



RIO

PUC

Dissertação de Mestrado

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos da Baía de Guanabara: Avaliação da Contaminação e Potenciais Fontes Antrópicas

Thiago Augusto Silva Nunes de Moraes

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
Centro Técnico Científico
Departamento de Química

Rio de Janeiro, 4 de setembro de 2025



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

Dissertação de Mestrado

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos da Baía de Guanabara: Avaliação da Contaminação e Potenciais Fontes Antrópicas

Thiago Augusto Silva Nunes de Moraes

Orientação: Professor Renato da Silva Carreira, D.Sc.

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química pelo programa de Pós-Graduação em Química, no Departamento de Química.

Rio de Janeiro, 4 de setembro de 2025



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos da Baía de Guanabara: Avaliação da Contaminação e Potenciais Fontes Antrópicas

Thiago Augusto Silva Nunes de Moraes

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química pelo programa de Pós-Graduação em Química, no Departamento de Química. Aprovada pela Comissão examinadora abaixo:

Professor Renato da Silva Carreira, D.Sc.

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Professora Claudia Hamacher, D.Sc.

Departamento de Oceanografia Química – UERJ

Professora Eliete Zanardi Lamardo, Ph.D.

Departamento de Oceanografia – UFPE

Rio de Janeiro, 4 de setembro de 2025



Pontifícia
Universidade
Católica do
Rio de Janeiro

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

Thiago Augusto Silva Nunes de Moraes

Graduou-se em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), obtendo o título de licenciado em 2008 e o de bacharel em 2009.

Ficha Catalográfica

Moraes, Thiago Augusto Silva Nunes de

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos da Baía de Guanabara: Avaliação da Contaminação e Potenciais Fontes Antrópicas / Thiago Augusto Silva Nunes de Moraes; orientador: Renato da Silva Carreira. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Química, 2025.

113 f.: il. color.; 29,7 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2025.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Química Analítica. 3. HPA. 4. Baía de Guanabara. I. Carreira, Renato da Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Ao Yuri Miguel, o melhor sobrinho do mundo.

Agradecimentos

A Deus pela graça da vida.

A Nossa Senhora da Conceição, São José, Santa Luísa de Marilac e todos os meus santos de devoção, por ouvirem minhas preces e pedidos, sobretudo para a realização deste trabalho.

Aos meus queridos pais e madrinha, por terem me incentivado nos estudos, mesmo diante de todas as nossas limitações.

Ao querido Lucas, pelo apoio, paciência e compreensão em todas as horas.

Ao meu orientador, Professor Dr. Renato da Silva Carreira, pela oportunidade de realização deste trabalho e pela paciência, devido ao tempo que levei para concluir este mestrado.

Às Professoras: Dra. Claudia Hamacher, Dra. Eliete Zanardi Lamardo e Dra. Ana Cecília Rizzatti de Albergaria-Barbosa; que gentilmente aceitaram participar da Comissão Examinadora e disponibilizaram seu tempo para avaliar este trabalho.

À FAPERJ – Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro; CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; e CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela sua presença fundamental no desenvolvimento e manutenção das atividades de pesquisa.

À Vice-Reitoria para Assuntos Acadêmicos da PUC-Rio, pela bolsa isenção e à CAPES, pela bolsa taxa. Sem estas concessões, este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos Professores: Dr. Carlos Massone (PUC-Rio), pelas inúmeras contribuições estatísticas; e Dra. Luiza Dolabella (UFMG) por todo o apoio, desde a graduação.

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial Kamila, pelo suporte crucial durante o meu tempo na PUC-Rio.

Aos colegas do LabMAM - Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais da PUC-Rio, pelas incontáveis ajudas, informações e trabalho no tratamento das minhas amostras, o que possibilitou a obtenção dos dados experimentais desta dissertação.

A todos os professores e colaboradores do Departamento de Química da PUC-Rio, pelos ensinamentos e pelo suporte.

Ao time da Petrobras que contribuiu direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

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

Resumo

Moraes, Thiago Augusto Silva Nunes de; Carreira, Renato da Silva (Orientador). **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Sedimentos da Baía de Guanabara: Avaliação da Contaminação e Potenciais Fontes Antrópicas**. Rio de Janeiro, 2025. 113p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A baía de Guanabara (RJ) é um ambiente costeiro sob intensa influência antrópica, incluindo atividades petrolíferas, ocupação urbana intensa e operações portuárias. Este trabalho investigou a composição, distribuição e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos superficiais da baía, integrando dados recentes a registros históricos. Foi coletado sedimento superficial (0–2 cm) em 19 estações em 2022 e analisadas por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) para 37 HPAs, incluindo os 16 HPAs prioritários da USEPA e homólogos alquilados. A abordagem analítica combinou a utilização de razões diagnósticas com modelagem por lógica *fuzzy* para distinguir aportes petrogênicos e pirolíticos. O Quociente de Equivalência Tóxica em relação ao benzo(a)pireno (TEQ-BaPy) foi calculado para avaliar o potencial de risco ecotoxicológico. As concentrações de HPAs totais (37 HPAs) variaram de 310 a 71.070 ng g⁻¹, e os 16 HPAs prioritários oscilaram entre 240 e 47.884 ng g⁻¹, valores compatíveis aos relatados em décadas anteriores. As áreas portuárias e industriais apresentaram contaminação severa por HPAs ($\Sigma 16$ HPAs > 10.000 ng g⁻¹). Em contraste, regiões mais afastadas e menos urbanizadas apresentaram concentrações menores de HPAs, embora ainda acima de valores de referência para sedimentos não impactados. A determinação de fontes por meio de lógica *fuzzy* apresentou indicativo de assinaturas petrogênicas relevantes, enquanto as razões diagnósticas indicaram predomínio de assinaturas pirolíticas. Esses resultados demonstram a persistência e o possível agravamento da contaminação crônica por HPAs na baía de Guanabara, ao longo do tempo, ressaltando a importância científica do monitoramento contínuo dos sedimentos e da avaliação de riscos ecológicos para subsidiar estratégias de remediação.

Palavras-chave

HPAs; lógica difusa; razões diagnósticas; agrupamento hierárquico.

Abstract

Moraes, Thiago Augusto Silva Nunes de; Carreira, Renato da Silva (Advisor). **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from Guanabara Bay: Assessment of Contamination and Potential Anthropogenic Sources**. Rio de Janeiro, 2025. 113p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Guanabara Bay (Rio de Janeiro, Brazil) is a coastal environment subject to intense anthropogenic influence, including oil-related activities, dense urban occupation, and port operations. This study investigated the composition, distribution, and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the bay, integrating recent data with historical records. Surface sediment samples (0–2 cm) were collected from 19 stations in 2022 and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for 37 PAHs, including the 16 priority PAHs established by the USEPA and their alkylated homologs. The analytical approach combined diagnostic ratios analysis with fuzzy logic modeling to distinguish petrogenic and pyrogenic inputs. The Toxic Equivalency Quotient relative to benzo(a)pyrene (TEQ-BaPy) was calculated to assess the potential ecotoxicological risk. Total PAH concentrations ($\Sigma 37$ PAHs) ranged from 310 to 71,070 ng g⁻¹, while the 16 priority PAHs varied between 240 and 47,884 ng g⁻¹, values comparable with those reported in previous decades. Port and industrial areas showed severe PAH contamination ($\Sigma 16$ PAHs > 10,000 ng g⁻¹). In contrast, more distant and less urbanized regions showed lower PAH levels, although still above reference values for unimpacted sediments. Source apportionment using fuzzy logic indicated relevant petrogenic signatures, whereas diagnostic ratios revealed a predominance of pyrogenic inputs. These results demonstrate the persistence and possible intensification of chronic PAH contamination in Guanabara Bay over time, highlighting the scientific importance of continuous sediment monitoring and ecological risk assessment to support remediation strategies.

Keywords

PAHs; fuzzy logic; diagnostic ratios; hierarchical clustering.

Sumário

Apresentação	15
1. Introdução	16
2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como contaminantes ambientais	18
2.1. Origem, distribuição e riscos associados aos HPAs	18
2.1.1. Introdução	18
2.1.2. Origens dos HPAs	18
2.1.3. Propriedades Físico-Químicas	22
2.1.4. Impactos na Saúde Humana e no Meio Ambiente	23
2.1.5. Transporte e Acumulação no Meio Ambiente	27
2.1.6. Regulação e Monitoramento	29
2.1.7. Desafios na Quantificação em Amostras Ambientais	31
2.1.8. Razões Diagnósticas	32
2.1.9. Processos de Degradação	34
2.1.10. Relações entre HPAs Parentais e Alquilados	37
2.2. Impactos dos HPAs na baía de Guanabara	39
3. Materiais e Métodos	43
3.1. Área de Estudo	43
3.2. Amostragem	45
3.3. Metodologia Analítica	48
3.4. Tratamento dos Dados com Lógica <i>Fuzzy</i> (Lógica Difusa)	53
4. Resultados	55
5. Discussão	65
5.1. Nível de Contaminação por HPAs na baía de Guanabara	65
5.2. Avaliação da origem dos HPAs por métodos estatísticos e Razões Diagnósticas	72
5.2.1. Lógica <i>Fuzzy</i> (Lógica Difusa)	73
5.2.2. Análise de Agrupamento Hierárquico (Cluster)	76
5.2.3. Razões Diagnósticas	80
5.3. Avaliação da Toxicidade dos Sedimentos das Estações da baía de Guanabara	88
6. Conclusões e Perspectivas Futuras	92
Referências Bibliográficas	94
Apêndices	107

Lista de Figuras

Figura 1 – Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários USEPA	22
Figura 2 – Padrões de distribuição de HPAs parentais e homólogos alquilados em fontes pirolíticas, petrogênicas, intemperizadas, biodegradadas e mistas. Fonte: Adaptado de Santos <i>et al.</i> (2017) e Gramlich <i>et al.</i> (2023), com base em Prince <i>et al.</i> (2003).	38
Figura 3 – Localização das estações de coleta na baía de Guanabara	46
Figura 4 – Amostrador do tipo van Veen e sedimento coletado na baía de Guanabara	47
Figura 5 – Colunas de purificação em eluição	49
Figura 6 – Correlação entre as concentrações dos 16 HPAs e HPA _{tot} (37 HPAs), considerando as concentrações de todas as estações (a) e excetuando a estação BG-05, devido ao valor extremo de HPAs (b)	60
Figura 7 – Histograma com as concentrações dos 16 HPAs e HPA _{tot} (37 HPAs)	61
Figura 8 – Histogramas das concentrações médias de HPAs individuais, calculados em percentuais (a) e em concentração absoluta, em ng g ⁻¹ (b)	63
Figura 9 – Mapa com as concentrações de HPA _{tot} (37 HPAs) (ng g ⁻¹) das estações de coleta da baía de Guanabara	65
Figura 10 – Evolução temporal da contaminação por HPAs na baía de Guanabara com medianas e distribuição, com dados de (a) HPA _{tot} e (b) 16 HPAs obtidos nas campanhas de Wagener <i>et al.</i> (2012) e os dados deste trabalho	68
Figura 11 – Mapas das concentrações de HPA _{tot} para as campanhas C1 a C4 de Wagener <i>et al.</i> (2012)	71
Figura 12 – Mapa de distribuição dos aportes predominantemente petrogênicos e pirolíticos, conforme a classificação obtida por meio da lógica <i>fuzzy</i>	74
Figura 13 – Histogramas individuais de HPAs com valores médios e desvios-padrão, para as estações dos Grupos 1 e 2	77
Figura 14 – Mapa de calor elaborado com as correlações entre os HPAs individuais das estações de coleta da baía de Guanabara	79
Figura 15 – Estações de coleta de sedimento da baía de Guanabara avaliadas por Razões Diagnósticas	80
Figura 16 – Razão Diagnóstica LMW/HMW por estação de coleta de sedimento da baía de Guanabara	81

Figura 17 – Histograma com concentrações absolutas dos HPAs parentais e seus homólogos alquilados, para as estações (a) BG-05 e (b) BG-20	82
Figura 18 – Razões diagnósticas $\text{Log } \Sigma 5 \text{ Alquilados}$ versus $\text{Log } \Sigma 3\text{-}6 \text{ Anéis}$ para as estações de coleta da baía de Guanabara	84
Figura 19 – Percentual de perileno em relação ao somatório dos HPAs de 5 anéis para as estações de coleta da baía de Guanabara	86
Figura 20 – Dados calculados de TEQ-BaPy para as estações de coleta da baía de Guanabara	90

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação da origem, número de anéis, fórmula e massa molecular dos 16 HPAs prioritários propostos pela USEPA	21
Tabela 2 – Genotoxicidade e propriedades físico-químicas dos 16 HPAs (USEPA)	25
Tabela 3 – Fatores de Equivalência de Toxicidade – TEF (TEQ-BaPy) (USEPA, 1993; Johnston, 2015)	26
Tabela 4 – Algumas razões diagnósticas e indicativos de origem de HPAs	33
Tabela 5 – Relação de trabalhos publicados relativos à determinação de HPAs em sedimento superficial da baía de Guanabara	42
Tabela 6 – Profundidades e coordenadas das estações de coleta da baía de Guanabara	48
Tabela 7 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para as amostras de sedimento da baía de Guanabara analisadas neste trabalho	51
Tabela 8 – Percentuais de recuperação das extrações de HPAs presentes nos sedimentos coletados nas estações da baía de Guanabara, com base no padrão de recuperação <i>p</i> -terfenil- d_{14} .	52
Tabela 9 – Valores médios e desvios-padrão reportados pela Quasimeme e aqueles obtidos neste trabalho para 15 HPAs dentre os prioritários da USEPA ($ng\ g^{-1}$)	53
Tabela 10 – Concentração ($ng\ g^{-1}$ em peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da baía de Guanabara e razões diagnósticas calculadas	56
Tabela 11 – Avaliações estatísticas entre os resultados de HPA_{tot} deste trabalho e de Wagener <i>et al.</i> (2012), ao nível de significação de 95%	69
Tabela 12 – Avaliações estatísticas entre os resultados de 16 HPAs deste trabalho e de Wagener <i>et al.</i> (2012), ao nível de significância de 95%	70
Tabela 13 – Quociente de Equivalência Tóxica como benzo(a)pireno (TEQ-BaPy) e Grau de Risco associado aos sedimentos para as estações de coleta da baía de Guanabara	89

Lista de Abreviaturas

APA	Área de Proteção Ambiental
BG	Baía de Guanabara
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CDD	Classificação Decimal de Dewey
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
ERL	Effects Range Low (Faixa de Efeitos Baixos)
FAPERJ	Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro
GC-MS	Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MF-380	Óleo combustível marítimo MF-380
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration (Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos)
OD	Oxigênio Dissolvido
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PCA	Análise de Componentes Principais
PCB	Bifenilos Policlorados
PEL	Probable Effects Level (Nível de Efeitos Prováveis)
PUC-Rio	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
SEMADS	Secretaria de Estado do Ambiente e Sustentabilidade
TEF	Fator de Equivalência Tóxica
TEL	Nível de Efeitos Limite
TEQ-BaPy	Quociente de Equivalência Tóxica ao Benzo(a)pireno
UERJ	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
UFF	Universidade Federal Fluminense
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNIFESP	Universidade Federal de São Paulo
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
WHO	Organização Mundial da Saúde

Um estudo de impacto ambiental não deveria ser posterior à elaboração de um projeto produtivo ou de qualquer política, plano ou programa. Há de inserir-se desde o princípio e elaborar-se de forma interdisciplinar, transparente e independente de qualquer pressão econômica ou política. (...) É necessário haver sinceridade e verdade nas discussões científicas e políticas, sem se limitar a considerar o que é permitido ou não pela legislação.

Papa Francisco (1936-2025), *Carta Encíclica Laudato Si'*

Apresentação

Este trabalho integra um conjunto de pesquisas desenvolvidas desde os anos 1990, com foco na análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em sedimentos superficiais da baía de Guanabara (BG), situada no estado do Rio de Janeiro.

Em 2022, foram revisitadas algumas das estações de coleta definidas no programa de caracterização ambiental da BG, elaborado após o derramamento de óleo ocorrido em 2000 (Gabardo, 2000; Silva, 2007; Wagener, 2012), com o intuito de determinar as concentrações de HPAs nos sedimentos superficiais da região. O objetivo principal desta dissertação foi avaliar a contribuição de HPAs provenientes de atividades antrópicas na BG. A estrutura deste trabalho está dividida em seis capítulos.

O primeiro capítulo é uma introdução geral ao tema da dissertação, discutindo aspectos da BG e seus contaminantes, com ênfase nos HPAs, além da apresentação dos objetivos e das justificativas do estudo.

No segundo capítulo, os HPAs são discutidos como contaminantes ambientais, com a apresentação de suas características gerais, origem, distribuição e dos riscos associados à sua presença.

O terceiro capítulo descreve a área de estudo, as estações de coleta visitadas na BG, os procedimentos de amostragem e a metodologia empregada para a determinação dos HPAs nos sedimentos.

No quarto capítulo são apresentados os resultados analíticos experimentais obtidos nas amostras coletadas, com as concentrações de HPAs e seus homólogos alquilados, oferecendo dados detalhados das concentrações de HPAs nos sedimentos da BG.

O quinto capítulo apresenta uma discussão baseada em comparações com estudos anteriores realizados na BG, utilizando lógica *fuzzy*, agrupamento hierárquico e razões diagnósticas.

Por fim, no sexto capítulo são apresentadas as conclusões derivadas da análise dos resultados obtidos, bem como as perspectivas futuras para estudos relacionados ao tema. Na sequência a este capítulo também são fornecidas as referências bibliográficas utilizadas e os apêndices correspondentes a esse trabalho.

1.

Introdução

O aumento da preocupação global com o desenvolvimento sustentável levou, em 2015, à definição de 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) por parte da Organização das Nações Unidas (ONU). Nesse contexto, o objetivo de número 14 destaca a importância da preservação dos oceanos, enfatizando a necessidade de proteção contra fontes de poluição, uma vez que a estabilidade dos ecossistemas marinhos é fundamental para a sobrevivência da vida marinha e para o equilíbrio ecológico global (ONU, 2015).

O estado do Rio de Janeiro, com sua expressiva atuação no setor petroquímico, apresenta uma relevância particular no contexto do ODS 14. As atividades de exploração e produção de petróleo e derivados têm impacto direto na região, especialmente na baía de Guanabara (BG), que se tornou um centro de apoio às operações *offshore* em razão da crescente exploração nos campos do pré-sal da bacia de Santos. Esse aumento da atividade petrolífera resultou em um incremento significativo no fluxo de embarcações e no desenvolvimento de infraestrutura portuária (PORTOSRIO, 2015).

As atividades antrópicas associadas ao transporte e ao consumo de petróleo e seus derivados, tanto na bacia de drenagem quanto na própria baía, estão entre os principais vetores de contaminação ambiental na BG. Neste cenário, os HPAs são uma das preocupações principais no que concerne aos contaminantes químicos, devido às suas múltiplas fontes, que incluem atividades antrópicas, tais como: despejos domésticos e industriais; efluentes da indústria petrolífera; vazamentos eventuais de petróleo e derivados; e a queima de combustíveis. Como resultado, os HPAs estão presentes de forma crônica nos sedimentos superficiais da baía em níveis que enquadra a baía entre os ambientes costeiros mais contaminados do mundo (Fonseca, 2021).

Este trabalho busca responder à hipótese inicial de que a contaminação por HPAs nos sedimentos superficiais da baía de Guanabara tem como origem primária a contaminação crônica, resultante do constante aporte desses compostos por fontes urbanas, industriais e portuárias.

Desta forma, esta dissertação teve como principal objetivo investigar a contribuição de HPAs de origem antrópica da BG, de modo a atualizar o estado de contaminação da baía e estimar o efeito das atividades antrópicas na região. Para isso, de forma geral, a metodologia aplicada foi:

i) Análise das concentrações de HPAs parentais e seus homólogos alquilados nos sedimentos superficiais da BG, utilizando extração por solvente orgânico, purificação por cromatografia de adsorção em coluna de vidro e quantificação por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS);

ii) Estimativa da origem dos hidrocarbonetos nas amostras de sedimento, distinguindo entre fontes naturais e antrópicas, por técnicas de comparação entre HPAs parentais e seus homólogos alquilados, pelo uso de razões diagnósticas de HPAs e lógica *fuzzy*;

iii) Avaliação dos resultados obtidos em relação a estudos anteriores; e

iv) Avaliação da toxicidade dos sedimentos.

2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como contaminantes ambientais

2.1. Origem, distribuição e riscos associados aos HPAs

2.1.1. Introdução

Os HPAs são compostos orgânicos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados, podendo conter ramificações saturadas (WHO, 1998) e, ocasionalmente, ciclos não aromáticos. Originam-se de processos pirolíticos decorrentes da combustão incompleta de materiais orgânicos, como carvão, petróleo e madeira, estando presentes em subprodutos resultantes dessas fontes, como fumaça, fuligem, alcatrão e resíduos (Abdel-shafy, 2016). Adicionalmente, podem ter origem petrogênica, associada à liberação de petróleo cru e seus derivados no ambiente, sendo ambas as fontes ambientalmente relevantes (Yunker, 2002).

Devido à sua persistência no ambiente, os HPAs são considerados poluentes ambientais preocupantes por sua toxicidade e potencial carcinogênico, podendo acumular-se em alguns organismos e causar impactos adversos na saúde humana e no meio ambiente (Abdel-shafy, 2016; Moorthy, 2015). Além disso, são conhecidos por sua ampla distribuição em diferentes ambientes terrestres e aquáticos, sendo classificados como poluentes ubíquos (Abdel-shafy, 2016), e objeto de monitoramento frequente em estudos ambientais, com o intuito de mensurar a extensão da contaminação e os possíveis perigos associados à exposição a tais agentes (Yunker, 2002; Gramlich, 2023).

2.1.2. Origens dos HPAs

As fontes primárias de HPAs não se restringem aos subprodutos resultantes da queima parcial de matérias orgânicas, como carvão, petróleo e madeira, mas também incluem fontes não pirolíticas, como a liberação natural por atividade vulcânica, a infiltração de petróleo cru, e processos industriais como o refino de petróleo e a produção de alumínio. Estas fontes são relevantes em estudos sobre poluição ambiental e consequências da queima de combustíveis fósseis. Os HPAs

são usualmente categorizados com base em sua origem predominante, subdividindo-se em quatro grupos principais: pirolíticos, petrogênicos, biogênicos e diagenéticos.

Os HPAs de natureza pirolítica têm sua origem predominantemente na queima incompleta de material orgânico, como combustíveis fósseis, biomassa e resíduos orgânicos. Esses compostos geralmente apresentam quatro ou mais anéis aromáticos condensados, sendo caracterizados por uma elevada massa molecular (HMW - *High Molecular Weight*), com menor presença de grupos alquila. A formação desses HPAs ocorre em condições de altas temperaturas decorrentes dos processos naturais, como em incêndios florestais, erupções vulcânicas e atividades geotérmicas; e adicionalmente em decorrência da atividade humana, especialmente em processos que envolvam a queima de combustíveis e biomassa em veículos, indústrias, residências ou mesmo em instalações marítimas, como navios e plataformas (Abdel-shafy, 2016).

Os HPAs petrogênicos têm sua origem predominantemente no petróleo e seus derivados. Esses compostos geralmente apresentam dois ou três anéis aromáticos fundidos, sendo caracterizados por baixa massa molecular (LMW - *Low Molecular Weight*), com possíveis grupos alquila. São gerados em condições adequadas de temperatura e pressão, nas quais ocorre o processo geoquímico de maturação da matéria orgânica, com limite em torno de 150 °C (Cruz, 2003). A presença desses HPAs em sedimentos marinhos pode ser explicada por diferentes processos, como contaminação crônica e aguda, vazamentos acidentais decorrentes de ação humana, ou ainda vazamentos naturais originados de rocha reservatório ou rocha geradora de petróleo. Esses compostos são predominantes em regiões remotas do planeta e em áreas próximas a instalações petrolíferas, ou mesmo em locais contaminados por petróleo e/ou seus derivados (Soclo, 2000).

Os HPAs biogênicos são formados a partir de precursores naturais, como resultado da ação de bactérias e outros organismos, sendo geralmente associados a processos que ocorrem em ambientes pouco antropizados. Compostos como o reteno e o perileno exemplificam essa categoria, pois são produzidos em vegetais superiores, particularmente em coníferas, a partir da produção de resinas e lignina, (Wakeham, 1996). Estes compostos são frequentemente utilizados como marcadores geoquímicos em estudos paleoambientais, dada sua preservação em camadas sedimentares ao longo do tempo. Eles podem se apresentar em maiores

concentrações em regiões preservadas e estão associados a processos naturais dos ecossistemas (Pinheiro, 2013).

Os HPAs denominados diagenéticos são originados por meio de processos resultantes da decomposição química e biológica da matéria orgânica em ambientes sedimentares, como solos e sedimentos marinhos, resultando na produção de compostos com estrutura molecular mais complexa. Podem ser identificados em sedimentos antigos e em estratos profundos do solo, o que pode revelar a história geológica e biogeoquímica do ambiente, e, possivelmente, indicar a influência antrópica ou processos diagenéticos que tenham ocorrido naquele local (Rospondek, 2009).

A detecção de elevadas concentrações de HPAs de origem pirolítica e/ou petrogênica está intimamente associada às atividades antrópicas, especialmente em áreas urbanas densamente povoadas (Pinheiro, 2013). Nessas regiões, a queima de biomassa, carvão, petróleo e seus derivados resulta em consideráveis emissões de HPAs como subprodutos de processos industriais, incluindo a produção de alumínio, aço, cimento e produtos químicos; além do tráfego intenso de veículos automotores em áreas urbanas. Além disso, o descarte inadequado de resíduos sólidos e líquidos contendo HPAs contribui significativamente para a contaminação do solo, da água e do ar por esses compostos (Li, 2016).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabeleceu, ainda na década de 1970, uma lista contendo 16 HPAs, considerados prioritários para monitoramento ambiental (Anderson; Achten, 2015). Essa seleção refletia os critérios toxicológicos e as limitações analíticas da época, quando as técnicas instrumentais ainda não permitiam detectar de forma confiável uma gama mais ampla de compostos. Os HPAs listados, tais como benzo(a)pireno, naftaleno e antraceno, tornaram-se referência em legislações ambientais internacionais, inclusive no Brasil. Estes compostos estão listados na Tabela 1, e suas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 1.

Tabela 1 – Classificação da origem, número de anéis, fórmula e massa molecular dos 16 HPAs prioritários propostos pela USEPA

Origem predominante	HPA (Abreviação)	Nº de anéis	Fórmula	Massa molecular (g mol ⁻¹)
Petrogênica	Naftaleno (N)	2	C ₁₀ H ₈	128,17
	Acenaftileno (ACF)	3	C ₁₂ H ₈	152,18
	Acenafteno (ACE)	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21
	Fluoreno (F)	3	C ₁₃ H ₁₀	166,22
	Fenantreno (Ph)	3	C ₁₄ H ₁₀	178,23
	Antraceno (A)	3	C ₁₄ H ₁₀	178,23
Pirolítica	Fluoranteno (FI)	4	C ₁₆ H ₁₀	202,26
	Pireno (Py)	4	C ₁₆ H ₁₀	202,26
	Benzo(a)antraceno (BaA)	4	C ₁₈ H ₁₂	228,29
	Criseno (Ch)	4	C ₁₈ H ₁₂	228,29
	Benzo(b)fluoranteno (BbFI)	5	C ₂₀ H ₁₂	252,31
	Benzo(k)fluoranteno (BkFI)	5	C ₂₀ H ₁₂	252,31
	Benzo(a)pireno (BaPy)	5	C ₂₀ H ₁₂	252,31
	Benzo(g,h,i)perileno (BghiPer)	6	C ₂₂ H ₁₂	276,33
	Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py)	6	C ₂₂ H ₁₂	276,33
	Dibenzo(a,h)antraceno (DBahA)	6	C ₂₂ H ₁₄	278,35

Fontes: Pinheiro *et al.* (2013), Lee *et al.* (1999), com modificações

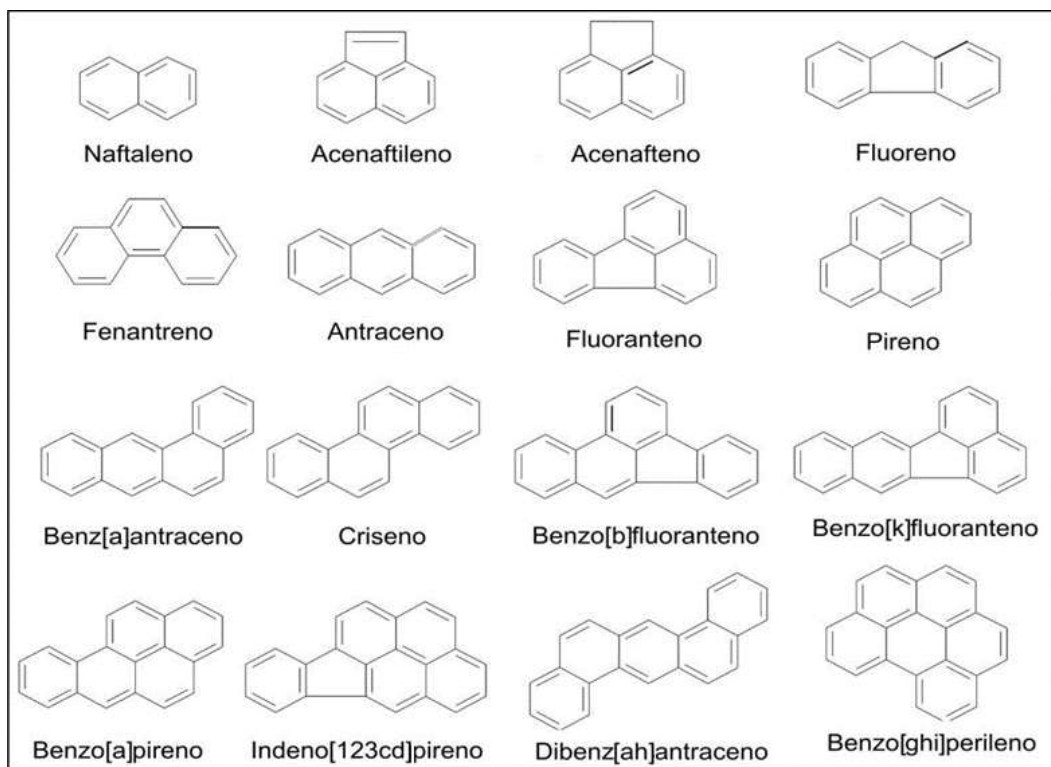


Figura 1 – Fórmulas estruturais dos 16 HPAs prioritários propostos pela USEPA. Fonte: Pinheiro, 2013

A abordagem somente com base no grupo dos 16 HPAs prioritários, propostos pela USEPA, é insuficiente para representar adequadamente a complexidade das misturas destes compostos aromáticos encontrados em ambientes contaminados. Estudos demonstram que outros compostos, incluindo HPAs alquilados e compostos oxigenados ou nitrogenados, apresentam toxicidade potencialmente maior, além de maior persistência em sedimentos. Para Anderson e Achten (2015), a lista tradicional da USEPA abrange apenas uma fração dos HPAs relevantes do ponto de vista ambiental, sendo necessário atualizar os protocolos normativos e incluir marcadores mais representativos da contaminação real observada em ambientes industriais e urbanos.

2.1.3. Propriedades Físico-Químicas

Os HPAs possuem propriedades físico-químicas variadas, que exercem influência considerável em seu comportamento ambiental. Essas propriedades desempenham um papel fundamental na avaliação do impacto dos HPAs nos

ecossistemas e na saúde humana, uma vez que impactam diretamente os processos de transporte, acumulação e potenciais efeitos tóxicos desses compostos (Kjerfve, 1997).

Dentre as características fundamentais dos HPAs, há as temperaturas de fusão e ebulição. Os HPAs são sólidos à temperatura ambiente, pois suas temperaturas de fusão variam de 80 a 262°C, ao passo que suas temperaturas de ebulição se situam entre 218 e 496°C, influenciando significativamente sua volatilidade. Essas propriedades determinam diretamente a distribuição e a persistência desses compostos no ambiente (ATSDR-US, 1995).

A solubilidade dos HPAs em água, que será mostrada adiante na Tabela 2, é influenciada pela estrutura química de cada composto, de modo que os HPAs com menor massa molar geralmente apresentam maior solubilidade, ao passo que os de maior massa molar tendem a ser menos solúveis. Essa característica tem impacto direto na bioacumulação e toxicidade dos HPAs, o que pode ter consequências significativas para a saúde humana e o meio ambiente (Dahle, 2009).

A adsorção dos HPAs a partículas ocorre em razão de sua natureza hidrofóbica. Essa propriedade, considerando-se as partículas em suspensão na água, pode afetar a disponibilidade destes compostos para organismos pelágicos e influenciar seu transporte e distribuição no ambiente (Zoboli, 2024).

A constante de Henry determina a volatilidade dos compostos e expressa a sua tendência de migrar da fase aquosa para a fase gasosa. Cada HPA apresenta uma constante de Henry, relacionada à sua volatilidade e potencial de transporte atmosférico, características essenciais na compreensão da dispersão e destino dos HPAs no ambiente (Neff, 1979; Parnis, 2015).

A reatividade química dos HPAs é geralmente baixa, em razão da alta estabilidade de suas ligações químicas. No entanto, no ambiente, eles podem passar por reações de substituição ou adição eletrolítica, afetando sua persistência e toxicidade, com implicações importantes (Neff, 2002).

2.1.4.

Impactos na Saúde Humana e no Meio Ambiente

A toxicidade dos HPAs está muito ligada à sua capacidade de se ligar ao DNA e criar adutos, interferindo nos processos celulares normais e resultando em

danos genéticos (Freire, 2008). Por isso, os HPAs são frequentemente observados em estudos ambientais e de saúde pública (Abdel-shafy, 2016). Considerados os principais compostos, o benzo(a)pireno e o dibenzo(a,h)antraceno, são conhecidos por sua elevada carcinogenicidade e mutagenicidade, suscitando assim preocupações significativas para a saúde humana e em relação ao meio ambiente (IARC, 1983; OEHHA, 2011; USEPA, 2017).

A exposição aos HPAs pode ocorrer por diversas vias, sendo as mais importantes a inalação, a ingestão e o contato com a pele. A inalação é uma via comum de exposição, especialmente em ambientes urbanos e industriais onde são queimados biomassa e combustíveis fósseis; sendo que essas emissões de poluentes na atmosfera são significativas. O consumo de alimentos contaminados com HPAs representa uma via de exposição significativa, uma vez que esses compostos tendem a se acumular em organismos marinhos e terrestres, bem como em plantas. Essa bioacumulação facilita a transferência dos HPAs ao longo da cadeia alimentar, resultando em exposição em diferentes níveis tróficos (Meador, 1995).

O contato dérmico com HPAs representa uma via de exposição expressiva, especialmente em ambientes de trabalho onde há manipulação direta de materiais contendo esses compostos, tais como ambientes industriais e aqueles relacionados à indústria do petróleo. A absorção dérmica de HPAs pode permitir que esses compostos atinjam a corrente sanguínea e órgãos internos (Abdel-shafy, 2016).

Os HPAs têm a capacidade de serem metabolizados em organismos aquáticos e terrestres, incluído aí o homem. Com isto, podem gerar metabólitos altamente reativos capazes de ocasionar danos oxidativos e inflamatórios, sendo posteriormente excretados. Tais efeitos adversos podem resultar em uma variedade de problemas à saúde, como desenvolvimento de câncer, distúrbios respiratórios, danos ao sistema nervoso e alterações no sistema imunológico (Freire, 2008).

As diferentes massas moleculares dos HPAs influenciam em sua carcinogenicidade e letalidade. Conforme discutido por Newman *et al.* (2019), HPAs de maior massa molecular tendem a ser mais carcinogênicos, enquanto os de menor massa geralmente são mais letais. Essa distinção está associada à solubilidade desses compostos, onde os mais solúveis podem ter maior biodisponibilidade, aumentando sua letalidade. Por outro lado, HPAs menos solúveis em água têm maior propensão à bioacumulação, favorecendo seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos (Jameson, 2019). A Tabela 2 apresenta os 16 HPAs

prioritários, conforme a USEPA, com seus respectivos efeitos biológicos e propriedades.

Tabela 2 – Genotoxicidade e propriedades físico-químicas dos 16 HPAs (USEPA)

HPA	Nº de anéis	Genotoxidade	MM (g mol ⁻¹)	Solubilidade a 25°C (mg L ⁻¹)	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Ebulição (°C)	Pressão de vapor a 25°C (Pa)	K _{OA} a 25°C
N	2	+	128	31	80,5	218	10,4	3,37
ACF	3	?	150	16,1	92	270	0,9	4,00
ACE	3	?	154	3,8	96,2	277	0,3	3,92
F	3	-	166	1,9	116	295	0,09	4,18
Ph	3	?	178	1,1	101	339	0,02	4,57
A	3	-	178	0,045	216	340	0,001	4,54
Fl	4	+	202	0,26	111	375	0,00123	5,22
Py	4	?	202	0,132	156	360	0,0006	5,18
BaA	4	+	228	0,011	160	435	2,80.10 ⁻⁵	5,91
Ch	4	+	228	ND	255	448	5,70.10 ⁻⁷	5,86
BbFl	5	+	252	0,0015	168	481	ND	5,80
BkFl	5	+	252	0,0008	217	481	5,20.10 ⁻⁸	6,00
BaPy	5	+	252	0,0038	175	495	7,00.10 ⁻¹⁰	6,04
BghiPer	6	+	268	0,00026	277	ND	ND	6,50
DBahA	6	+	278	0,0006	267	524	3,79.10 ⁻¹⁰	6,75
I-Py	6	+	278	ND	163	ND	ND	ND

N: Naftaleno; **ACF:** Acenaftileno; **ACE:** Acenafteno; **F:** Fluoreno; **Ph:** Fenantreno; **A:** Antraceno; **Fl:** Fluoranteno; **Py:** Pireno; **BaA:** Benz(a)antraceno; **Ch:** Criseno; **BbFl:** Benzo(b)fluoranteno; **BkFl:** Benzo(k)fluoranteno; **BaPy:** Benzo(a)pireno; **BghiPer:** Benzo(ghi)perileno; **DBahA:** Dibenz(a,h)antraceno; **I-Py:** Indeno(1,2,3-cd)pireno. **MM:** massa molar; **OD:** oxigênio dissolvido; **KOA:** coeficiente de partição octanol-ar. **Sinal “+”** = genotóxico; **“-”** = não genotóxico; **“?”** = informação incerta; **ND** = não determinado. Os valores físico-químicos foram determinados a 25 °C.

Fontes: Queiroz *et al.* (2011) e Gramlich *et al.* (2023), com modificações.

A presença de HPAs em solos, sedimentos e águas superficiais pode comprometer a biodiversidade e a saúde dos ecossistemas aquáticos e terrestres, afetando organismos expostos a altas concentrações desses compostos, e resultando em efeitos adversos, como mutações genéticas, alterações no desenvolvimento, diminuição da taxa reprodutiva e mortalidade, além do risco aumentado de exposição para organismos de níveis tróficos superiores, incluindo os seres humanos (Wang, 2023).

O Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) é um indicador calculado para estimar a toxicidade de uma mistura de HPAs (Lee, 1999), com relação à toxicidade do benzo(a)pireno (BaPy), tido como referência. (Nisbet, 1992; Fromme, 2023). Para efetuar o cálculo do TEQ, são empregados os TEFs (*Toxic Equivalency Factors* – Fatores de Equivalência Tóxica) específicos para cada composto.

Dessa forma, HPAs altamente tóxicos, como o dibenzo(a,h)antraceno (DBahA) e o próprio BaPy, possuem maior impacto no TEQ final, enquanto compostos menos tóxicos, como o benzo(g,h,i)perileno (BghiPer), apresentam contribuição reduzida. O método permite uma análise mais precisa da contaminação ambiental, pois não se baseia apenas na presença dos HPAs, mas também em sua toxicidade relativa. A Tabela 3 apresenta os TEFs (*Toxic Equivalency Factors* – Fatores de Equivalência Tóxica) empregados para os HPAs analisados.

Tabela 3 - Fatores de Equivalência de Toxicidade – TEF (TEQ-BaPy) (USEPA, 1993; Johnston, 2015).

Composto	TEF
BaA	0,1
BbFl	0,1
BkFl	0,1
BaPy	1
DBahA	1
I-Py	0,1
BghiPer	0,01

Fonte: USEPA, 1993; Johnston *et al.*, 2015.

Desta forma, o valor do TEQ é obtido a partir do somatório da concentração de cada HPA multiplicada pelo respectivo TEF, conforme a expressão seguinte:

$$TEQ = \sum_{i=1}^n TEF_i \times C_i$$

Onde:

Σ indica a soma dos produtos de TEF_i (Fator de Equivalência Tóxica para o i-ésimo composto) e C_i (concentração do i-ésimo composto na mistura);

Os valores de equivalente tóxico (TEQ) são classificados em três faixas de risco, utilizadas para a identificação e hierarquização de áreas críticas quanto à contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). O nível de risco das misturas de HPAs, para a biota marinha, considera os seguintes limites, para sedimentos (Nisbet, 1992):

- Baixo Risco: $TEQ < 1000 \text{ ng g}^{-1}$
- Risco Moderado: $1000 \text{ ng g}^{-1} \leq TEQ < 5000 \text{ ng g}^{-1}$
- Alto Risco: $TEQ \geq 5000 \text{ ng g}^{-1}$

Podem ser também empregados o TEL/PEL – *Threshold Effect Level/Probable Effect Level* e o ERL/ERM – *Effect Range Low/Effect Range Median*, que são metodologias utilizadas no Canadá e EUA. Os critérios TEL/PEL e ERL/ERM classificam concentrações de HPAs no ambiente conforme a capacidade de causar efeitos adversos à biota, apresentando faixas de baixa, intermediária e alta probabilidade de danos (Long, 1995).

Os valores de TEL e PEL representam:

- TEL: concentração inferior na qual os efeitos adversos à biota são raros.
- PEL: concentração acima da qual os efeitos adversos costumam ser frequentes.

Os parâmetros para ERL e ERM representam:

- ERL: concentração que causa efeitos adversos ocasionais.
- ERM: concentração a partir da qual os efeitos adversos tendem a ser frequentes.

2.1.5.

Transporte e Acumulação no Meio Ambiente

A compreensão sobre os mecanismos de transporte e acumulação dos HPAs em escala global, é fundamental para uma abordagem integrada da contaminação por esses compostos. Os HPAs podem ser liberados na atmosfera por diferentes fontes, como a queima de combustíveis fósseis, incêndios florestais e industriais,

constituindo uma preocupação ambiental significativa (Silva, 2015; Abdel-shafy, 2016). Com referência direta ao transporte, estes compostos podem ser difundidos pela água de inúmeras formas, tais como a dissolução na coluna d'água, a adsorção em partículas suspensas ou a deposição em sedimentos (Meniconi, 2007). As correntes marinhas e rios atuam como importantes vias para o transporte dos HPAs, ocasionando sua dispersão por diferentes ambientes aquáticos, tais como os estuários e os oceanos.

Os processos que envolvem a erosão dos solos têm função importante na dispersão dos HPAs para corpos d'água, por meio do transporte fluvial (Zhao, 2021). Esse processo pode ocasionar a contaminação de rios, lagos e oceanos com HPAs oriundos de fontes terrestres. Durante o transporte, os HPAs podem passar por várias mudanças físicas, químicas e biológicas, influenciando sua distribuição e persistência no meio ambiente.

A acumulação dos HPAs em diferentes compartimentos ambientais e organismos vivos resulta diretamente de suas propriedades físico-químicas e das interações no ambiente. Estes compostos podem se acumular na água, seja em dissolução na fase aquosa ou adsorvidos em partículas em suspensão (NRC-US, 2003). A presença de matéria orgânica na coluna d'água, ao favorecer a formação de material particulado, pode assim influenciar na adsorção dos HPAs, afetando sua disponibilidade a organismos aquáticos.

Nos sedimentos, os HPAs acumulam-se principalmente por adsorção à superfície das partículas ou dissolução na sua água intersticial. Desta forma, o sedimento pode atuar como um reservatório para esses compostos, contribuindo para sua persistência e disponibilidade para organismos bentônicos (Camargo, 2017). Os HPAs também podem se acumular em organismos vivos por meio da exposição direta à água e ao sedimento, com potencial de bioacumulação nesses organismos, seja por contato direto, e por meio da biomagnificação, que ocorre quando a acumulação de HPAs aumenta em níveis tróficos mais elevados das cadeias alimentares (D'adamo, 1997; Wang, 2024). Durante a acumulação, os HPAs podem passar por processos de biotransformação no interior dos organismos vivos, resultando em metabólitos cuja toxicidade pode diferir em relação à dos compostos originais. Além das transformações referentes à toxicidade, pode haver influência quanto à solubilidade e a persistência dos HPAs nos organismos e ecossistemas.

2.1.6. Regulação e Monitoramento

Diante das evidências das propriedades tóxicas e carcinogênicas dos HPAs, tornaram-se necessárias a regulamentação e a determinação de diretrizes, com o objetivo de limitar a exposição humana e ambiental à contaminação por HPAs. Uma série de normas e padrões foram estabelecidos em diversos países e organismos internacionais, com o objetivo de avaliar e mitigar a presença desses compostos em diferentes veículos, tais como a água, o solo, o ar e os alimentos (IARC, 2005; USEPA, 2014).

A União Europeia (UE) também estabeleceu medidas de regulamentação relativas à presença de HPAs em alimentos. Para isto, foram determinados limites máximos permitidos, com o objetivo de proteger os consumidores do referido bloco econômico e garantir a sua segurança alimentar. No âmbito da saúde ocupacional, diversas agências reguladoras estabeleceram limites para a exposição humana aos HPAs nos ambientes de trabalho, de forma a proteger os trabalhadores contra os riscos associados a esses compostos (WHO, 1989; WHO, 2010).

Para além dos regramentos governamentais específicos, há diretrizes gerais relacionadas à boa gestão de substâncias químicas e poluentes ambientais, que podem contribuir para a redução da exposição humana e ambiental a esses compostos. Essas diretrizes são constituídas de ferramentas, tais como o monitoramento ambiental, a avaliação de riscos à saúde, a educação voltada aos diversos públicos de interesse e, por fim, o incentivo à adoção de tecnologias mais limpas. Estes são pontos fundamentais para mitigar os impactos dos HPAs na saúde humana e no meio ambiente (Santos, 2017).

Dentre todas as listas que contêm classificações de HPAs, a lista dos 16 HPAs prioritários ocupa o primeiro lugar. Ela foi definida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), criada em 1976, para avaliar os riscos à saúde humana associados à água potável. Embora esta lista não seja legalmente considerada como um guia regulador na maioria dos países, tornou-se um padrão na investigação ambiental, sendo amplamente utilizada para avaliar riscos potenciais à saúde pública (Anderson; Achten, 2015).

A USEPA selecionou, à época, os 16 HPAs com base em estudos científicos que demonstraram as propriedades tóxicas e cancerígenas destes compostos, com

efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente (USEPA, 2015), pois são considerados bioacumuláveis e tóxicos, tendo relativa permanência no meio ambiente, o que os torna uma preocupação relevante em termos de contaminação ambiental (Yunker, 2002). Essa lista prioritária é utilizada como referência para orientar políticas de controle da contaminação por HPAs e para direcionar esforços de monitoramento e mitigação desses compostos em ambientes naturais (Kim, 2013; USEPA, 2015).

Após o estabelecimento da lista com os 16 HPAs prioritários, a USEPA atualizou a relação para um total de 34 compostos com o objetivo de readequar o seu Programa de Monitoramento Ambiental (EMAP), bem como suas métricas de avaliação de risco (Anderson; Achten, 2015). Essa ampliação denota a importância na evolução do conhecimento sobre os HPAs e da necessidade de mitigação dos impactos destes compostos na saúde humana e no meio ambiente.

A Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos da América (NOAA), apresentou sua lista de 23 HPAs, demonstrando uma preocupação com a disponibilidade dos HPAs em diversos ambientes (Anderson; Achten, 2015). De uma forma geral, foram estabelecidas as concentrações de HPA_{tot} (HPAs totais) mínimas de 4022 ng g^{-1} como ERL (*effects range low* – efeitos de baixa faixa), como limiar a partir do qual se observam os efeitos da toxicidade de HPAs em espécies mais sensíveis. A concentração de 16770 ng g^{-1} estabeleceu o valor PEL, a partir da qual são esperados efeitos mais severos à biota sedimentar (Long, 1995). Esses critérios são amplamente utilizados em estudos ambientais, podendo ser agrupados como TEL/PEL (com base em distribuições de efeitos biológicos) ou ERL/ERM (com base em percentis de toxicidade observada) (Long, 1995).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que implementa a política ambiental federal, publicou a Resolução nº 454/2012 – que estabelece as diretrizes gerais para o gerenciamento de material a ser dragado de águas sob jurisdição nacional. Neste documento foi estabelecido que, para águas salobras e salinas, a soma das concentrações dos HPAs em sedimentos marinhos deve permanecer inferior a 4000 ng g^{-1} . Até este patamar os sedimentos marinhos podem ter destinação final a áreas de descarte, sem necessidade de maiores estudos ambientais (BRASIL, 2012; Reis, 2020). Entretanto não houve, por parte do CONAMA, o objetivo de estabelecer uma norma de preservação ambiental, mas

um instrumento para o manejo adequado de sedimentos a serem retirados das águas nacionais.

2.1.7. Desafios na Interpretação em Amostras Ambientais

A interpretação dos resultados analíticos de HPAs em amostras ambientais apresenta desafios significativos, devido à complexidade desses compostos e às características da matriz, pois estes podem provir de uma diversidade das fontes, com origem pirolítica, petrogênica e/ou biogênica. Isto torna a identificação das fontes de contaminação um desafio significativo (Massone, 2013a). Além disso, os HPAs são compostos sujeitos a possíveis reações de transformação no ambiente, que podem ocorrer em processos tais como degradação, oxidação e metabolismo microbiano. Desta forma, uma matriz pode ter a sua composição alterada, dificultando a identificação das fontes primárias de sua contaminação.

Para minimizar os efeitos dos contaminantes ou da matriz, a amostra pode, em última instância, exigir um processo de purificação para fracioná-la em alíquotas contendo um grupo mais homogêneo de compostos. Para viabilizar esse processo, um padrão de recuperação é adicionado à amostra. Este padrão de recuperação consiste em um composto com propriedades semelhantes às dos analitos de interesse, desde que não ocorra naturalmente naquela matriz (Pinheiro, 2017). Ele é adicionado intencionalmente durante o processo de preparação e/ou purificação da amostra, para monitorar o desempenho das etapas de extração, separação e detecção do analito (Gilgenast, 2011). O padrão de recuperação garante a integridade e a precisão dos resultados analíticos, o que se mostra de fundamental importância para a validação dos métodos a serem utilizados.

As amostras ambientais podem ser constituídas de matrizes complexas, de forma que isto represente um desafio na detecção de HPAs, uma vez que estas podem apresentar uma variedade de componentes orgânicos e inorgânicos, os quais podem interferir na extração e quantificação dos HPAs, tornando o processo desafiador (Li, 2009). Neste caso, serão necessárias técnicas analíticas sensíveis e seletivas, a fim de se obter resultados mais precisos e reprodutíveis. A interpretação dos resultados pode demandar uma abordagem integrada de modo a identificar as fontes de contaminação e avaliar os impactos ambientais.

2.1.8. Razões Diagnósticas

As razões diagnósticas avaliam as relações entre diferentes pares de isômeros dos HPAs, permitindo estimativas importantes sobre a origem e o transporte dos mesmos, contribuindo assim para a formulação de estratégias de gestão ambiental e avaliação dos riscos associados à exposição a esses contaminantes (Wang, 2021). Um aspecto relevante das razões diagnósticas é que se baseiam na estabilidade termodinâmica dos isômeros de HPAs, que permitem avaliar sua origem com base em suas condições de formação (Yunker, 2002; Anderson; Achten, 2015). Contudo, é importante reconhecer que a composição dos HPAs pode se modificar entre a fonte e o ambiente em questão, devido a diversos processos ambientais, e isto poderá comprometer a interpretação dos dados com fins de diagnóstico (Larsen, 2003).

Embora as razões diagnósticas ofereçam um direcionamento preliminar na identificação de fontes potenciais de HPAs em ambientes aquáticos, sua aplicação requer cautela e compreensão das diversas limitações inerentes a essa abordagem. Tais razões são construídas a partir da razão entre pares de compostos cuja distribuição relativa pode refletir processos de combustão ou origens petrogênicas. Por exemplo, relações como $A/(A+Ph)$ e $Fl/(Fl+Py)$ são tradicionalmente utilizadas para discriminar entre fontes pirolíticas (combustão de biomassa ou de combustíveis fósseis) e às petrogênicas (derramamentos de petróleo e seus derivados) (Yunker, 2002; Katsoyiannis, 2014). No entanto, essa metodologia é desafiadora em ambientes estuarinos e costeiros sujeitos a uma mistura complexa de fontes, à degradação ambiental e à ressuspensão de sedimentos antigos.

Além da sobreposição entre os valores típicos dessas razões, em diferentes tipos de fontes, a própria composição dos HPAs pode sofrer alterações ao longo do transporte ambiental, devido a processos como volatilização seletiva, sorção a partículas em suspensão, biodegradação aeróbia e anaeróbia, foto-oxidação e transformações químicas na matriz sedimentar (Yunker, 2002; Prince, 2003). Essas alterações não apenas distorcem os perfis moleculares originalmente emitidos, mas também introduzem incertezas sistemáticas que podem comprometer a reprodutibilidade e a comparabilidade entre estudos.

Outro aspecto relevante diz respeito à qualidade e abrangência das bases de dados de referência, utilizadas para fins comparativos. Em muitas regiões tropicais ou subtropicais, os perfis de fontes de emissão locais ainda são pouco documentados, dificultando o uso confiável das razões diagnósticas isoladamente. Em tais contextos, pode-se planejar a integração dessas razões com técnicas estatísticas multivariadas, tais como análise de componentes principais (PCA), análise de agrupamento hierárquico (HCA) e modelagens de mistura por regressão. Complementarmente, abordagens emergentes, como a análise de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e hidrogênio ($\delta^2\text{H}$), em HPAs específicos, têm demonstrado utilidade promissora na distinção entre fontes antrópicas e naturais (Zhang, 2020).

Embora as razões diagnósticas continuem sendo ferramentas úteis e acessíveis para realizar uma triagem preliminar de fontes de HPAs, sua aplicação deve ser sempre contextualizada, dentro das limitações do ambiente amostrado e, preferencialmente, complementada por abordagens mais robustas e integradas, que considerem a complexidade das transformações ambientais (Wagener, 2012). Algumas das principais razões diagnósticas entre os isômeros de HPAs são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Algumas razões diagnósticas e indicativos de origem de HPAs

Índice diagnóstico	Valor	Possível origem	Referência
$\Sigma \text{LMW}/\Sigma \text{HMW}$	> 1	Petrogênica	(Zhang, 2008)
	< 1	Pirolítica	
$A/(A+Ph)$	> 0,1	Pirolítica	(Yunker, 2002)
	< 0,1	Petrogênica	
$FI/(FI+Py)$	> 0,5	Pirolítica (combustão de carvão)	(Yunker, 2002)
	entre 0,4 e 0,5	Pirolítica (combustão de petróleo)	
	< 0,4	Petrogênica	
$BaA/(BaA+Ch)$	> 0,35	Pirolítica	(Yunker, 2002)
	< 0,2	Petrogênica	
$I-Py/(I-Py+BghiPer)$	> 0,5	Pirolítica (combustão de carvão)	(Yunker, 2002)
	entre 0,2 e 0,5	Pirolítica (combustão de petróleo)	
	< 0,2	Petrogênica	
$\Sigma(\text{HPAs 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPAs})$	> 0,8	Pirolítica	(Wang, 1999)
	< 0,05	Petrogênica	
$Per/\Sigma \text{HPA com 5 anéis}$	< 10	Biogênica	(Wakeham, 1996)

Fonte: Pinheiro, 2013; Meniconi, 2007, com modificações.

Diante dessas limitações, é essencial adotar uma abordagem integrada que combine os resultados das razões diagnósticas com outras técnicas analíticas, como análises de biomarcadores e modelagem geoquímica, para uma avaliação mais abrangente da origem dos HPAs nos sedimentos (Huang, 2014).

2.1.9

Processos de Degradação

Os processos de intemperismo e biodegradação dos HPAs são fundamentais para compreender a dinâmica desses compostos nos ambientes marinhos. A degradação desses compostos ocorre principalmente por intemperismo, mediado por agentes físicos e químicos, e biodegradação, conduzida por microrganismos (Wang, 1999).

O intemperismo envolve diversas transformações físicas e químicas que os HPAs sofrem ao serem expostos ao ambiente, consistindo, portanto, na combinação de processos como a evaporação, dissolução e foto-oxidação dos compostos (Wang, 1999). Esse processo é influenciado por fatores como radiação solar, variações de temperatura, precipitação, vento e interação com outros componentes do sedimento (Ghosal, 2016).

A radiação solar pode induzir fotólise, durante a qual a energia luminosa decompõe as moléculas de HPAs, criando produtos mais simples. Certos HPAs como benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno e antraceno possuem cinéticas de degradação mais rápidas na atmosfera, em relação aos demais compostos (Yunker, 2002). Variações na temperatura podem influenciar a volatilização de HPAs, principalmente aqueles de baixo peso molecular, promovendo sua evaporação e posterior dispersão na atmosfera ou dissolução na coluna de água (Srogi, 2007). Além da fotólise e da volatilização, os HPAs podem sofrer oxidação química, durante a qual as reações com oxigênio e outros oxidantes no ambiente produzem óxidos e ácidos que são geralmente mais solúveis, com toxicidade variável (Antošová, 2020). Estas alterações químicas podem ser catalisadas pela presença de metais e outras substâncias no sedimento. A adsorção em partículas sólidas, como argilas e matéria orgânica, também desempenha um papel importante na mobilidade e biodisponibilidade dos HPAs. Os compostos mais solúveis têm maior

afinidade pela fase aquosa, enquanto os compostos menos solúveis em água são rapidamente adsorvidos nas partículas, influenciando a sua distribuição na matriz sedimentar (Soclo, 2000).

A biodegradação é um mecanismo natural relevante para a atenuação de HPAs no ambiente, sobretudo para os compostos de menores massas moleculares e quando há a presença de oxigênio (Neff, 2002; Haritash, 2009). Esse processo ocorre por meio da ação de microrganismos como bactérias, fungos e algas, que são capazes de metabolizar compostos orgânicos complexos, transformando-os em outros produtos ou, até mesmo, em dióxido de carbono e água. Embora o destino desejável seja a completa mineralização, esse resultado é raramente alcançado de forma uniforme em ambientes naturais (Boehm, 1984).

Os microrganismos utilizam os HPAs como fonte de carbono e energia, ativando rotas enzimáticas específicas que iniciam a degradação pela oxidação de anéis aromáticos, catalisada por enzimas como as dioxigenases. A partir daí, formam-se produtos intermediários como dihidrodióis, catecóis e quinonas, que podem ser posteriormente transformados em ácidos carboxílicos e aldeídos. Esses produtos de degradação nem sempre são inofensivos: vários apresentam toxicidade residual, ou mesmo potencial mutagênico, sendo considerados poluentes emergentes em certas condições ambientais (Haritash, 2009). Os processos dessa natureza são mediados por enzimas específicas que catalisam a decomposição dos anéis aromáticos dos HPAs. A eficiência da biodegradação depende de vários fatores, incluindo a presença de nutrientes, disponibilidade de oxigênio, temperatura, pH e composição da comunidade microbiana (Meniconi, 2007; Kurek, 2013).

Algumas bactérias do gênero *Pseudomonas* são conhecidas por sua capacidade de degradar uma ampla gama de compostos aromáticos, incluindo HPAs (Liang, 2014). De modo análogo, os fungos do gênero *Phanerochaete* também são capazes de atuar na degradação de HPAs de alto peso molecular por meio da produção de enzimas ligninolíticas (Chen, 2010).

Um processo importante de remoção de HPAs na coluna d'água é a foto-oxidação. A radiação ultravioleta (UV) pode induzir a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS), como radicais livres, que oxidam os HPAs, transformando-os em compostos mais polares e geralmente, menos tóxicos (Vázquez-Duhalt, 1989). Este processo é particularmente relevante em áreas rasas e transparentes, onde a

penetração da luz UV é maior. A interação entre foto-oxidação e biodegradação pode ser sinérgica, com a foto-oxidação aumentando a biodegradabilidade dos HPAs ao reduzir sua complexidade estrutural (Prince, 2003). Entretanto essa sinergia ocorrerá apenas em determinadas condições, pois os compostos foto-oxidados originados podem ter toxicidade residual ou recalcitrância (Neff, 2002).

A composição química dos HPAs é um fator determinante na sua suscetibilidade aos processos de intemperismo e biodegradação (Dahle, 2009). As moléculas de baixa massa molecular, com dois ou três anéis, são mais solúveis e menos estáveis quimicamente, o que facilita sua degradação ambiental (Lima, 2005). Contudo, os HPAs de alta massa molecular, com quatro ou mais anéis, são mais resistentes à degradação devido à sua menor solubilidade e estrutura molecular complexa e rígida (Gramlich, 2023).

As diferentes taxas de degradação dos HPAs desempenham um papel importante na avaliação dos impactos ambientais e dos riscos associados à sua presença nos sedimentos. HPAs de 2 a 3 anéis, devido à sua maior solubilidade em água, estão mais sujeitos a processos de remoção da coluna d'água, seja por trocas na interface ar-água ou pela incorporação e metabolização na teia trófica, o que limita sua deposição nos sedimentos. Em contraste, HPAs de 4 a 6 anéis, dada sua maior estabilidade, tendem a ser transportados de forma mais eficiente na fase particulada e a se acumular nos sedimentos, onde se associam à matéria orgânica fina (Mai, 2003).

Em ambientes caracterizados por altos níveis de eutrofização, ocorre a entrada excessiva de nutrientes provenientes de fontes urbanas, industriais e de escoamento de águas pluviais (Massone, 2013a). A eutrofização pode resultar no aumento da matéria orgânica e proliferação de microrganismos, que podem alterar significativamente os processos de degradação dos HPAs. O aumento na concentração de nutrientes como fósforo e nitrogênio pode estimular a atividade microbiana, aumentando a taxa de biodegradação dos HPAs (Magi, 2002). No entanto, em condições anóxicas, a degradação dos HPAs pode ser limitada, resultando em maior persistência desses compostos no ambiente (Neff, 1979; Silva, 2007).

2.1.10. Relações entre HPAs Parentais e Alquilados

A identificação dos perfis de HPAs de origem petrogênica e pirolítica pela comparação entre HPAs parentais e alquilados é uma abordagem importante na diferenciação das fontes de contaminação por HPAs em amostras ambientais.

Os HPAs parentais correspondem aos compostos originais, enquanto os HPAs alquilados são derivados desses compostos originais por adição de grupos alquila, como os grupos metila e etila, em sua estrutura molecular. Os perfis de distribuição de HPAs parentais e alquilados, em amostras ambientais, podem revelar fontes de contaminantes com base em suas próprias características. Em amostras ambientais, os HPAs de origem petrogênica tendem a apresentar uma maior proporção de HPAs alquilados em relação aos HPAs parentais, enquanto os HPAs de origem pirolítica, gerados por combustão em altas temperaturas, frequentemente exibem uma distribuição com predominância de estruturas parentais (Yunker, 2002; Silva, 2007).

Desta forma, com a presença predominante de HPAs alquilados com dois e três carbonos (C2 e C3) em relação aos HPAs parentais, infere-se origem petrogênica, enquanto uma distribuição com baixo teor de HPAs alquilados pode sugerir uma origem pirolítica (Yunker, 2002).

As fontes de HPAs petrogênicos normalmente apresentam um padrão de distribuição mais complexo, consistindo em uma mistura de compostos parentais e alquilados, enquanto as fontes pirolíticas podem apresentar padrões mais simples e uma predominância dos HPAs parentais sobre os alquilados (Gramlich, 2023).

Um esquema com as distribuições hipotéticas entre HPAs parentais (C0) e seus homólogos alquilados (C1-C4) proveniente de fontes pirolíticas, petrogênicas, intemperizadas e mistas é mostrado na Figura 2.

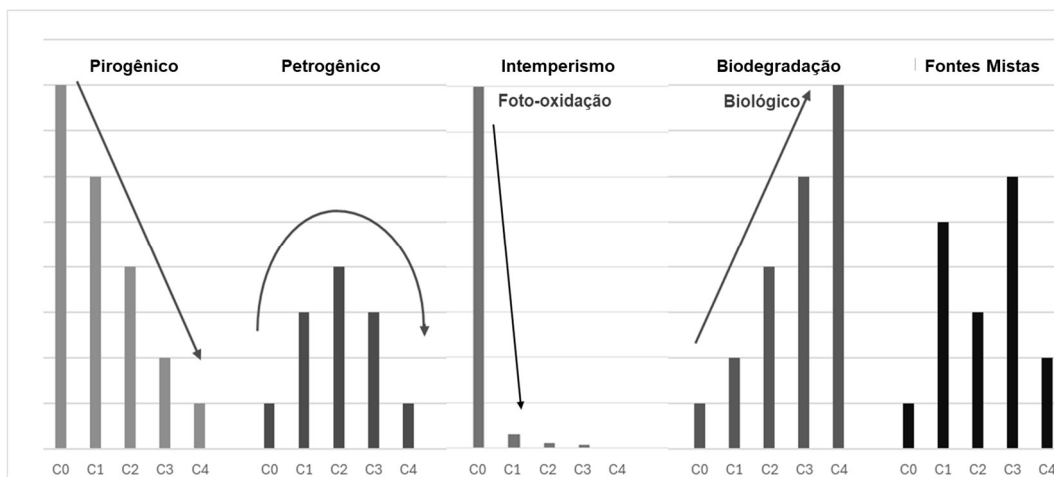


Figura 2 – Padrões de distribuição de HPAs parentais e homólogos alquilados em fontes pirolíticas, petrogênicas, intemperizadas, biodegradadas e mistas.

Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2017) e Gramlich *et al.* (2023), com base em Prince *et al.* (2003).

Como mostrado na Figura 2, as fontes pirolíticas podem exibir uma distribuição decrescente entre os HPAs parentais e alquilados. Essa característica reflete a diversidade de compostos gerados a partir de processos de combustão, mas como o processo de queima é rápido e realizado sob elevadas temperaturas, há poucas condições termodinâmicas para a formação de alquilações múltiplas (Yunker, 2002).

Para as fontes petrogênicas, observa-se um perfil de distribuição em formato de sino entre o composto parental e seus homólogos alquilados, seguindo usualmente a sequência $C0 < C1 < C2 > C3 > C4$. A distribuição, caracterizada pela presença abundante de homólogos alquilados, decorre de processos cineticamente favoráveis à formação de alquilações múltiplas (Massone, 2013b).

Quando os HPAs são submetidos a processos de intemperismo ou biodegradação, o perfil de distribuição dependerá do processo associado e das características dos HPAs presentes no ambiente. Os processos de foto-oxidação são favorecidos por mais número de grupos alquila, ao passo que processos de biodegradação ocorrerão preferencialmente em HPAs parentais ou com menos alquilações (Prince, 2003). A mudança na distribuição dos HPAs é resultado das transformações que ocorrem, devido às condições ambientais (Wagener, 2011).

Em situações de contaminação por fontes mistas, a análise das concentrações de HPAs parentais e alquilados pode revelar uma combinação de

diferentes padrões de distribuição, refletindo a contribuição de múltiplas fontes para a contaminação ambiental (Yunker, 2002).

2.2.

Impactos dos HPAs na Baía de Guanabara

A baía de Guanabara se tornou uma região com risco elevado para a ocorrência de acidentes com hidrocarbonetos, devido a presença de portos, embarcações, terminais, dutos, refinarias e complexa infraestrutura para apoio à exploração de petróleo. Um dos mais relevantes foi o derramamento provocado pelo vazamento acidental de óleo combustível em janeiro de 2000. Esse incidente resultou no vazamento de aproximadamente 1.292 m³ (ou 1.268 toneladas) de óleo combustível MF-380, ocorrido após a ruptura de um duto, operado pela Transpetro, que transportava o derivado da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) para o Terminal da Ilha d'Água (Carreira, 2002). O óleo se dispersou pela superfície da baía, atingindo as ilhas como a do Governador e a de Paquetá, praias e os manguezais localizados na porção nordeste da baía, onde se localiza a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim, e norte do estuário. Houve impactos significativos ao ecossistema local em uma grande extensão da baía, pois foram atingidas áreas sensíveis e importantes para a biodiversidade (Meniconi, 2002), com impactos na fauna, na flora e na qualidade da água.

Esse incidente evidenciou a vulnerabilidade da BG a eventos de poluição e ressaltou a importância da adoção de medidas preventivas e de resposta rápida em casos de emergência ambiental. O vazamento de óleo ocorrido em 2000 na baía foi o mais impactante, mas apenas um dos diversos que ocorreram na região ao longo dos anos, destacando a necessidade de um manejo ambiental mais eficiente e de políticas de proteção mais rigorosas (Silva, 2007).

Após o referido derramamento, a Petrobras e instituições diversas, tais como PUC-Rio, UFRJ, UERJ e UFF, realizaram estudos e monitoramentos no intuito de avaliar os danos ambientais na baía, com o objetivo de implementar medidas de mitigação (Meniconi, 2002). Foram realizados diagnósticos iniciais, incluindo avaliações ecotoxicológicas do óleo derramado, análises de HPAs nos compartimentos de sedimento e água, e estudos nos tecidos de peixes da baía, a fim

de avaliar os impactos do derramamento de óleo e monitorar a recuperação do ecossistema (LAGEMAR, 2000; Gabardo, 2000; Meniconi, 2007).

Inspeções visuais da linha costeira da BG foram realizadas nos meses subsequentes ao acidente, permitindo acompanhar o processo de limpeza natural da região em parceria com órgãos ambientais, governamentais, não governamentais e a comunidade científica (Gabardo, 2003; Meniconi, 2007).

Cerca de nove meses após o incidente, teve início o monitoramento ambiental da BG por meio de uma parceria entre o Estado do Rio de Janeiro, representado pela SEMADS (Secretaria de Estado do Ambiente e Sustentabilidade), e a Petrobras. Esse monitoramento abrangeu estudos nos compartimentos água, sedimento e manguezais da baía, envolvendo diversas áreas de pesquisa, como Oceanografia, Química, Botânica e Zoologia, ao longo de um ano. A partir dessas ações, foi elaborado um estudo específico com amostras de sedimento coletadas logo após o derramamento de óleo em 2000 e em outra coleta realizada três anos depois, permitindo a análise temporal dos dados e a avaliação da evolução do ecossistema ao longo do tempo (Meniconi, 2007).

A BG enfrenta uma situação de contaminação crônica e eventos agudos relacionados a derramamentos de petróleo e seus derivados. A presença constante de atividades industriais, descarte de esgoto, tráfego intenso e abandono de embarcações, bem como aterros contínuos na região contribuem para a contaminação do ambiente marinho. Esses fatores têm impactos negativos nos manguezais, ecossistemas costeiros essenciais e fontes de subsistência para as comunidades locais (Nascimento, 2023).

Embora os episódios de derramamento de petróleo e seus derivados na BG tenham provocado danos expressivos ao meio ambiente e à biota marinha, é a persistência da contaminação crônica que configura o principal fator de degradação desse ecossistema. A introdução contínua de hidrocarbonetos, associada à sua elevada estabilidade química e potencial bioacumulativo, reforça a necessidade premente de estratégias eficazes de prevenção, controle e remediação. A implementação dessas medidas é essencial não apenas para mitigar os impactos ambientais, mas também para assegurar a manutenção da qualidade dos recursos naturais dos quais dependem as comunidades locais (Rangel, 2012).

Independentemente do derramamento de óleo na BG, em 2000, e da introdução de petróleo e seus derivados no ambiente, a constante predominância do

sinal de contaminação pirolítica nos sedimentos da região, apresentada pela maioria dos estudos já realizados, indica que a origem dos HPAs presente no sedimento superficial da BG decorre principalmente de processos de queima incompleta de materiais orgânicos e combustíveis fósseis. A relação dos principais trabalhos que verificaram as concentrações de HPAs no sedimento superficial da BG desde a década de 2000 até os tempos atuais é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Relação de trabalhos* publicados relativos à determinação de HPAs em sedimento superficial da baía de Guanabara

Referência	Ano de Amostragem	n° HPA _{tot}	ΣHPAs (Min) ng g ⁻¹	ΣHPAs (Max) ng g ⁻¹	ΣHPAs (Média) ng g ⁻¹	ΣHPAs (Desv. Pad.) ng g ⁻¹	Σ16 HPAs Prioritários (Min) ng g ⁻¹	Σ16 HPAs Prioritários (Max) ng g ⁻¹	Σ16 HPAs Prioritários (Média) ng g ⁻¹	Σ16 HPAs Prioritários (Desv. Pad.) ng g ⁻¹	Observações
Meniconi <i>et al.</i> (2005)	2000	38	559	58439	10626	14006	207	13425	2331	3245	
Silva <i>et al.</i> (2007)	2002	-	-	-	-	-	77	7751	-	-	Só há a faixa de 16 HPAs
Wagener <i>et al.</i> (2012)	2005–2007	37	14	153316	9415	23363	5	78523	-	-	Foram 4 campanhas de amostragem.
Massone <i>et al.</i> (2013a)	2012	37	207	22409	3853	6581	424	46199	7548	13527	
Camargo <i>et al.</i> (2017)	2017	-	-	-	-	-	101	4148	910	1030	Foram 3 pontos de amostragem na BG (Niterói)
Pinheiro <i>et al.</i> (2017)	2009–2010	37	259	10566	3782	2918	259	8064	-	-	Foram 2 campanhas de amostragem. Dados da Tese de Doutorado (Pinheiro, 2013).

* Botelho *et al.* (2003) e Barbosa *et al.* (2004) utilizaram determinação de HPAs por fluorescência, ao invés de GC/MS. Já Farias *et al.* (2008) determinaram HPAs em sedimentos emersos de manguezal afetado por derrame de óleo. Por não se tratar de sedimentos superficiais do leito da BG a comparação direta não é adequada. Pelos motivos apresentados, os dados destes autores não são apresentados nesta relação. Silva *et al.* (2007) embora tenham tratado de sedimentos superficiais, restringiram a área de estudo ao extremo norte da baía, próximo à foz dos Rios Estrela e Iguaçu.

Fonte: Souza et al. (2024), com alterações.

3.

Materiais e Métodos

3.1.

Área de Estudo

A área de estudo compreende a baía de Guanabara, localizada no estado do Rio de Janeiro, sendo uma das áreas mais importantes e complexas do ponto de vista ambiental no Brasil. Com uma área de aproximadamente 380 km², profundidade média de 7 metros e uma entrada estreita de aproximadamente 1,6 km de largura, possui uma vasta bacia hidrográfica circundante que abrange cerca de 4.080 km², com a contribuição de 55 rios e córregos, drenando uma grande área metropolitana e industrial (Kjerfve, 1997; Carreira, 2002). A BG é circundada por importantes cidades, como Rio de Janeiro, Niterói e São Gonçalo, sendo vizinha de uma área densamente povoada, com uma população que supera os 12 milhões de habitantes. Este ambiente é marcado por intensas atividades industriais e portuárias, tornando-se uma área de estudo ideal para a avaliação de impactos ambientais decorrentes de atividades antrópicas (Kehrig, 2002).

A BG é influenciada pela dinâmica das marés, que desempenham um papel importante na dispersão de poluentes na região. As correntes na baía são afetadas pela topografia do fundo marinho, pela geomorfologia costeira e pela influência das marés. As marés na BG são caracterizadas por enchente e vazante, que influenciam o movimento das águas e o transporte de sedimentos e contaminantes ao longo da baía. Além disso, a interação entre a maré, os aportes fluviais, as correntes oceânicas e os ventos também podem afetar a dispersão dos poluentes na região (Kjerfve, 1997).

A BG possui grande importância econômica no estado do Rio de Janeiro. Dentre as atividades econômicas locais destaca-se a indústria, a pesca e o turismo. As indústrias petroquímicas, siderúrgicas, químicas e alimentícias são as mais relevantes. Apesar da geração de emprego e desenvolvimento da economia local, tais atividades industriais são, também, importantes fontes de poluição e de impactos ambientais. A pesca constitui uma atividade tradicional na baía, sendo essencial para a subsistência das comunidades locais, ao fornecer alimentos à população. Todavia, a poluição e a degradação ambiental da baía podem comprometer a qualidade dos recursos pesqueiros e a sustentabilidade dessa prática

(Fonseca, 2021). O turismo desempenha um papel significativo na economia local, gerando empregos e impulsionando o setor de serviços na região.

Historicamente, a BG tem sido alvo de contaminação por derramamentos de óleo, descargas industriais e escoamento urbano. Esse tipo de contaminação é originário de fontes pontuais e difusas, resultando em uma interação de processos físicos, químicos e biológicos complexa que afeta a dispersão e a degradação de contaminantes (Carreira, 2002).

A contaminação na BG pode ser de dois tipos principais: aguda e crônica. A contaminação aguda é frequentemente resultante de acidentes como vazamentos de produtos químicos, derramamentos de óleo e explosões industriais, provocando impacto imediato e extremamente perigoso em organismos e no próprio ecossistema, frequentemente resultando em elevada mortalidade de organismos, degradação de habitats e impactos à saúde da biota e da população humana (Silva, 2021). Em muitos casos, medidas de remediação e contingência precisam ser tomadas imediatamente para minimizar os danos e restaurar a qualidade do ambiente.

A contaminação crônica refere-se à introdução contínua de baixos níveis de poluentes ao longo do tempo (Queiroz, 2008). Na BG essa forma de contaminação é resultante de atividades antrópicas, como o lançamento de efluentes industriais, o uso de pesticidas agrícolas, emissões veiculares e outras fontes de contaminação persistentes. A contaminação crônica produz efeitos cumulativos e deletérios em ambientes marinhos e na qualidade da água, solo e ar e pode ser difícil de detectar, é, contudo, bastante perigosa a longo prazo (Carreira, 2002; Wagener, 2012).

As zonas anóxicas da BG são camadas da água com baixos ou inexistentes níveis de OD e, conseqüentemente, um ambiente hostil aos organismos aquáticos, são áreas originadas, principalmente, pela degradação da alta carga de matéria orgânica, que consome o OD presente na coluna d'água. A descarga de esgotos domésticos e industriais tratados de forma inadequada constitui uma fonte significativa de nutrientes, que favorecem o aumento da matéria orgânica na BG (Pinheiro, 2017). Além disso, a circulação limitada de água em certas áreas da baía, como zonas de menor profundidade, com menor influência das marés, como no canal do Fundão, reduz a renovação do oxigênio, exacerbando a anoxia. A alta densidade populacional das áreas circundantes à baía e as diversas atividades econômicas e industriais ali desenvolvidas se traduzem em fontes antrópicas

potenciais que adicionam uma quantidade ainda maior de carga orgânica e nutrientes, agravando o problema da eutrofização (Cruz, 2016).

As propriedades do sedimento superficial na BG apresentam uma grande diversidade, resultado de diferentes condições hidrodinâmicas e processos de deposição ao longo de sua extensão. Os sedimentos variam de argilas finas a areias grossas, com influência de fatores como a morfologia do leito, as correntes de maré e atividades antrópicas. Nas áreas próximas à entrada da baía e ao longo do canal principal, onde há maior profundidade da coluna d'água, predominam sedimentos arenosos, devido à forte ação das correntes de maré (Araruna Júnior, 2014). Nessas regiões, a energia do sistema impede a deposição de partículas finas, favorecendo a presença de ondas de areia e sedimentos de granulometria mais grossa.

Em direção ao interior da baía, ocorre uma transição para sedimentos silto-argilosos e argilosos, principalmente nas áreas mais abrigadas e de menor energia hidrodinâmica. Nesses locais, as condições favorecem a deposição de partículas finas, formando depósitos de lama que podem atuar como reservatórios de contaminantes. A presença de matéria orgânica nesses sedimentos é elevada, especialmente em regiões onde a renovação da água é limitada, como no fundo da baía e nas proximidades de rios impactados por atividades antrópicas (Silva, 2012).

Os níveis de carbono orgânico também variam consideravelmente na baía. Os valores mais altos (acima de 6%) são encontrados na região noroeste, enquanto as concentrações mais baixas (inferiores a 1%) ocorrem na entrada da baía e no canal central. A alta concentração de carbono orgânico no interior da baía está associada à deposição de esgoto não tratado, à baixa circulação da água e à alta produtividade primária da região (Catanzaro, 2004).

3.2. Amostragem

Foram revisitadas as estações de coleta do trabalho de Wagener *et al.* (2012). Aqueles locais representam a diversidade ambiental da região, incluindo áreas adjacentes a portos, refinarias de petróleo, saídas de esgotos urbanos e zonas de conservação ambiental. A Figura 3 apresenta a localização das estações de coleta na BG, destacando as zonas de maior interesse para este estudo.

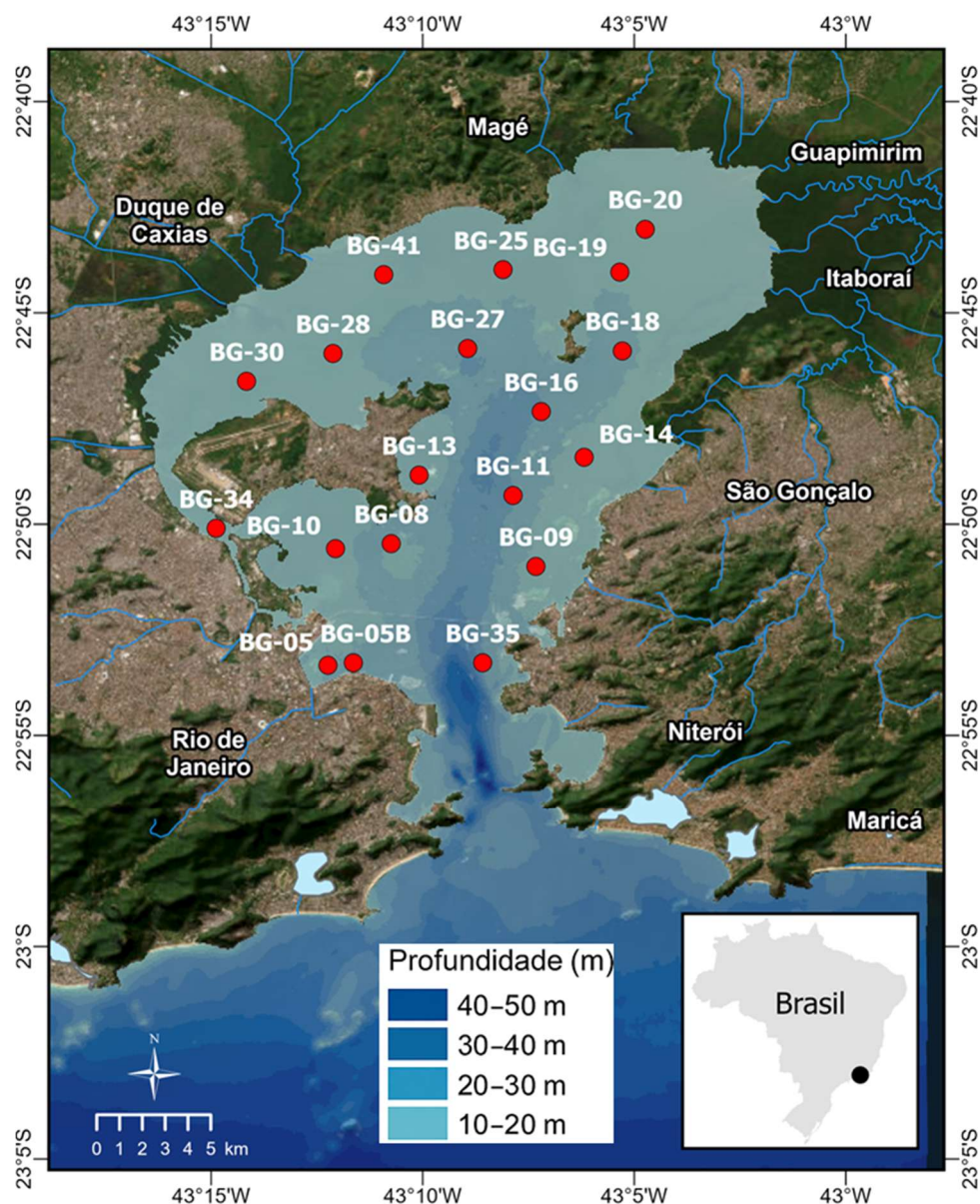


Figura 3 – Localização das estações de coleta na baía de Guanabara

Anteriormente à data da coleta, foi solicitada a “Autorização para atividades com finalidade científica”, junto ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio, órgão do Ministério do Meio Ambiente – MMA. Esta autorização foi necessária em decorrência da existência da Área de Proteção Ambiental (APA) de Guapi-Mirim, uma unidade de conservação federal criada pelo Decreto nº 90.225, de 25 de setembro de 1984. Esta unidade ocupa parte da superfície da BG em seu extremo norte, sendo uma região de manguezais onde há a presença de fauna e flora sob proteção legal, embora sujeitas à contaminação da baía.

A metodologia de amostragem empregada para este estudo foi planejada e executada para garantir a obtenção de amostras representativas. A coleta ocorreu nos dias 01 e 02 de fevereiro de 2022, com o uso de um amostrador do tipo “van Veen” (Figura 4), adequado para a coleta de sedimentos superficiais, com uma profundidade de até 5 cm, ideal para a análise de contaminação recente (Pinheiro, 2013). No presente estudo, a camada coletada ficou restrita à faixa de 0 a 2 cm do sedimento superficial.



Figura 4 – Amostrador do tipo van Veen e sedimento coletado na baía de Guanabara

Cada amostra foi imediatamente transferida para frascos de alumínio previamente descontaminados com diclorometano para evitar contaminações cruzadas. Os frascos foram selados com fita de teflon, material inerte que não interfere nas análises subsequentes. As amostras foram mantidas em gelo durante o transporte para o laboratório, onde foram armazenadas em um congelador a -30°C até o momento da análise. Os dados de profundidade e as coordenadas geográficas das estações de coleta foram obtidos por meio dos instrumentos instalados na embarcação de coleta, com o uso de sonar acoplado e geolocalização por GPS. Estes dados estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Profundidades e coordenadas das estações de coleta da baía de Guanabara

Estação	Profundidade (m)	LATITUDE	LONGITUDE
BG-05	1,5	22,889° S	43,204° W
BG-05B	4	22,888° S	43,194° W
BG-08	7,5	22,841° S	43,179° W
BG-09	3,2	22,850° S	43,122° W
BG-10	4,3	22,843° S	43,201° W
BG-11	12	22,822° S	43,131° W
BG-13	5,7	22,814° S	43,168° W
BG-14	4,5	22,807° S	43,103° W
BG-16	10	22,789° S	43,120° W
BG-18	8	22,765° S	43,088° W
BG-19	4,3	22,734° S	43,089° W
BG-20	2	22,717° S	43,079° W
BG-25	3,8	22,733° S	43,135° W
BG-27	11	22,764° S	43,149° W
BG-28	4,4	22,766° S	43,202° W
BG-30	2,7	22,777° S	43,236° W
BG-34	7,5	22,835° S	43,248° W
BG-35	10	22,888° S	43,143° W
BG-41	2,5	22,735° S	43,182° W

Fonte: Elaboração própria com dados colhidos *in loco*.

3.3. Metodologia Analítica

Para a realização das etapas de amostragem de sedimento, extração de HPAs, purificação e fracionamento de extratos, foi empregada a metodologia descrita nas normas estabelecidas pela USEPA, especificamente o método 8270E (USEPA, 1998), adaptado para as condições do laboratório LabMAM - Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais da PUC-Rio.

As amostras de sedimento foram coletadas e mantidas sob refrigeração a -30 °C até o processamento. No dia seguinte à última coleta, as amostras foram submetidas à liofilização, à pressão de cerca de 1 mbar e -40 °C, durante aproximadamente 7 dias. Em seguida, as amostras liofilizadas foram armazenadas novamente a -30 °C até a etapa de extração por solvente.

Para a extração, foram pesados cerca de 5,000 g $\pm$ 0,001 g de cada amostra liofilizada, com a sua disposição em béqueres de 150 mL de capacidade. Cada amostra recebeu 20 μ L do padrão sub-rogado para HPAs (*p*-terfenil-d₁₄ com

concentração de $5 \mu\text{g mL}^{-1}$). Em seguida, 40 mL de diclorometano foram adicionados em cada béquer, que foram expostos a banho ultrassônico, a cerca de 4°C , por 10 minutos. Esse processo foi repetido mais duas vezes, totalizando aproximadamente 100 mL de solução sobrenadante contendo o extrato bruto de cada amostra. A solução foi reduzida a cerca de 1 mL utilizando um evaporador.

A etapa de purificação das amostras foi realizada por cromatografia em coluna preparada com sílica-gel e alumina. Foram utilizadas colunas de vidro de 60 cm de comprimento e 10 mm de diâmetro, preenchidas sequencialmente com algodão descontaminado, 7 g de alumina desativada a 2% água Mili-Q, 10 g de sílica-gel desativada a 5% com água Mili-Q, 1 g de sulfato de sódio anidro previamente calcinado e cerca de 1 g de cobre metálico granulado descontaminado. O condicionamento foi realizado com 50 mL de hexano.

Para eluição das frações, 60 mL de hexano foram utilizados para a primeira fração (F1), seguida por 80 mL de uma solução hexano/diclorometano 50%/50% v/v para a extração da segunda fração contendo a mistura de HPAs parentais e alquilados (F2) (Figura 5). Os extratos foram concentrados a 1 mL e receberam a adição de padrões internos deuterados (naftaleno- d_8 , acenafteno- d_{10} , fenantreno- d_{10} , criseno- d_{12} e perileno- d_{12}) em concentração de 100 ng mL^{-1} . Os extratos foram armazenados a -30°C até a injeção no cromatógrafo.

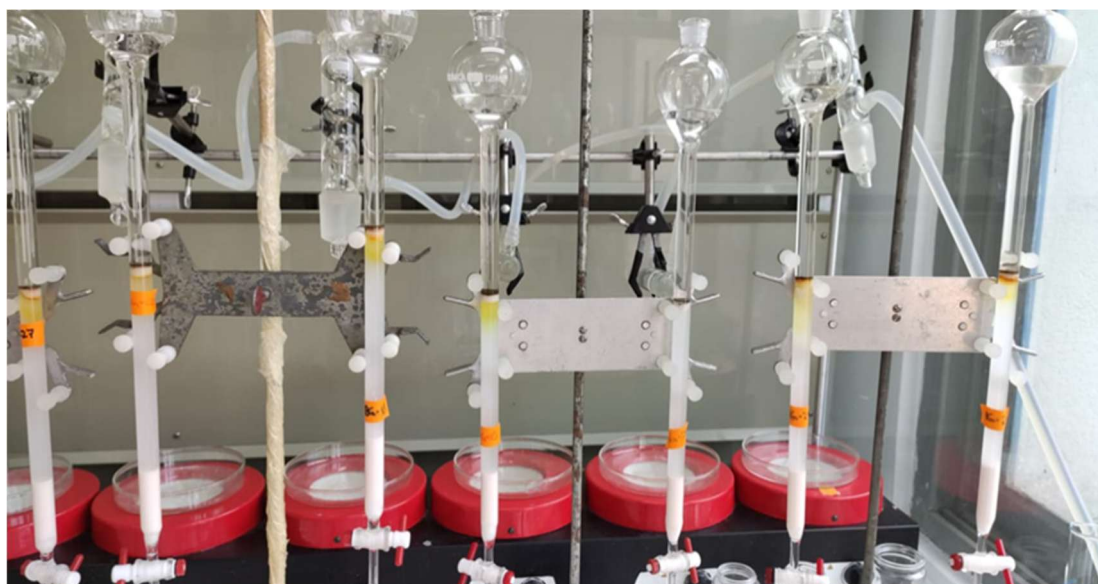


Figura 5 – Colunas de purificação em eluição

Para a determinação dos HPAs foi utilizada cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) realizada em um espectrômetro de massas Finnigan ISQ acoplado a um cromatógrafo a gás Finnigan TraceGC, com uma coluna J&W DB-5msMSD (30 m, 0,25 mm de DI – diâmetro interno, 0,25 μm de filme). O gás de arraste foi hélio a 1,2 mL min^{-1} , com volume de amostra de 1 μL .

A rampa de temperatura foi ajustada conforme descrito:

- Início a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos
- Aumento de 50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 80 $^{\circ}\text{C}$;
- Aumento de 6 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 280 $^{\circ}\text{C}$;
- Aumento de 12 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 305 $^{\circ}\text{C}$, com permanência de 5 minutos.

Os procedimentos de injeção e quantificação ocorreram conforme a metodologia EPA-8270E, no qual o modo *splitless* “sem divisão” é o apropriado. (Foram analisados os 16 HPAs prioritários da USEPA (naftaleno; acenaftileno; acenafteno; fluoreno; fenantreno; antraceno; fluoranteno; pireno; benzo(a)antraceno; criseno; benzo(b)fluoranteno; benzo(k)fluoranteno; benzo(a)pireno; indeno(123-cd)pireno; dibenzo(ah)antraceno; benzo(ghi)perileno). Também foram quantificados os HPAs alquilados: C1 a C4-naftalenos, C1 a C3-fluorenos, C1 a C3-dibenzotiofenos, C1 a C4-fenantrenos, C1 e C2-pirenos, e C1 e C2-crisenos, nos quais Cn indica a quantidade de carbonos alquilados.

Para os HPAs foi preparada a curva analítica com nove pontos de concentração (0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 20; 50; 100; 200 e 400 ng mL^{-1}), com limite de quantificação (LQ) estabelecido, conservadoramente, em 0,5 ng mL^{-1} ao passo que o limite de detecção (LD) foi calculado como 3,3 vezes a razão entre o desvio padrão da resposta instrumental (σ), obtido a partir de injeções repetidas do padrão de menor concentração e a inclinação da curva de calibração (S). Considerando as amostras com massas de aproximadamente 5 gramas, os LD e LQ, específicos para o presente trabalho, são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para as amostras de sedimento da baía de Guanabara analisadas neste trabalho

HPA	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)	HPA	LD (ng g ⁻¹)	LQ (ng g ⁻¹)
N	0,0066	0,1	C3Ph	0,0136	0,1
C1N	0,0066	0,1	C4Ph	0,0136	0,1
C2N	0,0066	0,1	Fl	0,0066	0,1
C3N	0,0066	0,1	Py	0,0136	0,1
C4N	0,0066	0,1	C1FIPy	0,0136	0,1
ACF	0,0066	0,1	C2FIPy	0,0136	0,1
ACE	0,0066	0,1	C3FIPy	0,0136	0,1
F	0,0066	0,1	BaA	0,0136	0,1
C1F	0,0066	0,1	Ch	0,0136	0,1
C2F	0,0066	0,1	C1Ch	0,0136	0,1
C3F	0,0066	0,1	C2Ch	0,0136	0,1
DBT	0,0136	0,1	BbFl	0,0136	0,1
C1DBT	0,0136	0,1	BkFl	0,0136	0,1
C2DBT	0,0136	0,1	BePy	0,0136	0,1
C3DBT	0,0136	0,1	BaPy	0,0136	0,1
C4DBT	0,0136	0,1	Per	0,0136	0,1
Ph	0,0136	0,1	I-Py	0,0136	0,1
A	0,0066	0,1	DBaH	0,0066	0,1
C1Ph	0,0136	0,1	BghiPer	0,0136	0,1
C2Ph	0,0136	0,1			

Fonte: Elaboração própria

O controle de qualidade analítica foi garantido por meio da análise da recuperação de padrões de recuperação e análise de sedimento de referência certificado.

A faixa percentual obtida para os padrões de recuperação de HPAs foi avaliada para assegurar a exatidão dos resultados analíticos. Na Tabela 8 são mostrados os percentuais de recuperação do padrão de recuperação *p*-terfenil-d₁₄.

Consideradas as recuperações listadas, foram considerados como adequados os resultados das 19 estações, por se situarem dentro da faixa de recuperação usualmente aceita, de 40% a 120% (Massone, 2013a). Desta forma obteve-se uma recuperação média e desvio padrão de, respectivamente, 63,81 e 12,98%. As recuperações mínima e máxima foram, respectivamente, de 45,60 e 93,49%.

Tabela 8 – Percentuais de recuperação das extrações de HPAs presentes nos sedimentos coletados nas estações da baía de Guanabara, com base no padrão de recuperação *p*-terfenil-d₁₄.

Estação	Recuperação %	Desvio Padrão (%)
BG-05	60,28	-
BG-05B	55,40	-
BG-08	60,57	-
BG-09	54,58	-
BG-10	59,40	-
BG-11	55,91	-
BG-13	57,78	-
BG-14	59,79	-
BG-16	76,09	-
BG-18	93,49	-
BG-19	89,34	-
BG-20	45,60	-
BG-25	68,58	-
BG-27	64,31	-
BG-28	60,17	-
BG-30	62,59	-
BG-34	82,26	-
BG-35	60,12	-
BG-41	46,15	-
19 estações	63,81	12,98

Fonte: Elaboração própria

A amostra QPH113MS, fornecida pela Wepal-Quasimeme, dos Países Baixos, serviu como material de referência. Foi utilizada para validar a exatidão dos procedimentos analíticos por meio de testes de hipótese. Os dados fornecidos pela Quasimeme foram comparados estatisticamente com os dados experimentais obtidos para a amostra QPH113MS. Trabalhou-se com a hipótese nula (H_0) na qual não havia diferença significativa entre a média da amostra analisada e a média das amostras de QPH113MS.

Desta forma, se a média das amostras QPH113MS analisadas estiver fora dos intervalos de confiança (IC) de 95% ou 99% fornecidos pela Quasimeme, isso indicaria que os resultados são estatisticamente diferentes, levando à rejeição da hipótese nula. A Tabela 9 apresenta os valores médios e desvios-padrão reportados pela Quasimeme e aqueles reportados neste trabalho, com os resultados do teste de hipótese com IC de 95% e 99%.

Tabela 9 – Valores médios e desvios-padrão reportados pela Quasimeme e aqueles obtidos neste trabalho para 15 HPAs dentre os prioritários da USEPA (ng g⁻¹)

Composto	Média Reportada Quasimeme	Desvio Padrão Reportado Quasimeme	Média Obtida QPH113MS	Desvio Padrão Obtido QPH11MS	Rejeita H0 (95%)	Rejeita H0 (99%)
Acenafteno	-	-	0,0	0,0	NA	NA
Acenaftileno	4,5	2,7	2,4	0,0	Não	Não
Antraceno	11,1	3,3	36,0	17,9	Sim	Sim
Benzo(a)antraceno	54,6	9,6	76,3	69,9	Não	Não
Benzo(a)pireno	66,8	9,8	89,1	83,8	Não	Não
Benzo(b)fluoranteno	116	30	65,6	63,3	Sim	Não
Benzo(e)pireno	84,5	16,7	109,1	95,9	Não	Não
Benzo(g,h,i)perileno	88,1	11,8	115,6	97,4	Não	Não
Benzo(k)fluoranteno	47,6	7,5	87,6	75,1	Não	Não
Criseno	50,8	4,6	110,8	91,7	Sim	Não
Fluoranteno	102	18	27,7	20,3	Sim	Sim
Fluoreno	20,4	7,1	24,6	12,5	Não	Não
Indeno(1,2,3-cd)pireno	87,4	14,4	119,3	96,7	Não	Não
Naftaleno	37,3	9,9	0,0	0,0	Sim	Sim
Fenantreno	109	36	98,1	98,5	Não	Não
Pireno	96,8	17,4	160,1	133,1	Não	Não

Fonte: Elaboração própria

Ao nível de significância com IC = 95%, ocorreu a rejeição de H0 em 33% dos analitos considerados. Contudo, com IC = 99% a rejeição de H0 se reduz a 25% dos casos.

3.4.

Tratamento dos Dados com Lógica *Fuzzy* (Lógica Difusa)

Os métodos baseados em conjuntos *fuzzy* oferecem um nível de detalhamento qualitativo superior na avaliação da contaminação orgânica em comparação com as ferramentas tradicionais (Wagener, 2019; Gripp, 2022).

Um conjunto *fuzzy* ou subconjunto é definido como uma coleção de objetos (amostras) que apresentam limites imprecisos e gradativos, onde a transição entre pertencimento e não pertencimento a um subconjunto dentro de um conjunto de referência ocorre de maneira progressiva, e não abrupta (Zadeh, 1965).

De acordo com a teoria dos conjuntos *fuzzy*, um elemento pode pertencer simultaneamente a múltiplos conjuntos dentro do mesmo universo de análise, com diferentes graus de pertencimento (Peres, 2012). A classificação *fuzzy* interpreta

esses graus como indicadores da proximidade de cada ponto amostral com as classes previamente definidas. Em contraste, a análise clássica de agrupamento (*hard clustering*) exige que cada objeto seja atribuído a apenas um único grupo.

A análise foi realizada utilizando-se o método *Fuzzy K-means*, que tem como objetivo determinar a melhor partição *fuzzy* para um dado conjunto de observações, considerando em um número específico de *clusters* (Bezdek, 1984). Este número foi selecionado automaticamente com base nos índices de validade de *clusters fuzzy* (Ferraro, 2019). Posteriormente as análises estatísticas foram realizadas por meio do software R: “*A Language and Environment for Statistical Computing*”, com o suporte de pacotes especializados “*fclust*” e “*ggplot2*” (Wickham, 2016; Ferraro, 2019; R CORE TEAM, 2019).

4.

Resultados

A análise dos sedimentos da BG, cuja coleta foi realizada nos dias 01 e 02 de fevereiro de 2022, revelou concentrações variáveis de HPAs nas estações visitadas. Os resultados dessa análise estão detalhados na Tabela 10, incluindo os 16 HPAs prioritários da USEPA e os HPA_{tot} (37 HPAs), que neste estudo correspondem a 37 compostos. Além disso, são apresentados dados sobre razões diagnósticas, a relação entre HPAs parentais e alquilados e outras descrições.

Tabela 10 – Concentração (ng g⁻¹ em peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da baía de Guanabara e razões diagnósticas calculadas

Composto/Índice	BG-05	BG-05B	BG-08	BG-09	BG-10	BG-11	BG-13	BG-14	BG-16	BG-18	BG-19	BG-20	BG-25	BG-27	BG-28	BG-30	BG-34	BG-35	BG-41
N	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1N	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2N	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C3N	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C4N	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
ACF	564	211	210	1,53	40,7	112	99,3	113	55,0	83,2	167	3,47	124	195	38,7	99,9	18,3	0,91	72,5
ACE	19,9	0,98	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
F	129	26,4	23,6	<LD	5,77	13,2	12,9	12,4	3,84	7,37	11,7	<LD	12,4	20,0	2,78	6,39	<LD	<LD	4,91
C1F	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2F	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C3F	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
DBT	33,8	2,22	5,18	<LD	1,93	4,05	5,49	3,07	<LD	<LD	<LD	<LD	4,12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C1DBT	120	11,7	19,7	<LD	4,08	18,1	6,40	17,9	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C2DBT	707	96,6	165	<LD	42,8	74,2	88,4	757	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	74,9	2,24	<LD	<LD	<LD	<LD
C3DBT	739	132	265	<LD	44,5	100	140	102	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	146	18,3	<LD	29,3	<LD	<LD
Ph	675	88,4	245	3,65	85,1	81,8	276	122	<LD	73,0	115	<LD	102	168	26,9	34,3	33,2	2,28	33,0
C1Ph	908	223	279	<LD	68,7	122	<LD	158	<LD	81,7	<LD	<LD	121	195	46,1	23,3	<LD	8,13	17,4
C2Ph	1130	327	459	<LD	65,9	209	<LD	199	<LD	138	<LD	<LD	226	261	85,4	<LD	<LD	9,64	<LD
C3Ph	657	204	333	<LD	55,0	160	<LD	163	<LD	98,8	<LD	<LD	143	225	59,5	<LD	<LD	2,95	<LD
C4Ph	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
A	410	175	115	7,83	48,0	56,5	94,7	37,2	29,3	18,4	130	<LD	36,2	76,3	6,02	79,1	25,8	5,98	19,8

Composto/Índice	BG-05	BG-05B	BG-08	BG-09	BG-10	BG-11	BG-13	BG-14	BG-16	BG-18	BG-19	BG-20	BG-25	BG-27	BG-28	BG-30	BG-34	BG-35	BG-41
FI	262	46,1	62,3	24,4	21,0	22,1	55,5	23,7	109	<LD	564	39,1	27,4	34,7	145	417	166	7,07	151
Py	10698	2078	2413	46,1	640	944	1428	943	186	717	1191	60,1	907	1379	401	468	312	154	231
C1Py	6509	1629	1887	36,5	364	759	887	739	<LD	540	823	<LD	791	1142	286	445	161	58,6	172
C2Py	2798	877	996	<LD	196	470	539	449	<LD	365	10,5	<LD	5,52	716	208	<LD	<LD	23,7	<LD
BaA	3599	1001	1204	19,0	245	522	704	483	167	327	487	26,6	492	778	142	422	107	67,5	89,3
Ch	4016	999	1410	25,2	273	632	809	680	193	479	488	39,1	639	913	247	363	111	93,9	114
C1Ch	1829	563	754	<LD	117	311	332	307	<LD	199	<LD	<LD	340	472	120	<LD	<LD	11,1	<LD
C2Ch	820	400	493	<LD	70,3	223	240	199	<LD	149	<LD	<LD	223	349	115	280	26,2	<LD	10,2
BbFI	3862	1113	1262	13,6	279	617	704	579	163	434	424	52,5	531	949	213	354	93,0	50,3	64,9
BkFI	3649	879	1050	18,2	267	577	649	533	219	384	517	41,3	530	915	205	347	87,8	43,6	55,2
BePy	5348	1539	1743	24,4	390	836	967	799	275	613	806	52,7	790	1279	310	579	143	64,4	97,9
BaPy	7689	1884	2506	28,1	487	1143	1263	1082	306	818	721	43,0	1084	1707	386	562	131	91,3	80,5
Per	1587	412	593	8,85	122	274	355	321	105	285	782	238	312	465	125	364	37,3	17,4	125
I-Py	5567	1809	1888	27,3	467	996	1201	935	361	654	889	49,9	966	1744	401	775	152	65,6	118
DBahA	1200	394	420	<LD	111	231	288	206	<LD	158	<LD	<LD	229	396	98,9	<LD	31,3	18,4	<LD
BghiPer	5544	1724	1735	25,4	456	947	1272	972	386	695	999	72,0	892	1626	383	684	158	59,0	107
16 HPAs	47884	12431	14541	240	3426	6895	8857	6721	2179	4848	6704	427	6573	10901	2696	4612	1426	660	1141
37 HPAs	71070	18848	22535	310	4967	10457	12417	10936	2558	7318	9126	718	9527	16226	4071	6304	1823	856	1563
LMW	1797	502	593	13,0	180	263	483	285	88,1	182	424	3,47	275	459	74,4	220	77,3	9	130
HMW	46087	11929	13949	227	3246	6632	8374	6436	2090	4666	6280	424	6298	10442	2622	4392	1348	651	1011
LMW/HMW	0,04	0,04	0,04	0,06	0,06	0,04	0,06	0,04	0,04	0,04	0,07	0,01	0,04	0,04	0,03	0,05	0,06	0,01	0,13
HPAalq	13568	3500	4404	36,5	841	1913	1661	2585	0,00	1223	834	0,00	1286	2759	706	469	190	103	190
%16 HPAs	67,38	65,96	64,53	77,50	68,97	65,94	71,33	61,46	85,16	66,25	73,47	59,49	69,00	67,18	66,22	73,17	78,21	77,12	72,98
%alq	19,09	18,57	19,54	11,77	16,93	18,29	13,38	23,64	0,00	16,72	9,13	0,00	13,50	17,00	17,34	7,43	10,45	12,03	12,13
3-6 aneis	39466	10316	11659	192	2817	5646	7055	5424	1815	3961	5603	361	5327	9022	2277	3786	1175	497	900

Composto/Índice	BG-05	BG-05B	BG-08	BG-09	BG-10	BG-11	BG-13	BG-14	BG-16	BG-18	BG-19	BG-20	BG-25	BG-27	BG-28	BG-30	BG-34	BG-35	BG-41
5 alqu	31769	7657	9748	111	2034	4123	4765	4852	383	2847	2639	99,2	3513	6060	1618	1621	673	365	583
A/(A+Ph)	0,38	0,67	0,32	0,68	0,36	0,41	0,26	0,23	1,00	0,20	0,53	-	0,26	0,31	0,18	0,70	0,44	0,72	0,38
FI/(FI+Py)	0,02	0,02	0,03	0,35	0,03	0,02	0,04	0,02	0,37	0,00	0,32	0,39	0,03	0,02	0,27	0,47	0,35	0,04	0,40
BaA/(BaA+Ch)	0,47	0,50	0,46	0,43	0,47	0,45	0,47	0,42	0,46	0,41	0,50	0,40	0,44	0,46	0,36	0,54	0,49	0,42	0,44
I-Py/(I-Py+BghiPer)	0,50	0,51	0,52	0,52	0,51	0,51	0,49	0,49	0,48	0,48	0,47	0,41	0,52	0,52	0,51	0,53	0,49	0,53	0,52
$\Sigma(\text{HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA alquilados})$	1,24	1,35	1,20	1,73	1,38	1,37	1,48	1,12	4,74	1,39	2,12	3,64	1,52	1,49	1,41	2,34	1,75	1,36	1,54

N: Naftaleno; **C1N, C2N, C3N, C4N:** Naftalenos alquilados com um, dois, três e quatro grupos alquila, respectivamente; **ACF:** Acenaftileno; **ACE:** Acenafteno; **F:** Fluoreno; **C1F, C2F, C3F:** Fluorenos alquilados com um, dois e três grupos alquila, respectivamente; **DBT:** Dibenzotiofeno; **C1DBT, C2DBT, C3DBT:** Dibenzotiofenos alquilados com um, dois e três grupos alquila, respectivamente; **Ph:** Fenantreno; **C1Ph, C2Ph, C3Ph, C4Ph:** Fenantrenos alquilados com um, dois, três e quatro grupos alquila, respectivamente; **A:** Antraceno; **FI:** Fluoranteno; **Py:** Pireno; **C1Py, C2Py:** Pirenos alquilados com um e dois grupos alquila, respectivamente; **BaA:** Benz(a)antraceno; **Ch:** Criseno; **C1Ch, C2Ch:** Crisenos alquilados com um e dois grupos alquila, respectivamente; **BbFl:** Benzo(b)fluoranteno; **BkFl:** Benzo(k)fluoranteno; **BePy:** Benzo(e)pireno; **BaPy:** Benzo(a)pireno; **Per:** perileno; **I-Py:** Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DBahA:** Dibenz(a,h)antraceno; **BghiPer:** Benzo(ghi)perileno; **16 HPAs:** Soma dos 16 HPAs prioritários USEPA; **HPA_{tot}:** Concentração total de HPAs em nanogramas por grama de sedimento seco; **LMW:** Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de baixo peso molecular (2-3 anéis); **HMW:** Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de alto peso molecular (4-6 anéis); **LMW/HMW:** Razão entre hidrocarbonetos de baixo peso molecular e alto peso molecular; **HPAalq:** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados; **%16HPA:** Percentual dos 16 HPAs prioritários; **%alq:** Percentual de HPAs alquilados; **3-6 anéis:** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com 3 a 6 anéis. **5 alqu:** Refere-se à soma das cinco séries de HPAs alquilados; **A/(A+Ph):** Razão diagnóstica entre antraceno (A) e a soma de antraceno (A) e fenantreno (Ph); **FI/(FI+Py):** Razão diagnóstica entre fluoranteno (FI) e a soma de fluoranteno (FI) e pireno (Py); **BaA/(BaA+Ch):** Razão diagnóstica entre benz(a)antraceno (BaA) e a soma de benz(a)antraceno (BaA) e criseno (Ch); **I-Py/(I-Py+BghiPer):** Razão diagnóstica entre indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py) e a soma de indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py) e benzo(ghi)perileno (BghiPer); **$\Sigma(\text{HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5\text{séries HPA alquilados})$:** Razão entre a soma dos HPAs com 3 a 6 anéis e a soma das cinco séries de HPAs alquilados.

Fonte: Elaboração própria.

Os dados analisados indicam uma ampla variação entre as concentrações de HPAs nas diferentes estações. Conforme cálculo realizado com os dados apresentados na Tabela 10:

- 16 HPAs (ng g^{-1}): Média de 7.535 ± 10.622 , com valores entre 240 e 47.884.
- HPA_{tot} (ng g^{-1}): Média de 11.138 ± 15.856 , variando de 310 a 71.070.
- Mediana 16 HPAs: 4.848 ng g^{-1} .
- Mediana HPA_{tot} : 7.318 ng g^{-1} .

A considerável dispersão dos valores sugere diferenças significativas entre as fontes de contaminação, ou mesmo grandes distâncias entre elas, ou variações nos processos de degradação e acumulação nos sedimentos ao longo das estações monitoradas.

Aplicando-se o critério de Baumard *et al.* (1988) para a categorização da contaminação por HPAs (baixa: 0 a 100 ng g^{-1} ; moderada: 100 a 1.100 ng g^{-1} ; alta 1.000 a 5.000 ng g^{-1} ; e muito alta $> 5.000 \text{ ng g}^{-1}$), foi possível classificar as estações analisadas em três grupos principais:

- Contaminação Muito Alta: As estações BG-05 (71.070 ng g^{-1}), BG-05B (18.848 ng g^{-1}), BG-08 (22.535 ng g^{-1}), BG-11 (10.457 ng g^{-1}), BG-13 (12.417 ng g^{-1}), BG-14 (10.936 ng g^{-1}), BG-19 (9.126 ng g^{-1}), BG-25 (9.527 ng g^{-1}) e BG-27 (16.226 ng g^{-1}) apresentaram níveis muito altos de contaminação por HPA_{tot} , sugerindo a influência de fontes ativas ou contínuas de poluição
- Contaminação Alta: As estações BG-10 (4.967 ng g^{-1}), BG-16 (2.558 ng g^{-1}), BG-28 (4.071 ng g^{-1}), BG-30 (6.304 ng g^{-1}) e BG-34 (1.823 ng g^{-1}) apresentaram níveis altos de contaminação, o que pode indicar a presença de fontes menos ativas de contaminação.
- Contaminação Moderada: As estações BG-09 (310 ng g^{-1}), BG-20 (718 ng g^{-1}), BG-35 (856 ng g^{-1}) e BG-41 (1.563 ng g^{-1}) exibiram níveis indicativos de um cenário de menor impacto ambiental por HPAs.

Nenhuma das estações apresentou níveis de HPA_{tot} classificados como baixa contaminação ($\leq 100 \text{ ng g}^{-1}$), um indicativo de que, mesmo nas áreas menos impactadas, as estações analisadas apresentam concentrações relevantes de HPAs. Os gráficos com as regressões lineares da correlação entre os 16 HPAs e HPA_{tot} (37 HPAs), são mostrados a seguir na Figura 6.

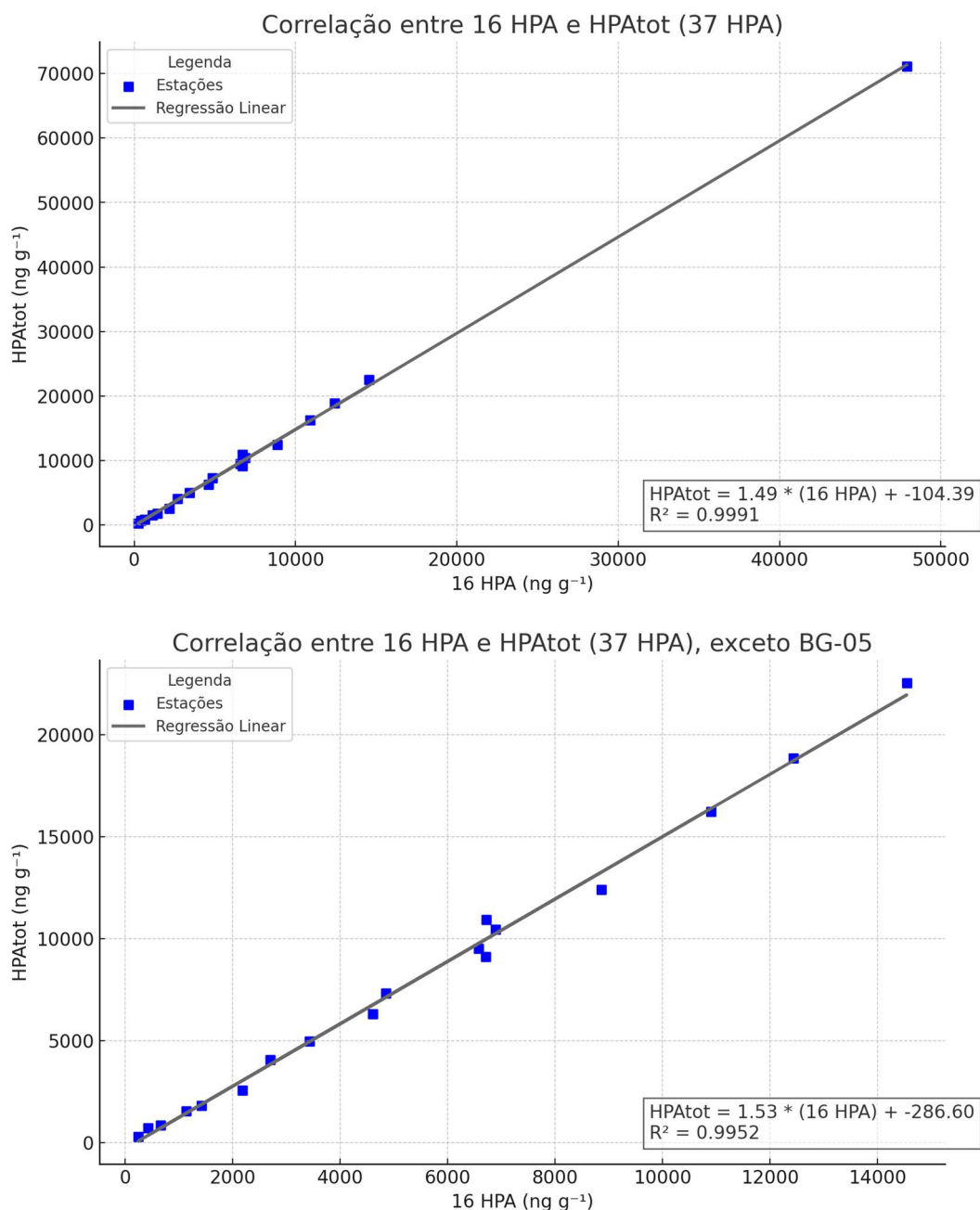


Figura 6 – Correlação entre as concentrações dos 16 HPAs e HPA_{tot} (37 HPAs), considerando as concentrações de todas as estações (a) e excetuando a estação BG-05, devido ao valor extremo de HPAs (b)

A avaliação das estações revisitadas na BG, com os dois gráficos mostrados na Figura 6, revelou uma forte correlação entre os somatórios dos 16 HPAs e dos HPA_{tot}, indicando que os compostos de origem pirolítica são altamente representativos da contaminação total por HPAs na BG ao constituírem a maior parte dos aportes de contaminação. Como os HPAs parentais são majoritariamente associados a fontes pirolíticas, os resultados sugerem que a contaminação

predominante decorre de processos de combustão. A baixa contribuição relativa dos HPAs alquilados nos HPA_{tot} mensurados indica menor influência de fontes petrogênicas na região.

O padrão identificado no gráfico da Figura 6 (a), mostrado acima sugere que, para fins de monitoramento, a análise desses 16 HPAs pode ser um indicador eficiente da carga total de contaminação na BG, permitindo inferências sobre a contaminação total. A Figura 7 apresenta o histograma com as concentrações dos 16 HPAs e HPA_{tot} para as estações de coleta.

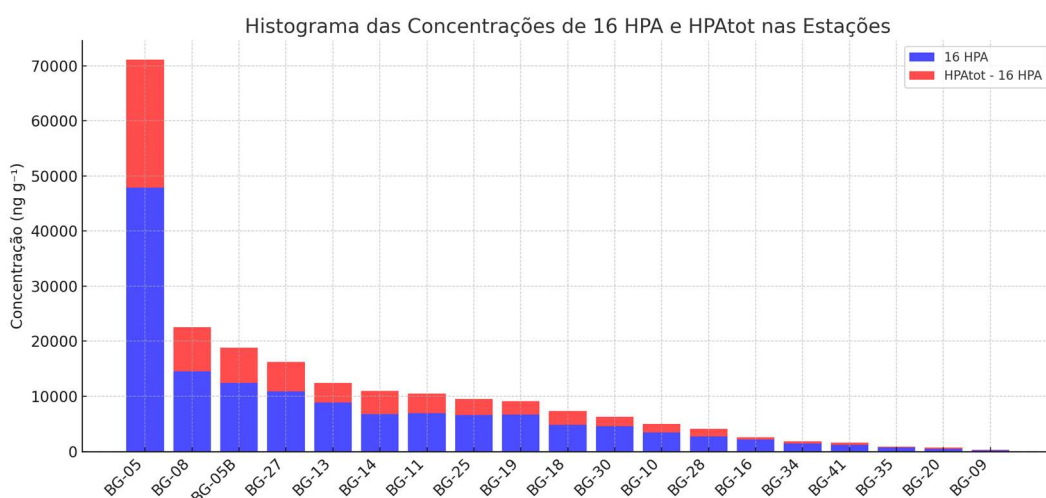


Figura 7 – Histograma com as concentrações dos 16 HPAs e HPA_{tot} (37 HPAs)

Entre as estações investigadas, a BG-05 (Porto do Rio de Janeiro. 16 HPAs: 47884 ng g^{-1} ; 37 HPAs: 71070 ng g^{-1}) se destaca como a mais contaminada, apresentando os maiores valores de HPAs entre todas as amostras, o que indica um forte impacto local. Este resultado sugere a deposição contínua de hidrocarbonetos por fontes antrópicas diretas ou por processos de remobilização dos sedimentos. Além da BG-05, outras estações também exibiram níveis muito altos de contaminação, indicando a presença de fontes significativas de aportes de HPAs. A BG-08 (Entorno da Ilha do Governador – Terminal da Ilha D'Água. 16 HPAs: 14541 ng g^{-1} ; 37 HPAs: 22535 ng g^{-1}), enquanto a estação próxima, BG-10 (Ilha do Governador. 16 HPAs: 3426 ng g^{-1} ; 37 HPAs: 4967 ng g^{-1}), apresentou valores relativamente reduzidos, mas ainda assim com alta contaminação. Fenômeno semelhante foi observado na BG-19 (APA de Guapi-Mirim. 16 HPAs: 6704 ng g^{-1} ; 37 HPAs: 9126 ng g^{-1}) apresentou uma das maiores contaminações, apesar de

localizada nas proximidades da BG-20 (APA de Guapi-Mirim. 16 HPAs: 427 ng g⁻¹; 37 HPAs: 718 ng g⁻¹), cujas concentrações foram consideravelmente baixas. Esse contraste reforça que a dispersão dos HPAs na baía não ocorre de forma homogênea.

As estações BG-25 (Região de Magé. 16 HPAs: 6573 ng g⁻¹; 37 HPAs: 9527 ng g⁻¹) e BG-27 (Entorno da Ilha do Governador. 16 HPAs: 10901 ng g⁻¹; 37 HPAs: 16226 ng g⁻¹) também apresentaram concentrações significativas, reforçando a existência de pontos críticos de deposição de HPAs em determinadas áreas. O padrão observado nessas estações sugere que a deposição dos HPAs na baía de Guanabara não é uniforme e que mesmo locais próximos podem apresentar diferenças marcantes, possivelmente devido à hidrodinâmica da região, à granulometria dos sedimentos e à proximidade de fontes específicas de contaminação.

A BG-20 (APA de Guapi-Mirim. 16 HPAs: 427 ng g⁻¹; 37 HPAs: 718 ng g⁻¹) foi uma das estações com os menores valores de HPAs, indicando a menor influência antrópica na região. De forma semelhante, a BG-41 (Setor norte da baía de Guanabara. 16 HPAs: 1141 ng g⁻¹; 37 HPAs: 1563 ng g⁻¹), localizada no fundo da baía e onde se esperava uma maior deposição de sedimentos finos e contaminantes, apresentou valores menos elevados. O mesmo ocorreu com a BG-34 (Canal do Fundão / entorno da REDUC. 16 HPAs: 1426 ng g⁻¹; 37 HPAs: 1823 ng g⁻¹), situada em uma região historicamente impactada por atividades industriais e portuárias, onde os níveis encontrados foram menores do que o observado em medições do passado, pois à época do derramamento de óleo houve contaminação direta daquela área, isso indica mudanças nas fontes de contaminação ou processos de dispersão dos poluentes.

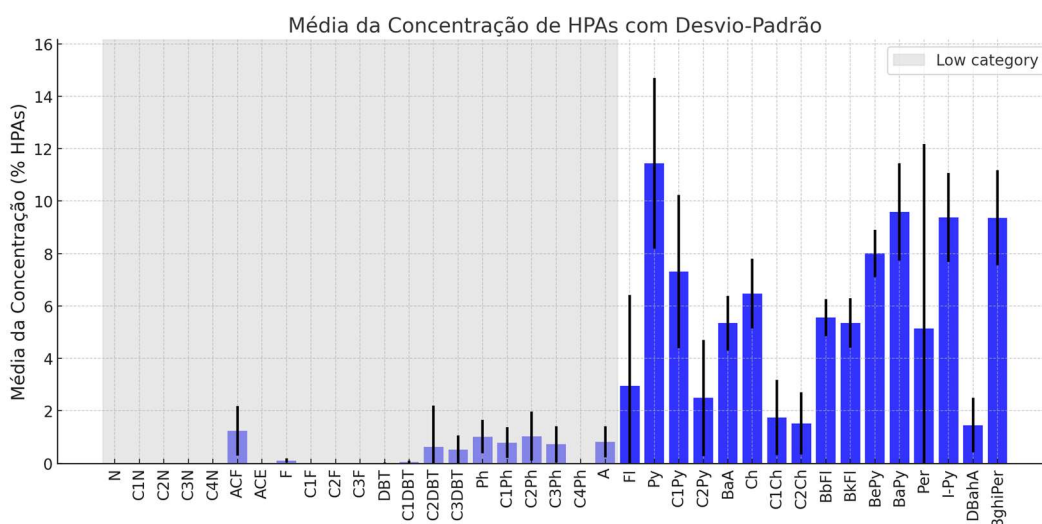
As estações BG-09 (Porto de Niterói. 16 HPAs: 240 ng g⁻¹; 37 HPAs: 310 ng g⁻¹) e BG-10 (Ilha do Governador. 16 HPAs: 3426 ng g⁻¹; 37 HPAs: 4967 ng g⁻¹) também apresentaram concentrações menores do que aquelas determinadas em estudos anteriores, mesmo estando próximas a áreas potencialmente contaminadas, como o porto de Niterói. Isso sugere uma dinâmica diferenciada na retenção dos HPAs. Já as estações BG-35 (Canal de acesso ao Porto de Niterói. 16 HPAs: 660 ng g⁻¹; 37 HPAs: 856 ng g⁻¹) e BG-16 (Entre a Ilha de Paquetá e a Ilha Redonda. 16 HPAs: 2179 ng g⁻¹; 37 HPAs: 2558 ng g⁻¹) apresentaram concentrações elevadas.

Os dados indicam que a distribuição dos HPAs na BG é altamente heterogênea, com pontos de contaminação severa localizados próximos a áreas com deposição moderada. A distribuição dos HPAs nos sedimentos da BG é influenciada por diversos fatores, incluindo fontes de contaminação industrial, portuária e sanitária, além da dinâmica das marés, que afetam o transporte e a deposição desses compostos. Esta variabilidade observada pode estar associada às características dos sedimentos, que são determinantes.

A granulometria do sedimento exerce um papel determinante na retenção de HPAs, por influenciar sua superfície de contato, desta forma sedimentos arenosos, de menor porosidade e menor teor de matéria orgânica, apresentam menor capacidade de adsorção desses compostos, enquanto sedimentos finos, ricos em frações argilosas e material orgânico, favorecem a acumulação de maiores concentrações.

Adicionalmente, processos de degradação natural e remobilização dos HPAs podem alterar significativamente sua distribuição espacial, promovendo redistribuição ou até mesmo sua remobilização para a coluna d'água, influenciando a biodisponibilidade e os riscos ecotoxicológicos associados.

Os histogramas com as médias das concentrações dos HPAs individuais calculados: (a) em percentuais, com relação ao HPA_{tot} de cada estação; e (b) em concentração absoluta, em $ng\ g^{-1}$, são apresentados na Figura 8 (a) e (b).



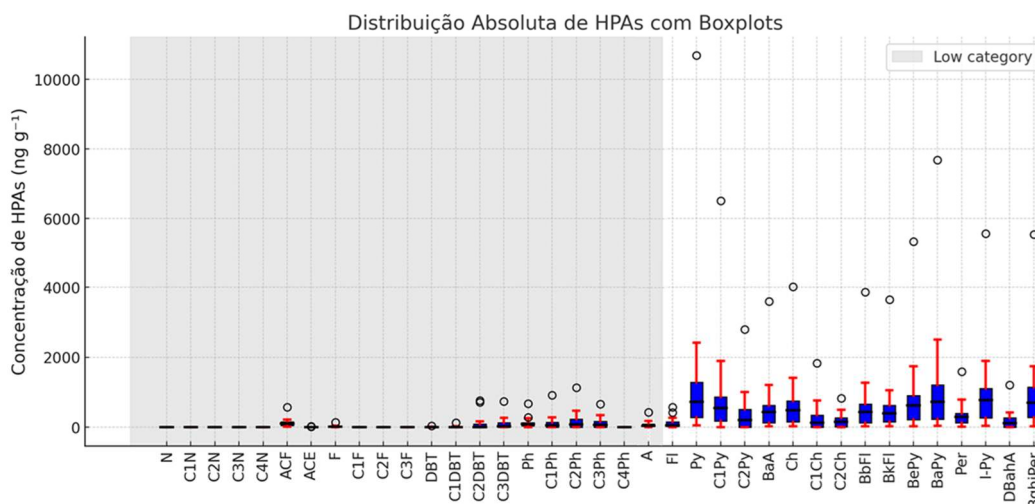


Figura 8 – Histogramas das concentrações médias de HPAs individuais, calculados em percentuais (a) e em concentração absoluta, em ng g^{-1} (b)

A distribuição dos HPAs nas estações revela um padrão predominante de compostos de 5 a 6 anéis, com destaque para pireno (Py), benzo(a)pireno (BaPy), indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py), benzo(g,h,i)perileno (BghiPer) e benzo(b)fluoranteno (BbFl). A análise percentual, normalizada em relação ao somatório total de HPAs por estação, indica que esses compostos representam a fração mais expressiva do conjunto analisado, com concentrações individuais, em sua maioria, superiores a 2%, na média das amostras. Em contrapartida, os HPAs de baixa massa molecular e os homólogos alquilados apresentam contribuição reduzida, na faixa entre 0 a 2%.

As variações na composição dos HPAs individuais entre as amostras são relevantes, sendo mais perceptíveis em compostos como fluoreno (Fl), pireno (Py) e perileno (Per), que exibem concentrações elevadas em algumas estações. Essas flutuações, evidenciadas pelos *whiskers* no histograma, indicam uma expressiva variação nos processos de origem e deposição dos HPAs.

A normalização dos dados permite visualizar com clareza que o conjunto analisado é dominado por compostos formados por 4 a 6 anéis aromáticos, enquanto os demais HPAs contribuem de forma secundária. A presença majoritária de HPAs de maior massa molecular, aliada à baixa abundância de alquilados, sugere um padrão de composição bem definido, cujas implicações para a determinação das fontes serão discutidas no capítulo seguinte.

Os histogramas das concentrações percentuais de HPAs para cada uma das estações são mostrados na seção de Anexos.

5. Discussão

5.1. Nível de Contaminação por HPAs na Baía de Guanabara

A avaliação da contaminação por HPAs nos sedimentos da BG evidencia a complexidade das interações entre múltiplas fontes de contaminação que afetam essa região de maneira crônica. Fundamentando-se na classificação de Baumard *et al.* (1998), foi possível estabelecer uma comparação sistemática entre os níveis de contaminação observados nas estações de coleta, categorizando-as em níveis: baixo, moderado, elevado e severo; com base na concentração total desses compostos nos sedimentos. A Figura 9 apresenta o mapa com as concentrações de HPA_{tot} das estações analisadas.

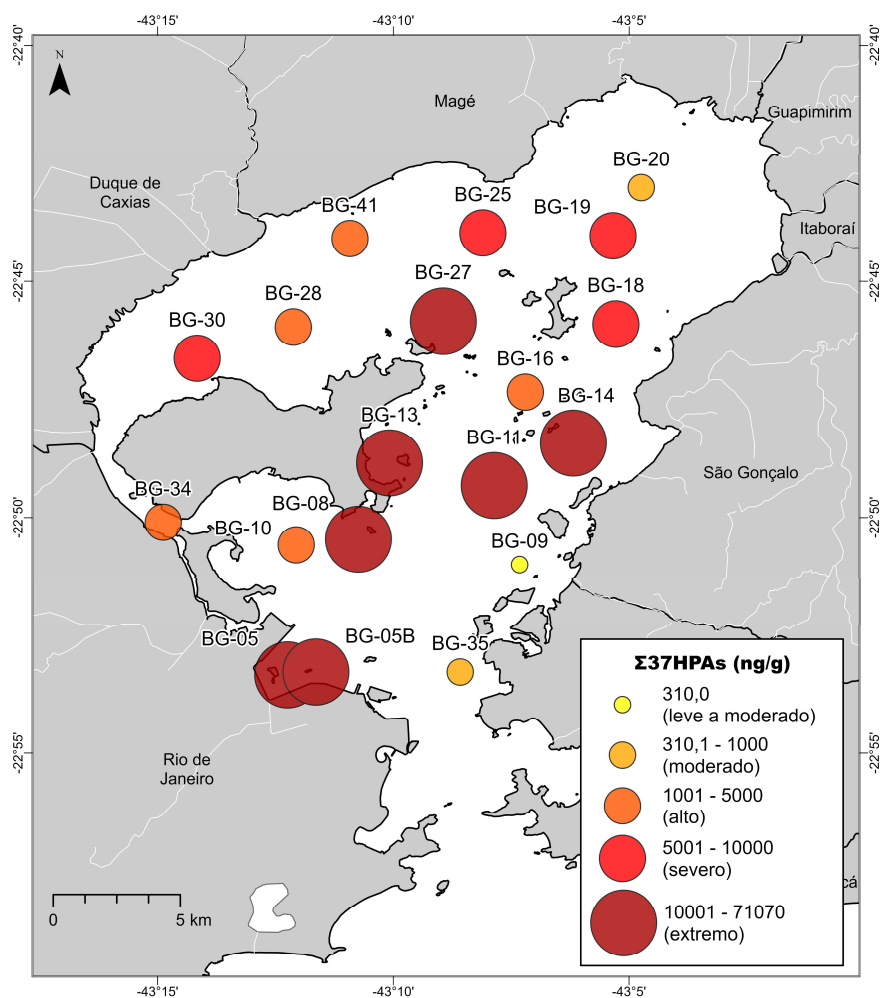


Figura 9 – Mapa com as concentrações de HPA_{tot} (37 HPAs) ($ng\ g^{-1}$) das estações de coleta da baía de Guanabara.

A análise revelou que, conforme os critérios estabelecidos por Baumard *et al.* (1998), concentrações de 37 HPAs entre 100 e 1000 ng g⁻¹ indicam contaminação moderada, enquanto valores acima de 1000 ng g⁻¹ são considerados indicativos de contaminação intensa. Algumas estações monitoradas na BG apresentaram concentrações extremas, acima de 10.000 ng g⁻¹.

Esses valores superam inclusive os registrados em zonas criticamente impactadas em outras regiões do mundo. Estudos conduzidos em portos industriais da China, como nos estuários do delta do rio Pérola, reportaram concentrações típicas de HPAs (16 HPAs) da ordem de 4000 ng g⁻¹ (Zhang, 2015), enquanto sedimentos na costa mediterrânea do Egito, submetidos à intensa atividade náutica e efluentes urbanos, apresentaram concentrações de HPA_{tot} (39 HPAs) da ordem de 22000 ng g⁻¹ (Barakat, 2011). Dessa forma, respeitadas as devidas correspondências entre 16 HPAs e os HPA_{tot}, os dados da BG revelam um patamar de contaminação mais elevado do que em muitos sistemas costeiros globalmente reconhecidos por sua degradação ambiental.

A distribuição espacial da contaminação evidencia padrões heterogêneos de deposição, sendo possível identificar regiões críticas de acúmulo de HPAs, especialmente nas proximidades do porto do Rio de Janeiro, de terminais marítimos e de áreas industriais. Nessas áreas, a elevada concentração de HPAs sugere que os aportes são constantes e em maior intensidade. Em contraste, algumas regiões situadas em áreas menos urbanizadas e afastadas das principais fontes emissoras apresentam níveis relativamente mais baixos, como a BG-20 (APA de Guapi-Mirim. 16 HPAs: 427 ng g⁻¹; 37 HPAs: 718 ng g⁻¹), embora ainda muito acima dos valores de referência para ambientes considerados levemente impactados, conforme o critério de Baumard *et al.* (1998).

Logo após o derramamento de óleo ocorrido em janeiro de 2000, Hamacher *et al.* (2002), e posteriormente, Meniconi *et al.* (2005), realizaram uma avaliação temporal detalhada da origem dos hidrocarbonetos entre os anos de 2000 e 2003. Estes trabalhos constatarem que, passados poucos meses do evento de derramamento, as concentrações de HPAs variaram entre 148 e 8.700 ng g⁻¹. Foi igualmente demonstrado que ocorreu uma rápida sobreposição do sinal pirolítico pela assinatura petrogênica no sedimento da BG à época do derrame.

Além disso, Meniconi *et al.* (2005) evidenciaram que áreas adjacentes à REDUC (Refinaria Duque de Caxias) e ao porto do Rio de Janeiro concentravam

os maiores níveis de HPAs, indicando forte influência de fontes petrogênicas contínuas. O estudo utilizou razões diagnósticas e parâmetros de razão entre homólogos alquilados e compostos parentais, apontando que a simples análise dos 16 HPAs prioritários era insuficiente para caracterizar adequadamente o impacto do petróleo. A contribuição de compostos menos voláteis, tais como HPAs de maiores massas moleculares (HMW), revelou a necessidade de abordagens mais abrangentes e sensíveis na avaliação ambiental da baía.

A relevância desse achado foi reforçada por Silva *et al.* (2007), quando foi observado um aumento expressivo na concentração de HPAs nos sedimentos superficiais. identificaram valores de 16 HPAs entre 77 e 7.751 ng g⁻¹, com predominância de compostos de alto peso molecular, usualmente associados à queima incompleta de combustíveis fósseis. As razões diagnósticas utilizadas sugeriram que, mesmo diante de um evento petrogênico agudo, as fontes pirolíticas crônicas, associadas à urbanização e industrialização, já exerciam influência predominante (Silva, 2007).

Dando continuidade à linha histórica, Wagener *et al.* (2012) ampliaram a cobertura espacial das estações de coleta na BG em campanhas realizadas entre 2005 e 2007, relatando concentrações de 37 HPAs entre 6 e 135.000 ng g⁻¹. As análises demonstraram extrema heterogeneidade espacial, com pontos críticos definidos e dominância pirolítica em termos de frequência, mas presença significativa de compostos alquilados em áreas como a REDUC e terminais portuários (Wagener, 2012).

A análise estatística multivariada de Massone *et al.* (2013a) confirmou a coexistência de múltiplas fontes, tais como petrogênicas, pirolíticas e naturais na BG, e quantificou a contribuição relativa de cada uma. Este estudo evidenciou que, mesmo com a predominância de HPAs de origem pirolítica, o papel dos compostos derivados de petróleo, em especial os alquilados, era relevante em regiões industriais e portuárias. Além disto, os autores sugeriram que a simples análise da razão entre compostos alquilados e parentais pode ser insuficiente para discernir fontes mistas, especialmente em baías cronicamente contaminadas como a BG. Esses autores propuseram o uso combinado de regressões múltiplas e PCA (Análise de Componentes Principais) para uma melhor separação das assinaturas de origem, o que poderia ser explorado em trabalhos futuros. Ainda assim, o padrão de distribuição em formato de sino, observado para alguns alquilados C2–C3 neste

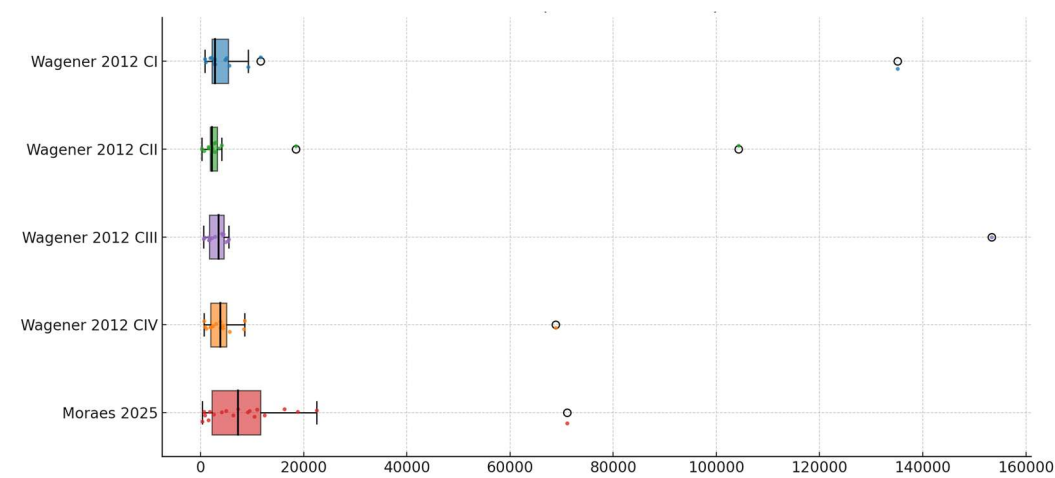
estudo, é consistente com aportes petrogênicos recentes, como também relatado por Camargo *et al.* (2017) em pontos próximos a Niterói.

Complementando o diagnóstico, Camargo *et al.* (2017) associaram as concentrações de HPAs na BG à estrutura de comunidades bentônicas, observando que as alterações na macrofauna eram fortemente explicadas pelo gradiente de contaminação. Comparações com a baía de Laranjeiras (PR), utilizada como referência, mostraram níveis das concentrações de HPAs até 100 vezes superiores na BG, com redução significativa da biodiversidade em zonas críticas (Camargo, 2017).

Por fim, o presente estudo analisou dados de 2022 e confirmou não apenas a persistência, mas também um aumento preocupante na concentração de HPAs em algumas regiões da BG, com concentrações de 37 HPAs variando entre 310 e 71.070 ng g⁻¹. Observou-se um agravamento na contaminação, especialmente na estação BG-05, situada na zona portuária do Rio de Janeiro que apresentou as maiores concentrações registradas.

Considerados os estudos acima citados, que abordaram a análise de HPAs nos sedimentos superficiais da BG, Wagener *et al.* (2012) é o trabalho que apresenta a melhor elegibilidade para a comparação direta com os dados deste trabalho, pois o conjunto das estações visitadas é, praticamente, o mesmo. Este cuidado afasta efeitos indesejados de amostragens regionalizadas ou mesmo incompletas da BG.

A Figura 10 apresenta a evolução temporal da concentração dos HPA_{tot} e 16 HPAs nos sedimentos superficiais da BG nas quatro campanhas de Wagener *et al.* (2012), aqui denominadas CI a CIV, e os dados deste trabalho.



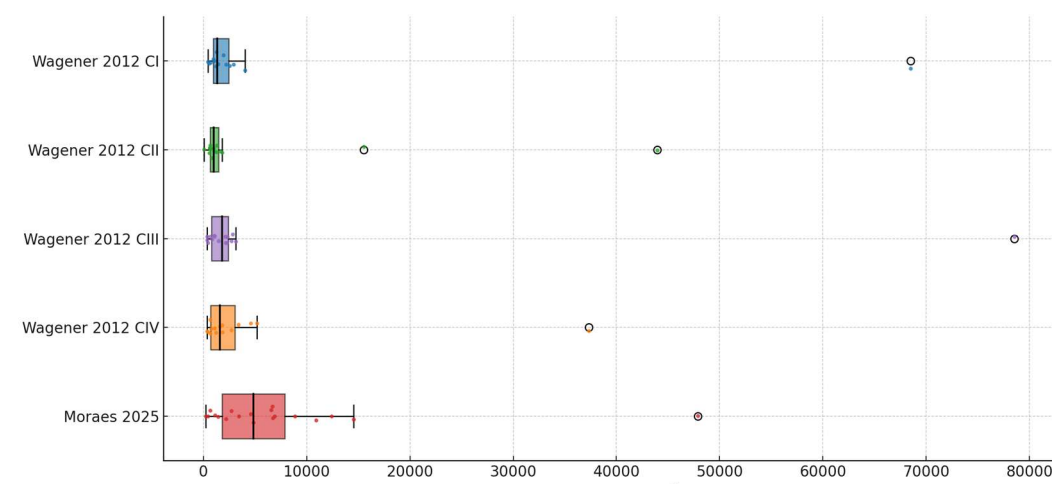


Figura 10 - Evolução temporal da contaminação por HPAs na baía de Guanabara com medianas e distribuição, com dados de (a) HPA_{tot} e (b) 16 HPAs obtidos nas campanhas de Wagener *et al.* (2012) e os dados deste trabalho.

Com os dados dos artigos citados na Figura 10, foi realizada uma análise estatística por meio do teste não-paramétrico de Mann-Whitney para verificar diferenças significativas entre os conjuntos de dados obtidos neste estudo e aqueles obtidos por Wagener *et al.* (2012). Na comparação individual daquele estudo com os obtidos neste trabalho, foi considerado um nível de significância de $p < 0,05$. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11:

Tabela 11 – Avaliações estatísticas entre os resultados de HPA_{tot} deste trabalho e de Wagener *et al.* (2012), ao nível de significação de 95%

Ano de Coleta	Artigo e Ano de Publicação	Avaliação Estatística
2005	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha I)	$p = 0,4137$ (não significativo)
2006	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha II)	$p = 0,0563$ (não significativo, próximo do limiar)
2006	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha III)	$p = 0,0169$ (significativo)
2007	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha IV)	$p = 0,0184$ (significativo)

Fonte: Elaboração própria.

Assim, considerando os resultados atualizados, apenas os conjuntos de dados provenientes das campanhas Wagener *et al.* (2012), campanhas III e IV, diferiram significativamente daqueles obtidos neste estudo. Há assim semelhança

estatística entre os resultados atuais e aqueles mais próximos temporalmente do derrame de óleo combustível ocorrido em 2000.

Quanto aos dados referentes aos 16 HPAs prioritários, o resultado do teste geral de Mann-Whitney também indicou diferenças significativas entre os grupos estudados. As comparações individuais entre as campanhas Wagener *et al.* (2012), e os dados deste estudo, considerando significância estatística em $p < 0,05$, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Avaliações estatísticas entre os resultados de 16 HPAs deste trabalho e de Wagener *et al.* (2012), ao nível de significância de 95%

Ano de Coleta	Artigo e Ano de Publicação	Condição Estatística
2005	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha I)	$p = 0,0021$ (significativo)
2006	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha II)	$p < 0,001$ (significativo)
2006	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha III)	$p = 0,0013$ (significativo)
2007	Wagener <i>et al.</i> (2012, campanha IV)	$p = 0,0026$ (significativo)

Fonte: Elaboração própria.

Desta forma, conclui-se que todas as campanhas de Wagener *et al.* (2012) apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação aos resultados obtidos neste estudo, para os 16 HPAs prioritários.

A diferença observada nas concentrações dos HPAs ressalta uma alteração mais evidente no nível de contaminação considerando os 16 HPAs prioritários. As concentrações atuais desse grupo ultrapassam os valores históricos reportados em estudos anteriores, indicando um agravamento da situação ambiental. Isso reforça a constatação de que a contaminação na área estudada está se tornando mais severa, com os HPAs prioritários ganhando maior relevância relativa à contaminação total.

Para que seja possível visualizar a evolução temporal das concentrações de HPAs ao longo das campanhas CI a CIV da avaliação pós-derrame de Wagener *et al.* (2012) com os dados deste trabalho, foi elaborada uma representação cartográfica com as campanhas CI a CIV. Este mapa é apresentado na Figura 11.

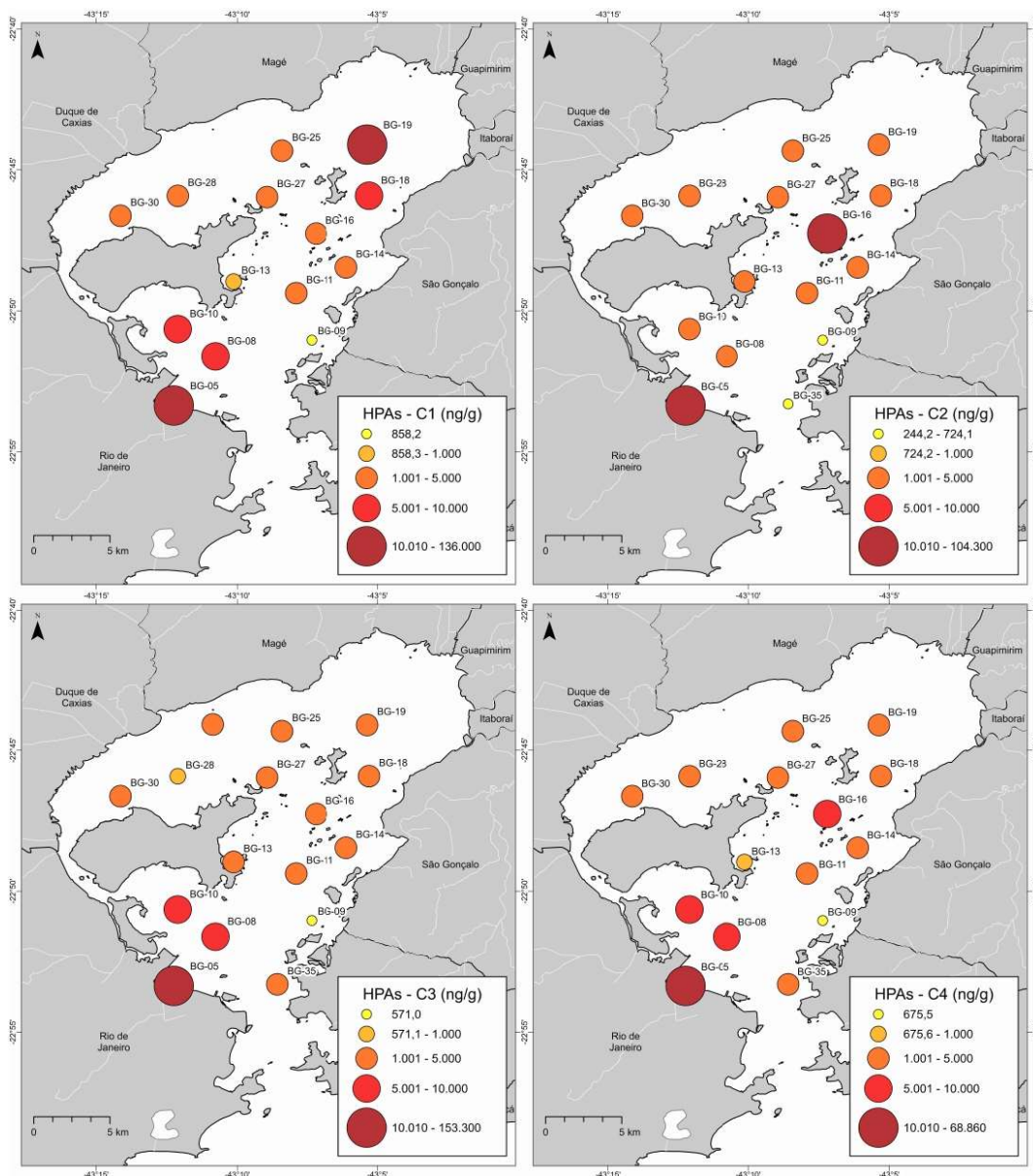


Figura 11 – Mapas das concentrações de HPA_{tot} para as campanhas C1 a C4 de Wagener *et al.* (2012)

A inclusão desse mapa (Figura 11) reforça a importância deste trabalho ao apresentar uma comparação do nível geral de contaminação na BG ao longo do tempo. Um aspecto relevante do painel das quatro campanhas é a variabilidade do primeiro nível de contaminação, que se altera conforme o menor valor detectado em cada período. Em todas as campanhas, a estação BG-09 apresentou as menores concentrações, refletindo um padrão de menor contaminação nessa localidade. A estação BG-05, em contrapartida, se destacou como a mais contaminada em todas as avaliações, evidenciando sua persistente condição como ponto crítico de contaminação na BG.

Ao comparar os dados das campanhas de 2005/2006, mostrados na Figura 11, com os resultados mais recentes (2022) deste estudo, trazidos anteriormente na Figura 9, observa-se uma expansão das áreas classificadas nos níveis mais elevados de contaminação ($>10.000 \text{ ng g}^{-1}$). Enquanto anteriormente essa condição era mais localizada, os dados atuais indicam uma dispersão mais ampla da contaminação, atingindo um número maior de estações.

O avanço da contaminação por HPAs, evidenciado pelo aumento temporal de suas concentrações, reflete uma mudança gradual no perfil de fontes de contaminação do sedimento na BG. Enquanto as emissões atmosféricas de origem pirolítica ainda desempenham um papel dominante, o incremento nas atividades de transporte e processamento de petróleo e derivados intensificou a vulnerabilidade ambiental da região, resultando em um acúmulo progressivo de HPAs petrogênicos nos sedimentos superficiais.

A interação entre diferentes fontes de contaminação ressalta a dinâmica complexa da contaminação da BG por HPAs, dado que ao longo das últimas décadas a persistência das assinaturas pirolíticas é sobreposta por um incremento contínuo dos aportes petrogênicos.

Estudos anteriores, como os de Pinheiro *et al.* (2017), Barakat *et al.* (2011) e Wagener *et al.* (2012), reforçam a resposta afirmativa à hipótese inicial, levantada na introdução deste trabalho, de que a contaminação por HPAs não decorre apenas de eventos agudos, como vazamentos acidentais de óleo, mas de um padrão de introdução contínua e crônica desses compostos no ambiente.

5.2.

Avaliação da origem dos HPAs por métodos estatísticos e Razões Diagnósticas

A identificação das possíveis fontes de HPAs em sedimentos marinhos é essencial para compreender a extensão da contaminação e dos potenciais impactos ambientais a ela associados. No entanto, devido à complexidade dos processos de transporte, intemperismo e biodegradação, métodos analíticos avançados são necessários para diferenciar essas fontes (Wang, 1999).

No presente estudo, foi sugerida uma abordagem diagnóstica com o objetivo de diferenciar fontes de HPAs, considerando três abordagens independentes entre si, a saber:

- (i) Lógica *fuzzy* (lógica difusa);
- (ii) Análise de agrupamento hierárquico (cluster);
- (iii) Razões diagnósticas.

5.2.1.

Lógica Fuzzy (Lógica Difusa)

A lógica *fuzzy* pode ser utilizada como uma abordagem computacional promissora para lidar com as incertezas inerentes às análises ambientais, oferecendo uma modelagem mais flexível das fontes de HPAs em sedimentos marinhos. Trata-se de uma vantagem metodológica que esta ferramenta proporciona em relação a outras técnicas (Wagener, 2019; Gripp, 2022).

Os sistemas de inferência *fuzzy* (FIS) e as funções de pertinência são utilizados para mensurar a probabilidade de uma amostra ter origem petrogênica ou pirolítica, possibilitando uma classificação mais robusta. A lógica *fuzzy*, além de sua utilização isolada, pode ser integrada a métodos estatísticos e abordagens de aprendizado de máquina, o que potencializa suas capacidades preditivas e eleva a confiabilidade das inferências produzidas. Desta forma, a modelagem *fuzzy* permite classificar as amostras de maneira probabilística e refletindo a complexidade das interações ambientais (Wagener, 2019).

A Figura 12 apresenta um mapa de distribuição dos aportes predominantemente petrogênicos e pirolíticos com segregação decorrente do uso da lógica *fuzzy*.

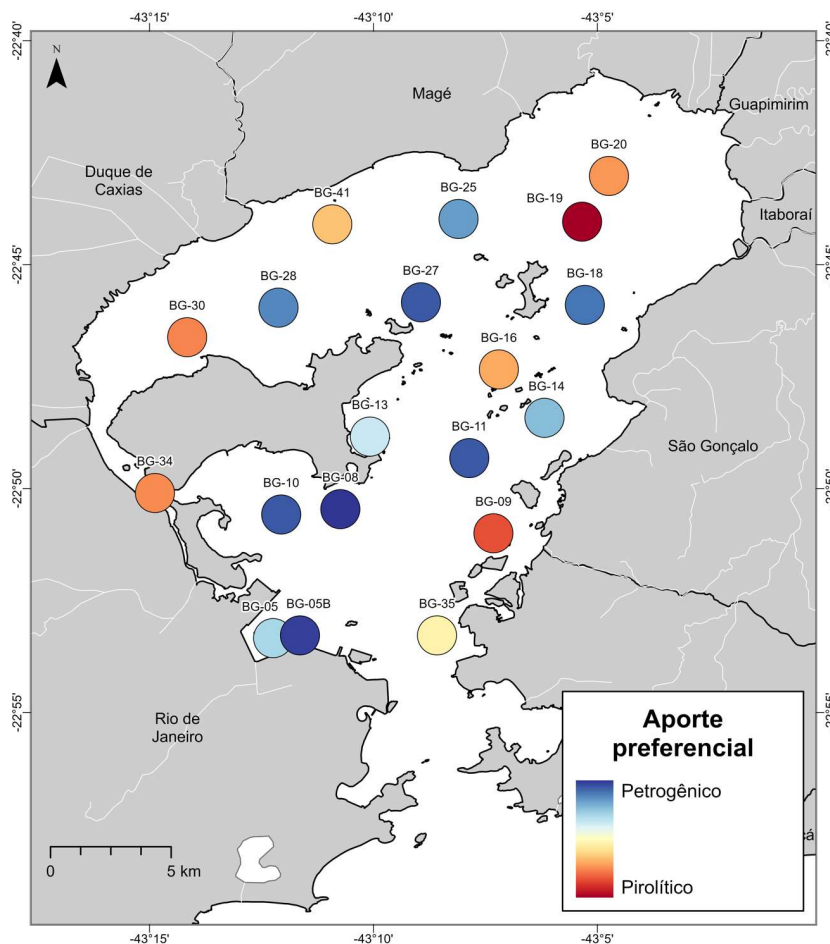


Figura 12 - Mapa de distribuição dos aportes predominantemente petrogênicos e pirolíticos, conforme a classificação obtida por meio da lógica *fuzzy*

Como observado no mapa (Figura 12), torna-se evidente a predominância de fontes petrogênicas na região sudoeste da baía e fontes pirolíticas distribuídas em sua extensão. Essa diferenciação sugere que as dinâmicas de circulação e deposição dos sedimentos, aliadas às atividades antrópicas, desempenham um papel fundamental na distribuição desses contaminantes.

As estações BG-05 e BG-05B, localizadas nos portos do Rio de Janeiro, apresentam predominância de contaminação petrogênica, com índices variando entre 67% e 90%. A intensa atividade portuária e industrial nessas áreas favorece a deposição de petróleo não queimado e resíduos oleosos nos sedimentos, criando um ambiente amplamente influenciado por fontes petrogênicas. A estação BG-09, situada no porto de Niterói, exibe um perfil majoritariamente pirolítico, atingindo 74%.

No Canal do Fundão (BG-34) e entorno da REDUC (BG-34), ocorre alta movimentação de veículos automotores e intensa atividade industrial, com o refino

de petróleo. Estes são fatores determinantes para a predominância do sinal pirolítico. Além disso, a proximidade do Aeroporto Galeão, um dos principais do país, contribui para o aumento da presença de hidrocarbonetos derivados da queima de combustíveis. Há pouca circulação de embarcações, o que reduz a influência petrogênica.

As estações BG-11 e BG-14, localizadas em zonas de alto fluxo e fundeio de embarcações, apresentam menor influência de fontes veiculares e rodoviárias. Nessas áreas, a principal fonte de contaminação está associada às atividades marítimas, incluindo tráfego de embarcações e operações de carga e descarga. Como consequência, há uma redução na contribuição de HPAs de origem pirolítica, favorecendo um perfil predominantemente petrogênico.

Nas proximidades do Terminal da Ilha D'Água e no entorno da Ilha do Governador (BG-08, BG-10, BG-13, BG-27 e BG-28), os sedimentos revelam uma contaminação petrogênica, variando entre 80% e 86%. O despejo contínuo de derivados de petróleo pode estar relacionado ao intenso fluxo de embarcações e operações com combustíveis fósseis, intensificando o acúmulo de HPAs petrogênicos nesses locais.

Em contraste, as estações BG-19 e BG-20, situadas na APA de Guapi-Mirim, e a BG-41, localizada no setor norte da BG, apresentam predominância pirolítica. Essa região, caracterizada por menor influência das marés e tráfego de embarcações, favorece a deposição de produtos da combustão e outros processos pirolíticos provenientes de diferentes áreas da baía. A menor movimentação da água limita a dispersão desses compostos, promovendo sua retenção nos sedimentos, ainda que em menor extensão do que em áreas mais impactadas da BG.

A estação BG-35, localizada em Niterói, próxima ao canal de acesso ao porto de Niterói, apresenta um perfil misto, com leve predominância pirolítica (51%). Isso sugere que essa área recebe influência tanto de fontes petrogênicas, como a deposição de petróleo não queimado, quanto de fontes pirolíticas, ligadas às atividades industriais e urbanas da região.

A estação BG-16, caracterizada por um perfil predominantemente pirolítico (67%), está situada entre a Ilha de Paquetá e a Ilha Redonda. Sua localização pode coincidir com um ponto de acúmulo de contaminantes pirolíticos transportados de diferentes regiões da BG, além de receber resíduos provenientes das populações circunvizinhas.

A estação BG-25, localizada próxima a Magé, tem perfil petrogênico (77%) e está situada na maior aglomeração urbana do extremo norte da BG. Há a possibilidade de descarte de hidrocarbonetos por esgotamento sanitário e industrial sem tratamento adequado, bem como fluxo de embarcações locais, contribuindo para o aumento da carga nos sedimentos dessa região.

Esses resultados evidenciam que a contaminação por HPAs na BG é altamente variável e depende das condições ambientais e antrópicas específicas de cada área. Regiões com intensa atividade portuária apresentam um perfil majoritariamente petrogênico, ao passo que locais com menor tráfego marítimo e menores efeitos de maré e correntes tendem a exibir um perfil predominantemente pirolítico.

5.2.2.

Análise de Agrupamento Hierárquico (Cluster)

Inicialmente, os dados dos HPAs individuais foram normalizados pela concentração total de HPAs, eliminando variações absolutas entre amostras. Para garantir maior exatidão, evitando distorções na análise de agrupamento hierárquico, as concentrações dos HPAs individuais abaixo do limite de quantificação (LQ) foram descartadas.

O cálculo do Z-Score foi aplicado para padronizar os dados, permitindo uma melhor interpretação das distribuições. Em sequência, a análise de agrupamento foi realizada utilizando a métrica de distância euclidiana e o método de Ward para definição dos clusters. O resultado dessa abordagem permitiu a separação das amostras em dois grupos principais. O Grupo 1, marcado em azul, na Figura 13, apresentou sinais característicos de contaminação pirolítica, contudo ali há uma presença relativamente mais relevante de HPAs alquilados, sugerindo desta forma um aporte com traço petrogênico mais intenso do que o identificado no outro grupo. O Grupo 2, marcado em vermelho, apresentou igualmente sinais característicos de contaminação pirolítica, sendo composto, em sua maioria, por HPAs com quatro ou mais anéis cíclicos, comuns em emissões resultantes da combustão incompleta de matéria orgânica e combustíveis fósseis. Neste grupo, o comportamento das concentrações dos HPAs parentais e alquilados se assemelha ao esperado para o perfil pirolítico, comparativamente ao Grupo 1.

O Grupo 1 engloba as estações BG-25, BG-28, BG-18, BG-27, BG-05, BG-14, BG-13, BG-10, BG-05B, BG-08 e BG-11, enquanto o Grupo 2 inclui as estações BG-41, BG-35, BG-30, BG-34, BG-09, BG-19, BG-16 e BG-20.

Considerando que a estação referente ao porto do Rio de Janeiro (BG-05) se encontra no Grupo 1, pode-se atribuir, relativamente, a este grupamento uma contribuição mais destacada de HPAs de origem petrogênica, em relação ao Grupo 2.

No Grupo 2, por sua vez, encontra-se a estação mais distante do porto, a BG-20, que se encontra na APA de Guapi-Mirim, ao qual pode se relacionar menor influência de fontes petrogênicas em relação ao outro grupo. Na prática ambos dos grupos apresentam forte presença de influência de fontes pirolíticas.

Os histogramas com as concentrações médias dos HPAs individuais, avaliados conforme os Grupos 1 e 2, são mostrados na Figura 13.

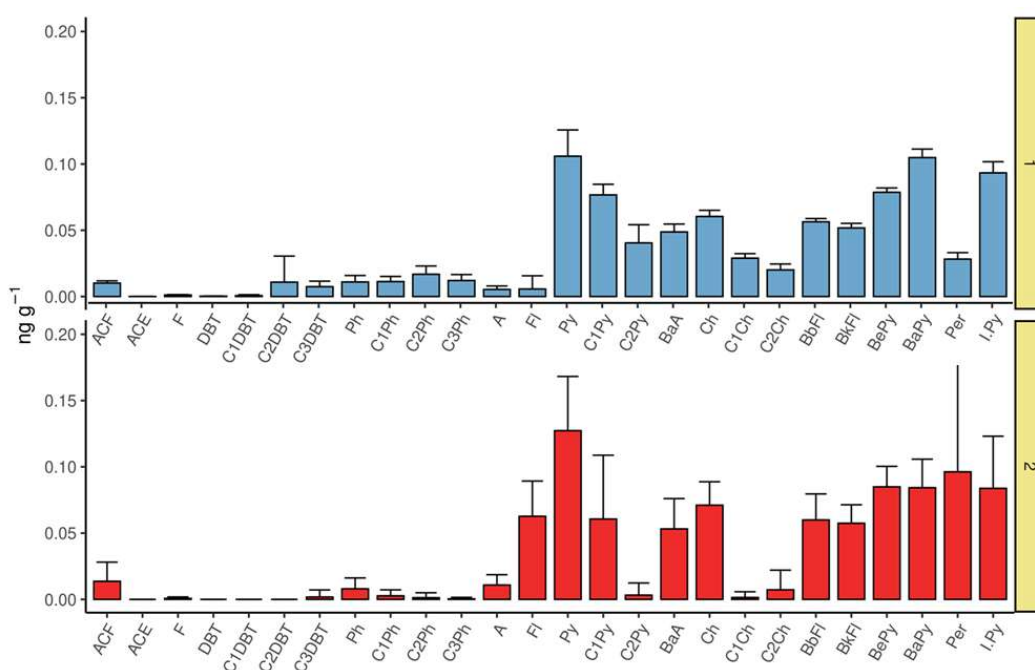


Figura 13 – Histogramas individuais de HPAs com valores médios e desvios-padrão, para as estações dos Grupos 1 e 2

Os histogramas das concentrações médias de HPAs não esclarecem a diferenciação entre os dois Grupos obtidos. No Grupo 1, marcado em azul, esperar-se-ia um perfil senoidal dos HPAs alquilados, tais como dibenzotiofenos (C1DBT, C2DBT, C3DBT), reconhecidamente biomarcadores típicos de poluição por petróleo bruto e seus derivados (Wang, 1999). Contudo, o que se observa são perfis inconclusivos quanto ao caráter petrogênico. Nota-se também que, com relação às

concentrações de HPAs de baixa massa molecular, este Grupo apresenta menores concentrações em relação ao Grupo 2.

Em contrapartida, o Grupo 2 apresenta elevadas concentrações de HPAs de alta massa molecular, como fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo(a)pireno (BaPy), benzo(k)fluoranteno (BkFl) e indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py), característicos de formação em processos de combustão (RAVINDRA, 2008).

Quanto aos HPAs parentais e seus homólogos alquilados, o Grupo 2 apresenta perfil mais descendente na relação entre HPAs parentais e seus homólogos alquilados, o que pode indicar a possibilidade de origem pirolítica. Estes padrões sugerem influência da deposição atmosférica de material proveniente da queima de combustíveis fósseis e biomassa (Zhang, 2004; Gramlich, 2023).

Os histogramas médios de cada grupo demonstraram que, apesar da separação estatística, os grupos não são tão distintos. A baixa presença de HPAs LMW, que geralmente caracterizam fontes petrogênicas, não contribui para o eventual indicativo de fontes petrogênicas na BG.

A análise dos dados de agrupamento (cluster) revelou a presença de padrões por meio do mapa de calor do cluster. Esse método se mostrou mais eficiente na identificação de agrupamentos em comparação ao histograma, permitindo a observação clara de dois grupos bem definidos. O mapa de calor é mostrado na Figura 14.

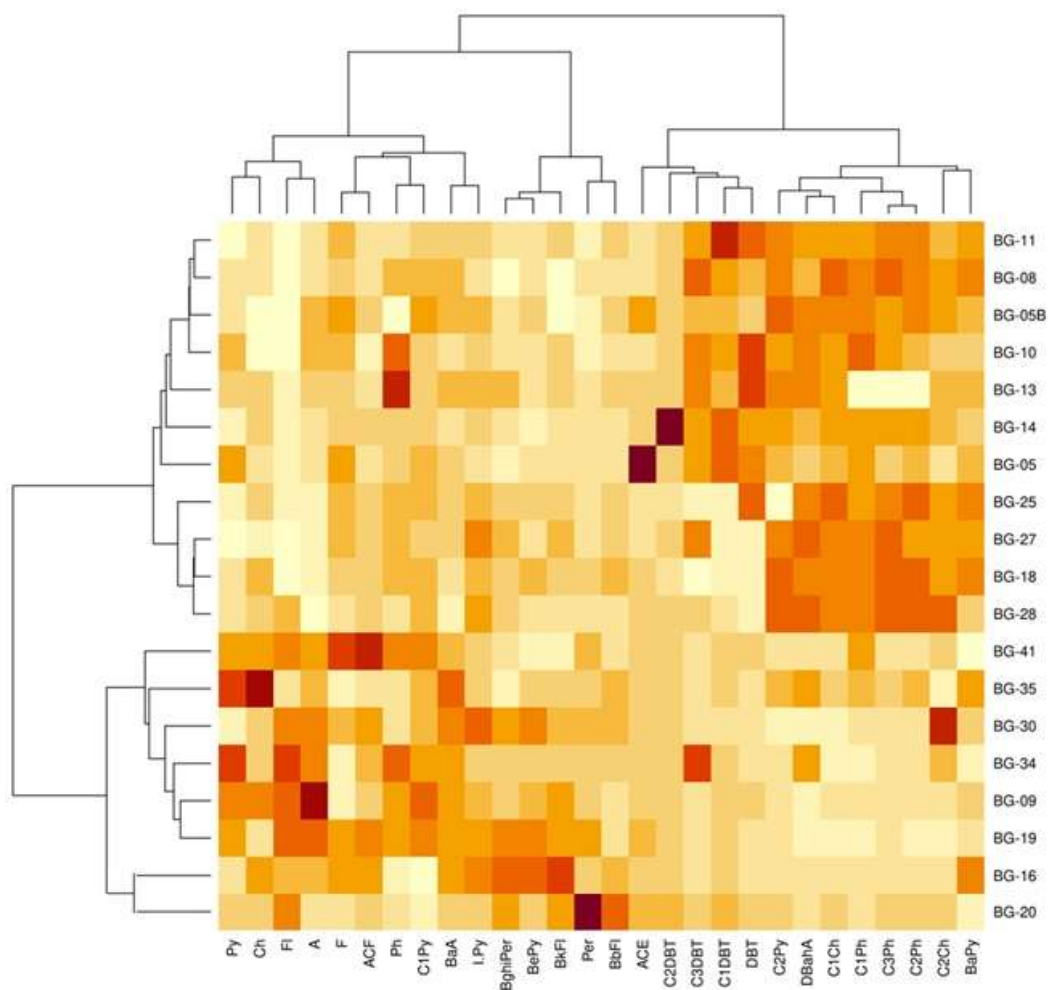


Figura 14 – Mapa de calor elaborado com as correlações entre os HPAs individuais das estações de coleta da baía de Guanabara

Na distribuição espacial das amostras, observa-se que as estações localizadas entre BG-11 e BG-28 apresentam um sinal predominante petrogênico, conforme indicado pelas cores quentes no quadrante superior direito do mapa de calor, dada a alta correlação com HPAs de menor massa, tais como dibenzotiofeno (DBT) e fenantreno (Ph), ambos os homólogos alquilados. Essa influência pode estar relacionada ao aumento do tráfego marítimo e à operação de bases *offshore* na região, contribuindo para a entrada de contaminantes oriundos de combustíveis fósseis e derramamentos de óleo.

De modo semelhante, no quadrante inferior esquerdo da Figura 14, que agrupa as estações entre BG-41 e BG-20, há uma segunda área onde predominam tons quentes, relacionados à maior correlação entre HPAs de maior massa, tais como fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Ch), benzo(b)fluoranteno (BbFl), benzo(k)fluoranteno (BkFl), benzo(g,h,i)perileno

(BghiPer), indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Py) sugerindo uma contribuição fortemente pirolítica.

5.2.3. Razões Diagnósticas

Com o intuito de identificar as estações quanto à origem da contaminação, foram utilizadas algumas das razões diagnósticas mais amplamente aceitas na literatura (Wakeham, 1996; Wang, 1999; Yunker, 2002; Zhang, 2008). Os gráficos destas razões diagnósticas calculadas, são mostradas na Figura 15:

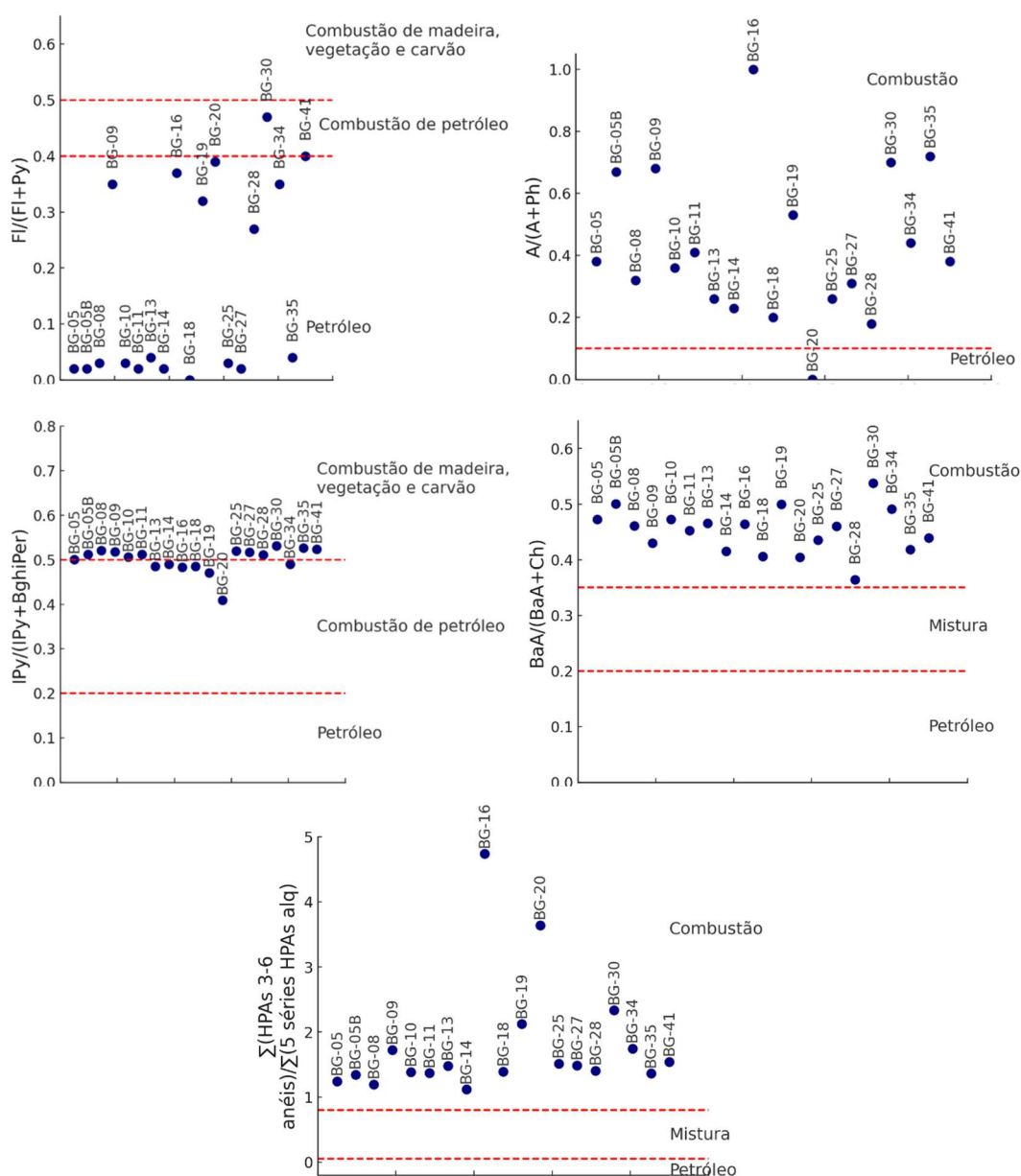


Figura 15 – Estações de coleta de sedimento da baía de Guanabara avaliadas por Razões Diagnósticas

Dentre todas as razões diagnósticas, a $Fl/Fl+Py$ apresentou os resultados aparentemente mais claros, ao identificar a maior parte das estações com influência de petróleo (petrogênico) e uma menor parte com combustão de petróleo (pirolítico). O gráfico apresentou duas regiões bem nítidas, onde ao centro houve correspondência com a região de combustão de biomassa e carvão bem como a parte superior da região de petróleo, enquanto a região inferior do gráfico apresentou maior influência petrogênica.

As razões $BaA/(BaA+Ch)$ e $I-Py/(I-Py+BghiPer)$ se mostraram pouco eficazes para indicar as fontes das contaminações nas estações, apresentando regiões no gráfico com transições sutis entre queima de biomassa e queima de petróleo $I-Py/(I-Py+BghiPer)$ ou mistura e combustão $BaA/(BaA+Ch)$.

A razão entre HPAs de baixo peso molecular (LMW) e alto peso molecular (HMW) é também utilizada na literatura como um indicador auxiliar na identificação da origem dos hidrocarbonetos, onde valores de LMW/HMW superiores a 1 geralmente indicam contribuição predominante de fontes petrogênicas (óleo cru e seus derivados), enquanto valores inferiores a 1 sugerem origem pirolítica, relacionada a processos de combustão. O gráfico com os dados de LMW/HMW para as estações é mostrado na Figura 16.

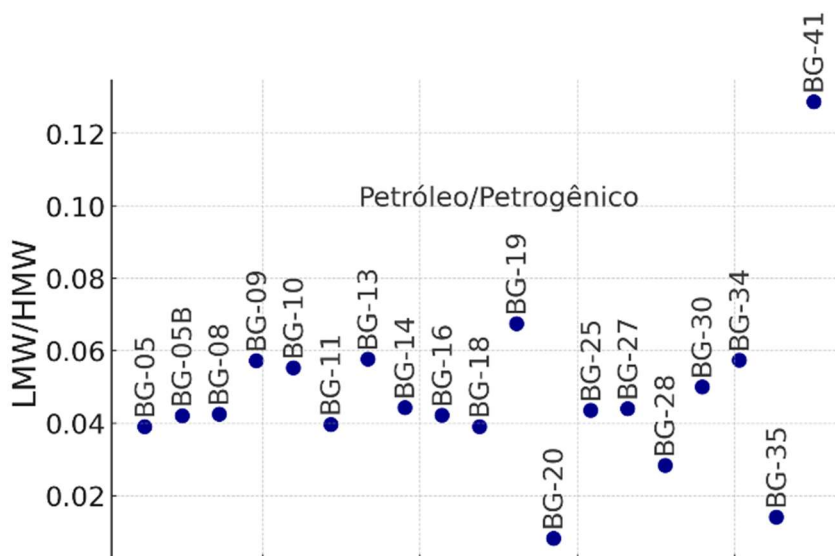


Figura 16 - Razão Diagnóstica LMW/HMW por estação de coleta de sedimento da baía de Guanabara

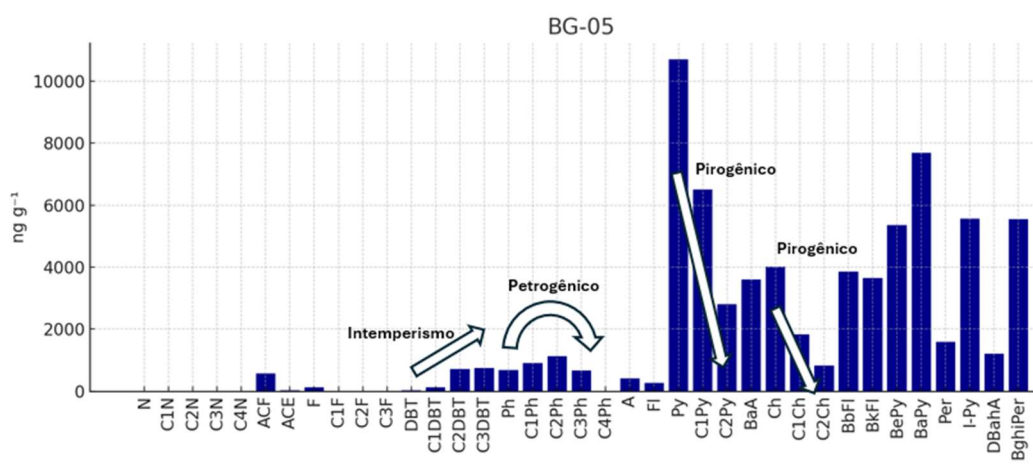
Observou-se que, nas estações analisadas, as concentrações absolutas dos HPAs classificados como LMW apresentaram-se, de modo geral, bastante reduzidas

em relação aos HPAs HMW, e frequentemente próximas dos limites de quantificação do método. Essa condição comprometeu a sensibilidade da razão LMW/HMW, de forma que não foram adequados para identificar as diferentes fontes de contaminação.

Considerando esta razão diagnóstica LMW/HMW, a predominância de compostos de alta massa molecular (HMW) em todas das estações analisadas sugere que a contaminação por HPAs na BG apresenta fonte predominantemente pirolítica. Essa conjectura é compatível com emissões atmosféricas de veículos automotores, atividades industriais, atividades portuárias, refino de petróleo e processos de queima de resíduos urbanos. Processos estes que historicamente têm contribuído para o perfil de poluição sedimentar da região.

A aplicação das razões diagnósticas por Pinheiro *et al.* (2017) forneceu uma caracterização detalhada da origem dos HPAs nos sedimentos da BG. Métodos baseados na razão ($Fl/(Fl+Py)$) foram utilizados para diferenciar entre fontes pirolíticas e petrogênicas, e os resultados indicaram que a predominância da poluição pirolítica persiste, porém com um avanço notável das contribuições petrogênicas, ao longo do tempo.

Na Figura 17 são mostrados os perfis dos HPAs parentais e seus homólogos alquilados, para duas estações que se situam em extremos geográficos da baía, o que coincide com os valores extremos de HPA_{tot} e, por sua vez, apresentam fontes petrogênica (BG-05) e pirolítica (BG-20).



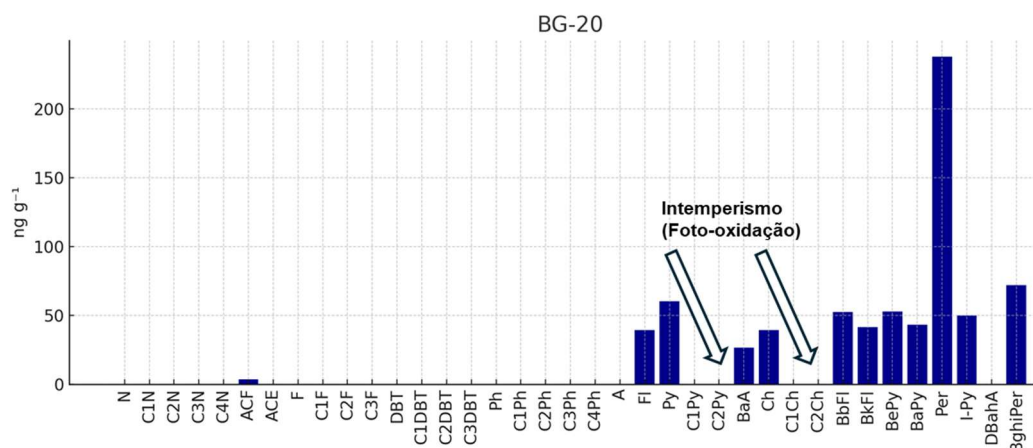


Figura 17 – Histograma com concentrações absolutas dos HPA's parentais e seus homólogos alquilados, para as estações (a) BG-05 e (b) BG-20

A influência petrogênica no padrão de contaminação da BG-05 foi evidenciada de forma discreta pela detecção de derivados alquilados do fenantreno (Ph) com perfil senoidal, sendo este um indicativo da introdução direta no ambiente de petróleo e derivados no ambiente. Aparecem também influência pirolítica devida ao pireno (Py) e criseno (Ch) e seus respectivos alquilados. O grupo do dibenzotiofeno (DBT) apresentou comportamento de intemperismo, possivelmente por degradação microbiológica, dado que o HPA parental apresenta menor concentração.

Para a BG-20 foram percebidos comportamentos semelhantes àqueles de fontes com intemperismo, com os HPA's parentais pireno e criseno sem seus homólogos alquilados, o que sugere degradação por foto-oxidação, conforme o mecanismo proposto por Prince *et al.* (2003).

A Figura 18 apresenta o gráfico de $\text{Log } \sum 5 \text{ Alquilados}$ versus $\text{Log } \sum 3-6 \text{ Anéis}$. Wagener *et al.* (2012) propuseram modificações neste diagnóstico, utilizando-o para distinguir a intensidade da contaminação por resíduos de petróleo degradados em diferentes amostras. Essa abordagem permite diferenciar as estações majoritariamente contaminadas por HPA's petrogênicos daquelas enriquecidas por HPA's pirolíticos (Gramlich, 2023). De forma geral, procura-se distinguir grupos de amostras acima e abaixo da curva traçada. Além destes grupos, o próprio coeficiente angular da reta (m) é um indicativo das fontes da contaminação. Com a inclinação da reta próxima à unidade ($m \sim 1$), as contribuições pirolíticas e petrogênicas, ao

passo que $m > 1$ indica contribuição maior de fontes petrogênicas e $m < 1$, fontes pirolíticas.

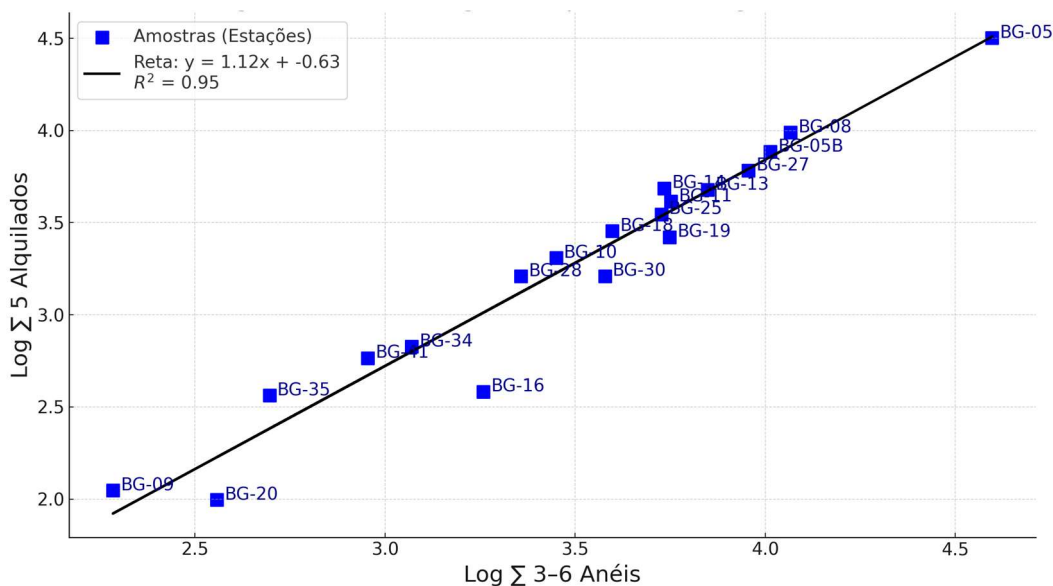


Figura 18 – Razões diagnósticas $\text{Log } \Sigma 5 \text{ Alquilados}$ versus $\text{Log } \Sigma 3-6 \text{ Anéis}$ para as estações de coleta da baía de Guanabara

No extremo superior à direita encontra-se a estação BG-05, das imediações do porto do Rio de Janeiro, com os maiores valores para os índices $\text{Log } \Sigma 5 \text{ Alquilados}$ e $\text{Log } \Sigma 3-6 \text{ Anéis}$, como já esperado, dado ser a mais contaminada. No canto inferior esquerdo, abaixo da curva, estão as estações BG-16 e BG-20, com o indicativo de fonte pirolítica mais pronunciado em relação à fonte petrogênica.

Com base na análise da correlação logarítmica entre a soma das famílias dos cinco HPAs alquilados ($\text{log } \Sigma 5 \text{ alquilados}$) e a soma dos HPAs de três a seis anéis aromáticos ($\text{log } \Sigma 3-6 \text{ anéis}$) para as estações da BG, observou-se um coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,95$), indicando uma forte associação linear entre esses dois grupos. A proximidade do fator 1 na reta de regressão, indica que há pouca influência das possíveis variações na composição relativa dos compostos, sendo aparentemente o fator concentração aquele que desempenha papel predominante na definição da assinatura geoquímica observada. Nesse contexto, a magnitude das concentrações absolutas tende a influenciar mais fortemente a classificação do sinal como petrogênico ou pirolítico, o que reforça a hipótese de que a diferenciação entre essas duas assinaturas não se dá apenas pela presença relativa dos marcadores, mas também pela intensidade com que eles ocorrem nas amostras analisadas.

A tendência observada corrobora os achados de Wagener *et al.* (2012), que enfatizaram a coexistência persistente e dinâmica de assinaturas pirolíticas e petrogênicas nos sedimentos da BG, com destaque para a influência crescente de atividades antrópicas ligadas ao setor portuário, ao tráfego de embarcações e à urbanização não planejada da bacia hidrográfica.

Adicionalmente, o valor elevado do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,95$) reforça a hipótese de que os HPAs alquilados e os HPAs de 3 a 6 anéis compartilham, em muitos casos, trajetórias ambientais semelhantes, tanto nos mecanismos de transporte e deposição quanto nas fontes potenciais. Essa correlação elevada sugere que ambos os grupos estão sujeitos a processos convergentes de emissão e acumulação sedimentar, o que dificulta a segregação categórica entre origens pirolíticas e petrogênicas, mas permite inferir tendências predominantes de composição.

Desta forma, a aplicação da análise de regressão entre $\log \Sigma 5$ alquilados e $\log \Sigma 3-6$ anéis configura-se como uma ferramenta diagnóstica relevante para avaliar o balanço relativo entre contribuições pirolíticas e petrogênicas nos sedimentos costeiros. Os resultados obtidos demonstram que a contaminação por HPAs na BG é caracterizada por um perfil quimicamente complexo, típico de ambientes urbanos-industriais, onde a multiplicidade de fontes dificulta abordagens de remediação baseadas em categorização simplificada. A inclinação da regressão, ligeiramente superior à unidade, aponta para a influência crescente de fontes petrogênicas, em consonância com o aumento documentado das atividades relacionadas ao manuseio, transporte e uso de petróleo e seus derivados ao longo da baía.

Este diagnóstico, que foi obtido ao serem consideradas as alquilações, se assemelha ao diagnóstico obtido na Figura 17, em que se observou, pelo perfil de alquilados de C_0 a C_n , que há sinais da ocorrência de fontes pirolíticas em praticamente todas as estações e petrogênicas em alguma extensão.

O composto perileno (Per) é frequentemente utilizado como marcador de fontes biogênicas ou naturais de HPAs em ambientes sedimentares (Wakeham, 1996). Segundo Massone *et al.* (2013a), a presença relativamente elevada de perileno em determinadas amostras da BG esteve associada a áreas com baixo grau de contaminação antrópica, sendo interpretada como indicativo de insumos naturais oriundos da matéria orgânica terrígena.

Na presente análise, a Figura 19 apresenta um histograma com os percentuais relativos de perileno em comparação à soma dos isômeros de HPAs de cinco anéis aromáticos ($\Sigma 5$ HPA) (Wakeham, 1996; Pinheiro, 2013). utilizados como referência para avaliação da origem dos compostos.

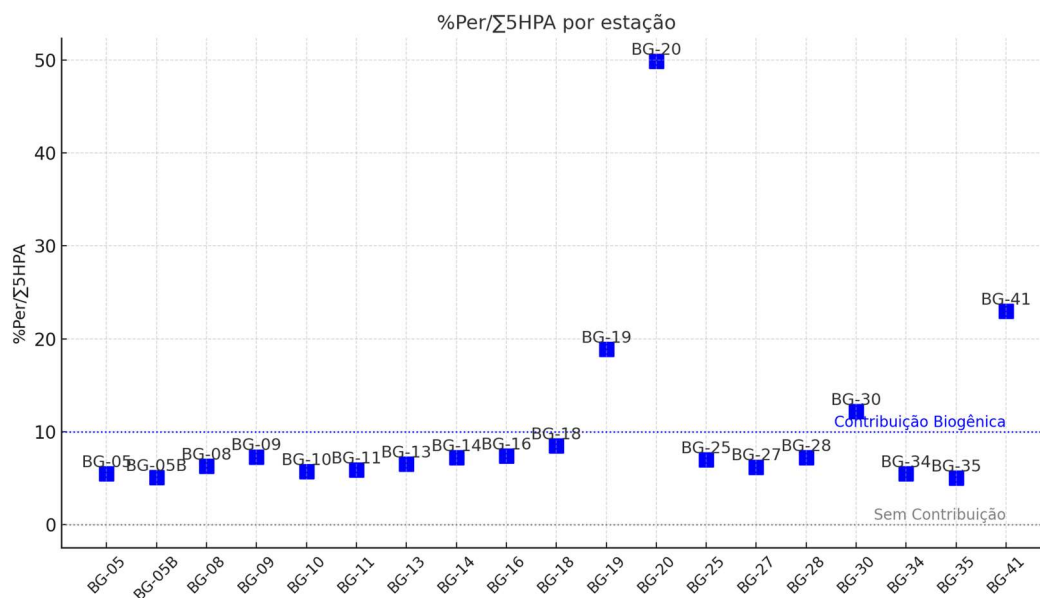


Figura 19 – Percentual de perileno em relação ao somatório dos HPAs de 5 anéis para as estações de coleta da baía de Guanabara

A literatura sugere que valores de $\text{Per}/\Sigma 5\text{HPA}$ superiores a 10% podem ser considerados fortemente indicativos de origem biogênica deste composto (Wakeham, 1996) os percentuais obtidos neste estudo, neste limiar, permitem inferir estímulos naturais mais expressivos em determinadas regiões da baía, especialmente nas áreas menos impactadas pela atividade urbana-industrial.

As estações BG-19 e BG-20, localizadas na APA de Guapi-Mirim, e a BG-41, próxima à foz do rio Estrela e a BG-30, próxima à REDUC, apresentaram os maiores valores relativos de perileno. Essas regiões são caracterizadas pela influência de diversos rios de origem continental, como os rios Guapi, Guaraí, Guaxindiba, Iriri, Macacu e o próprio rio Estrela, que contribuem com matéria orgânica terrígena e sedimentos.

Por outro lado, os menores percentuais de perileno foram observados na maioria das estações, situadas no setor sul da baía, altamente urbanizado e sujeito a intensos aportes de HPAs petrogênicos e pirolíticos. Nessas áreas, a contribuição de

fontes naturais é praticamente suprimida pela carga contaminante derivada da atividade antrópica contínua.

As razões diagnósticas entre HPAs, embora constituam uma abordagem amplamente empregada na literatura para inferência de suas fontes, apresentam sérias limitações quando aplicadas a ambientes altamente antropizados e quimicamente complexos, como é o caso da BG (Pinheiro, 2013).

Uma das principais limitações dessas razões é sua baixa capacidade de discriminar fontes em sistemas com múltiplos aportes. Na BG, onde há uma contribuição contínua de HPAs por vias urbanas, industriais, atmosféricas e marítimas, os valores obtidos por essas razões frequentemente resultam em classificações ambíguas ou muitas vezes contraditórias. Este problema é claramente evidenciado neste estudo, que observou, por exemplo, que a estação BG-05 apresentou padrões de razões diagnósticas clássicas que indicavam tanto fontes pirolíticas quanto mistas. Em regiões onde as fontes se sobrepõem espacial e temporalmente, como zonas portuárias, proximidade a refinarias, e áreas densamente urbanizadas, torna-se particularmente difícil isolar sinais químicos característicos de uma única origem.

Outro fator crítico que compromete a confiabilidade das razões diagnósticas é a modificação após a deposição dos HPAs nos sedimentos. Vários estudos, como os de Massone *et al.* (2013a), apontam que processos como biodegradação, volatilização e fotodegradação atuam seletivamente sobre os compostos de menor peso molecular (LMW), reduzindo artificialmente suas proporções em relação aos compostos mais pesados (HMW), fato também observado no presente trabalho. Isso pode conduzir à superestimação da contribuição pirolítica, mascarando fontes petrogênicas originalmente presentes. Em um ambiente tropical como o da BG, com altas temperaturas e intensa atividade microbiana, esses processos são ainda mais acentuados Wagener *et al.* (2012).

A estrutura urbana e industrial da região metropolitana do Rio de Janeiro também impõe uma limitação estrutural à aplicação desse método. A natureza difusa e constante das emissões atmosféricas pirolíticas, derivadas principalmente da queima de combustíveis fósseis e biomassa, dificulta a detecção de eventos pontuais de origem petrogênica, como vazamentos ou derramamentos de óleo. Os dados de Meniconi *et al.* (2005) mostram que, mesmo após o grave derramamento de óleo em 2000, os perfis químicos rapidamente passaram a ser dominados por

compostos característicos de combustão, obscurecendo a assinatura petrogênica do evento.

Adicionalmente, as razões diagnósticas tradicionais baseiam-se exclusivamente nos 16 HPAs prioritários definidos pela EPA, o que representa uma fração limitada do espectro químico presente em ambientes contaminados por petróleo. O estudo de Wagener *et al.* (2012) mostrou que, em regiões com forte influência petrogênica, os compostos alquilados superam em quantidade os HPAs parentais, e sua exclusão pode levar à subestimação significativa da contribuição do petróleo. A queda observada na razão 16 HPAs/37 HPAs em áreas como BG-05 é uma possível evidência deste viés analítico.

Por fim, deve-se considerar que as diferentes razões diagnósticas frequentemente apresentam inconsistência entre si. Silva *et al.* (2007), por exemplo, verificaram que razões como LMW/HMW e Ph/An indicavam origem pirolítica, enquanto outras apontavam para fontes mistas. Essa falta de concordância reduz a robustez metodológica do uso isolado dessas métricas como critério definitivo de identificação de fontes. A análise de dados da BG mostra que, em muitos casos, diferentes razões aplicadas a uma mesma amostra fornecem interpretações divergentes.

Diante desse panorama, é evidente que as razões diagnósticas, embora úteis como ferramenta preliminar, não foram concebidas para realidades como a da BG, caracterizadas por múltiplas fontes, degradação diferencial e interferência urbana constante. Sua aplicação deve, portanto, ser complementada com abordagens multivariadas, análises de compostos alquilados e métricas de risco ecológico, que fornecem um diagnóstico mais sensível e realista da contaminação por HPAs em sistemas costeiros tropicais. Ignorar essas limitações pode levar a interpretações equivocadas, comprometendo ações de gestão ambiental e estratégias de remediação.

5.3.

Avaliação da Toxicidade dos Sedimentos das Estações da Baía de Guanabara

Para realizar o cálculo da Quociente de Equivalência Tóxica (TEQ) como benzo(a)pireno (TEQ-BaPy) dos HPAs a partir das concentrações obtidas, foram

empregados os TEFs (*Toxic Equivalency Factors* – Fatores de Equivalência Tóxica) específicos para cada composto (Johnston, 2015).

Dessa forma, HPAs altamente tóxicos, como o dibenzo(a,h)antraceno (DBahA) e o próprio BaPy, possuem maior impacto no TEQ final, enquanto compostos menos tóxicos, como o benzo(g,h,i)perileno (BgHiPer), apresentam contribuição reduzida. O método permite uma análise mais precisa da contaminação ambiental, pois não se baseia apenas na presença dos HPAs, mas também em sua toxicidade relativa.

Os valores de TEQ foram categorizados em três níveis de risco: baixo ($<1000 \text{ ng g}^{-1}$), moderado ($1000\text{--}5000 \text{ ng g}^{-1}$) e alto ($\geq 5000 \text{ ng g}^{-1}$), conforme proposto por Nisbet *et al.* (1992). Os sedimentos coletados em cada estação foram classificados de acordo com os índices TEQ calculados, conforme dados calculados, apresentados na Tabela 13 e representados graficamente na Figura 20.

Tabela 13 - Quociente de Equivalência Tóxica como benzo(a)pireno (TEQ-BaPy) e Grau de Risco associado aos sedimentos para as estações de coleta da baía de Guanabara

Estação	TEQ-BaPy (ng g^{-1})	Grau de Risco
BG-05	10613	Alto
BG-05B	2792	Moderado
BG-08	3439	Moderado
BG-09	63,6	Baixo
BG-10	869	Baixo
BG-11	1623	Moderado
BG-13	2403	Moderado
BG-14	2451	Moderado
BG-16	62,7	Baixo
BG-18	1452	Moderado
BG-19	2411	Moderado
BG-20	3194	Moderado
BG-25	1812	Moderado
BG-27	2666	Moderado
BG-28	745	Baixo
BG-30	2348	Moderado
BG-34	2563	Moderado
BG-35	842	Baixo
BG-41	1014	Moderado

Fonte: Elaboração própria.

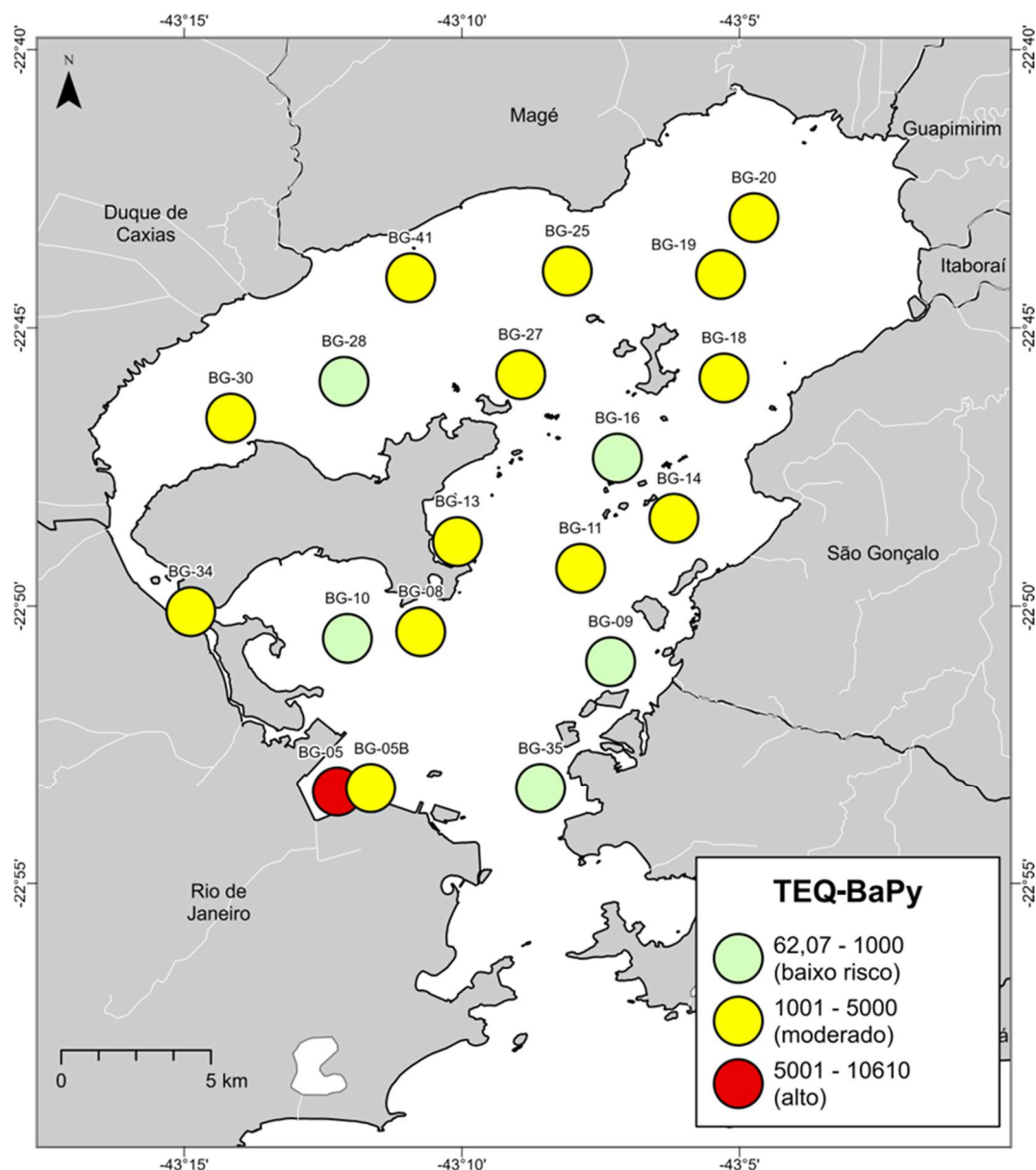


Figura 20 – Dados calculados de TEQ-BaPy para as estações de coleta da baía de Guanabara

Os resultados indicam um risco variável de toxicidade entre as estações, com algumas áreas apresentando risco moderado a alto. Destacou-se a estação BG-05 (Porto do Rio de Janeiro, TEQ-BaPy = 10610), com a maior toxicidade estimada.

A estação BG-09 (Porto de Niterói) não apresentou compostos que excederam os limites do TEL, ao passo que, na estação BG-05, um total de 11 compostos ultrapassou esse limite. Para o PEL, os HPAs excedentes foram mais limitados, atingindo até 6 compostos (BG-05). Analogamente, o número de compostos que excederam o ERL variou de 0 (BG-09) a 10 (BG-05), enquanto para o ERM o máximo foi atingido em 4 compostos (BG-05).

A comparação revelou que, embora alguns locais não ultrapassem os limites de PEL e ERM para HPA_{tot} , alguns compostos, tais como BaPy e DBahA excedem frequentemente os valores de TEL/ERL, fato este que não tem destaque quando se avalia somente a soma total de HPAs, tal como citado por Pinheiro *et al.* (2017) em ambientes portuários brasileiros.

A comparação entre as diferentes formas de estimar a toxicidade revelou que, embora algumas estações não ultrapassem os limites estabelecidos pelas diretrizes de PEL e ERM quando consideradas as concentrações totais de HPAs, a avaliação individual dos compostos evidencia um quadro distinto. Desta forma, alguns HPAs de reconhecida toxicidade, tais como o benzo(a)pireno (BaPy) e o dibenzo(a,h)antraceno (DBahA), frequentemente excedem os valores de TEL e ERL, revelando que, mesmo em áreas classificadas como de risco moderado segundo a soma total dos HPAs, podem ocorrer concentrações potencialmente nocivas à biota bentônica. Esse comportamento sugere que a análise integrada de somatórios pode mascarar a presença de contaminantes de alta toxicidade relativa, subestimando o risco ecológico real. Situação análoga foi reportada por Pinheiro *et al.* (2017) em estudos conduzidos em ambientes portuários brasileiros, nos quais a avaliação composta dos HPA_{tot} ocultou excedências críticas de compostos individuais de maior peso molecular e relevância toxicológica.

6. Conclusões e Perspectivas Futuras

Os resultados deste estudo evidenciam que a contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos da baía de Guanabara (BG) permanece generalizada, intensa e com caráter crônico, indicando um cenário persistente da contaminação dos sedimentos superficiais. As concentrações observadas variaram entre níveis moderados e valores extremamente elevados, com destaque para a zona portuária do Rio de Janeiro. As outras estações também exibiram níveis de contaminação de moderada a alta, refletindo fontes ativas e difusas de contaminantes em diferentes compartimentos da baía. A análise toxicológica baseada no Quociente de Equivalência Tóxica ao Benzo(a)pireno (TEQ-BaPy) demonstrou que uma parcela significativa das amostras ultrapassa o limite para remoção do sedimento, estabelecido pela resolução CONAMA 454/2012, destacando a relevância ecológica dos impactos observados.

Dadas as limitações nas medições de HPAs, evidencia-se que a implementação de um sistema de avaliação que integre a lógica *fuzzy* a métodos tradicionais é imprescindível. Essa abordagem não apenas contribui para a quantificação do impacto ambiental, a partir de um ponto de vista científico, mas também proporciona informações úteis para políticas de gestão e recuperação ambiental na BG, contribuindo para um futuro mais sustentável da região.

A evolução da contaminação por HPAs nos sedimentos analisados entre 2000 e 2022 revela um cenário de cronicidade e complexidade quanto às fontes de contaminação, com forte influência antrópica e persistência crítica destes compostos em níveis elevados ao longo de mais de duas décadas, com múltiplas fontes e complexas interações ambientais.

Comparando-se os dados atuais com séries temporais de estudos anteriores, observa-se que não houve redução substancial nas concentrações de HPAs nas últimas duas décadas. Ao contrário, várias estações mantêm ou superam os níveis reportados nos anos 2000, indicando que a contaminação sedimentar permanece sustentada por aportes contínuos, ao invés de eventos agudos isolados. Mesmo regiões periféricas, anteriormente caracterizadas por menor impacto, vêm acumulando HPAs, ampliando o raio de influência da contaminação.

A análise integrada dos dados indica que a contaminação da BG é multifacetada, com predomínio de HPAs de origem pirolítica, associados à queima incompleta de combustíveis fósseis e biomassa, em praticamente toda a área estudada. Contudo, a presença marcante de HPAs alquilados e de baixa massa molecular nas proximidades do Porto do Rio de Janeiro, associada aos resultados das razões diagnósticas e da lógica *fuzzy*, aponta para uma contribuição petrogênica relevante, evidenciando a influência das atividades operacionais ligadas à indústria do petróleo e seus derivados. A dinâmica das fontes mostra-se, portanto, em transição, refletindo a intensificação do uso da baía como suporte às operações *offshore* e os aportes contínuos decorrentes das atividades urbanas e industriais.

Diante da complexidade e da persistência do problema, recomenda-se a adoção de abordagens analíticas mais sensíveis e integradas, incluindo a quantificação sistemática de HPAs alquilados e a incorporação de métricas de risco ecológico como ferramentas para suportar esta avaliação. O mapeamento contínuo de pontos críticos e o acompanhamento da evolução temporal da contaminação do sedimento serão essenciais para orientar políticas públicas eficazes e embasar as estratégias de gestão ambiental.

A reversão desse quadro de contaminação crônica observado exigirá, além de conhecimento técnico qualificado, de uma articulação que integre os mais diversos agentes, incluindo aqueles relacionados à ciência, ao governo e à sociedade civil, para que seja firmado um compromisso com a sustentabilidade ambiental desse importante sistema estuarino, uma tarefa que, certamente, não será fácil.

Referências Bibliográficas

ABDEL-SHAIFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016.

ANDERSON, J. T.; ACHTEN, C. Time to say goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an up-to-date use of PACs for environmental purposes. *Polycyclic Aromatic Compounds*, v. 35, n. 2–4, p. 330–354, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>.

ANTOŠOVÁ, B. et al. Chemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by ferrates (VI). *Ecological Chemistry and Engineering S*, v. 27, n. 4, p. 529–542, 2020.

ARARUNA JÚNIOR, J. T.; CAMPOS, T. M. P. de; PIRES, P. J. M. Sediment characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Coastal Research*, v. 71, p. 41–47, 2014.

BARAKAT, A. O. et al. Distribution and characteristics of PAHs in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, v. 62, n. 9, p. 1969–1978, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.024>.

BARBOSA, M. C.; ALMEIDA, M. D. S. S. de; MARIZ, D. F.; ALMEIDA, J. L. D. S. S. de. Studies of channel sediments contaminated with organics and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, v. 110, p. 29–38, 2004.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of the Western Mediterranean Sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 17, n. 5, p. 765–776, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>.

BEZDEK, J. C.; EHRLICH, R.; FULL, W. FCM: the fuzzy c-means clustering algorithm. *Computers & Geosciences*, v. 10, n. 2–3, p. 191–203, 1984. DOI: [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(84\)90020-7](https://doi.org/10.1016/0098-3004(84)90020-7).

BOEHM, P. D.; FARRINGTON, J. W. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. *Environmental Science & Technology*, v. 18, n. 11, p. 840–845, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1021/es00129a007>.

BOTELHO, A. L. M. *Análise da contaminação por óleo na APA de Guapimirim – RJ: aspectos geoquímicos e socioambientais*. 2003. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) — Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2003. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/304128300>.

BRASIL. Resolução CONAMA n° 454, de 1 de novembro de 2012. Dispõe sobre os critérios de qualidade ambiental para o manejo de águas salobras e salinas. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2012.

CALIFORNIA. Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHHA). *Dibenz[a,h]anthracene — a summary of evidence on its carcinogenicity and genotoxicity*. Sacramento, CA: OEHHHA, jul. 2011. Disponível em: <https://oehha.ca.gov/sites/default/files/media/downloads/crn/101211dibenzanthracenescic.pdf>.

CAMARGO, M. Z.; SANDRINI-NETO, L.; CARREIRA, R. S.; CAMARGO, M. G. Effects of hydrocarbon pollution in the structure of macrobenthic assemblages from two large estuaries in Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 125, p. 66–76, 2017.

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

CATANZARO, L. F.; BAPTISTA NETO, J. A.; GUIMARÃES, M. S. D.; SILVA, C. G. Distinctive sedimentary processes in Guanabara Bay – SE/Brazil, based on the analysis of echo-character (7.0 kHz). *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 22, n. 1, p. 69–83, 2004.

CHEN, B.; WANG, Y.; HU, D. Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi.

Journal of Hazardous Materials, v. 179, n. 1–3, p. 845–851, 15 jul. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.082>.

COMPANHIA DOCAS DO RIO DE JANEIRO (PORTOSRIO). Porto do Rio de Janeiro amplia calado para 15,30 m e eleva capacidade operacional. 7 abr. 2025. Disponível em: <https://www.portosrio.gov.br/pt-br/node/4845>.

CRUZ, A. A. A. D. *Eutrofização antropogénica da Baía de Guanabara*. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências do Mar) — Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa. Disponível em: https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/25787/1/ulfc120713_tm_Alexandre_Cruz.pdf.

CRUZ, J. F. M. *Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-Raman*. 2003. Tese (Doutorado em Química) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

D'ADAMO, R.; PELOSI, S.; TROTTA, P.; SANSONE, G. Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Marine Chemistry*, v. 56, n. 1–2, p. 45–49, 1997.

DAHLE, S. et al. Polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the Barents Sea sediments: small changes over the recent 10 years. *Marine Biology Research*, v. 5, n. 1, p. 101–108, 2009.

FARIAS, C. O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A. de L. R.; SCOFIELD, A. de L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, v. 39, p. 289–307, 2008.

FERRARO, M. B. et al. fclust: an R package for fuzzy clustering. *The R Journal*, p. 1–18, 2019.

FONSECA, E. M.; BAPTISTA NETO, J. A.; POMPERMAYER, F. C. L. (org.). *Baía de Guanabara: um ambiente em transformação*. Rio de Janeiro: Ape'Ku, 2021.

FREIRE, M. M. *Determinação de metabólitos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em bile de peixes como biomarcador na Baía de Guanabara*. 2008. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://arca.fiocruz.br/items/a0001e55-1225-468f-88b0-0e2317843f4f>.

FROMME, H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons including dibenzopyrenes in indoor air samples from schools and residences in Germany. *Atmospheric Environment*, v. 309, p. 119946, 2023.

GABARDO, I. T. et al. Hydrocarbon and ecotoxicity in seawater and sediment samples of Guanabara Bay after the oil spill in January 2000. Em: *International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, 2001. p. 941–950.

GABARDO, I. T. et al. Oil spills in a tropical country – Brazilian case studies. Em: *International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, 2003. p. 1039–1049.

GHOSAL, D. et al. Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Frontiers in Microbiology*, v. 7, p. 1369, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>.

GILGENAST, E.; BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 401, n. 3, p. 1059–1069, ago. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5134-9>.

GRAMLICH, K. C. *Mexilhões Perna perna (Linnaeus, 1758) como biomonitores de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Monumento Natural do Arquipélago das Ilhas Cagarras (RJ)*. 2023. Dissertação (Mestrado em Química) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

GRIPP, L. et al. Fuzzy logic: adding natural uncertainties into environmental assessment. *Ocean and Coastal Research*, v. 70, p. e22015, 2022.

HAMACHER, C.; MURARO, L. G.; SCOFIELD, A. de L.; WAGENER, A. The impact of oil spill in mangroves: a case study in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. Em: *Oil Spill 2002*, 2002, Rhodes. Anais [...], 2002.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, n. 1–3, p. 1–15, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.137>.

HUANG, L.; CHERNYAK, S. M.; BATTERMAN, S. A. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA. *Science of The Total Environment*, v. 487, p. 173–186, 2014.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*. v. 32. Geneva: World Health Organization, 1983.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. v. 92. Lyon: World Health Organization, 2005.

JAMESON, C. W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and associated occupational exposures. Em: *Tumour site concordance and mechanisms of carcinogenesis*. Lyon (FR): International Agency for Research on Cancer, 2019. (IARC Scientific Publications, n. 165). Cap. 7. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK570325/>.

JOHNSTON, J. *Evaluating the human health toxicity of carcinogenic PAHs (cPAHs) using toxicity equivalency factors (TEFs): Implementation Memorandum #10*. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <https://apps.ecology.wa.gov/publications/documents/1509049.pdf>.

KATSOYIANNIS, A.; BREIVIK, K. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, v. 184, p. 488–494, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>.

KEHRIG, H. A.; COSTA, M. F.; MOREIRA, I.; MALM, O. Total and methylmercury in a Brazilian estuary, Rio de Janeiro. *Marine Pollution Bulletin*, v.

44, n. 10, p. 1018–1023, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0025-326x\(02\)00140-6](https://doi.org/10.1016/s0025-326x(02)00140-6).

KIM, K.; JAHAN, S. A.; KABIR, E.; BROWN, R. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International*, v. 60, p. 71–80, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>.

KJERFVE, B.; RIBEIRO, C. H. A.; DIAS, G. T. M.; FILIPPO, A. M.; QUARESMA, V. S. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, v. 17, n. 13, p. 1609–1643, 1997.

KUREK, J. et al. Legacy of a half century of Athabasca oil sands development recorded by lake ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 110, n. 5, p. 1761–1766, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1217675110>.

LARSEN, R. K.; BAKER, J. E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n. 9, p. 1873–1881, 2003.

LEE, B.; YI, J. A statistical approach for determining the environmental impact of polynuclear aromatic hydrocarbons in an oil spill–contaminated coastal area. *Environmental Pollution*, v. 105, p. 391–396, 1999.

LI, XIANGZHI et al. Air pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons generated by human activities and their health effects in China. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, pt. 2, p. 1360–1367, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.077>.

LI, Y. et al. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Huangpu River, Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 8, p. 2931–2938, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.046>.

LIMA, A. L. C.; FARRINGTON, J. W.; REDDY, C. M. Combustion-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment — a review. *Environmental*

Forensics, v. 6, n. 2, p. 109–131, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1080/15275920590952739>.

LONG, E. R. et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environmental Management*, v. 19, n. 1, p. 81–97, 1995.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; DI CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environmental Pollution*, v. 119, n. 1, p. 91–98, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00321-9).

MAI, B. et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. *Environmental Science & Technology*, v. 37, n. 21, p. 4855–4863, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/es034514k>.

MASSONE, C. G. *Avaliação da distribuição de hidrocarbonetos em matrizes ambientais e avaliação crítica das ferramentas de diagnóstico de fontes*. 2013. Tese (Doutorado em Química) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013a.

MASSONE, C. G.; WAGENER, A. de L.; ABREU, H. M. de; VEIGA, Á. Revisiting hydrocarbons source appraisal in sediments exposed to multiple inputs. *Marine Pollution Bulletin*, v. 73, n. 1, p. 345–354, 2013b.

MEADOR, J. P.; STEIN, J. E.; REICHERT, W. L.; VARANASI, U. *Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 143, p. 79–165, 1995. DOI: 10.1007/978-1-4612-2542-3_4.

MENICONI, M. F. G. *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes*. 2007. Tese (Doutorado em Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

MENICONI, M. F. G. et al. Brazilian oil spills chemical characterization — case studies. *Environmental Forensics*, v. 3, n. 3–4, p. 303–321, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1080/713848377>.

MENICONI, M. F.; MASSONE, C. G.; SCOFIELD, A. D. L.; JUNIOR, V. J. Oil spill aftermath: temporal evaluation of hydrocarbon sources in Guanabara Bay, Brazil. Environment Canada Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar (AMOP) Proceedings, v.1, n. 1, p; 75-92, 2005.

MOORTHY, B.; CHU, C.; CARLIN, D. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons: from metabolism to lung cancer. *Toxicological Sciences*, v. 145, n. 1, p. 5-15, 2015.

NASCIMENTO, M. et al. Embarcações abandonadas na Baía de Guanabara e suas implicações ambientais. *Sistemas & Gestão*, v. 18, n. 1, 2023. DOI: <https://doi.org/10.20985/1980-5160.2023.v18n1.1848>.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Oil in the sea III: inputs, fates, and effects*. Washington, DC: National Academies Press, 2003. DOI: <https://doi.org/10.17226/10388>.

NEFF, J. M. Bioaccumulation in Marine Organisms - Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water, Em: Bioaccumulation in 79 Marine Organisms - Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water, Elsevier, 2002, p. 241–318. doi: 10.1016/B978-008043716-3/50016-6.

NEFF, J. M. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects*. London: Applied Science Publishers, 262 p, 1979.

NEWMAN, M. C. Major classes of contaminants. Em: NEWMAN, M. C. *Fundamentals of ecotoxicology*. 4. ed. [S.l.]: CRC Press, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781351133999-2>.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 16, n. 3, p. 290–300, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X).

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. *Transformando nosso mundo: a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável*. Nova York: ONU, 2015.

PARNIS, J. M.; MACKAY, D.; HARNER, T. Temperature dependence of Henry's law constants and KOA for simple and heteroatom-substituted PAHs by COSMO-RS. *Atmospheric Environment*, v. 110, p. 27–35, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.03.032>.

PERES, S. M. et al. Tutorial sobre Fuzzy-c-Means e Fuzzy Learning Vector Quantization: abordagens híbridas para tarefas de agrupamento e classificação. *Revista de Informática Teórica e Aplicada*, v. 19, n. 1, p. 120–163, 2012.

PETROBRAS; CENPES; SEGEN. *Caracterização preliminar do impacto do vazamento acidental de óleo ocorrido em 18/01/00 na Baía de Guanabara*. Instituto de Biologia e Instituto de Química – UFRJ; Departamento de Oceanografia e Hidrologia – UERJ; Departamento de Química – PUC-Rio; Instituto de Geociências – LAGEMAR/UFF. Rio de Janeiro, fev. 2000.

PINHEIRO, P. P. O. *Composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos nas principais regiões portuárias da costa sudeste brasileira*. 2013. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) — Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

PINHEIRO, P. P. O.; MASSONE, C. G.; CARREIRA, R. S. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: a regional assessment in SE Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 120, p. 6–17, 2017.

PRINCE, R. C. et al. The roles of photooxidation and biodegradation in long-term weathering of crude and heavy fuel oils. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 8, n. 2, p. 145-156, 2003.

QUEIROZ, A. F. S.; CELINO, J. J. Impacto ambiental da indústria petrolífera em manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil). *Boletim Paranaense de Geociências*, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

R CORE TEAM. *R: a language and environment for statistical computing*. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2019. Disponível em: <http://www.R-project.org/>.

RANGEL, C. M. A.; NETO, J. A. B.; FONSECA, E. M. Estudo geoambiental das concentrações de hidrocarbonetos de petróleo (policíclicos aromáticos – HPAs) ao longo do Rio Estrela, Baía de Guanabara – RJ. *Revista Tamoios*, v. 8, n. 2, 2012. DOI: <https://doi.org/10.12957/tamoios.2012.5083>.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>.

REIS, F. B. *Análise da qualidade de sedimentos de dragagem no Porto do Rio de Janeiro: considerações sobre métodos de coleta, área de descarte e contaminantes*. 2020. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2020.

ROSPONDEK, M. J. et al. Novel aryl polycyclic aromatic hydrocarbons: phenylphenanthrene and phenylanthracene identification, occurrence and distribution in sedimentary rocks. *Organic Geochemistry*, v. 40, n. 9, p. 986–1000, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.06.001>.

SILVA, D. C. P. et al. Derramamento de óleo no mar e implicações tóxicas da exposição aos compostos químicos do petróleo. *Revista Contexto & Saúde*, v. 21, n. 44, p. 332–344, 2021.

SILVA, F. S. et al. Matéria orgânica particulada e atividade bacteriana nos sedimentos superficiais da Baía de Guanabara, no Rio de Janeiro, Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 42, n. 2, p. 411–422, 2012.

SILVA, G. C. *Diferenciação de fontes de combustíveis fósseis e biocombustíveis utilizando razões isotópicas de hidrogênio, carbono e oxigênio*. 2015. Tese (Doutorado em Química) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. D. A.; NETO, F. R. D. A. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 628–637, 2007.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, v. 40, n. 5, p. 387–396, 2000.

SOUZA, A. C. et al. A comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian coastal environments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 202, p. 116304, 2024.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 5, n. 4, p. 169–195, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-007-0095-0>.

UNITED STATES. *Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons*. Atlanta (GA): Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), 1995. Table 3-2, Physical and Chemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK598182/table/ch3.tab2>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – fact sheet*. 2013. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2014-03/documents/pahs_factsheet_cdc_2013.pdf.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Method 8270E: semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)*. Washington, DC: USEPA, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Prioritized list of hazardous substances*. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Toxicological review of benzo[a]pyrene (final report)*. Washington, DC: U.S. EPA, jan. 2017. Disponível em: <https://iris.epa.gov/static/pdfs/0136tr.pdf>.

VÁZQUEZ-DUHALT, R. Environmental impact of used motor oil. *Science of the Total Environment*, v. 79, n. 1, p. 1–23, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90049-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90049-1).

WAGENER, A. L. R. et al. Distribution and source apportionment of hydrocarbons in sediments of oil-producing continental margin: a fuzzy logic approach. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 17032–17044, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05103-3>.

WAGENER, A. L. R. et al. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 2, p. 284–294, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.018>.

WAGENER, A. L. R. et al. Hydrocarbon composition and distribution in a coastal region under influence of oil production in northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.006>.

WAKEHAM, S. G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, v. 53, p. 187–205, 1996.

WANG, H. et al. Source apportionment and human health risk of PAHs accumulated in edible marine organisms: A perspective of “source-organism-human”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 453, p. 131372, 2023.

WANG, Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the intertidal sediments of Pearl River Estuary: characterization, source diagnostics, and ecological risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, v. 173, p. 113140, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113140>.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, v. 843, p. 369–411, 1999.

WANG, Z. et al. Spatiotemporal distribution, bioaccumulation, and ecological and human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water: a comprehensive review. *Sustainability*, v. 16, p. 10346, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/su162310346>.

WICKHAM, H. *ggplot2: elegant graphics for data analysis*. New York: Springer-Verlag, 2016, p. 189-201.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Environmental health criteria 202: selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons*. Geneva: International Programme on Chemical Safety (IPCS), 1998. 883 p. Disponível em: <https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Guidelines for indoor air quality: selected pollutants*. Geneva: WHO, 2010. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/9789289002134>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Indoor air quality: organic pollutants. *Environmental Technology Letters*, v. 10, n. 9, p. 855–858, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593338909384805>.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33, n. 4, p. 489–515, 2002.

ZADEH, L. A. Fuzzy sets. *Information and Control*, v. 8, n. 3, p. 338–353, 1965.

ZHANG, J. D. et al. Distribution and sources of the polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Pearl River estuary, China. *Ecotoxicology*, v. 24, n. 7–8, p. 1643–1649, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10646-015-1503-z>.

ZHANG, W. et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, v. 153, p. 594–601, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.09.004>.

ZHANG, Y.; TAO, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment*, v. 43, n. 4, p. 812–819, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050>.

ZOBOLI, O. et al. Systematic underestimation of polycyclic aromatic hydrocarbon aqueous concentrations in rivers. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 31, p. 38117–38127, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33787-9>.

Apêndices

