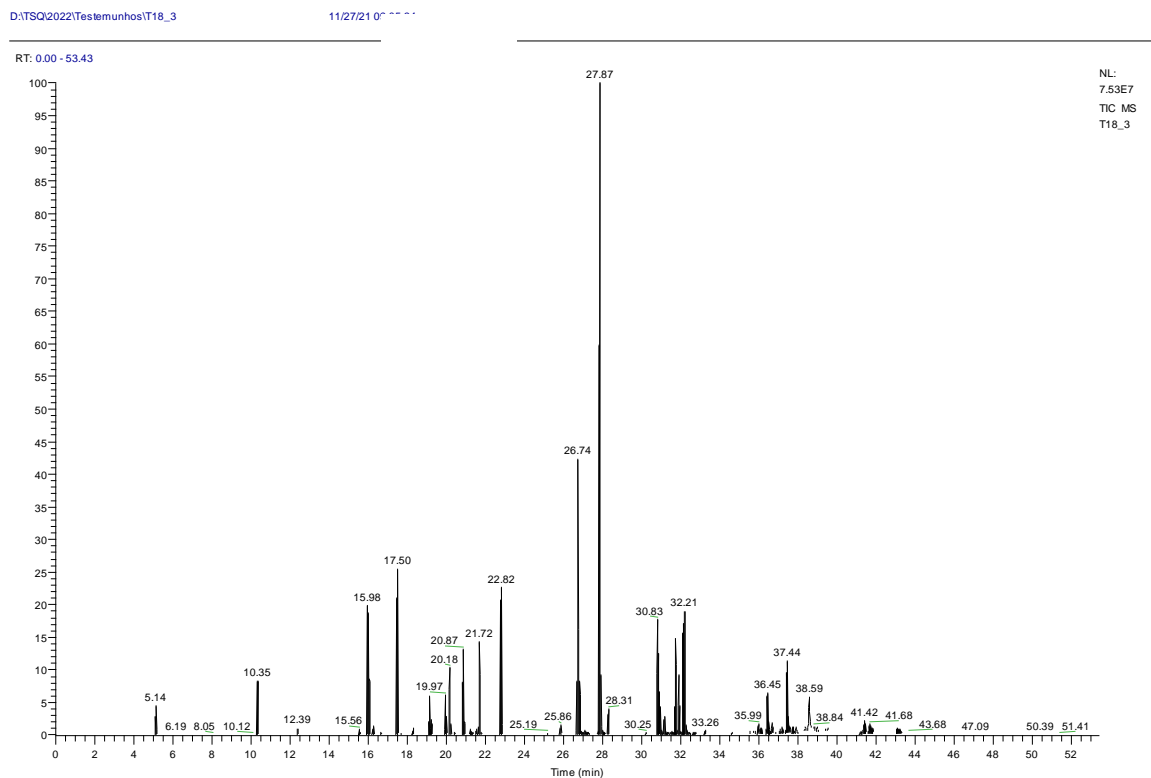


Figura S4.3: Cromatograma da amostra T18-3

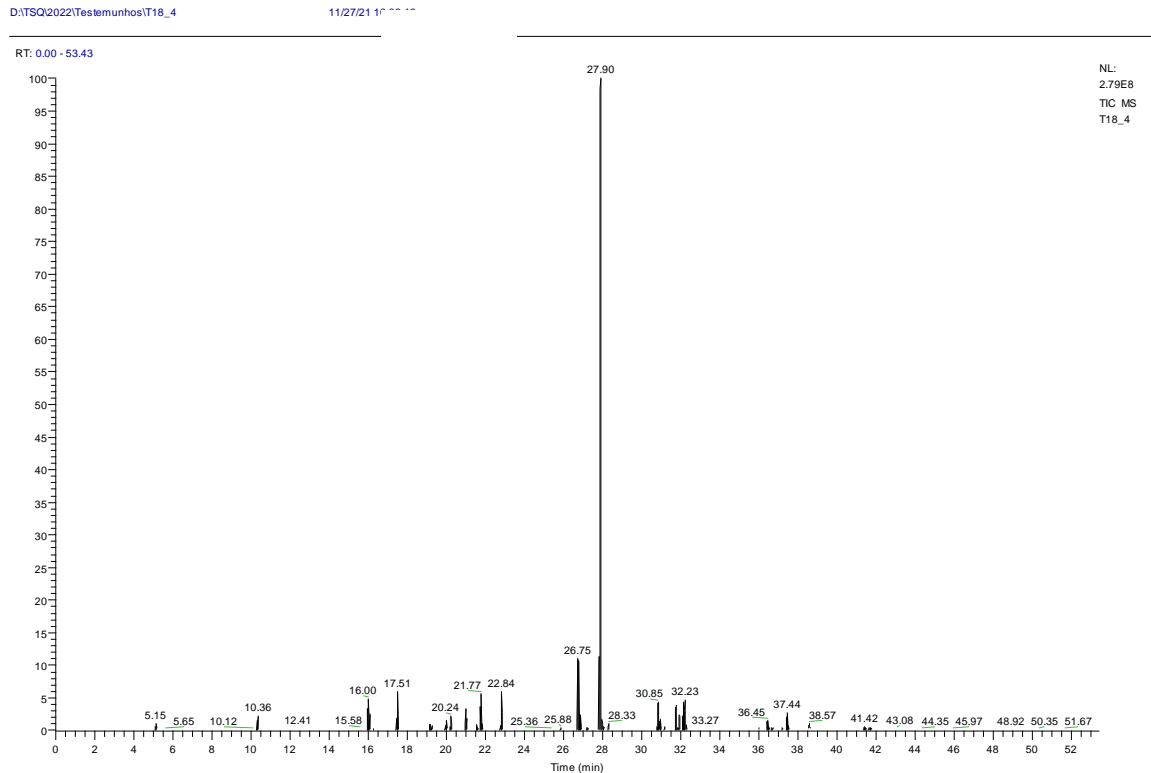


Figura S4.4: Cromatograma da amostra T18-4

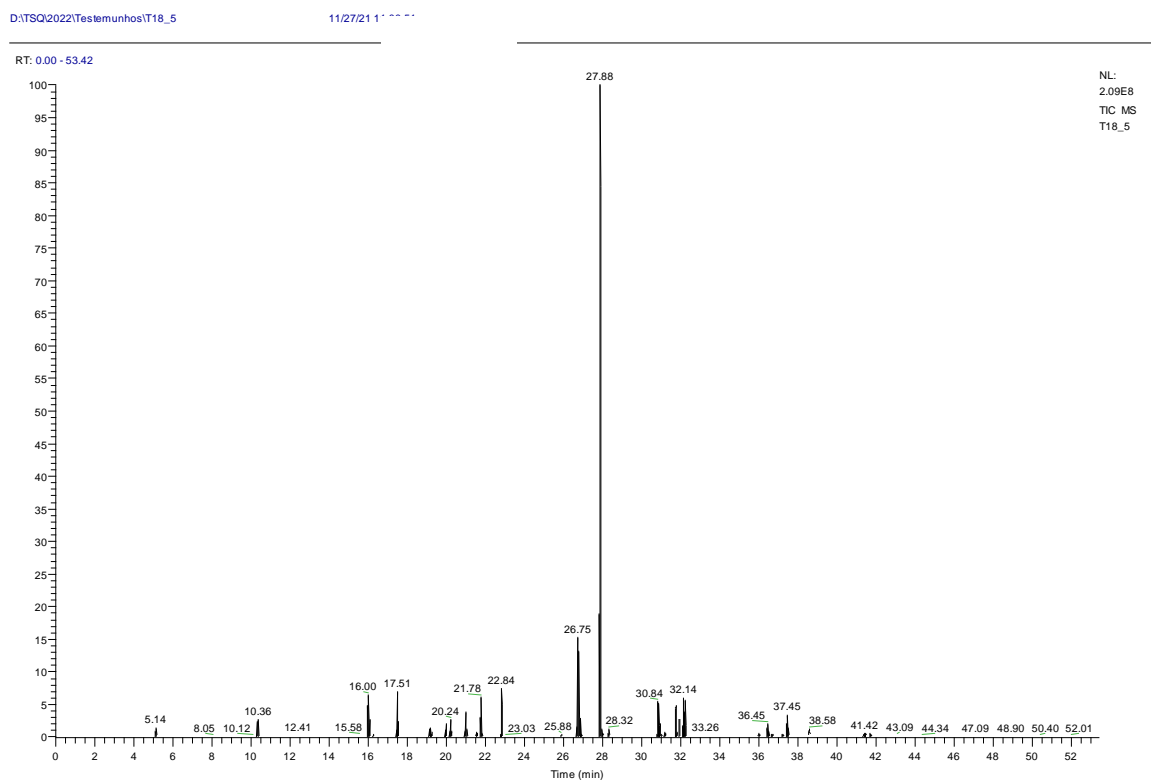


Figura S4.5: Cromatograma da amostra T18-5

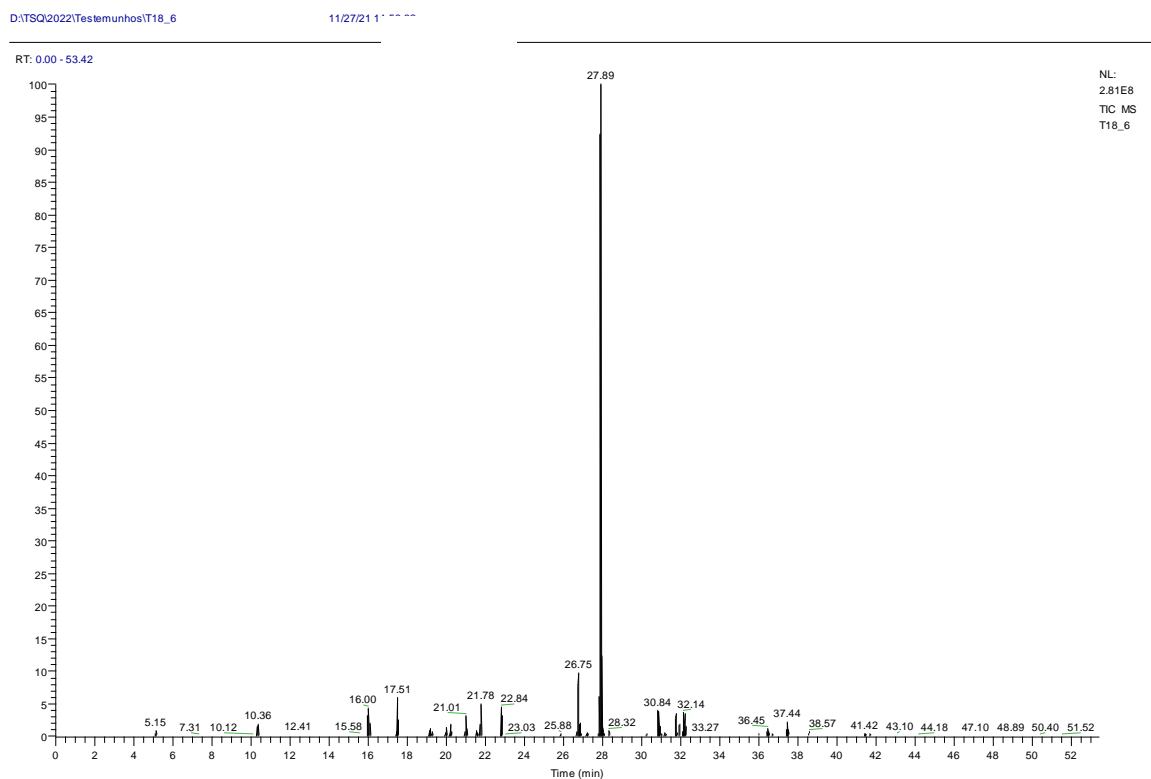
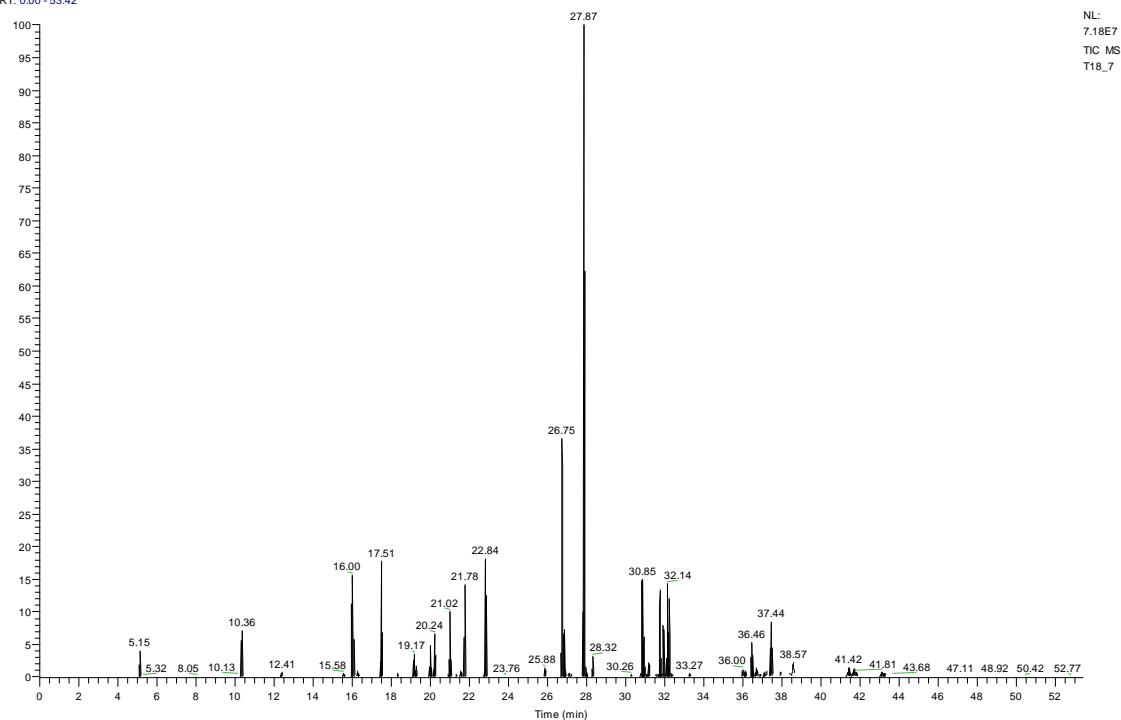


Figura S4.6: Cromatograma da amostra T18-6

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_7

11/27/21 1:~ ~ ~

RT: 0.00 - 53.42



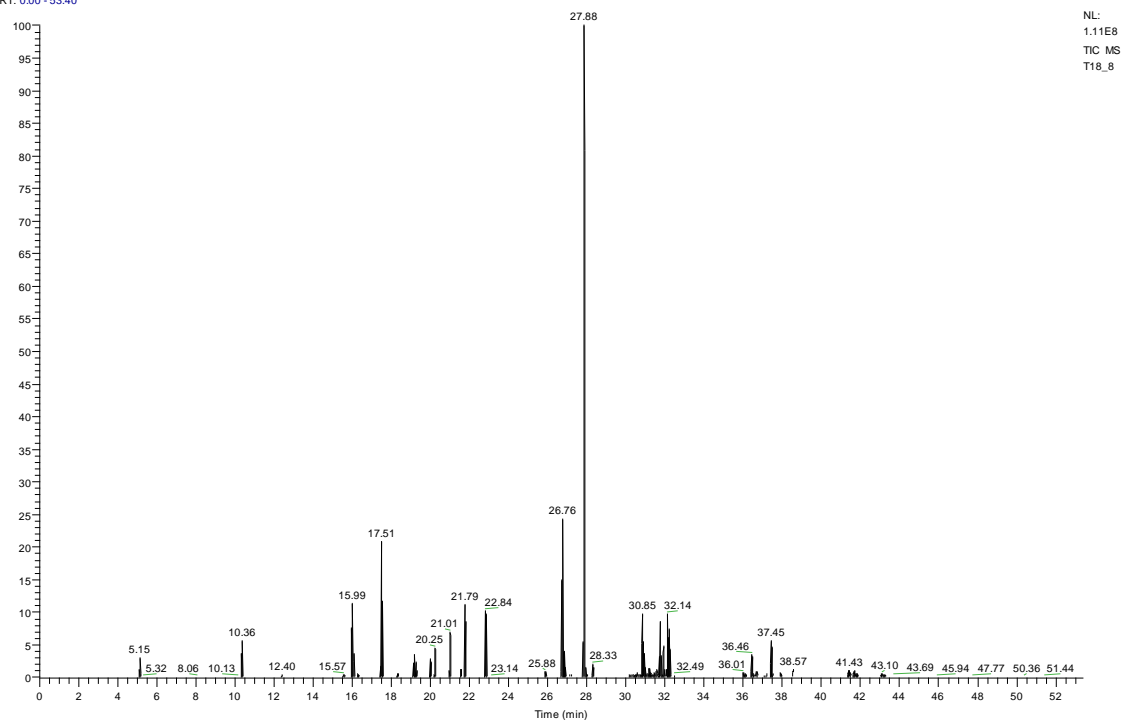
NL:
7.18E7
TIC MS
T18_7

Figura S4.7: Cromatograma da amostra T18-7

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_8

11/27/21 1:~ ~ ~

RT: 0.00 - 53.40



NL:
1.11E8
TIC MS
T18_8

Figura S4.8: Cromatograma da amostra T18-8

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_9

11/27/21 11:00:00

RT: 0.00 - 53.43

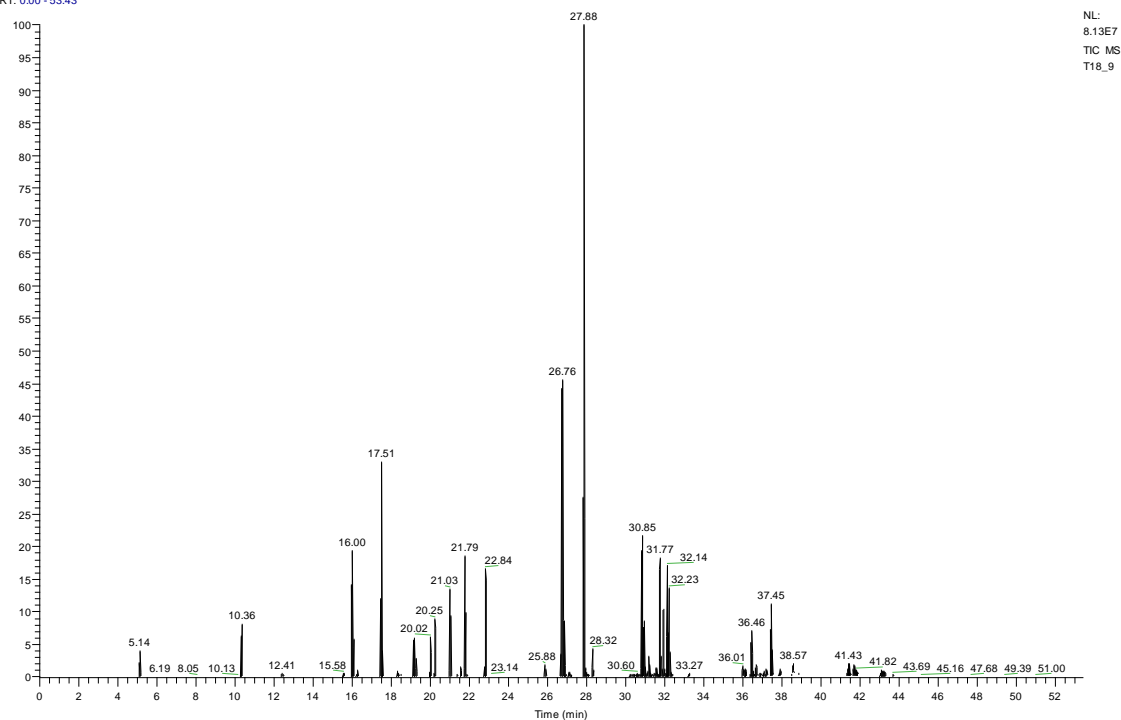
NL:
8.13E7
TIC MS
T18_9

Figura S4.9: Cromatograma da amostra T18-9

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_10

11/27/21 11:00:00

RT: 0.00 - 53.44

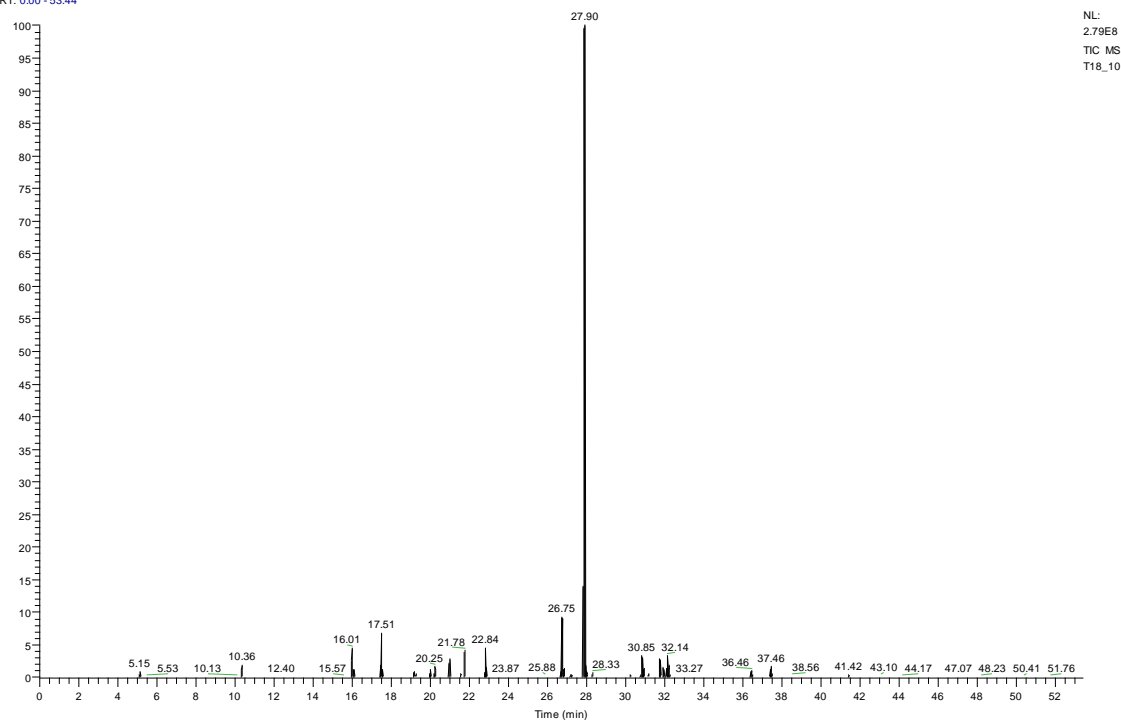
NL:
2.79E8
TIC MS
T18_10

Figura S4.10: Cromatograma da amostra T18-10

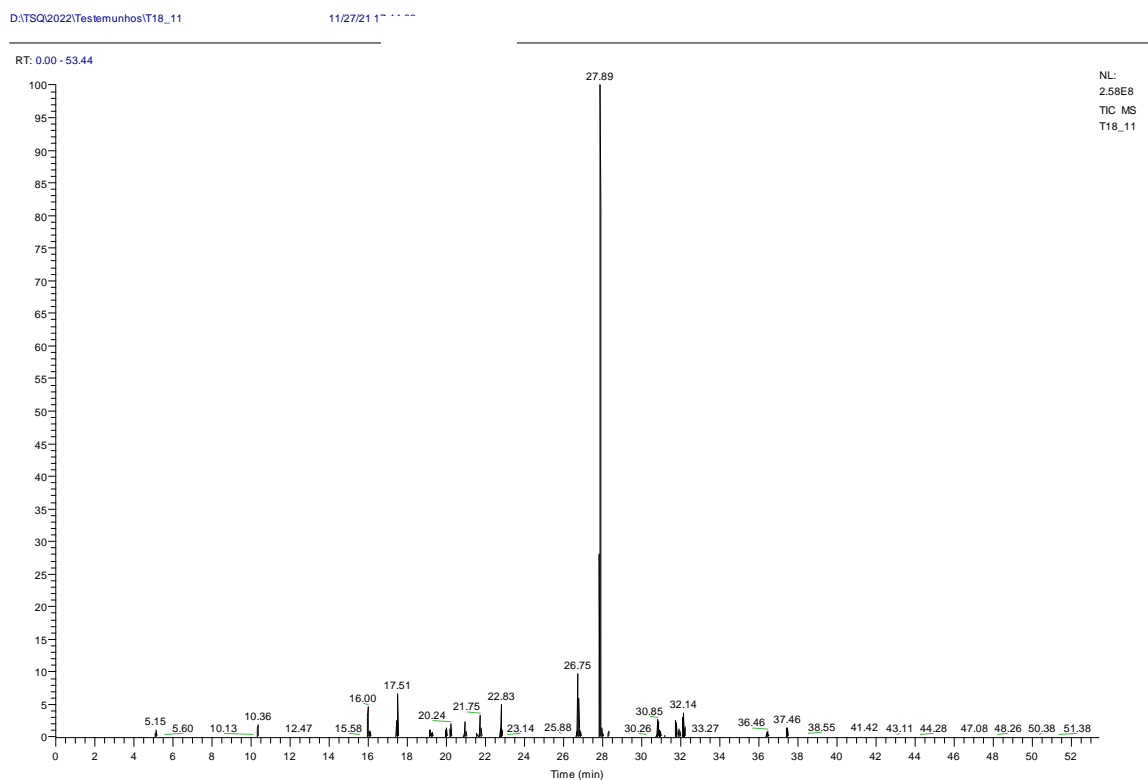


Figura S4.11: Cromatograma da amostra T18-11

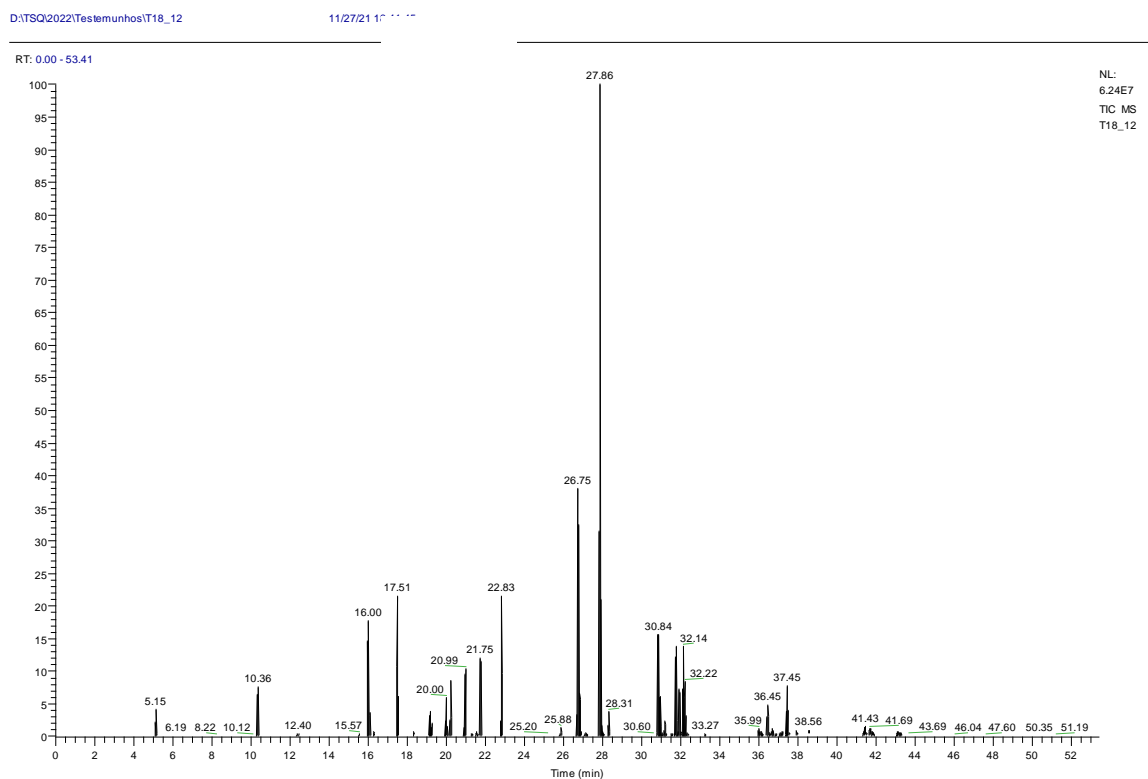


Figura S4.12: Cromatograma da amostra T18-12

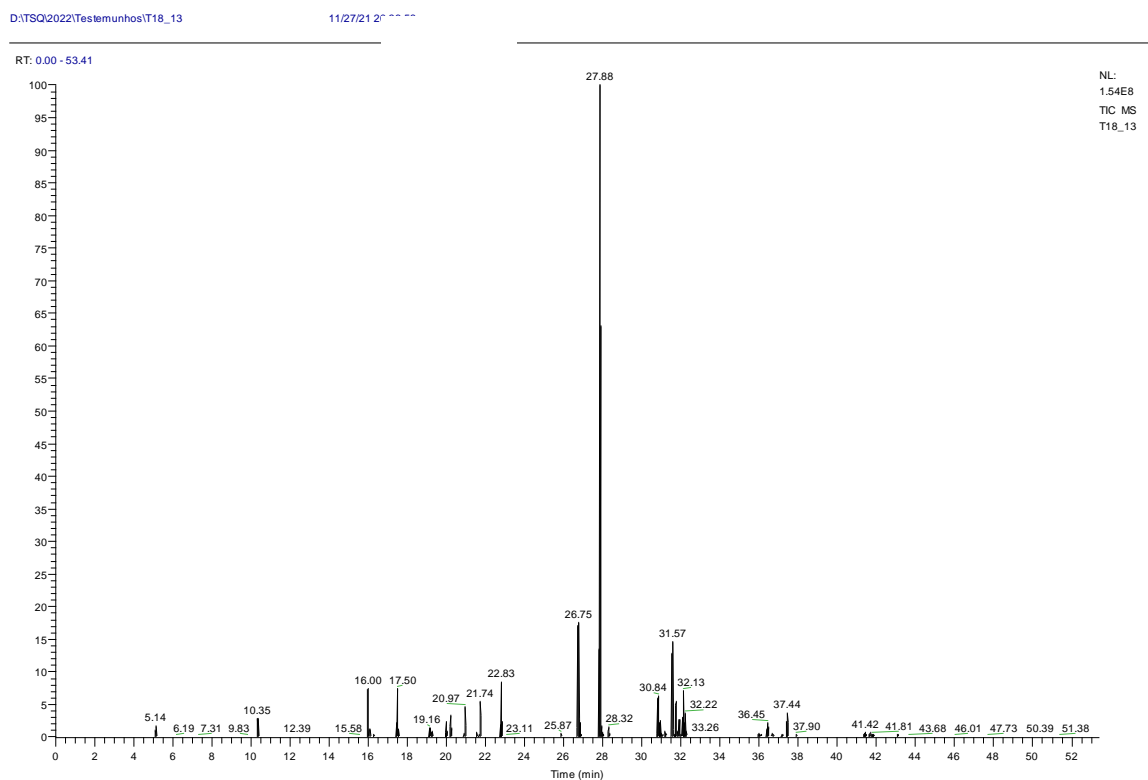


Figura S4.13: Cromatograma da amostra T18-13

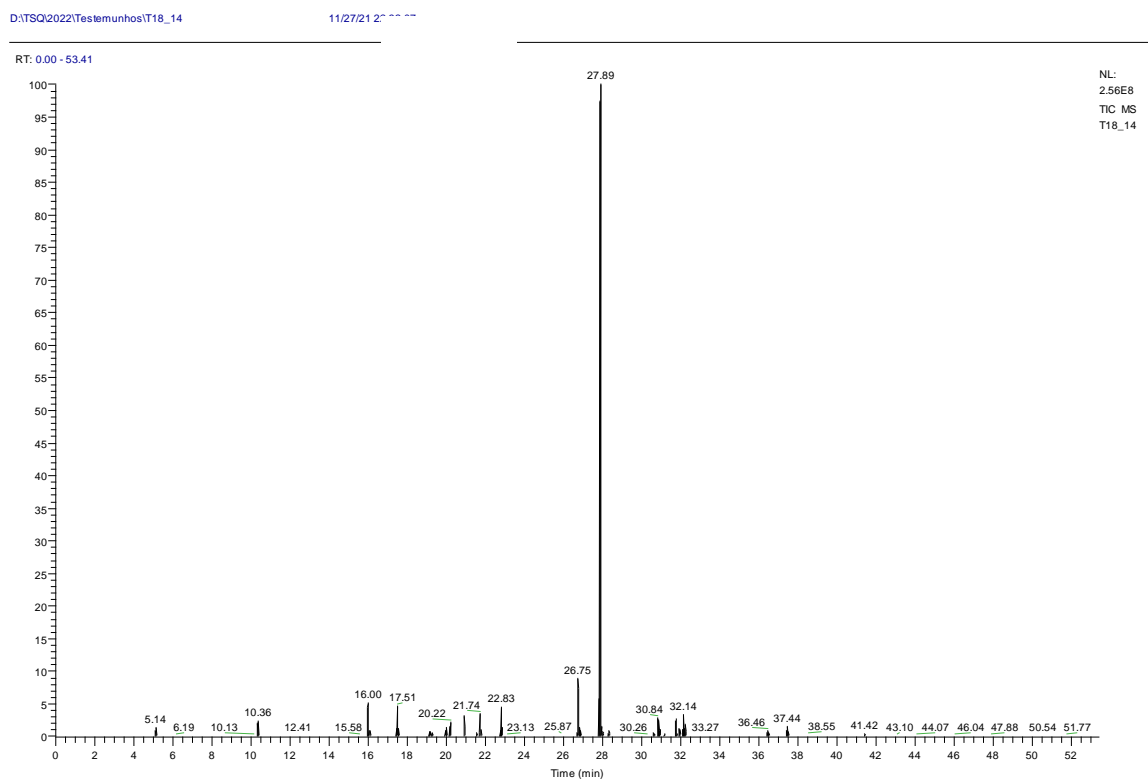


Figura S4.14: Cromatograma da amostra T18-14

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_15

11/27/21 2° -- --

RT: 0.00 - 53.43

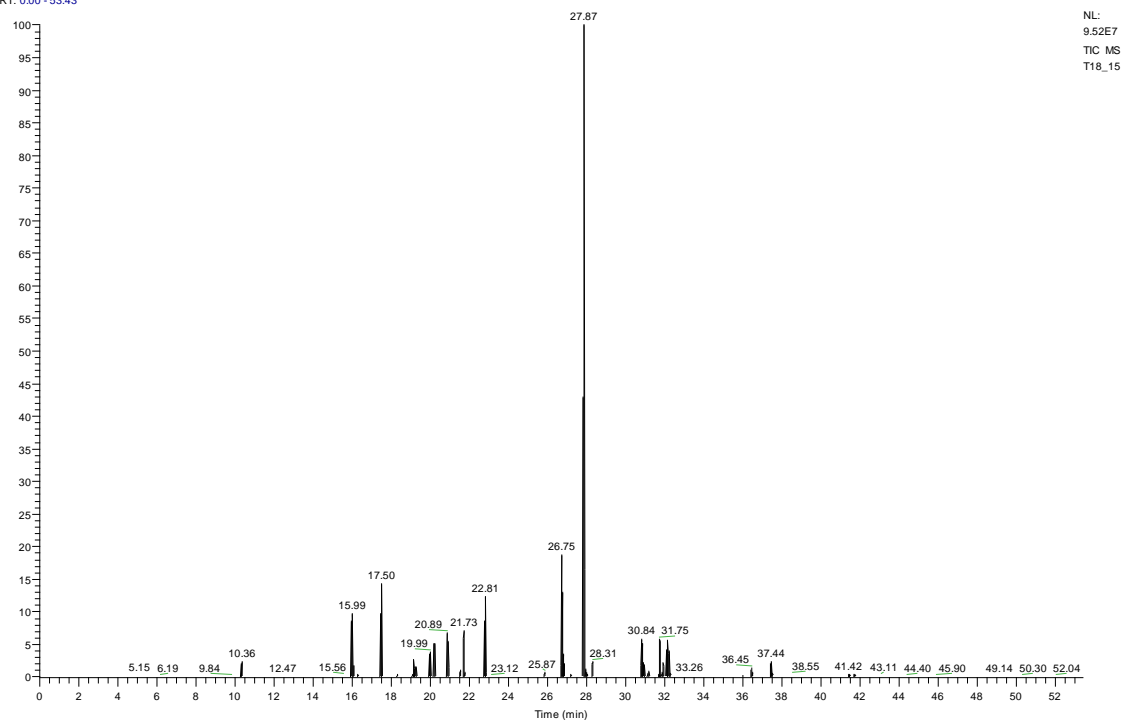
NL:
9.52E7
TIC MS
T18_15

Figura S4.15: Cromatograma da amostra T18-15

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_16

11/28/21 0° -- --

RT: 0.00 - 53.43

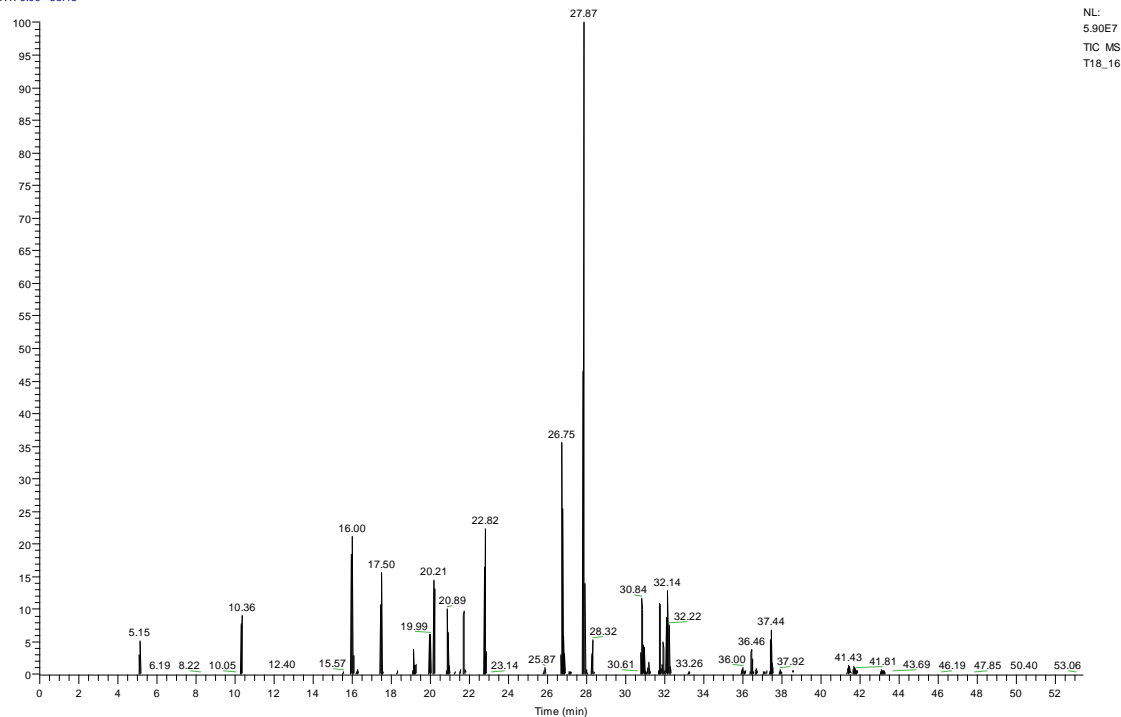
NL:
5.90E7
TIC MS
T18_16

Figura S4.16: Cromatograma da amostra T18-16

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_17

11/28/21 0° - - - -

RT: 0.00 - 53.43

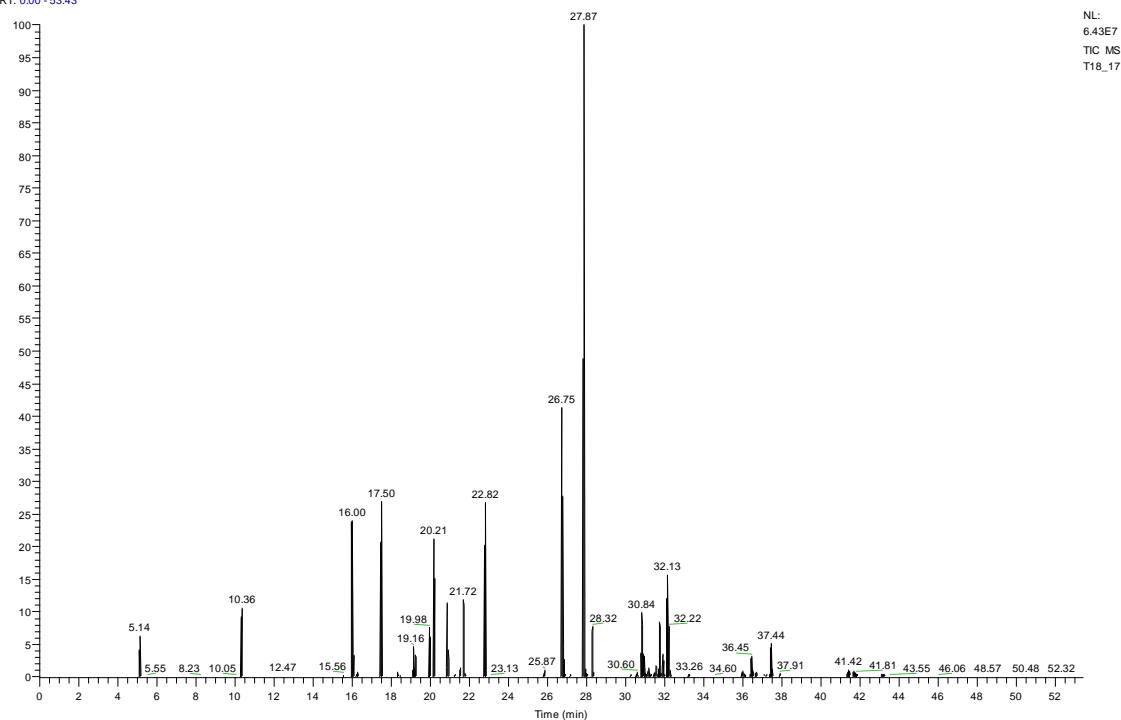
NL:
6.43E7
TIC MS
T18_17

Figura S4.17: Cromatograma da amostra T18-17

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T18_18

11/28/21 0° - - - -

RT: 0.00 - 53.43

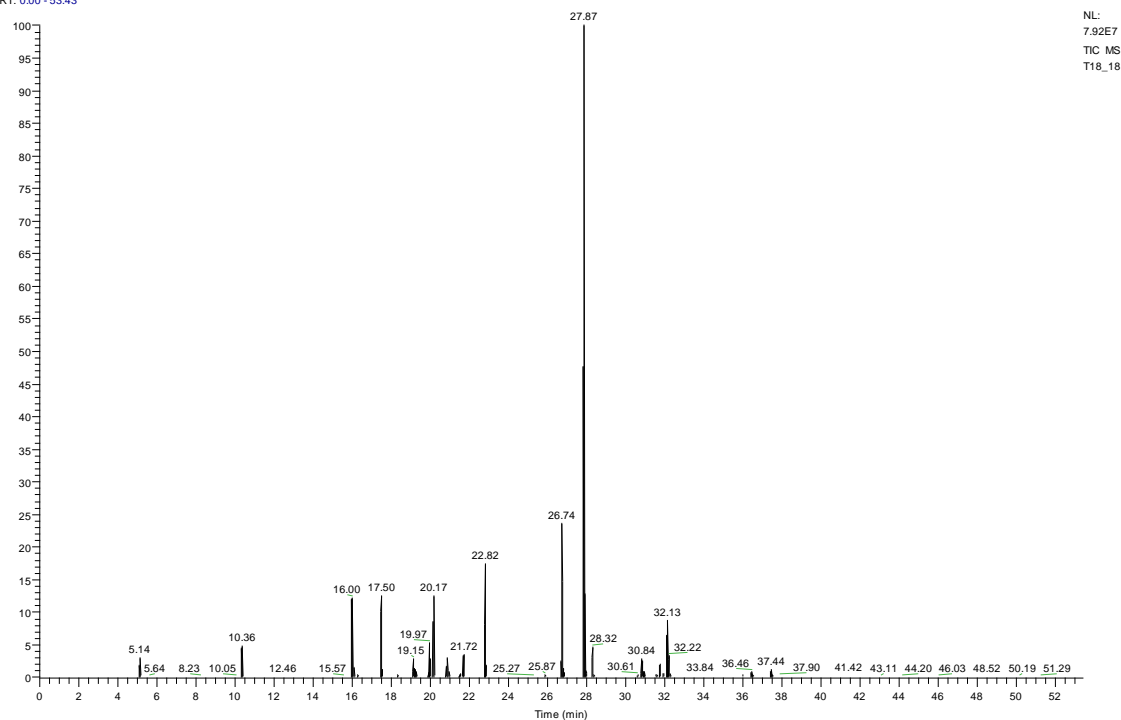
NL:
7.92E7
TIC MS
T18_18

Figura S4.18: Cromatograma da amostra T18-18

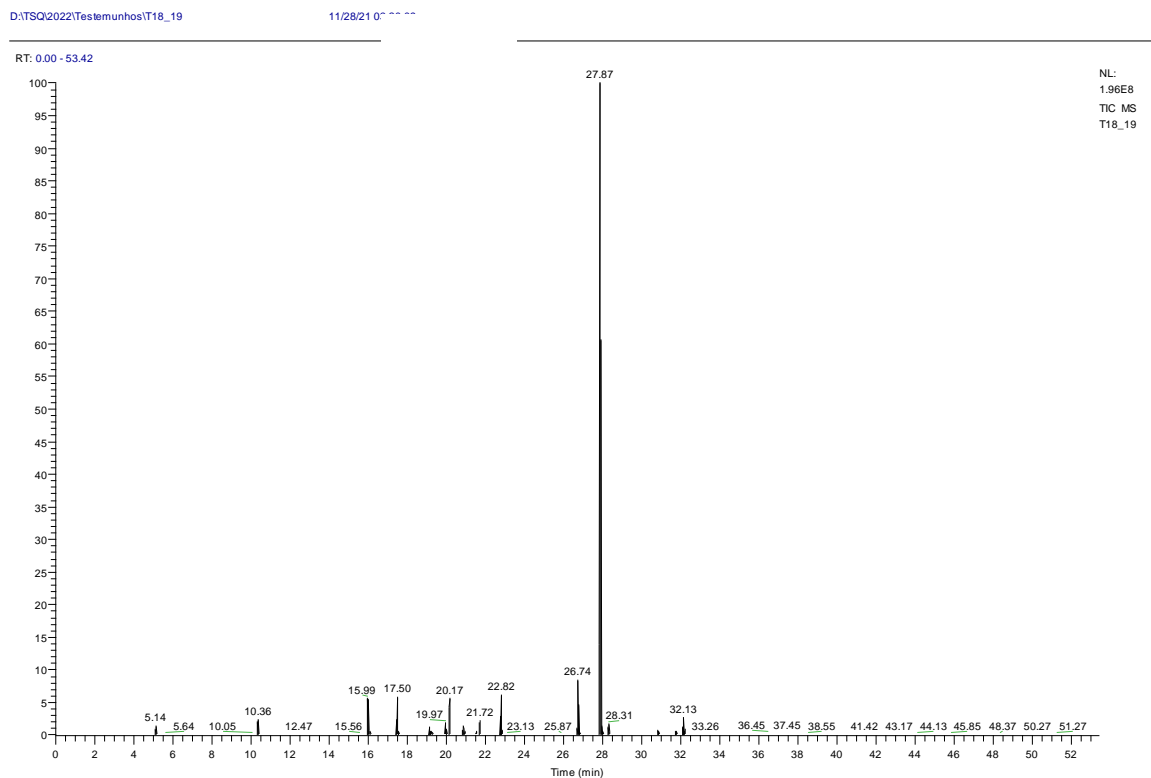


Figura S4.19: Cromatograma da amostra T18-19

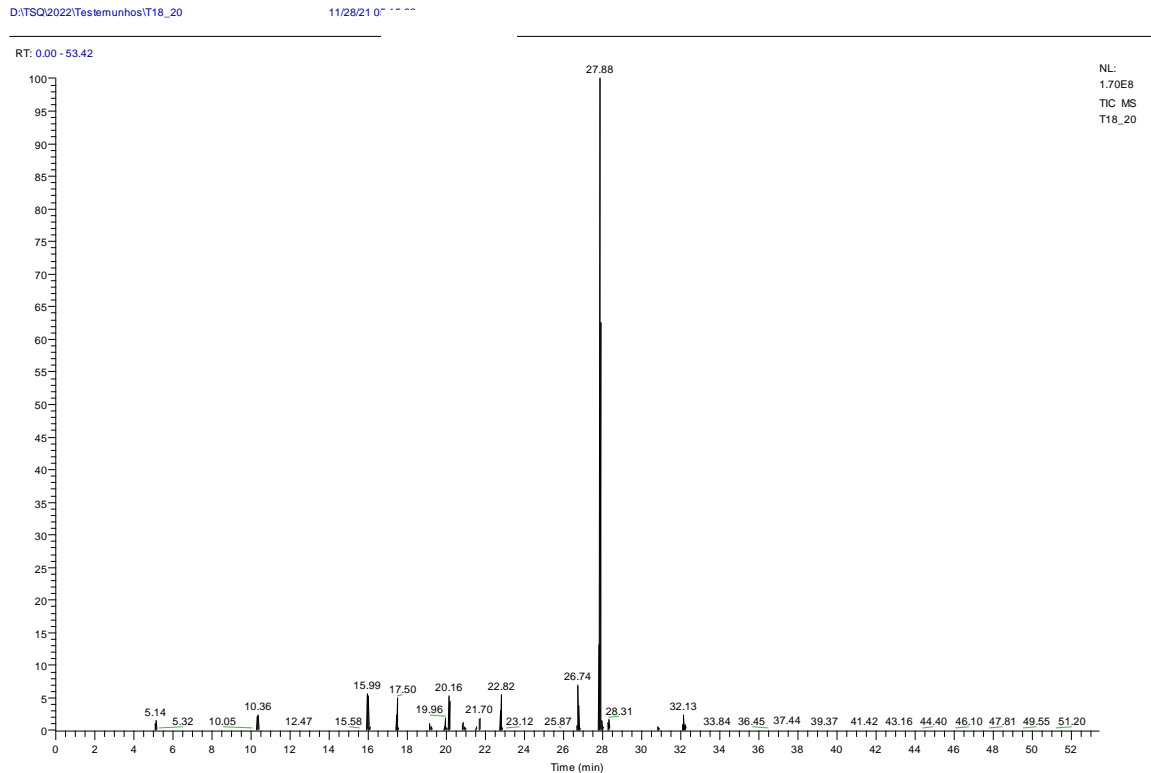


Figura S4.20: Cromatograma da amostra T18-20

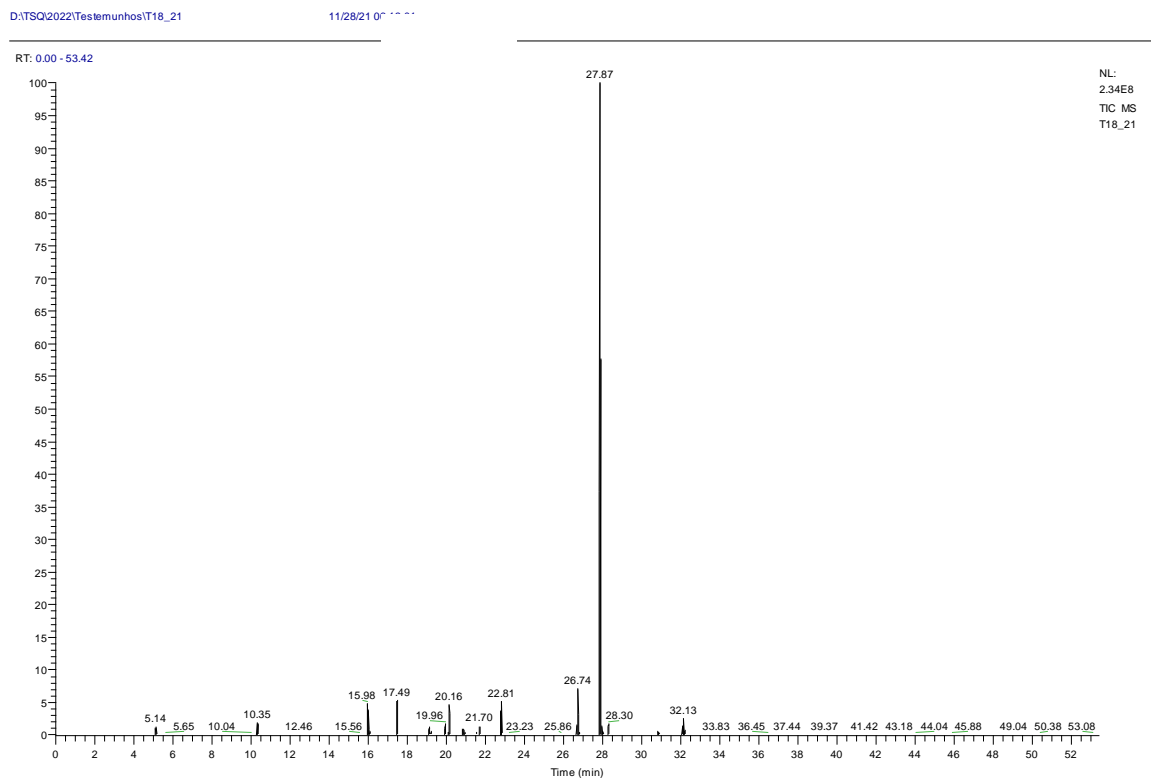


Figura S4.21: Cromatograma da amostra T18-21

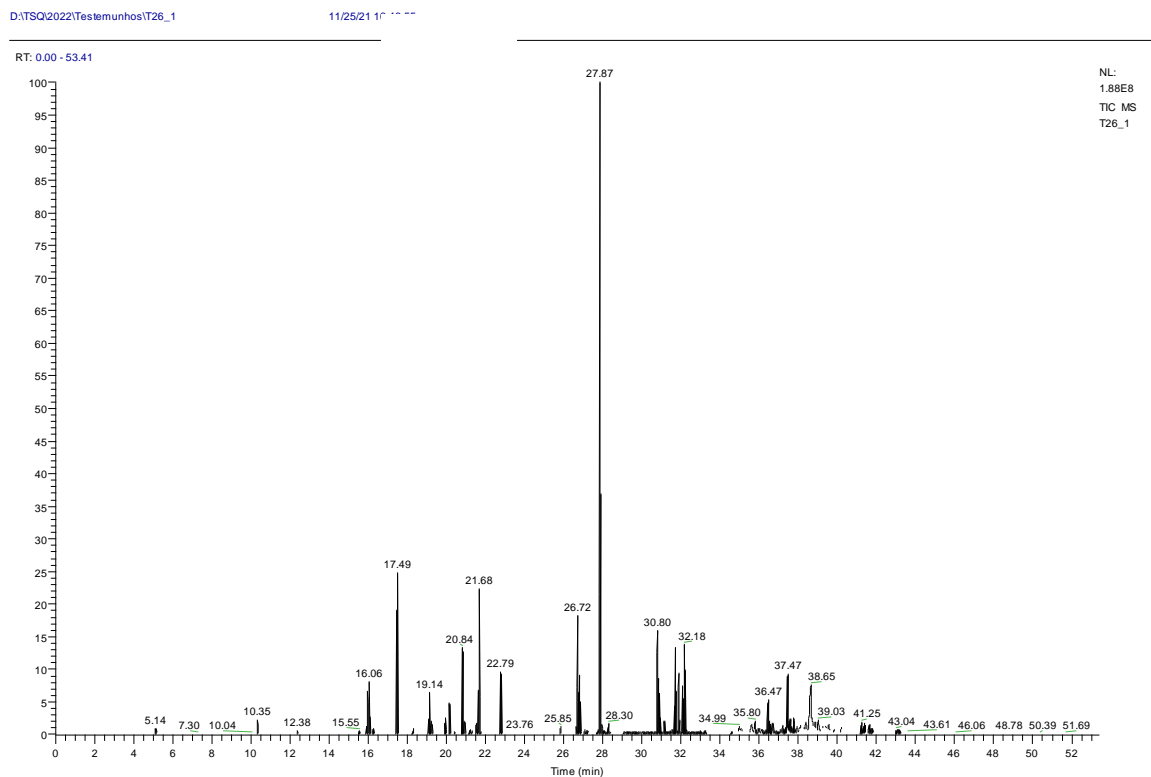


Figura S4.22: Cromatograma da amostra T26-1

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_2

11/25/21 11:00:00

RT: 0.00 - 53.44

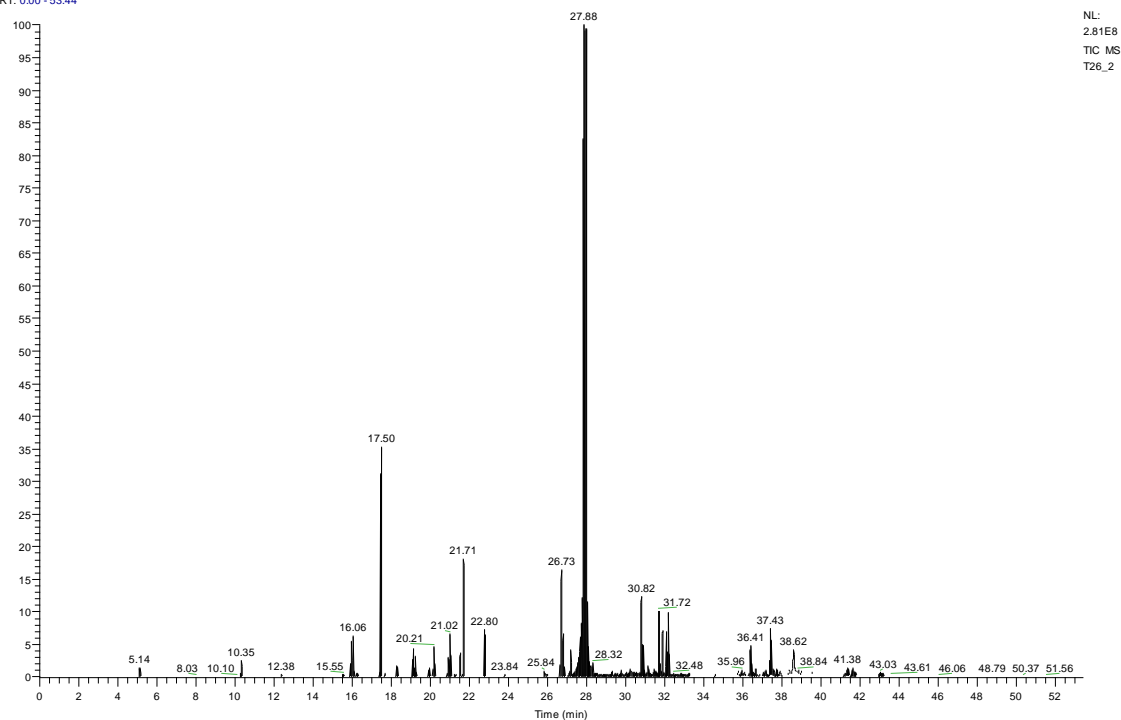
NL:
2.81E8
TIC MS
T26_2

Figura S4. 23: Cromatograma da amostra T26-2

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_3

11/25/21 11:00:00

RT: 0.00 - 53.42

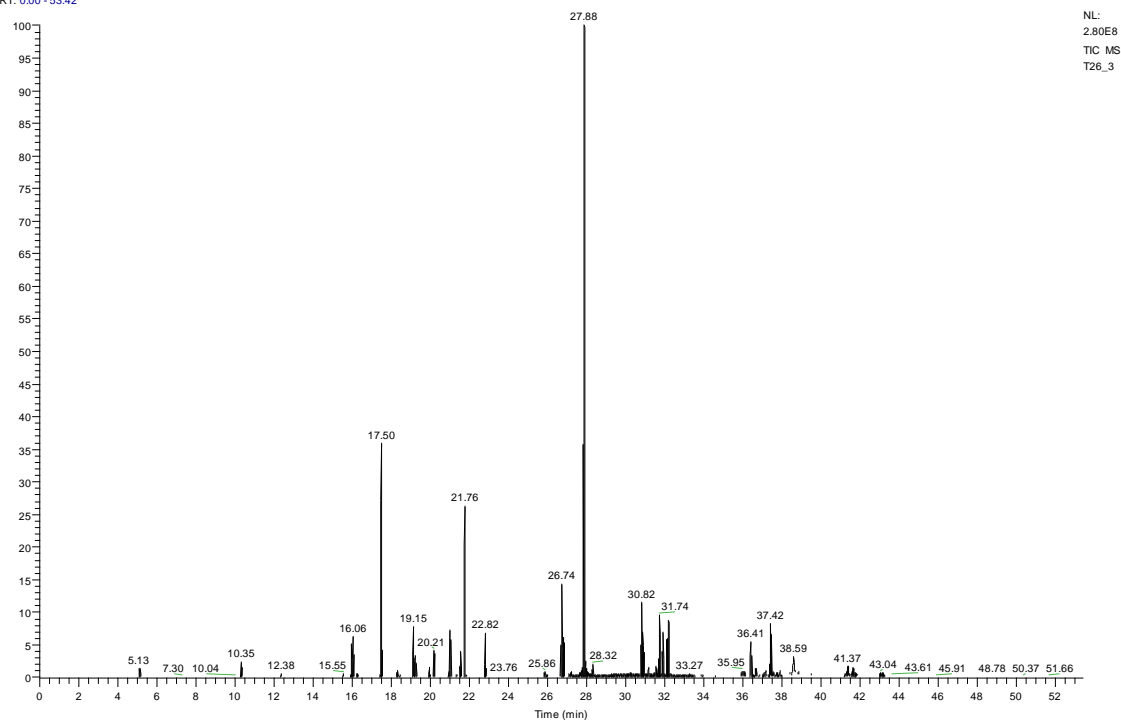
NL:
2.80E8
TIC MS
T26_3

Figura S4.24: Cromatograma da amostra T26-3

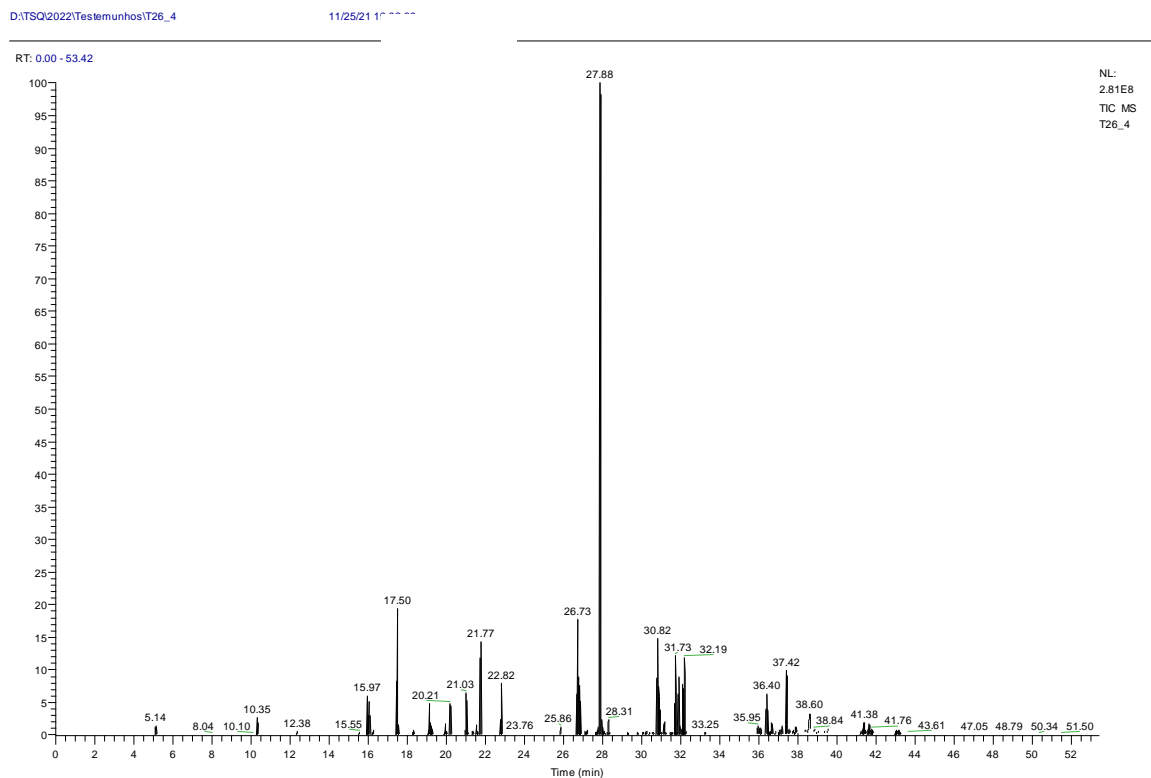


Figura S4. 25: Cromatograma da amostra T26-4

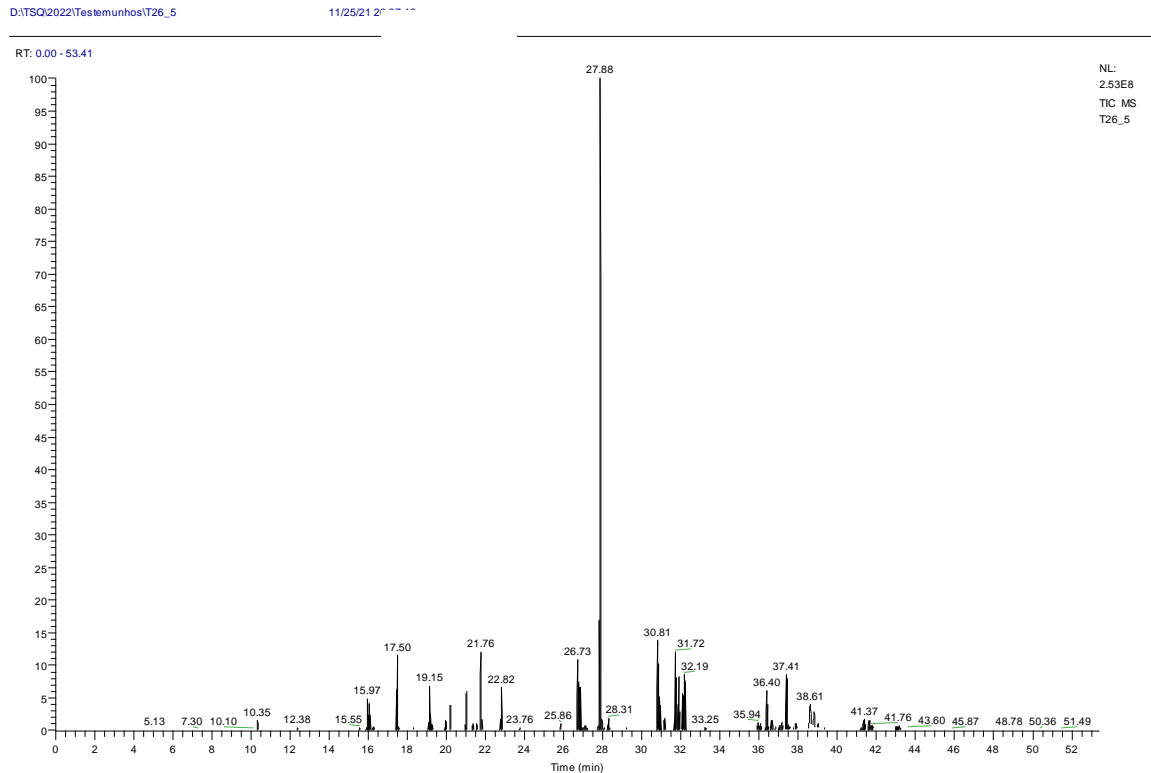
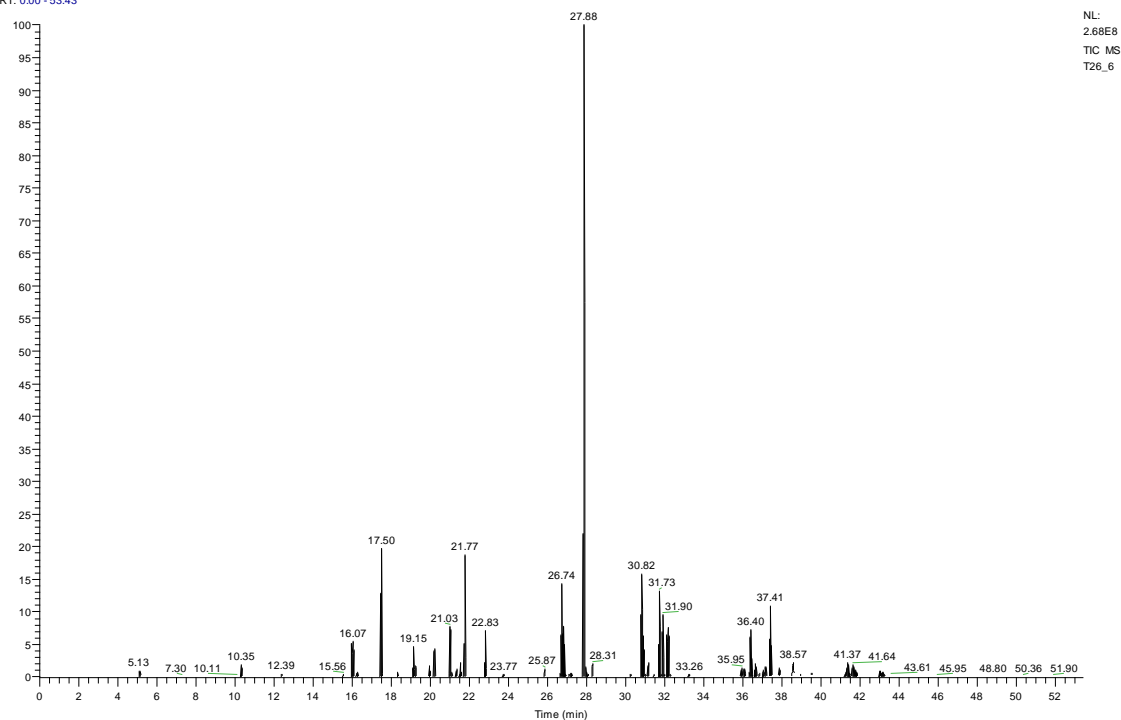


Figura S4.26: Cromatograma da amostra T26-5

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_6

11/25/21 2°

RT: 0.00 - 53.43



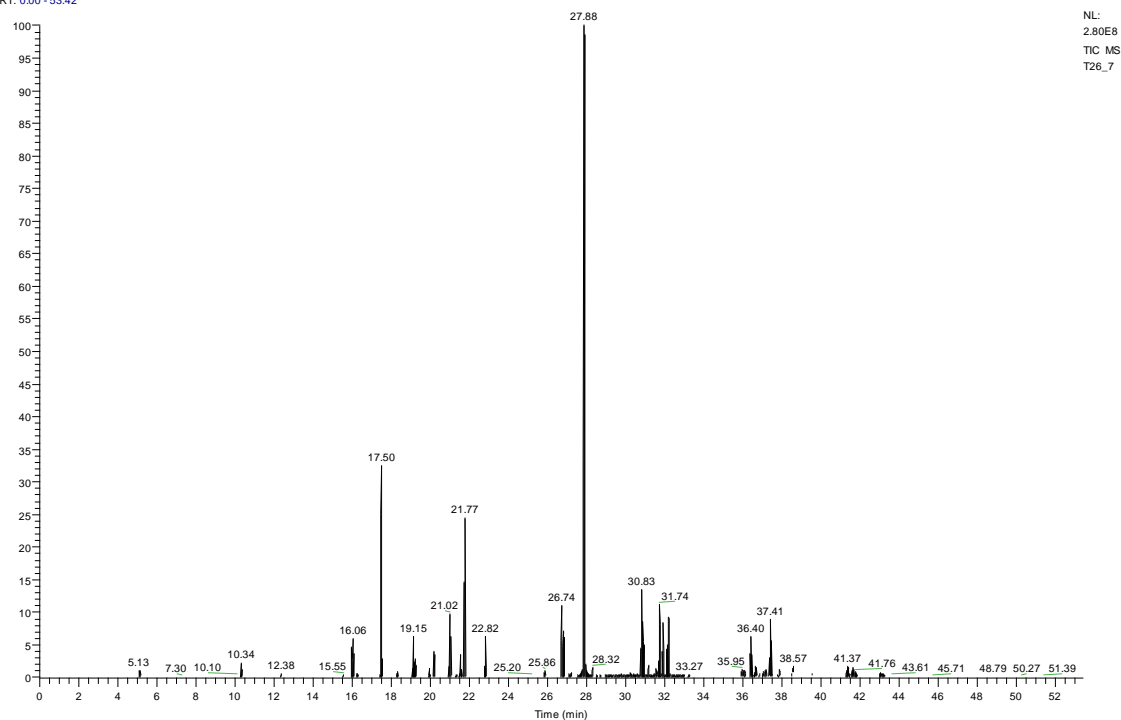
NL:
2.68E8
TIC: MS
T26_6

Figura S4.27: Cromatograma da amostra T26-6

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_7

11/25/21 2°

RT: 0.00 - 53.42



NL:
2.80E8
TIC: MS
T26_7

Figura S4.28: Cromatograma da amostra T26-7

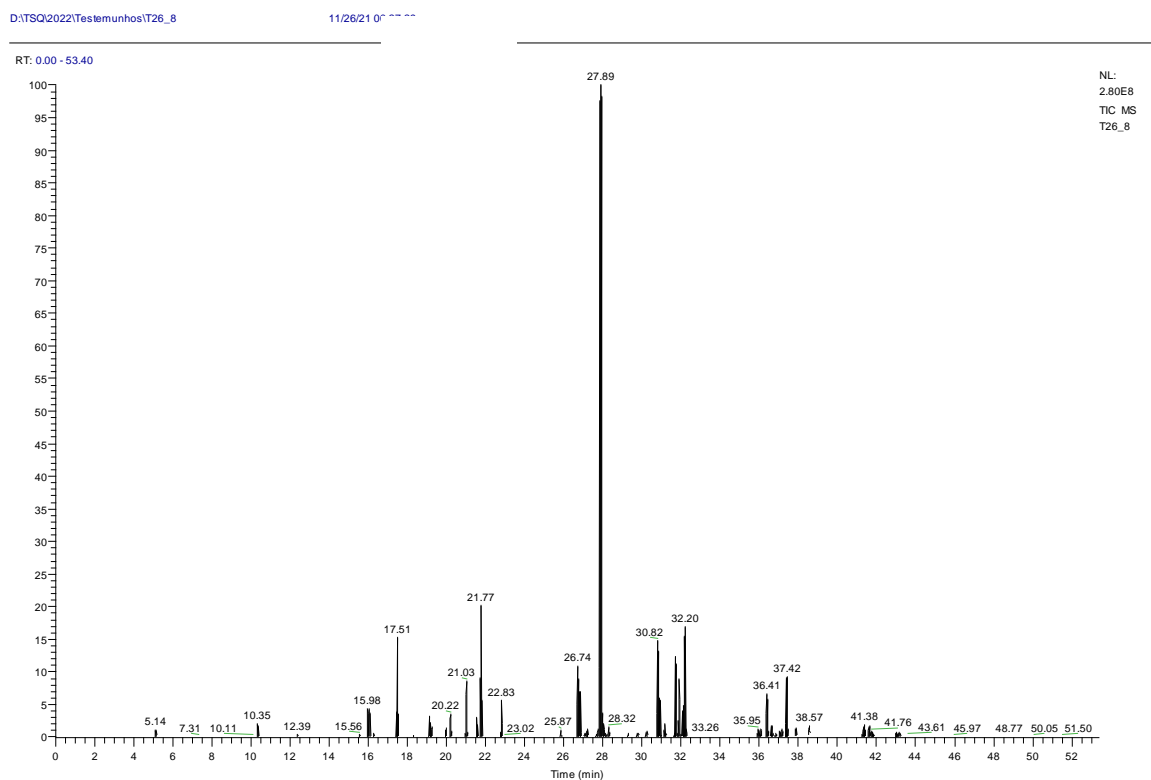


Figura S4.29: Cromatograma da amostra T26-8

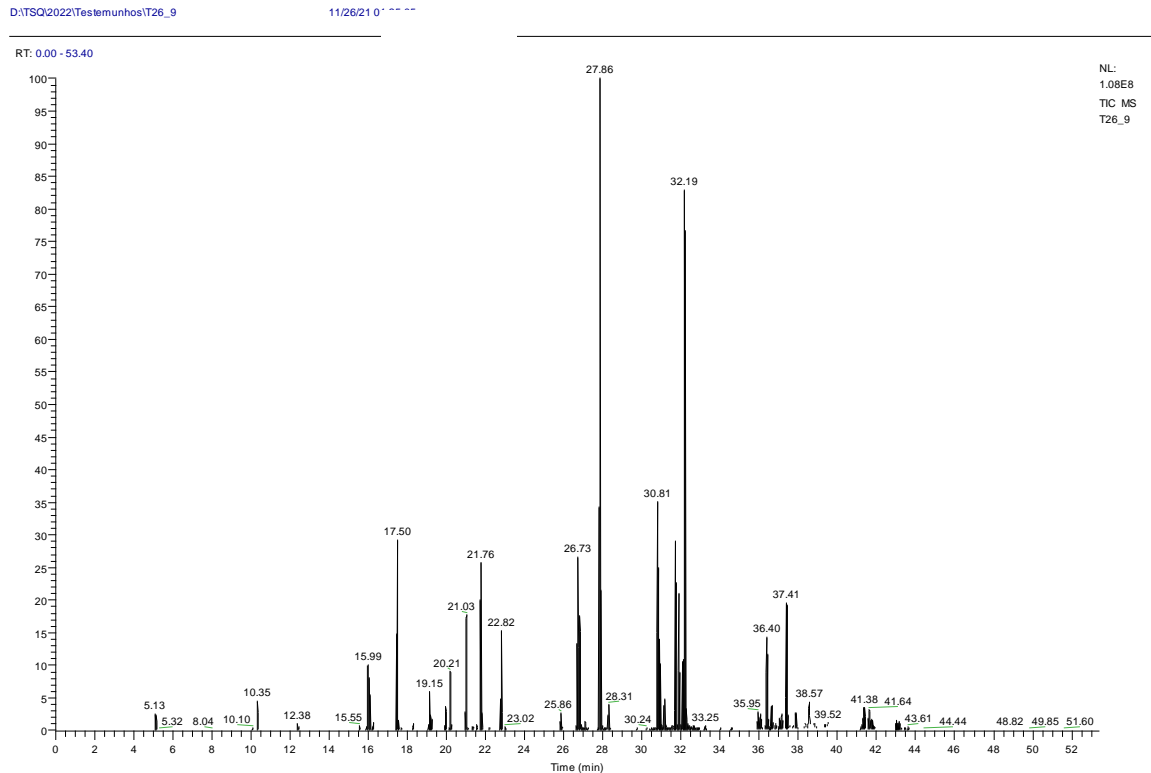


Figura S4.30: Cromatograma da amostra T26-9

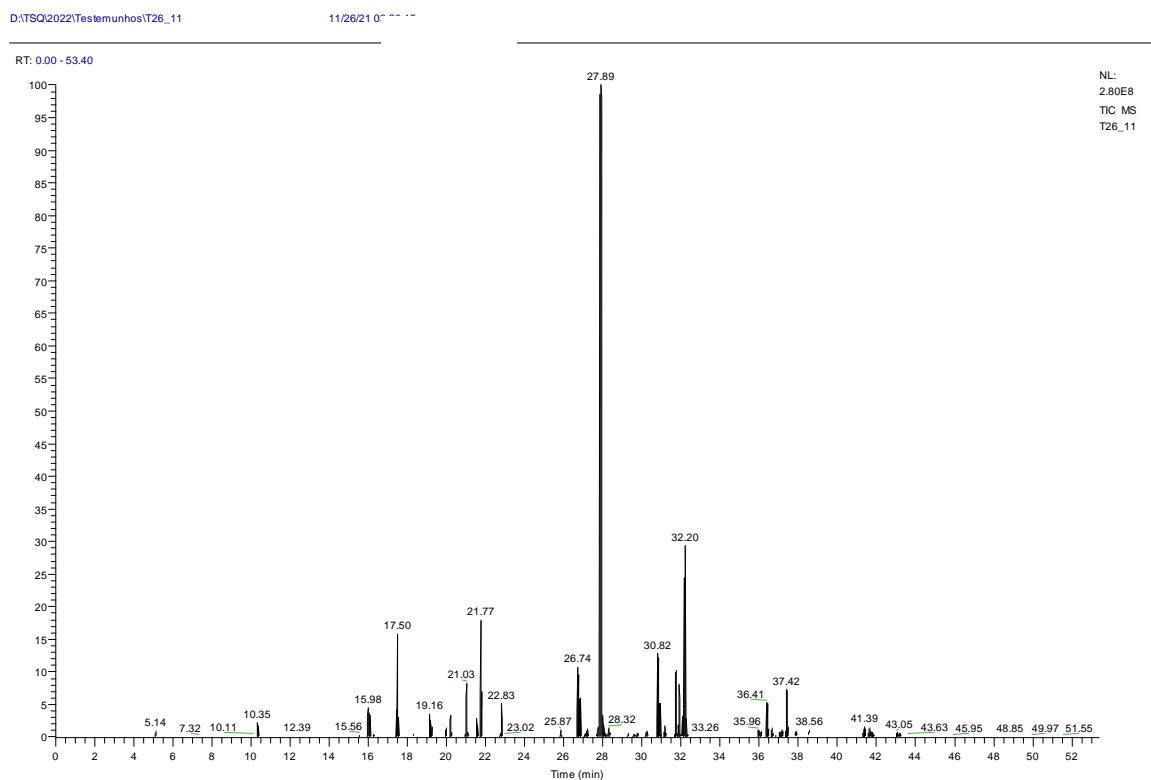


Figura S4.31: Cromatograma da amostra T26-11

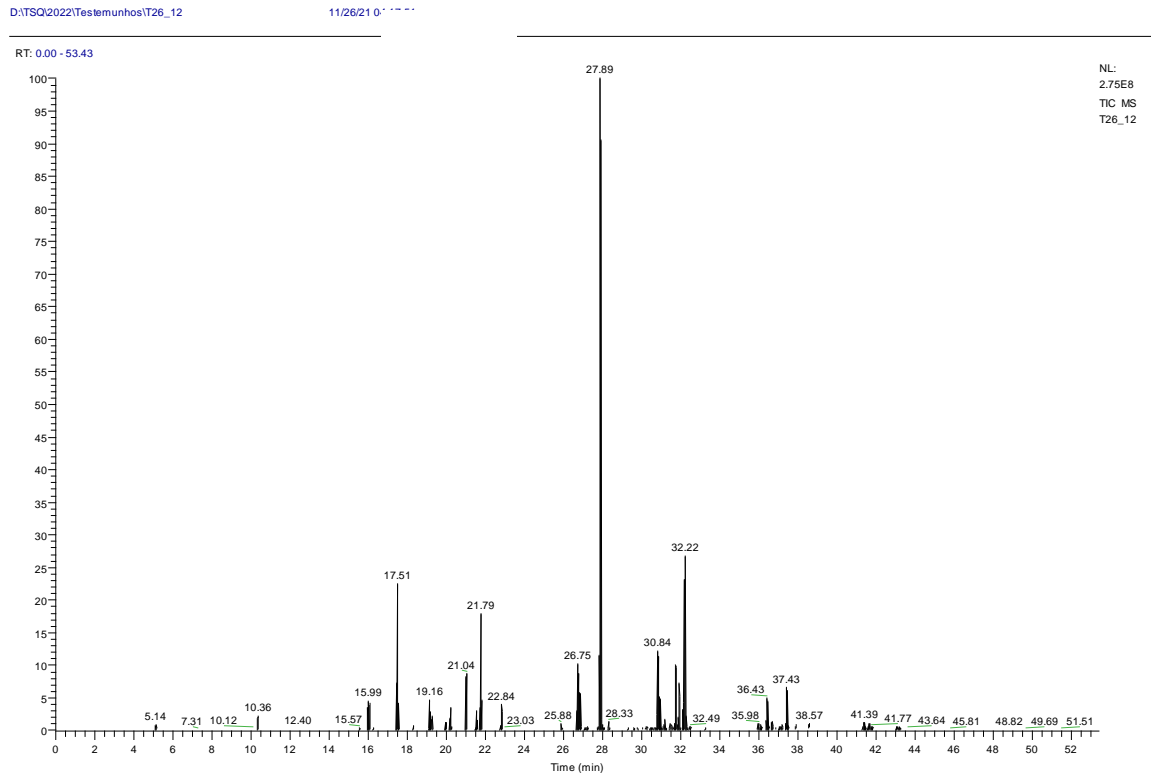


Figura S4.32: Cromatograma da amostra T26-12

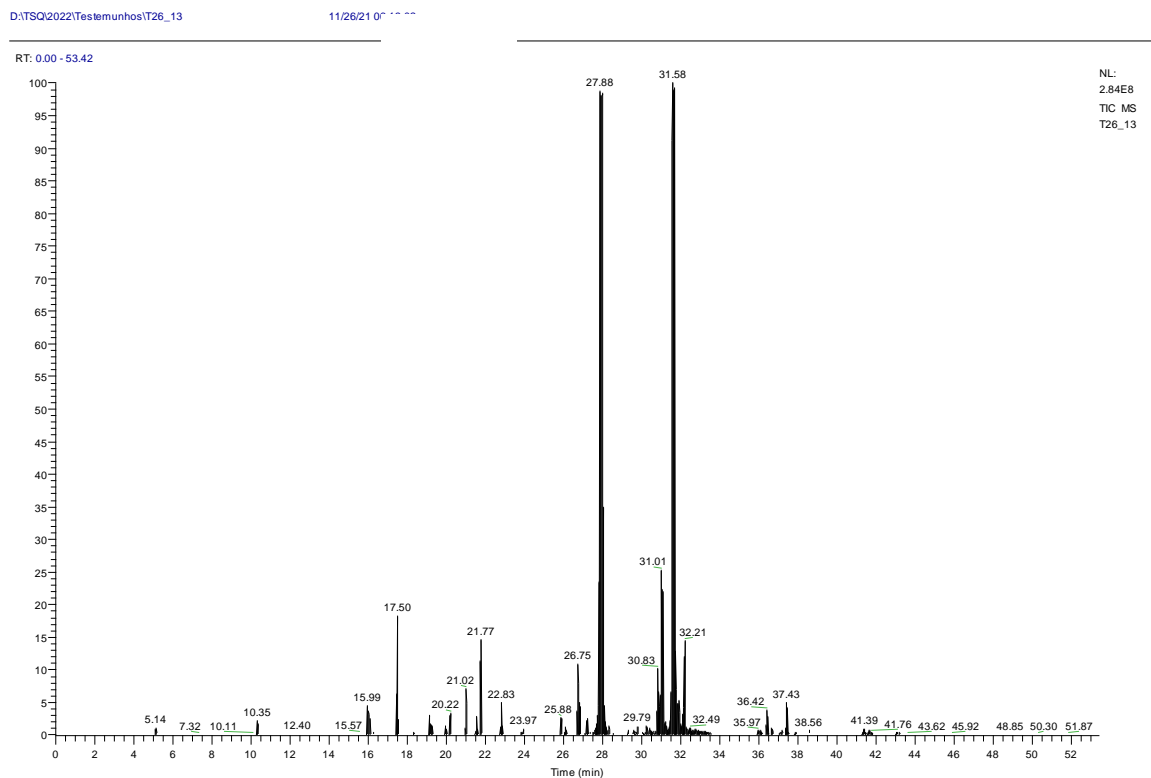


Figura S4.33: Cromatograma da amostra T26-13

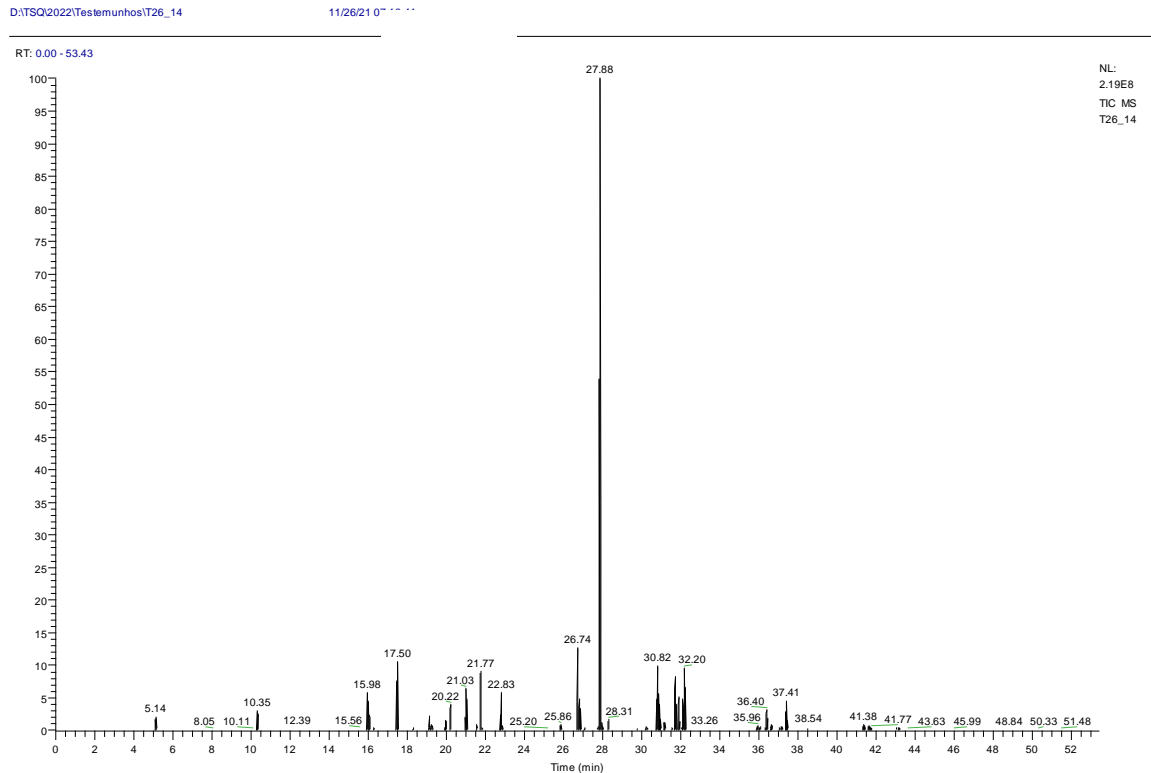
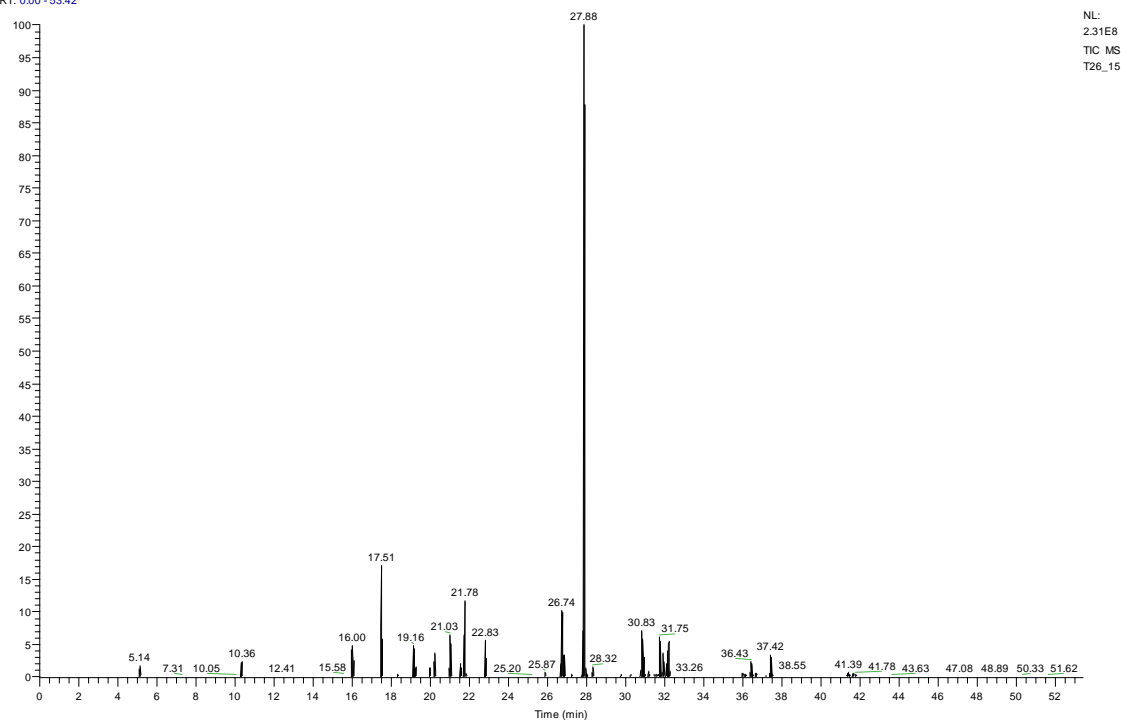


Figura S4.34: Cromatograma da amostra T26-14

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_15

11/26/21 0° -- --

RT: 0.00 - 53.42



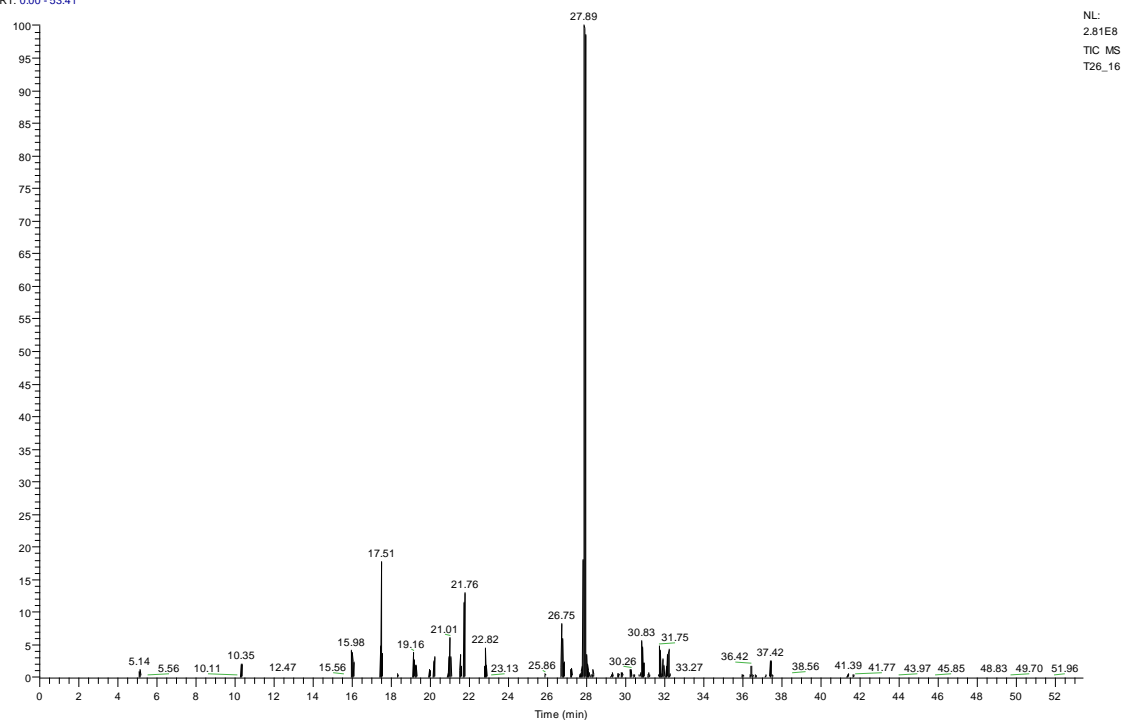
NL:
2.31E8
TIC MS
T26_15

Figura S4.35: Cromatograma da amostra T26-15

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_16

11/26/21 0° -- --

RT: 0.00 - 53.41



NL:
2.81E8
TIC MS
T26_16

Figura S4.36: Cromatograma da amostra T26-16

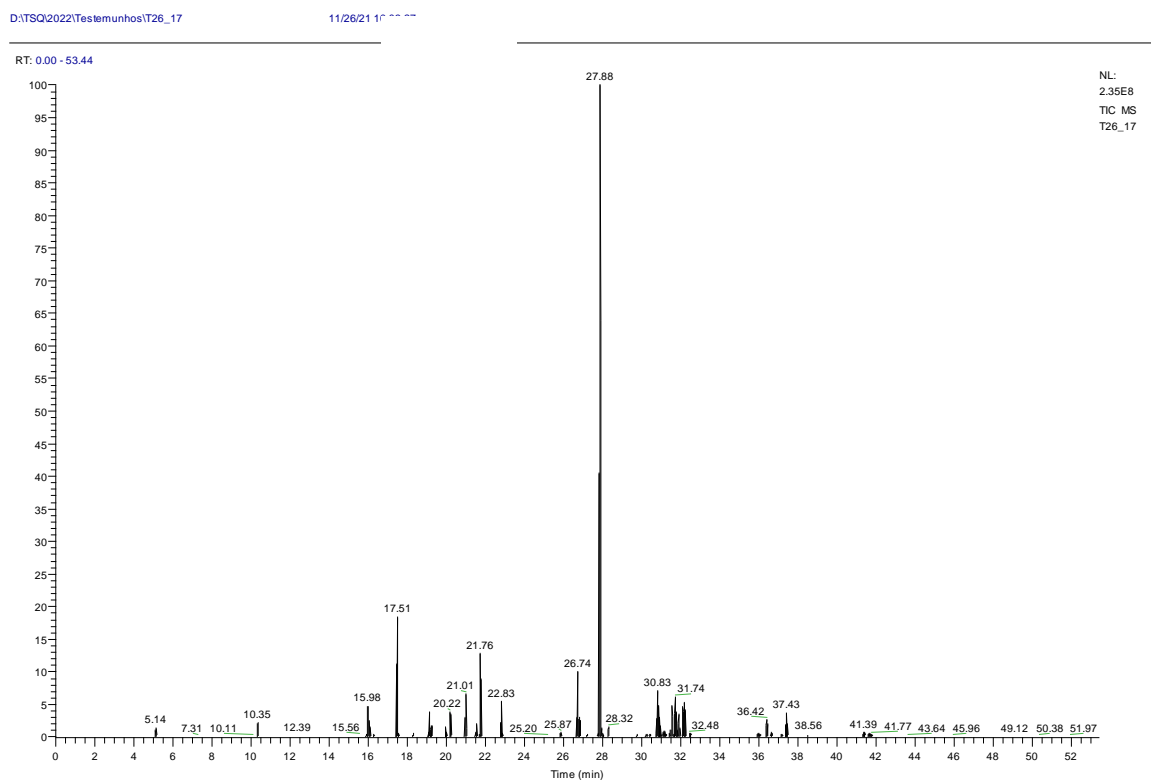


Figura S4.37: Cromatograma da amostra T26-17

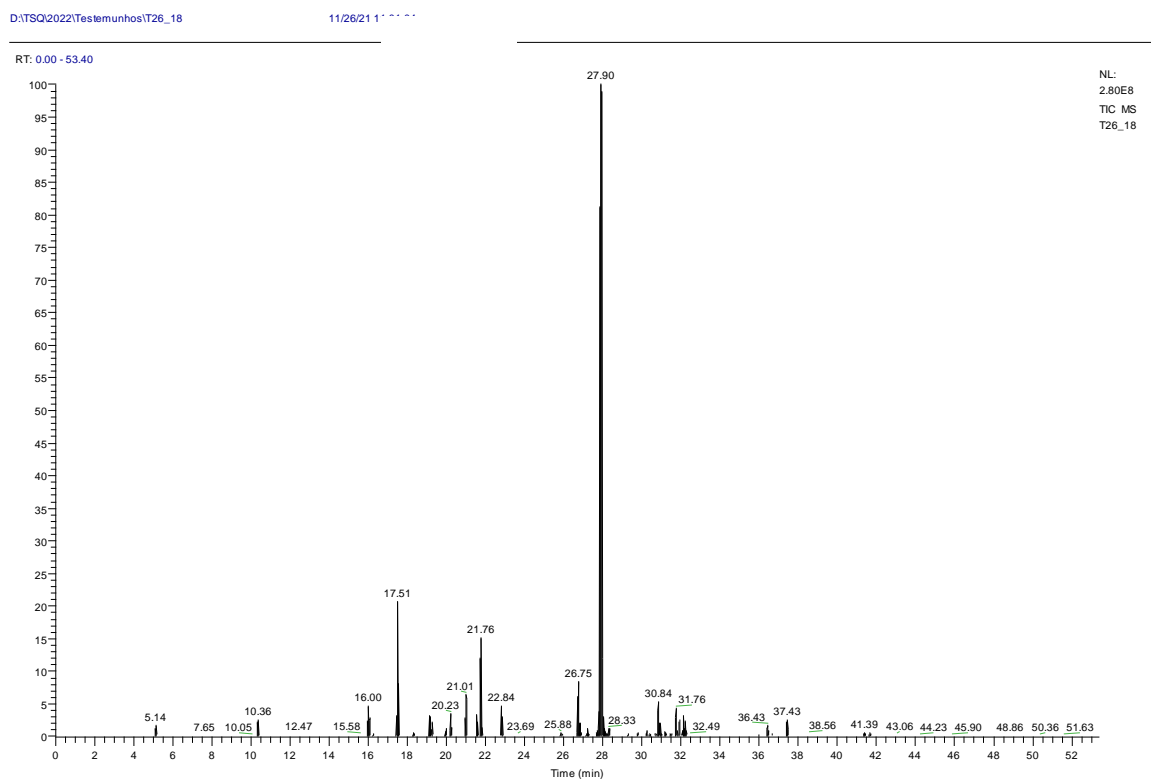


Figura S4.38: Cromatograma da amostra T26-18

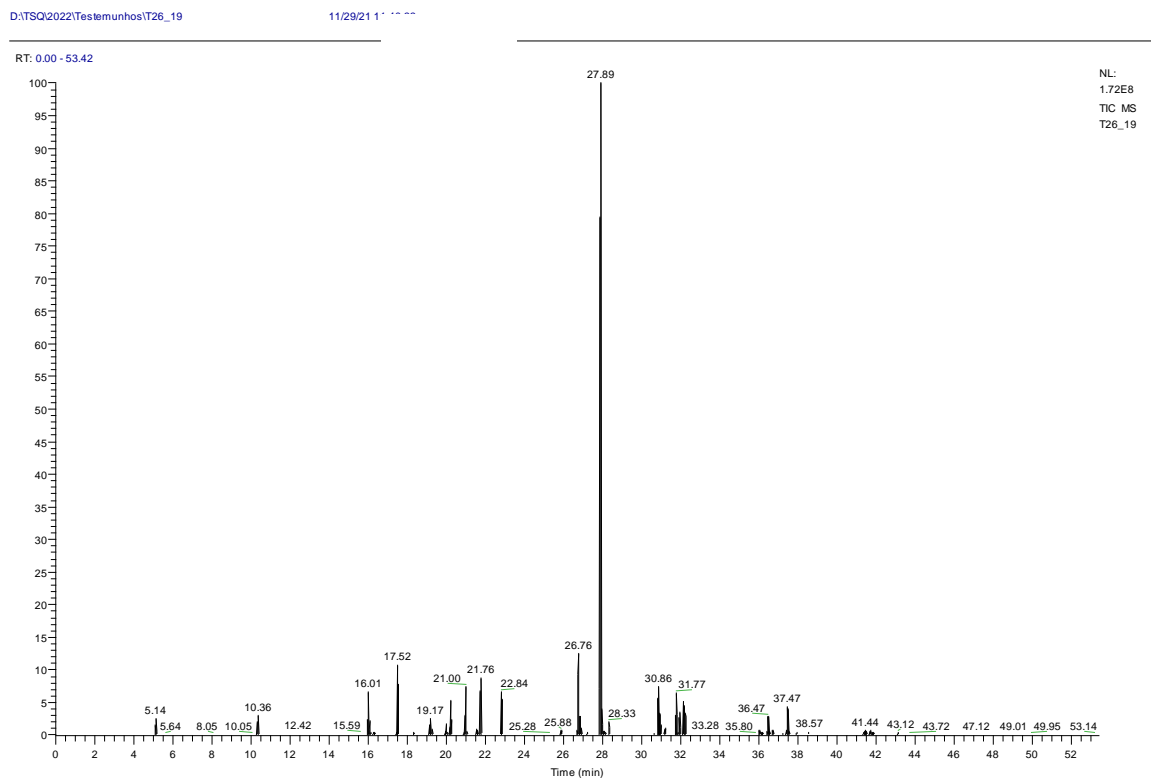


Figura S4.39: Cromatograma da amostra T26-19

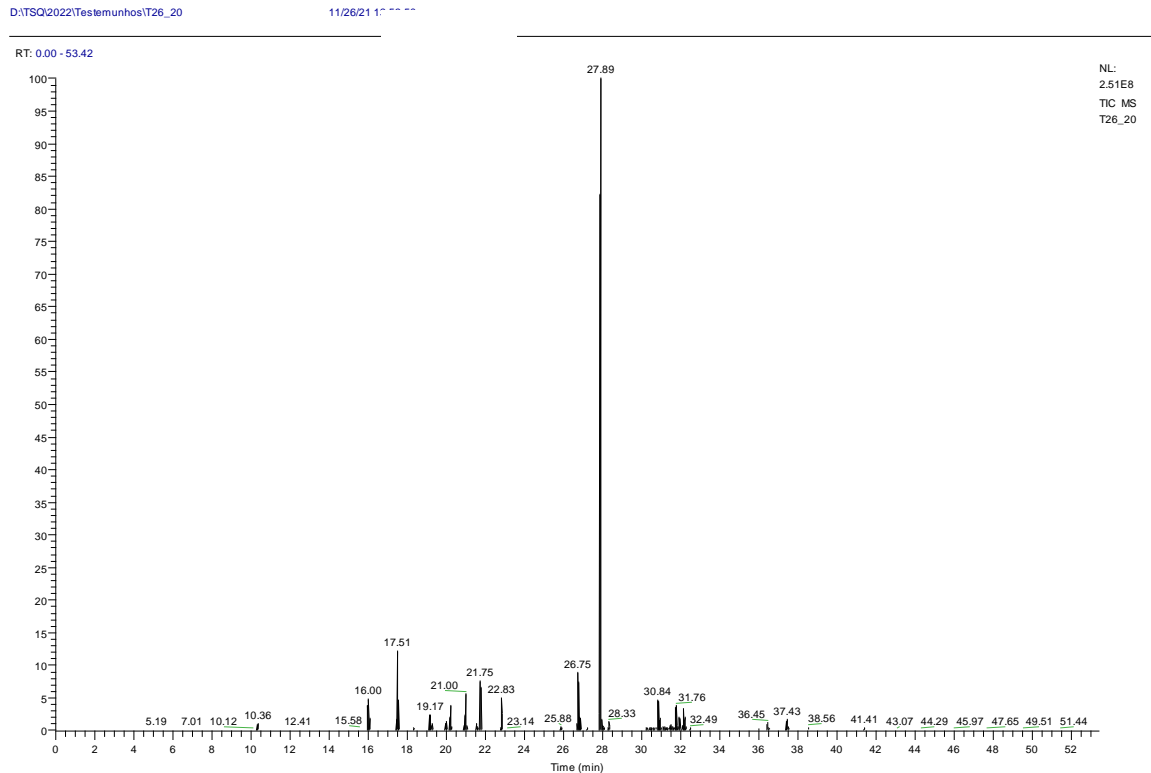


Figura S4.40: Cromatograma da amostra T26-20

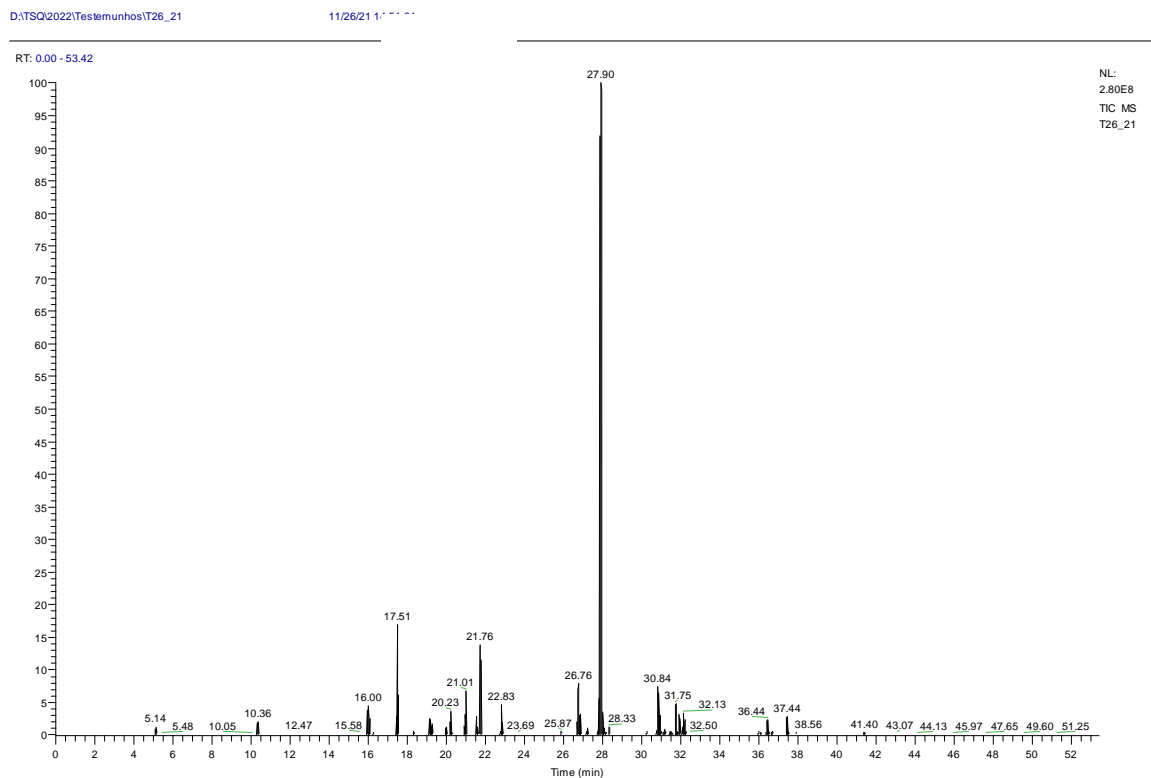


Figura S4.41: Cromatograma da amostra T26-21

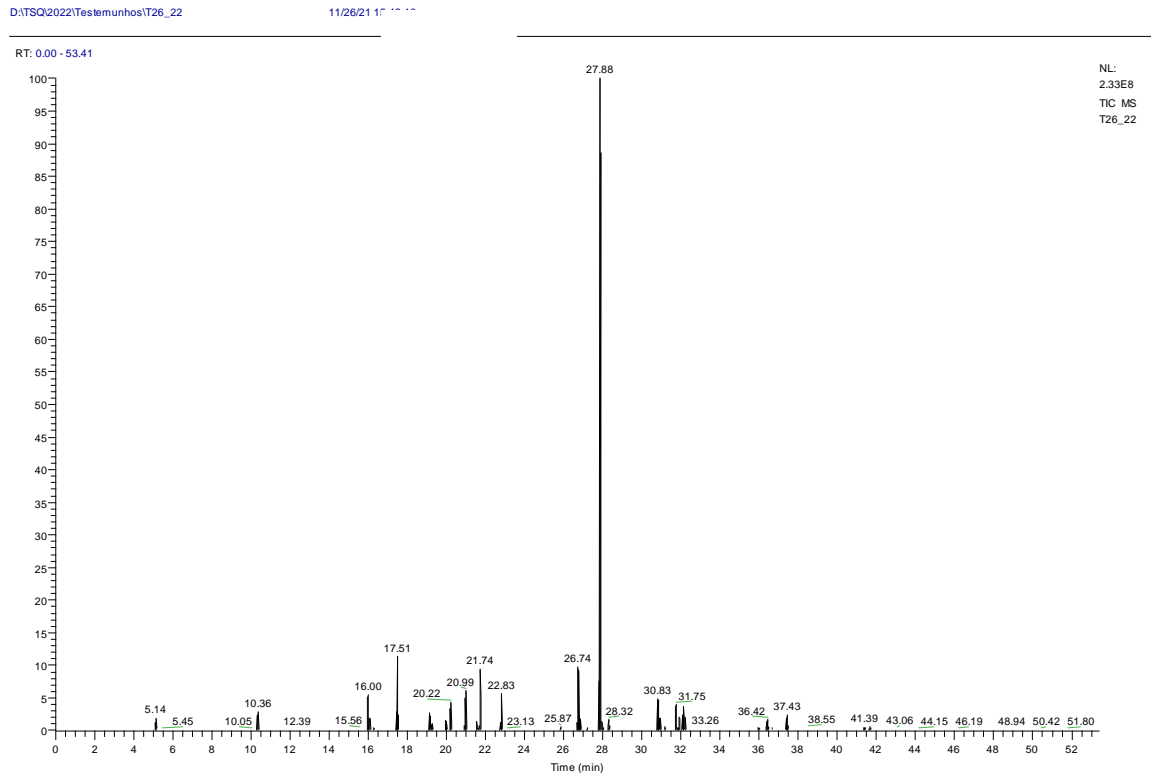


Figura S4.42: Cromatograma da amostra T26-22

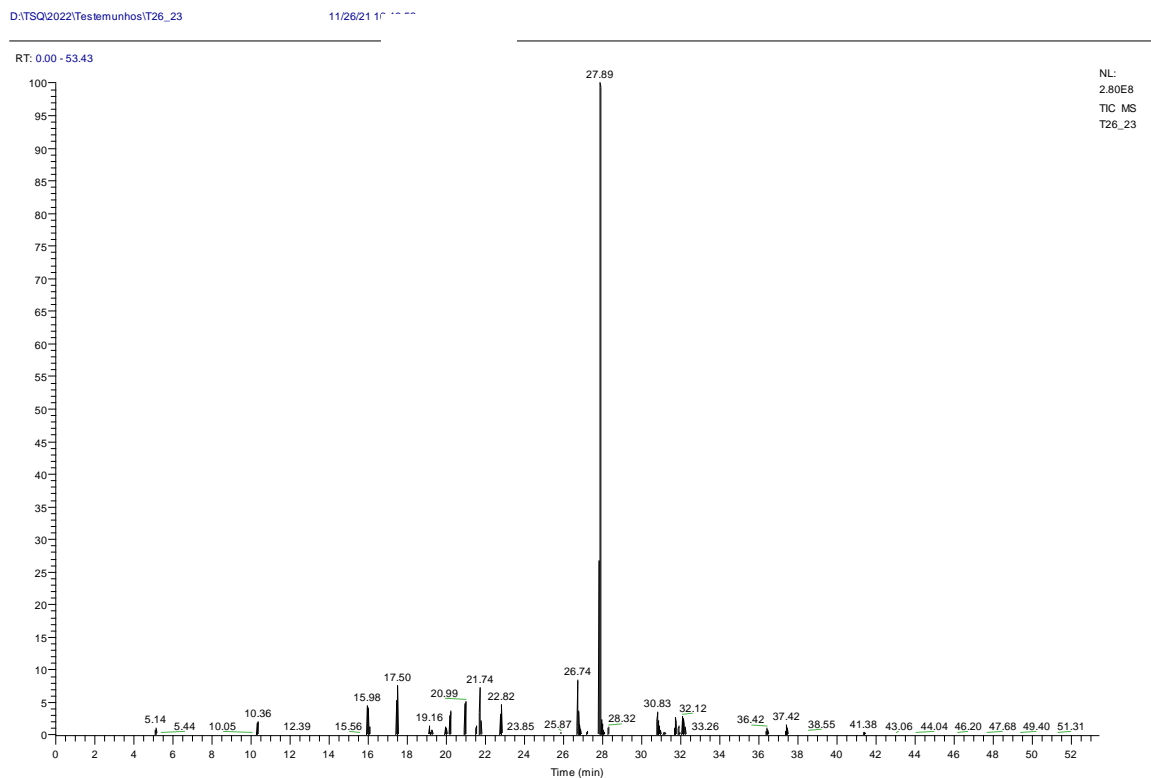


Figura S4.43: Cromatograma da amostra T26-23

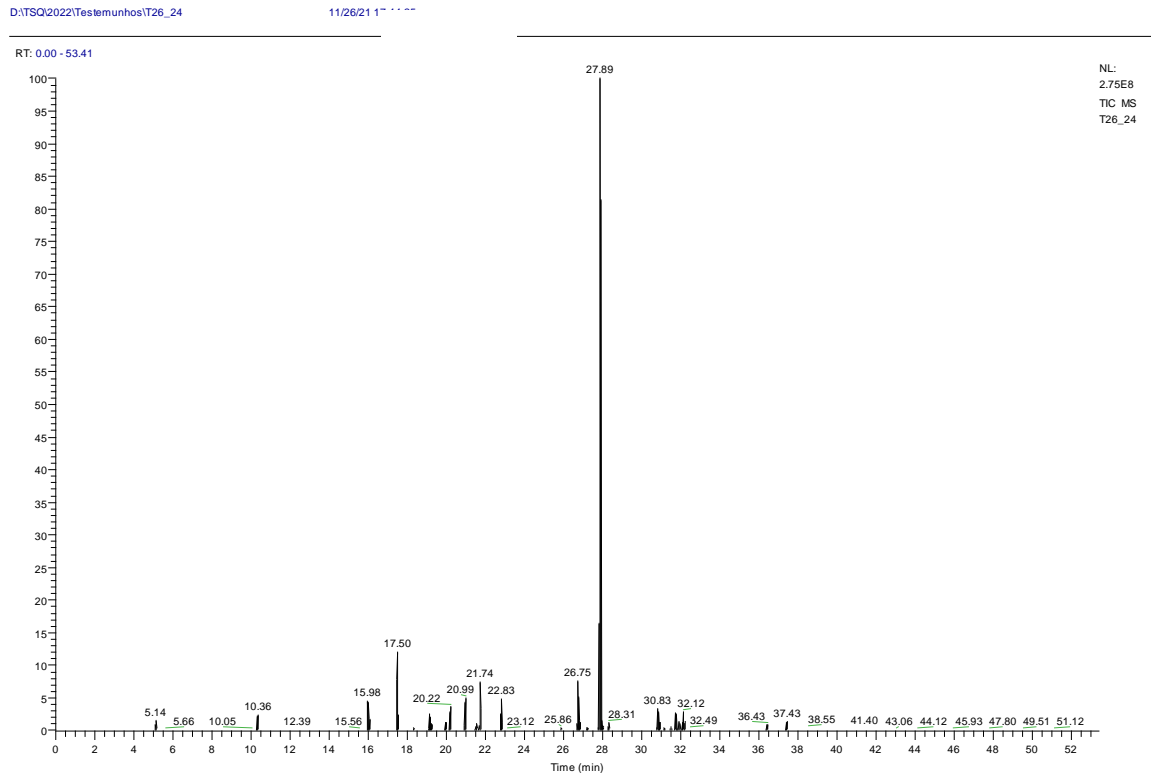


Figura S4.44: Cromatograma da amostra T26-24

D:\TSQ\2022\Testemunhos\T26_25

11/26/21 2°

RT: 0.00 - 53.43

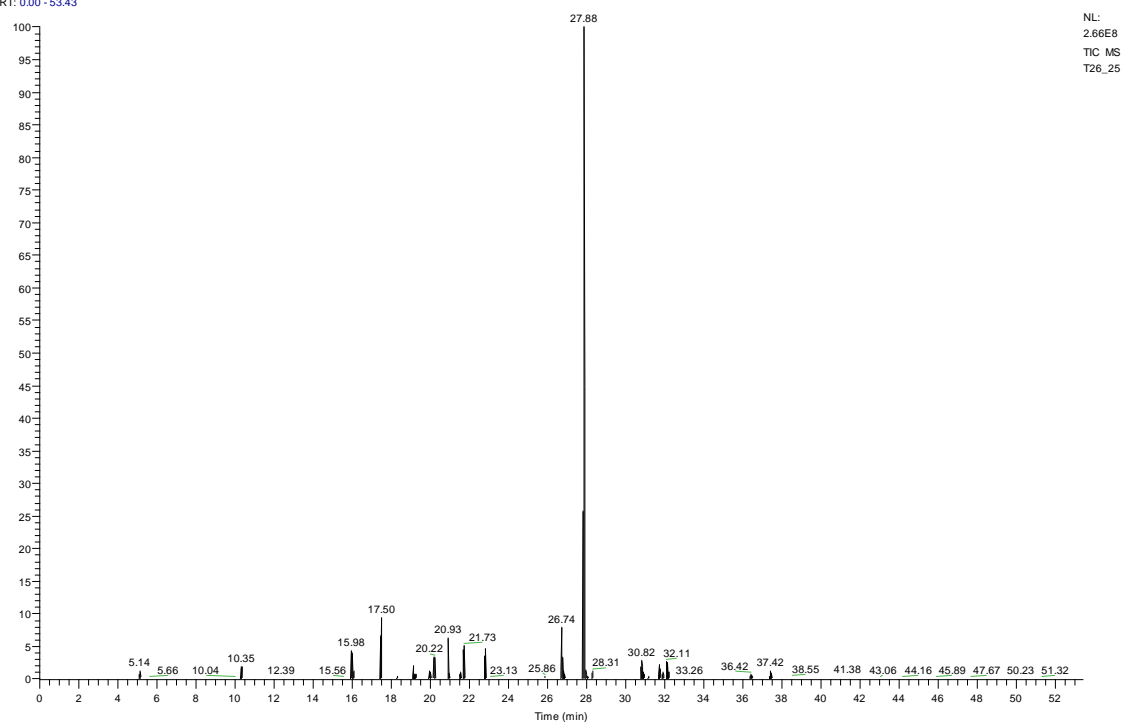


Figura S4.45: Cromatograma da amostra T26-25

Tabela S4.9: Concentrações dos PCBs, OCPs e PBDEs em T18

[illegible]

[illegible]

	T18-1	T18-2	T18-3	T18-4	T18-5	T18-6	T18-7	T18-8	T18-9	T18-10	T18-11	T18-12	T18-13	T18-14	T18-15	T18-16	T18-17	T18-18	T18-19	T18-20	T18-21
Endossulfan-II	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDD	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endrin aldehyde	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endossulfan sulphate	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDT	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
CB-187	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endrin cetone	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Metoxichlor	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDT	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-47	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-99	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-100	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.148	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
CB-209	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-154	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-153	0.036	0.035	0.035	0.037	0.049	0.035	0.035	0.035	0.035	<MQL	<MQL	0.035	0.035	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	0.035	<MQL	<MQL	<MQL

Tabela S4.10: Concentrações dos PCBs, OCPs e PBDEs em T26 até a camada 16

[illegible]

[illegible]

	T26-1	T26-2	T26-3	T26-4	T26-5	T26-6	T26-7	T26-8	T26-9	T26-10	T26-11	T26-12	T26-13	T26-14	T26-15	T26-16
p,p'DDD	0.012	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endrin aldehyde	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endossulfan sulphate	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDT	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
CB-187	<MQL	<MQL	0.032	0.041	0.026	0.037	<MQL	<MQL	0.032	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endrin cetone	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Metoxichlor	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDT	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-47	<MQL	0.207	0.081	<MQL	<MQL	<MQL	0.078	<MQL	<MQL	0.100	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-99	<MQL	0.105	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-100	<MQL	0.248	0.103	<MQL	<MQL	<MQL	0.093	<MQL	<MQL	0.090	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
CB-209	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-154	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-153	0.040	0.044	0.039	0.051	0.040	<MQL	0.036	<MQL	0.035	0.037	<MQL	0.036	0.041	0.035	0.036	0.040

Tabela S4.11: Concentrações dos PCBs, OCPs e PBDEs em T26 da camada 17 até a camada 32

[illegible]

[illegible]

	T26-17	T26-18	T26-19	T26-22	T26-23	T26-24	T26-25	T26-26	T26-27	T26-28	T26-30	T26-31	T26-32
p,p'DDD	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endrin aldehyde	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endossulfan sulphate	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDT	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
CB-187	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Endrin cetone	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Metoxichlor	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-28	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
p,p'DDT	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-47	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-99	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-100	<MQL	0.071	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
CB-209	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-154	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
BDE-153	0.035	0.037	0.045	0.035	0.035	0.038	0.035	<MQL	<MQL	0.035	<MQL	0.041	<MQL

Tabela S4.12: Concentrações dos HPAs individuais em T18

	T18-1	T18-2	T18-3	T18-4	T18-5	T18-6	T18-7	T18-8	T18-9	T18-10	T18-11	T18-12	T18-13	T18-14	T18-15	T18-16	T18-17	T18-18	T18-19	T18-20	T18-21
Naftaleno	3.50	3.56	3.02	4.00	3.27	4.10	3.36	2.14	2.24	1.85	1.31	1.73	1.42	1.50	8.36	1.28	1.42	1.70	1.58	1.69	1.80
C1-naftaleno	4.57	9.44	4.56	5.969	4.909	4.68	4.12	3.08	3.66	3.16	2.49	2.96	2.31	2.26	11.93	2.17	2.32	3.31	2.52	2.65	2.85
C2-naftaleno	17.00	49.59	18.12	15.379	10.931	17.17	15.52	13.73	13.74	11.22	7.78	10.26	7.51	7.42	14.58	6.85	8.04	9.29	6.78	6.69	9.53
C3-naftaleno	15.01	45.37	12.81	10.470	7.654	12.48	11.99	9.73	9.77	7.19	5.60	6.95	4.97	5.34	9.57	4.63	4.82	5.64	4.65	3.93	5.96
C4-naftaleno	12.48	42.88	10.34	8.725	6.379	11.24	10.09	8.99	8.00	6.74	5.50	6.11	4.62	4.18	7.83	4.27	3.28	3.54	2.57	2.70	4.65
Acenaftileno	0.48	0.35	0.53	0.51	0.36	0.48	0.47	0.47	0.57	0.43	0.29	0.48	0.37	0.26	0.55	0.31	0.16	0.06	0.05	<MQL	0.01
Acenafteno	0.22	0.16	0.16	0.26	0.19	0.20	0.15	0.13	0.11	0.09	0.06	0.07	0.06	0.03	0.08	0.04	0.04	0.05	0.01	0.01	0.03
Fluoreno	1.68	1.37	1.30	1.49	1.28	1.43	1.08	0.85	0.81	0.59	0.45	0.55	0.44	0.40	0.57	0.35	0.31	0.25	0.21	0.21	0.27
C1-fluoreno	23.63	21.79	15.45	53.83	26.25	17.17	13.74	11.56	12.12	8.07	8.69	9.59	7.01	7.53	14.28	7.61	6.15	6.69	5.55	7.24	9.62
C2-fluoreno	7.49	10.39	7.90	93.43	73.23	25.62	19.97	17.10	6.87	7.38	4.23	8.94	2.39	2.11	6.65	1.97	1.93	1.63	1.40	1.47	1.74
C3-fluoreno	21.63	21.28	13.71	51.15	26.46	15.44	12.76	10.61	15.55	8.33	9.02	9.03	9.67	6.40	26.11	7.06	8.00	10.66	5.93	7.14	8.39
Dibenzotiofeno	0.63	0.46	0.46	0.50	0.41	0.45	0.35	0.30	0.31	0.24	0.16	0.21	0.16	0.14	0.18	0.14	0.10	0.05	0.04	0.03	0.05
C1-dibenzotiofeno	3.87	2.63	2.35	3.21	2.66	2.76	2.51	2.05	1.87	1.30	1.07	1.41	1.01	1.01	1.28	0.96	0.75	0.48	0.45	0.49	0.54
C2-dibenzotiofeno	6.34	4.87	3.67	5.03	4.60	5.09	4.64	4.12	4.52	2.63	2.58	3.41	3.33	2.83	5.73	3.06	2.51	1.62	1.42	1.60	1.60
C3-dibenzotiofeno	7.26	4.81	3.50	3.85	5.64	3.15	4.19	5.02	3.23	2.29	1.79	3.19	3.21	3.04	5.31	3.01	1.79	0.99	0.96	0.89	0.84
C4-dibenzotiofeno	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Fenantreno	8.59	5.23	4.56	5.23	4.37	4.96	3.99	3.44	3.35	2.90	1.93	2.21	1.76	1.97	1.97	1.47	1.51	1.26	1.15	1.24	1.46
C1-fenantreno	12.75	9.84	8.78	14.74	20.91	23.05	18.23	21.26	6.39	8.40	3.60	8.54	2.79	2.49	3.26	2.12	1.94	1.66	1.37	1.44	1.71
C2-fenantreno	21.64	14.61	13.76	12.55	11.53	9.34	7.92	5.73	5.97	3.81	3.44	4.08	3.54	3.71	6.31	3.29	2.57	2.36	1.88	2.08	2.29
C3-fenantreno	11.57	7.32	6.22	5.04	5.11	4.91	4.63	3.28	3.83	2.42	2.04	2.36	2.50	2.39	3.81	2.34	1.80	1.83	1.31	1.64	1.58
C4-fenantreno	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Antraceno	1.17	0.95	0.91	0.93	0.80	0.85	0.77	0.65	0.76	0.55	0.40	0.54	0.54	0.46	0.50	0.46	0.40	0.34	0.29	0.30	0.33
Fluoranteno	13.53	8.19	6.44	7.02	6.44	7.38	6.88	6.29	7.40	6.25	4.75	6.05	5.64	5.26	6.49	4.99	4.55	2.75	2.73	2.27	2.14
Pireno	16.01	10.55	6.05	8.56	6.72	8.58	6.32	7.22	6.83	7.42	5.47	5.34	5.19	6.79	6.18	4.53	4.67	2.23	4.20	4.76	3.19
C1-pireno	6.48	5.08	4.88	5.36	4.62	5.23	4.18	3.37	3.90	2.72	2.01	2.88	2.25	2.25	3.03	2.09	1.59	0.58	0.59	0.47	0.32
C2-pireno	6.13	4.75	5.10	5.22	4.99	5.59	4.05	3.27	3.40	2.26	1.62	2.29	1.92	1.76	1.94	1.62	1.11	0.41	0.34	0.39	0.27
C2-pireno	5.43	4.02	4.71	5.05	4.64	5.52	4.03	3.28	3.16	2.30	1.58	1.96	1.66	1.83	1.91	1.43	1.01	0.35	0.31	0.39	0.22
Benzo(a)fenantreno	0.57	0.46	0.50	0.50	0.40	0.46	0.49	0.51	0.66	0.48	0.44	0.53	0.42	0.45	0.55	0.43	0.38	0.18	0.15	0.14	0.11
Benzo(a)antraceno	3.10	2.52	2.72	2.96	2.52	2.82	3.00	2.44	2.96	2.28	1.68	2.50	2.02	1.83	1.96	1.90	1.26	0.53	0.38	0.24	0.21
Crizene	5.46	4.14	4.21	4.55	4.03	4.42	4.28	3.73	4.38	3.42	2.52	3.80	3.17	3.11	3.57	3.17	2.20	1.03	0.83	0.67	0.64
C1-crizene	2.78	2.16	2.33	2.59	2.32	2.48	2.07	1.57	1.60	1.24	0.88	1.24	1.01	1.00	0.99	0.86	0.59	0.15	0.11	0.03	0.06
C2-crizene	1.99	1.50	1.69	2.24	1.81	1.88	1.75	1.17	1.14	0.82	0.51	0.85	0.68	0.65	0.66	0.46	0.24	0.11	0.05	0.01	0.02
Benzo(j+k)fluoranteno	9.73	8.73	9.62	9.23	8.65	9.79	9.78	9.44	11.08	9.55	7.24	10.32	8.32	8.18	9.88	8.46	6.60	2.83	2.65	1.84	1.78
Benzo(b)fluoranteno	2.09	1.99	1.96	1.89	1.87	2.28	2.16	2.15	2.74	2.17	1.75	2.75	1.78	1.68	2.03	1.84	1.20	0.52	0.38	0.28	0.29
Benzo(e)pirene	5.98	5.16	5.54	5.46	5.00	5.74	5.85	5.39	6.44	5.51	4.33	6.18	5.04	5.01	6.25	5.28	3.74	1.41	1.13	0.64	0.64
Benzo(a)pirene	5.93	5.39	5.76	5.86	5.36	5.75	6.09	5.61	6.25	5.46	4.41	5.68	4.93	4.56	4.77	4.69	2.91	0.97	0.76	0.35	0.31
Perileno	4.44	4.12	4.33	4.22	3.75	3.90	3.58	3.10	3.09	2.25	1.66	2.51	2.00	2.23	2.98	2.37	2.00	1.43	1.30	1.39	1.33

	T18-1	T18-2	T18-3	T18-4	T18-5	T18-6	T18-7	T18-8	T18-9	T18-10	T18-11	T18-12	T18-13	T18-14	T18-15	T18-16	T18-17	T18-18	T18-19	T18-20	T18-21
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	6.78	6.69	7.36	7.21	6.57	7.12	7.38	7.12	7.73	6.64	5.48	7.11	6.56	6.23	5.62	6.33	5.21	3.76	3.21	2.31	1.77
Dibenzo(a,h)antraceno	3.82	3.74	3.93	4.03	3.80	4.01	3.97	3.88	4.04	3.69	3.30	3.80	3.65	3.49	3.28	3.52	1.93	0.76	0.60	0.37	0.34
Benzo(g,h,i)perileno	7.43	7.94	7.79	7.58	6.98	7.53	7.59	7.14	7.59	6.73	5.48	7.13	6.51	6.44	5.88	6.49	5.10	2.71	2.42	1.50	1.26
Dibenzo(a,h)pireno	6.64	7.06	8.03	7.73	6.47	6.97	6.78	7.43	7.64	6.85	5.66	6.87	7.58	6.58	5.77	7.01	5.21	3.68	3.62	3.32	2.24
Dibenzo(a,i)pireno	4.58	4.29	5.05	4.37	3.96	3.91	3.62	4.55	4.56	4.40	2.83	3.83	3.98	3.69	2.71	3.67	1.89	0.86	0.90	0.29	0.22
Dibenzo(a,l)pireno	0.65	0.83	0.65	0.73	0.54	0.73	0.45	0.93	0.85	0.76	0.52	0.87	0.83	0.57	0.52	0.59	0.39	0.15	<MQL	0.23	0.07

Tabela S4.13: Concentrações dos HPAs individuais em T26 até a camada 13

	T26-1	T26-2	T26-3	T26-4	T26-5	T26-6	T26-7	T26-8	T26-9	T26-10	T26-11	T26-12	T26-13
Naftaleno	5.39	5.43	4.84	4.97	8.25	7.16	5.39	5.55	10.13	3.39	3.61	3.65	3.39
C1-naftaleno	8.28	6.01	5.54	6.52	10.28	9.10	7.83	6.45	13.19	5.13	5.53	6.75	5.27
C2-naftaleno	39.20	32.46	31.65	35.55	32.94	48.25	46.29	33.74	117.81	30.88	31.95	34.93	23.38
C3-naftaleno	34.71	22.69	23.17	27.60	29.09	37.48	30.69	21.88	68.31	19.40	22.78	20.50	12.47
C4-naftaleno	32.31	18.75	22.89	27.94	29.54	32.92	25.89	22.75	47.37	19.70	22.11	22.53	10.47
Acenaftileno	0.91	0.65	0.53	0.58	1.05	1.11	0.96	0.98	1.24	0.87	0.80	0.85	0.72
Acenafteno	0.43	0.35	0.39	0.38	0.49	0.59	0.55	0.46	0.86	0.43	0.41	0.38	0.27
Fluoreno	3.01	2.01	2.16	2.17	2.98	2.88	2.60	2.18	2.47	1.82	1.55	1.67	1.15
C1-fluoreno	39.91	22.93	33.71	35.42	42.93	42.22	35.28	30.69	35.64	27.47	29.03	27.09	20.16
C2-fluoreno	16.68	14.87	21.12	27.40	24.30	36.97	26.63	26.20	21.61	24.89	27.14	34.05	19.11
C3-fluoreno	45.82	26.51	26.80	31.73	48.92	37.89	31.38	31.85	30.72	34.80	32.04	26.98	18.65
Dibenzotiofeno	0.92	0.88	1.00	0.81	0.80	0.95	1.05	0.88	0.82	0.93	0.75	0.79	0.58
C1-dibenzotiofeno	5.52	4.51	5.74	4.80	5.33	6.11	6.34	5.44	4.82	5.48	4.55	4.70	3.48
C2-dibenzotiofeno	10.15	6.12	9.25	8.53	8.35	10.13	10.21	8.89	8.48	9.89	8.41	7.97	7.19
C3-dibenzotiofeno	6.97	3.31	4.87	6.26	6.62	9.06	6.42	7.67	6.33	6.02	6.73	6.94	7.45
C4-dibenzotiofeno	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Fenantreno	11.70	11.55	12.19	8.83	8.77	10.92	12.59	9.98	8.19	12.53	8.49	9.18	7.09
C1-fenantreno	19.42	15.92	25.72	30.33	21.28	33.75	24.60	30.09	22.69	30.94	19.03	31.80	22.55
C2-fenantreno	37.17	22.15	19.15	21.42	40.68	53.85	19.22	20.23	19.12	13.30	11.79	11.12	7.93
C3-fenantreno	15.66	10.20	11.89	12.41	20.04	23.26	11.84	10.41	8.62	9.74	8.33	7.85	5.35
C4-fenantreno	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Antraceno	1.96	1.54	1.46	1.57	1.70	1.85	1.83	1.69	1.68	1.45	1.38	1.37	1.18
Fluoranteno	18.83	13.78	16.60	12.49	14.71	18.04	22.98	22.58	19.71	26.10	20.83	21.67	17.92
Pireno	47.03	19.69	29.99	14.11	16.50	22.65	38.38	31.33	16.56	50.48	29.39	31.29	22.81
C1-pireno	11.23	8.57	8.78	8.44	9.48	10.71	10.04	9.63	9.62	8.15	8.52	8.09	6.72
C2-pireno	10.70	8.60	8.64	8.88	14.86	11.61	10.15	9.29	8.63	8.83	7.42	6.68	4.54
C2-pireno	10.57	8.79	8.53	8.54	16.17	7.41	7.26	6.22	5.19	5.14	5.63	5.70	2.77
Benzo(a)fenantreno	0.97	0.79	0.94	0.98	1.14	1.21	1.53	1.67	1.58	1.53	1.54	1.50	4.50
Benzo(a)antraceno	6.52	5.11	5.62	5.98	10.27	7.39	8.66	9.42	8.99	7.78	8.18	8.15	6.30
Crizene	9.59	7.71	8.27	8.61	10.88	10.61	12.77	13.23	12.78	11.27	11.65	11.42	9.30
C1-crizene	4.85	4.11	3.73	3.89	4.20	4.53	4.56	4.22	4.00	3.51	3.49	3.28	2.59
C2-crizene	3.30	3.05	3.30	3.30	3.49	3.06	3.19	2.65	2.01	2.43	2.37	2.60	1.54
Benzo(j+k)fluoranteno	17.51	14.64	15.81	16.61	19.36	20.35	22.44	24.86	25.18	21.05	22.57	22.73	19.07
Benzo(b)fluoranteno	4.85	4.24	4.79	4.66	5.40	5.65	6.78	6.75	6.70	6.12	6.48	6.32	5.85
Benzo(e)pirene	9.97	8.56	9.34	9.78	11.33	12.02	13.46	14.88	14.86	12.20	13.49	12.98	9.77
Benzo(a)pirene	11.84	9.96	10.73	11.31	13.25	13.95	15.58	17.07	17.08	14.57	15.73	14.95	11.82
Perileno	6.36	5.23	5.33	5.62	5.42	4.48	6.81	11.99	24.08	25.26	21.17	19.27	11.08
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	13.57	12.33	14.77	14.68	16.94	18.59	20.27	21.86	20.88	18.70	18.82	17.99	13.76
Dibenzo(a,h)antraceno	5.79	5.44	6.07	6.33	6.83	7.14	8.21	7.87	8.06	7.28	7.38	7.06	5.96
Benzo(g,h,i)perileno	13.23	11.89	13.56	13.25	15.17	16.29	17.45	18.61	17.16	15.13	15.48	14.47	11.77
Dibenzo(a,h)pireno	12.69	12.24	15.06	13.73	15.82	17.94	18.45	18.59	17.26	15.84	17.95	15.15	11.60
Dibenzo(a,i)pireno	8.38	7.59	9.33	7.77	9.15	10.11	10.28	12.59	10.15	9.77	12.29	9.32	7.47
Dibenzo(a,l)pireno	1.60	1.34	1.58	1.45	1.85	1.75	2.14	2.57	1.71	1.95	2.25	1.71	1.21

Tabela S4. 14: Concentrações dos HPAs individuais em T26 da camada 14 até a camada 28

	T26-14	T26-15	T26-16	T26-17	T26-18	T26-20	T26-22	T26-23	T26-24	T26-25	T26-26	T26-27	T26-28
Naftaleno	2.87	2.95	2.99	3.52	3.07	0.11	2.98	3.22	2.98	2.73	2.86	2.95	2.64
C1-naftaleno	3.77	4.17	4.94	5.42	3.35	4.28	3.89	6.07	4.00	4.61	4.48	3.96	4.25
C2-naftaleno	12.84	14.77	20.05	20.42	14.13	18.91	15.35	28.47	18.18	21.87	18.90	16.26	18.79
C3-naftaleno	5.92	7.42	10.09	9.21	7.90	10.46	6.60	12.17	9.07	9.97	8.23	7.57	7.84
C4-naftaleno	5.00	6.82	8.40	8.55	7.30	10.67	7.18	9.59	7.68	6.41	5.94	5.54	5.28
Acenaftileno	0.57	0.48	0.42	0.44	0.38	0.59	0.18	0.21	0.21	0.28	0.23	0.10	0.13
Acenafteno	0.16	0.18	0.18	0.18	0.14	0.18	0.11	0.10	0.10	0.12	0.07	0.05	0.08
Fluoreno	0.70	0.72	0.77	0.81	0.71	0.99	0.54	0.54	0.52	0.46	0.43	0.39	0.38
C1-fluoreno	15.10	17.11	17.75	19.02	17.52	40.74	15.90	13.05	14.35	13.55	11.59	12.57	10.51
C2-fluoreno	22.31	6.91	13.73	16.33	6.62	25.65	6.31	4.87	4.17	6.61	2.52	2.56	2.24
C3-fluoreno	9.18	13.48	17.77	17.42	16.25	33.65	10.68	12.33	13.25	10.89	10.52	10.57	8.42
Dibenzotiofeno	0.44	0.43	0.50	0.47	0.53	0.41	0.35	0.30	0.33	0.24	0.22	0.17	0.18
C1-dibenzotiofeno	2.56	2.45	2.92	3.08	3.02	2.34	2.01	1.47	1.87	1.38	1.18	1.04	0.96
C2-dibenzotiofeno	4.54	4.65	5.78	5.89	5.94	5.15	5.10	3.66	4.28	4.06	2.98	2.96	2.65
C3-dibenzotiofeno	3.82	4.80	3.40	5.05	5.68	3.42	3.08	2.22	2.21	1.95	2.00	2.13	1.51
C4-dibenzotiofeno	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Fenantreno	4.33	5.29	5.90	5.26	6.48	4.20	3.73	3.22	4.20	3.13	2.89	2.42	2.90
C1-fenantreno	25.36	18.79	14.74	16.53	20.18	10.23	7.03	3.13	3.53	5.35	2.68	2.51	2.53
C2-fenantreno	4.76	5.03	5.45	5.29	5.38	4.94	4.95	3.87	4.92	3.86	3.46	3.36	3.04
C3-fenantreno	3.21	3.21	3.95	3.20	4.24	2.86	2.84	2.39	2.71	2.38	2.13	2.09	2.06
C4-fenantreno	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL	<MQL
Antraceno	0.88	0.80	0.84	0.87	0.94	0.94	0.80	0.71	0.80	0.64	0.62	0.58	0.53
Fluoranteno	13.22	14.26	15.09	14.11	14.52	11.91	10.94	10.53	10.75	9.70	9.59	8.76	8.51
Pireno	12.83	20.38	27.53	21.12	30.08	14.57	16.37	14.88	16.83	11.87	11.02	8.81	9.86
C1-pireno	5.26	4.65	4.73	4.81	4.69	3.60	3.58	3.37	3.22	2.90	2.97	2.83	2.55
C2-pireno	3.36	3.30	4.24	3.52	4.16	3.31	3.35	2.68	2.69	2.47	2.54	2.14	1.94
C2-pireno	1.97	1.56	2.65	3.55	2.83	2.53	2.27	2.02	1.93	1.90	1.67	1.55	1.22
Benzo(a)fenantreno	1.11	1.05	1.01	0.98	0.92	0.89	0.88	0.80	0.84	0.72	0.75	0.71	0.64
Benzo(a)antraceno	5.24	4.58	4.33	4.87	3.76	3.25	2.77	2.70	2.65	2.35	2.21	2.08	1.85
Crizene	7.79	7.03	6.51	6.50	5.66	5.24	4.73	4.24	4.13	3.78	3.70	3.39	2.98
C1-crizene	2.11	1.85	1.93	1.85	1.74	1.70	1.37	1.29	1.23	1.11	1.02	0.88	0.70
C2-crizene	0.92	0.86	1.12	1.08	1.07	0.89	0.68	0.60	0.71	0.60	0.50	0.48	0.42
Benzo(j+k)fluoranteno	17.05	15.27	14.04	14.00	13.11	12.34	11.62	11.25	10.80	9.98	9.61	9.08	7.95
Benzo(b)fluoranteno	5.03	4.56	4.21	3.97	3.75	3.64	3.34	2.74	2.59	2.32	2.18	2.03	1.68
Benzo(e)pirene	9.96	8.75	8.23	8.12	7.45	6.99	6.55	6.34	5.93	5.68	5.30	4.84	4.20
Benzo(a)pirene	10.09	8.99	8.48	8.31	7.54	6.50	6.08	5.73	5.53	5.16	4.77	4.45	4.07
Perileno	7.06	5.20	4.86	4.49	3.01	2.37	2.19	2.03	1.90	1.67	1.60	1.46	1.25
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	11.15	10.42	9.72	10.41	9.30	7.15	8.35	7.54	6.80	6.41	6.04	6.11	5.69
Dibenzo(a,h)antraceno	5.08	4.87	4.63	4.71	4.54	3.86	4.11	3.84	3.71	3.51	3.44	3.44	3.31
Benzo(g,h,i)perileno	9.90	9.31	8.95	9.49	8.65	6.89	7.84	7.17	6.71	6.33	6.00	5.93	5.51
Dibenzo(a,h)pireno	10.48	10.10	9.49	9.54	10.22	7.02	9.36	8.27	7.02	6.33	6.34	6.38	6.22
Dibenzo(a,i)pireno	6.48	6.47	5.94	5.55	6.86	4.19	5.75	4.73	4.01	3.42	2.61	2.74	2.69
Dibenzo(a,l)pireno	0.43	0.51	0.52	0.35	0.88	0.50	0.42	0.61	0.42	0.33	0.41	0.41	0.18