



**MARINHA DO BRASIL
INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE PAULO MOREIRA
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
MARINHA**

NARA DE OLIVEIRA RODRIGUES JOSÉ

**Avaliação da contaminação histórica por HPAs dos sedimentos da porção
nordeste da baía de Guanabara**

**ARRAIAL DO CABO/RJ
2024**



**MARINHA DO BRASIL
INSTITUTO DE ESTUDOS DO MAR ALMIRANTE PAULO MOREIRA
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PROGRAMA ASSOCIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA
MARINHA**

NARA DE OLIVEIRA RODRIGUES JOSÉ

**Avaliação da contaminação histórica por HPAs dos sedimentos da porção
nordeste da baía de Guanabara**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Estudos do Mar
Almirante Paulo Moreira e à
Universidade Federal
Fluminense, como requisito
parcial para a obtenção do
grau de Mestre em
Biotecnologia Marinha.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Coutinho
Co-orientadoras: Prof. Dra. Cláudia Hamacher
Prof. Dra. Cássia de Oliveira
Farias

**ARRAIAL DO CABO/RJ
2024**

Ficha catalográfica automática - SDC/BCV
Gerada com informações fornecidas pelo autor

J83a José, Nara de Oliveira Rodrigues
Avaliação da contaminação histórica por HPAs dos
sedimentos da porção nordeste da baía de Guanabara / Nara
de Oliveira Rodrigues José. - 2024.
145 f.

Orientador: Ricardo Coutinho.
Coorientador: Cláudia Hamacher / Cássia De Oliveira Farias.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Biologia, Niterói, 2024.

1. Sedimento Marinho. 2. Hidrocarboneto Policíclico
Aromático. 3. Contaminação. 4. Biorremediação. 5.
Produção intelectual. I. Coutinho, Ricardo, orientador. II.
Cássia De Oliveira Farias, Cláudia Hamacher /,
coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto
de Biologia. IV. Título.

CDD - XXX

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

Avaliação da contaminação histórica por HPAs dos sedimentos da porção nordeste da baía de Guanabara

Dissertação apresentada ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira e a Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia Marinha.

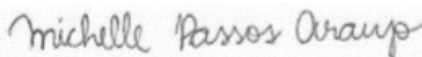
COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Ricardo Coutinho
Instituto de Estudo do Mar Almirante Paulo Moreira
Professor Orientador - Presidente da Banca Examinadora



Dra. Milena Ceccopieri
Florida International University
(Examinador externo)



Dra. Michelle Passos Araujo
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
(Examinador externo)



Dra. Roberto Meigikos dos Anjos
Universidade Federal Fluminense
(Examinador interno)

Documento assinado digitalmente

gov.br

LOUISI SOUZA DE OLIVEIRA

Data: 23/07/2024 11:59:27-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Louisi Souza de Oliveira
Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
(Suplente)

ARRAIAL DO CABO, 2024

*Dedico esta dissertação à minha
família de mulheres e homens que
me inspiram todos os dias.*

(...) Pus em prática essa tática
Matemática falou
Enquanto a Terra não for livre
Eu também não sou
Enquanto ancestral de quem tá por vir, eu vou (...)

Emicida

AGRADECIMENTOS

Antes de mais nada, agradecer por estar viva tem sido uma prática diária. A vida é o presente mais frágil, e viver até os 28 anos como um ser humano preto, bissexual, suburbano e mulher, é o feito diário mais desafiador do que todos os que já realizei. A tudo e todos que me cercam e me acompanham, me mantendo de pé e me guiando, obrigada.

A quem está ao meu lado desde que a vida é vida, eu não tenho palavras que demonstrem o tamanho da minha gratidão. Obrigada, família. Espero que com essas duas palavras eu consiga transmitir a sinceridade que vocês merecem receber. Vocês são as mulheres - e os dois homens - mais incríveis que eu conheço e amo. Obrigada por me ensinarem diariamente o que é amar e ser grata. Obrigada por me ensinarem que eu consigo. Não importa o quê, eu consigo. Porque vocês conseguem. Todo o meu esforço é para ser uma baita pessoa igual a cada um de vocês. "Sou mais eu, porque sou você(s)".

O meu importantíssimo obrigada aos meus amigos não só do ensino médio, faculdade e laboratório, mas de vida. Obrigada por compartilharem a vida comigo, a simplicidade do nosso amor muitas vezes me deu forças para seguir adiante. Eu torço por cada um de vocês assim como cada um de vocês torcem por mim, amigos.

Ao LAGOM, que entrou na minha vida sutilmente e drasticamente, me iluminou. À Michelle, Cláudia e Cássia que me abriram todas as portas possíveis, me orientaram e estiveram ao meu lado sempre que precisei, o meu MUITO obrigada. Literalmente, sem vocês essa dissertação não seria possível. Aos, não menos importantes, componentes do LAGOM, vocês todos são queridos demais para mim, nossa convivência foi algo que levarei em meu coração e SEMPRE lembrarei com muita alegria. Nossa vida está sempre em mudança, mas a boa energia do laboratório é algo que não muda.

Ao IEAPM e ao Ricardo Coutinho, por me proporcionarem a experiência de aprendizado e amadurecimento acadêmico e pelo apoio que eu precisei para completar esta etapa.

Por último, mas não menos importante, o meu muito obrigada a minha linda namorada Vitória, que nesta reta final me deu todas as forças que eu precisei para finalizar esta etapa. Obrigada por estar presente em todas as outras etapas. Obrigada por tudo.

RESUMO

Os sedimentos de regiões costeiras integram os aportes oriundos dos processos naturais e antrópicos. Especialmente, nas últimas décadas, esses sedimentos vêm recebendo aportes significativos de contaminantes de origem antrópica. A baía de Guanabara situa-se na costa do estado do Rio de Janeiro e é um ambiente reconhecido altamente poluído, porém, detentor de grande biodiversidade e provedor de muitos recursos para as comunidades tradicionais que ocupam suas margens. A baía há muitos anos sofre diversos impactos antrópicos e, ainda assim, é indispensável para a manutenção de seus ecossistemas associados e para o cotidiano de milhões de habitantes. O estudo da contaminação da porção nordeste da baía de Guanabara foi realizado através de análises geoquímicas de testemunho sedimentar de até 1 metro de comprimento. O testemunho foi datado através da determinação do ^{210}Pb por espectrometria gama. O uso do modelo CRS resultou em taxa de sedimentação média de $0,17 \text{ cm}\cdot\text{ano}^{-1}$, apontando para um aumento entre os anos 1960 e 70. Em laboratório, foram realizadas as determinações: teor de finos, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). O teor de finos apresentou valor mediano de 98,30%, o valor de COT variou de 1,79 a 4,74%, já o de NT, de 0,14 a 0,64%. A razão C/N apresentou alta variabilidade ao longo do testemunho, oscilando entre 6,12 a 19,45, apontando alternância da composição da matéria orgânica, tanto de origem terrestre como marinha. O somatório dos 16 HPAs prioritários USEPA variou de 12,40 a 3.952,05 ng g^{-1} . Já as concentrações dos HPAs totais, referente a 38 compostos incluindo 6 séries alquiladas, apresentou valores entre 23,36 a 5863,75 ng g^{-1} , estando classificadas na faixa de contaminação baixa à muito alta, entretanto, quando comparada com outras regiões da baía, a região em foco é considerada a mais preservada, sendo menos contaminada. As concentrações mais altas de HPAs se deram entre as camadas de 26 a 28 cm de profundidade, referentes aos anos de 1933-1928. Acredita-se que a principal influência para o pico observado está atrelada às atividades de queima de lenha nas antigas olarias, altamente concentradas na região nordeste ao entorno da baía, no mesmo período do pico. Analisando as razões diagnósticas dos HPAs, observa-se um predomínio de contribuição de fontes pirogênicas e combustão de biomassa. Uma vez realizado o estudo de contaminação de um ambiente marinho, gera-se ferramentas para linha de pesquisa de Biotecnologia Marinha Ambiental, visto

que o ramo tem como objetivo prevenir, deter e reverter a degradação ambiental marinha.

Palavras chaves: contaminação, HPAs, baía de Guanabara, sedimento, Biotecnologia Marinha.

ABSTRACT

The sediments of coastal regions encompass contributions from both natural and anthropogenic processes. Particularly in recent decades, these sediments have been receiving significant inputs of contaminants of anthropogenic origin. Guanabara bay is located on the coast of the state of Rio de Janeiro and is a well-known highly polluted environment, yet it possesses great biodiversity and provides many resources to the traditional communities that inhabit its shores. The bay has been subjected to various anthropogenic impacts for many years, and despite this, it remains essential for the maintenance of its associated ecosystems and for the daily lives of millions of residents. The study of contamination in the northeastern portion of Guanabara bay was conducted through geochemical analyses of sediment cores up to 1 meter in length. The core was dated using ^{210}Pb determination by gamma spectrometry. The application of the CRS model resulted in an average sedimentation rate of 0.17 cm/year, indicating an increase between the 1960s and 70s. In the laboratory, determinations were made for fine content, total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The fine content showed a median value of 98.30%, TOC values ranged from 1.79 to 4.74%, and TN values ranged from 0.14 to 0.64%. The C/N ratio exhibited high variability throughout the core, oscillating between 6.12 and 19.45, indicating alternations in the composition of organic matter from both terrestrial and marine origins. The sum of the 16 priority PAHs by USEPA ranged from 12.40 to 3952.05 ng g⁻¹. Total PAH concentrations, covering 38 compounds including 6 alkylated series, ranged from 23.36 to 5863.75 ng g⁻¹, classified from low to very high contamination; however, when compared to other regions of the bay, the region in focus is considered the most preserved, being less contaminated. The highest PAH concentrations were found between the 26 to 28 cm depth layers, corresponding to the years 1933-1928. It is believed that the main influence for the observed peak is linked to wood burning activities in the old brickworks, which were highly concentrated in the northeastern region around the bay during the peak period. Analyzing the diagnostic ratios of PAHs, there is a predominance of contributions from pyrogenic sources and biomass combustion. Once a marine environment contamination study is conducted, it generates tools for the research line of Environmental Marine Biotechnology, since this field aims to prevent, deter, and reverse marine environmental degradation.

Keywords: contamination, PAHs, Guanabara bay, sediment, Marine Biotechnology.

Lista de Figuras

Figura 1: Localização da BG no estado do Rio de Janeiro.....	20
Figura 2: Relações socioeconômicas entre o ser humano e o ambiente marinho. Em destaque, o ramo da biotecnologia. Fonte: Adaptado de Castello e Krug (2012).....	23
Figura 3: ODS 14 - Vida na água. Fonte: Nações Unidas Brasil. < https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/14 > Acesso em 16/04/2024.....	24
Figura 4: Camadas datadas de um testemunho sedimentar e seus respectivos processos de ocupação do solo ocorridos no local. Fonte: Noller, 2000.....	26
Figura 5: Diagrama esquemático do ciclo hidroggeoquímico do ^{210}Pb no ambiente. Legenda: ^{210}PbD = Pb dissolvido e ^{210}PbP = Pb particulado. Fonte: Araújo, 2018....	28
Figura 6: Representação estrutural dos 16 HPAs parentais ditos prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (16 USEPA). Em traço azul: muito ativo; em traço roxo: ativo; em traço amarelo: moderadamente ativo; em traço verde: pouco ativo; em traço cinza: muito pouco ativo. Fonte: Adaptado de Schirmer <i>et al.</i> (1998) e Barros (2014), pela autora.....	32
Figura 7: Vias de introdução continentais e oceânicas dos contaminantes para o ambiente marinho, assim como processos físico-químicos sofridos pelos contaminantes, uma vez já introduzidos. Fonte: Thompson, 2020.....	34
Figura 8: Modelo dos possíveis destinos do petróleo no ambiente marinho. Fonte: Adaptado de NRC (2003).....	36
Figura 9: Fatores determinantes para o possível afundamento do óleo. Fonte: NRC (1999).....	39
Figura 10: Limite da zona costeira, compreendendo cerca de 430 municípios, em 17 estados brasileiros, incluindo o mar territorial de 12 milhas náuticas e o limite da Zona Econômica Exclusiva. Fonte: Livro “Ciências do Mar”, de Castello e Krug (2012).....	42

Figura 11: Uso do solo da região do entorno da BG. Fonte: Amador (1997).....	45
Figura 12: Ponto de coleta P12, à nordeste da BG, próximo à Ilha de Paquetá.....	47
Figura 13: Média dos IQAs resultados do monitoramento dos corpos de água doce da Região Hidrográfica V - Bacia da BG, em 2022. Em destaque, os IQAs dos principais rios que desaguam na porção nordeste da BG. Fonte: Adaptado de INEA (2022)....	49
Figura 14: Vazamento na BG em 18 de Janeiro de 2000. A mancha teve início ao norte da BG e se dispersou até o entorno da Ilha do Governador (1), Ilha de Paquetá (2) e APA de Guapimirim (3) (pouco afetada). Fonte: Fonseca, Neto e Pompermayer (2021).....	54
Figura 15: Na sequência: a. Amostragem com o Kulleberg dos testemunhos sedimentares. b. Extrusão do testemunho sedimentar e corte das camadas. c. Medição do pH e Eh do sedimento coletado.....	56
Figura 16 - Na sequência: a. Pesagem da amostra para granulometria. b. Adição de água destilada na amostra. c. H ₂ O ₂ reagindo com a matéria orgânica presente na amostra. d. Adição de CaCO ₃ na amostra. e. Peneiramento do sedimento umedecido. f. Realização do P4, peso final após todas as etapas.....	61
Figura 17: Na sequência: a. Tubo Falcon com 0,5 g de sedimento seco e macerado. b. Lavagem do sedimento com água destilada após a adição de ácido clorídrico 50% para a retirada do carbonato. c. Encapsulamento do sedimento seco em cápsulas de estanho para a injeção no autoanalisador CHN.....	63
Figura 18: Integração no software Analyzer dos picos de COT e NT após a injeção das amostras no equipamento.....	64
Figura 19: Na sequência: a. Extração das amostras em Soxhlet. b. Redução do solvente no rotoevaporador. c. duas colunas de cromatografia líquidas recolhendo a fração F3.....	66
Figura 20: Tela do programa Xcalibur™ mostrando a integração dos HPAs das amostras de sedimento. a): os HPAs detectados, dentre eles os 16 HPAs prioritários. Selecionado em azul, o HPA analisado no momento (naftaleno). b) o pico	

representante do íon do naftaleno em maior abundância pelo RT (8:55 min). c) o íon em abundância do Naftaleno (128 m/z).....	68
Figura 21: Perfis verticais de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}).....	70
Figura 22: Resultado do modelo com ^{210}Pb em excesso. Perfil vertical da taxa de sedimentação do modelo CRS.....	71
Figura 23: Mapa apresentando os pontos de coleta de testemunhos usados para o cálculo da taxa de sedimentação na BG.....	73
Figura 24: Perfil das principais características do sedimento da BG, em relação à profundidade e idade das camadas. Concentração do teor de finos (% Finos), potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e razão molar C/N.....	76
Figura 25: Perfil do teor de finos, em percentual, no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.....	78
Figura 26: Distribuição espacial e caracterização dos sedimentos de fundo da BG. Na esquerda: adaptado de Amador (1997), na direita: Fonseca, Neto e Pompermayer (2021).....	79
Figura 27: Perfil do Eh no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.....	81
Figura 28: Perfil do pH no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.....	83
Figura 29: Perfil de COT, em porcentagem, no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.....	84
Figura 30: Perfil de NT, em percentual, no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.....	86
Figura 32: Perfil da razão C/N no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo. Camada exceção (verde), menor razão (amarelo), aumento das razões (roxo) e maior razão (rosa).....	87

Figura 33: Distribuição dos HPAs alquilado, do Σ 16HPAs USEPA e dos HPAs totais no testemunho sedimentar da região nordeste da BG.....90

Figura 34: Concentrações das olarias, com seus respectivos tipos de combustíveis utilizados na produção. Fonte: Campos (1955).....92

Figura 35: Distribuição da média das concentrações dos HPAs individuais no testemunho sedimentar coletado na região nordeste da BG, RJ.....93

Figura 36: Distribuição dos compostos Naftaleno (N), 2-metil_NAF (2MN), 1-metil_NAF (1MN), C2_Naf (C2N), C3_Naf (C3N), C4_Naf (C4N), Acenaftileno (Aceft), Acenafteno (Ace), Fluoreno (Flu), C1_Fluoreno (C1FLU), C2_Fluoreno (C2FLU), C3_Fluoreno (C3FLU), Dbzt, C1_Dbzt (C1DBZT), C2_Dbzt (C2DBZT), C3_Dbzt (C3DBZT), Fenantreno (Fen), C1_Fenantreno (C1Fen), C2_Fenantreno (C2Fen), C3_Fenantreno (C3Fen), C4_Fenantreno (C4Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Ft), Pireno (Pi), C1_Pireno (C1Pi), C2_Pireno (C2Pi), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), C1_Criseno (C1Cri), C2_Criseno (C2Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbFt), Benzo(k)fluoranteno (BkFt), Benzo(e)pireno (BePi), Benzo(a)pireno (BaPi), Perileno (Per), Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Pi), Dibenzo(a,h)antraceno (DbahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiPe) nas camadas 26-28 cm e 28-30 cm, respectivamente, do testemunho estudado.....94

Figura 37: Distribuição da concentrações dos compostos Naftaleno (N), 2-metil_NAF (2MN), 1-metil_NAF (1MN), C2_Naf (C2N), C3_Naf (C3N), C4_Naf (C4N), Acenaftileno (Aceft), Acenafteno (Ace), Fluoreno (Flu), C1_Fluoreno (C1FLU), C2_Fluoreno (C2FLU), C3_Fluoreno (C3FLU), Dbzt, C1_Dbzt (C1DBZT), C2_Dbzt (C2DBZT), C3_Dbzt (C3DBZT), Fenantreno (Fen), C1_Fenantreno (C1Fen), C2_Fenantreno (C2Fen), C3_Fenantreno (C3Fen), C4_Fenantreno (C4Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Ft), Pireno (Pi), C1_Pireno (C1Pi), C2_Pireno (C2Pi), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), C1_Criseno (C1Cri), C2_Criseno (C2Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbFt), Benzo(k)fluoranteno (BkFt), Benzo(e)pireno (BePi), Benzo(a)pireno (BaPi), Perileno (Per), Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Pi), Dibenzo(a,h)antraceno (DbahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiPe) na camada base do testemunho, 70-73,5 cm.....95

Figura 38: Perfil vertical dos HPAs que ultrapassaram os limites de TEL para o acenaftileno (limite máximo de 74,86 ng g ⁻¹), o benzo(a)antraceno (limite máximo de 329,41 ng g ⁻¹), o benzo(a)pireno (limite máximo de 535,42 ng g ⁻¹) e o dibenzo(a,h)antraceno (limite máximo de 78,24 ng g ⁻¹) (Buchman, 2008).....	99
Figura 39: Percentual (%) de HPAs com 2-3 anéis e 4-6 anéis ao longo do testemunho.....	101
Figura 40: Distribuição das amostras quanto às razões diagnósticas entre HPAs (Wang <i>et al.</i> , 1999; Yunker <i>et al.</i> , 2002).....	104

Lista de tabelas

Tabela 1: Média dos IQAs de 2022, seguidos de suas respectivas classificações, dos principais rios que desembocam na porção nordeste da BG.....	50
Tabela 2: Análise de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}) nos materiais de referência certificados. Controle de qualidade do método.....	58
Tabela 3: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.....	67
Tabela 4: Modelos de idade do testemunho para comparação.....	71
Tabela 5: Comparação entre os resultados obtidos de taxas de sedimentação do presente estudo com as taxas de sedimentação reportadas em trabalhos pretéritos na BG.....	72
Tabela 6: Características gerais do sedimento: teor de finos (% Finos), Eh (mV), potencial hidrogeniônico (pH), teor de carbono orgânico total (% COT), nitrogênio total (% NT) e razão Carbono/Nitrogênio (C/N (molar)). E seus respectivos valores quanto o valor mínimo (<i>Min</i>), valor máximo (<i>Máx</i>) e mediana (<i>Medn</i>).....	77
Tabela 7: Comparação entre as concentrações do somatório dos 16 HPAs (ng g^{-1}) em sedimentos de baías do litoral brasileiro.....	96
Tabela 8: Síntese dos índices com os valores sugeridos para a investigação das diferentes fontes dos HPAs no ambiente.....	101
Tabela I: Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os compostos de HPAs analisados.....	122
Tabela II: Valores de potencial redox (Eh), potencial hidrogeniônico (pH), nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e razão molar carbono/nitrogênio (C/N molar) obtidas através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.....	123
Tabela III: Concentração, em ng g^{-1} , dos HPAs totais (incluindo os 16 prioritários pela USEPA e os grupos de alquilados) obtidos através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.....	124

Tabela IV: Diretrizes de qualidade dos sedimentos segundo a NOAA (Buchman, 2008) com o percentual das médias dos HPAs com valores superiores aos limites de TEL.....128

Tabela V: Diretrizes de qualidade dos sedimentos dos sedimentos de água salobra/salina segundo a CONAMA 454/2012 (Brasil, 2012) com o percentual das médias dos HPAs com valores superiores ao Nível 1129

Tabela VI: Razões diagnósticas determinadas através das concentrações dos HPAs nas camadas sedimentares analisadas.....130

SUMÁRIO

1.	CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	20
1.1	MOTIVAÇÃO DO ESTUDO – BIOTECNOLOGIA MARINHA.....	22
2.	CAPÍTULO 2 – GEOCRONOLOGIA.....	26
2.1	²¹⁰ Pb NÃO SUPORTADO E SUPORTADO.....	27
3.	CAPÍTULO 3 – CONTAMINANTES.....	28
3.1	GEOQUÍMICA - MARCADORES MOLECULARES DE CONTAMINAÇÃO...28	
3.1.1	Hidrocarbonetos.....	29
3.1.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	31
3.2	CONTAMINAÇÃO POR HPAs.....	33
3.2.1	hidrocarbonetos nos sedimentos marinhos.....	38
4.	CAPÍTULO 4 - OBJETIVO GERAL.....	40
4.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	40
4.2	HIPÓTESE.....	40
5.	CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
5.1	ÁREA DE ESTUDO.....	41
5.1.1	Aspectos gerais da BG.....	42
5.1.2	Conflitos socioambientais na BG.....	46
5.1.3	Local de estudo – porção nordeste da BG.....	47
5.1.4	Qualidade dos rios da porção nordeste da BG.....	48
5.1.5	HPAs na porção nordeste da BG.....	50
5.1.6	Contaminação Histórica da BG.....	51
5.2	AMOSTRAGEM E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS.....	55
5.3	GEOCRONOLOGIA - DATAÇÃO DO TESTEMUNHO.....	57
5.4	ANÁLISE DO TEOR DE FINOS.....	59
5.5	DETERMINAÇÃO ELEMENTAR DA M.O. E RAZÃO C/N.....	62
5.6	DETERMINAÇÃO DOS HPAs.....	65
5.6.1	Determinação dos HPAs.....	66
5.6.2	Controle de Qualidade da Integração.....	68
6.	CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
6.1	GEOCRONOLOGIA - DATAÇÃO DO TESTEMUNHO.....	69
6.2	CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SEDIMENTO.....	75
6.2.1	Teor de finos.....	77

6.2.2	Potencial Redox.....	80
6.2.3	pH.....	82
6.2.4	Carbono orgânico total (COT).....	83
6.2.5	Nitrogênio total (NT).....	85
6.2.6	Razão C/N.....	87
6.3	DISTRIBUIÇÃO DOS HPAs NO SEDIMENTO.....	89
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
9.	ANEXOS.....	122
	ANEXO I.....	122
	ANEXO II.....	123
	ANEXO III.....	124
	ANEXO IV.....	128
	ANEXO V.....	129
	ANEXO VI.....	130
	ANEXO VII.....	131

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A baía de Guanabara (BG, Figura 1) é um dos pontos mais importantes do litoral brasileiro (Soares-Gomes *et al.*, 2016), sendo a segunda maior baía do Brasil, ocupando uma área de 380 km² (Amador, 1997). No âmbito geológico, Kjerfve *et al.* (1997) caracterizam a estrutura da BG como uma área controlada, possuindo um canal central com 50 metros de profundidade e um fundo arenoso próximo à entrada, refletindo a força das ondas e marés. Em contraste, a profundidade média da baía é de 7,6 metros e os sedimentos do fundo são principalmente lamas como resultado da transgressão do Holoceno e da rápida sedimentação fluvial, acelerada pela canalização dos rios e desmatamento. Um extenso banco de areia está localizado próximo à entrada da baía e um sistema de ondas de areia orientado para a inundação indica o transporte de areia para a baía (Kjerfve *et al.*, 1997).

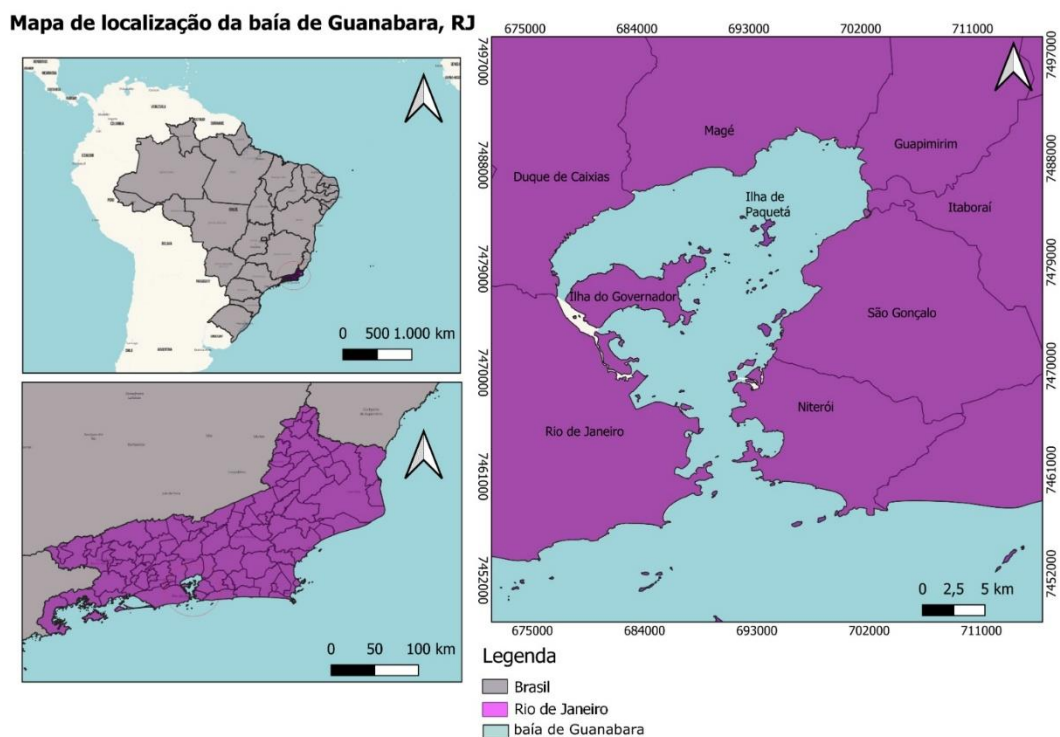


Figura 1: Localização da BG no estado do Rio de Janeiro.

A BG é um sistema estuarino e tais sistemas, como apontado por Baptista *et al.* (2006), são de fundamental importância para a remoção de matéria em suspensão e poluentes associados da água e retenção dos mesmos nos sedimentos. Devido ao seu papel ecológico, o estudo científico destes ambientes ganhou considerável

interesse nas últimas décadas. Young e Medeiros (2017) relacionam o fato da BG ser um local de fácil acesso ao mar com a concentração de dois terços da população do estado do Rio de Janeiro em seu entorno, sendo considerada importante “figura” econômica e sociocultural.

Regiões costeiras, em geral, apresentam elevadas taxas de produção primária e secundária, e as transformações e deposição de matéria orgânica que ocorrem nessas regiões são perceptivelmente mais intensas do que as observadas na margem continental (Ver, 1999).

A baía sofre intensos impactos ambientais causados por atividades antrópicas no cenário da urbanização. A bacia de drenagem de 4.080 km² (IBG, 2002) é fonte de numerosos contaminantes derivados de efluentes sanitários industriais e brutos e resíduos agrícolas (Amador, 1997; Soares-Gomes *et al.*, 2016).

A baía, por ser uma região costeira e estuarina, é influenciada pelo *aporte* continental (típico de um ambiente de transição) através dos rios que deságuam no oceano. Como resultado, os sedimentos depositados nos estuários são caracterizados como componentes importantes dos ecossistemas, devido às suas propriedades físico-químicas e ao potencial acúmulo de poluentes nos mesmos. Os sedimentos são um dos principais sumidouros de contaminantes e também são fontes de contaminação e desempenham um papel fundamental entre os processos químicos e biológicos (Baptista *et al.*, 2006). Logo, Fonseca, Neto e Pompermayer (2021) ressaltam que a caracterização do fundo marinho quanto à distribuição superficial dos sedimentos é de primordial importância dentro de um diagnóstico ambiental, uma vez que os sedimentos finos (fração silte/argila) têm sido reconhecidos como importantes fixadores de poluentes.

Richard *et al.* (2014) apontam que a perturbação humana sobre ecossistemas costeiros tem se intensificado nas últimas décadas, visto que a maioria da população global vive nesta área. Os autores ainda listam diversas ameaças ao equilíbrio e saúde desses ecossistemas, são elas: eutrofização, hipóxia crescente, mudanças no uso do solo, lançamento de águas residuais industriais e domésticas, liberação de combustíveis fósseis e contaminantes orgânicos e inorgânicos, entre outras ameaças que potencialmente causam alterações biológicas e físicas.

Na BG, entre as diversas fontes de contaminantes, com foco principal na liberação de petróleo e derivados, são: duas refinarias de petróleo, terminais de petróleo, portos comerciais, vários estaleiros navais e mais de 2.000 postos de

combustíveis. A BG se destaca no cenário nacional como local de onde é embarcada grande parte da logística da exploração de petróleo no Brasil (Petrobras, 2009; Sevá, 2013).

O processo de intemperismo do óleo após o lançamento no meio ambiente é determinado pela sua interação com o sistema que é controlado por fatores físicos, químicos e biológicos, como hidrodinâmica local, irradiação solar, temperatura, granulometria do sedimento, comunidade microbiana existente, disponibilidade de nutrientes, entre outros (Fingas, 2000). Esses processos serão detalhados no desenvolvimento da dissertação.

Os hidrocarbonetos são os principais compostos presentes no petróleo e seus derivados, além de também estarem nos subprodutos da queima de matéria orgânica fóssil, ou não, e serem produzidos pela biota. O estudo da presença dos hidrocarbonetos nos compartimentos ambientais permite acessar as suas fontes, através de sua distribuição, características estruturais e destinos. Através da determinação dos hidrocarbonetos é possível monitorar os efeitos das atividades antrópicas no meio ambiente, gerando ferramentas para mitigar os impactos ambientais provenientes do manejo e da disponibilidade desses compostos químicos (Ludwig, 1965; Wang e Fingas, 1997; Figueiredo, 1999).

Dentre os hidrocarbonetos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são os contaminantes em foco neste estudo. Sendo potencialmente toxicológicos (possuindo caráter carcinogênico) e resistentes à degradação (devido aos seus anéis benzênicos), estes componentes estão presentes nos diversos compartimentos do ambiente marinho (Albers, 2003; NRC, 2003).

O presente estudo visa avaliar, quantitativamente, o nível de contaminação por HPAs do sedimento, correlacionando com a avaliação temporal das atividades ocorridas ao entorno da BG, com foco na porção nordeste, visto que é onde está localizada a APA de Guapimirim, o que implica em ser a região menos contaminada por hidrocarbonetos do petróleo (Christensen *et al.*, 2010; Wagener *et al.*, 2012). Uma vez possuindo tais resultados, será possível um estudo comparativo entre as duas porções da baía (nordeste e noroeste), relacionando os valores com o histórico de ocupação urbana e poluição ambiental do estado do Rio de Janeiro.

1.1 MOTIVAÇÃO DO ESTUDO – BIOTECNOLOGIA MARINHA

“A biodiversidade é a base da biotecnologia marinha” (Thompson *et al.*, 2018).

Por conceito, biotecnologia marinha (ou “biotecnologia azul”) é o uso dos recursos marinhos e/ou de seus derivados, de forma sustentável, para a obtenção de produtos e serviços que beneficiarão a sociedade e o ambiente no ramo econômico, cultural e político. A vantagem da biotecnologia marinha em relação à biotecnologia de outras matrizes é o fato de o ambiente marinho apresentar uma biodiversidade bem mais elevada com organismos diferenciados sistematicamente (Thompson, 2020). Com origem no Brasil em 1970, no Rio Grande do Norte, Thompson *et al.* (2018) apontam o surgimento da Rede Nacional de Pesquisa em Biotecnologia Marinha (BiotecMar), criada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação, do governo brasileiro, com a necessidade de enfrentar e gerenciar os desafios da biotecnologia marinha. Seu principal objetivo é aproveitar a biodiversidade marinha e desenvolver a bioeconomia marinha por meio de pesquisas inovadoras.

A Biotecnologia azul é uma das tecnologias das Ciências do Mar, que é “a área do saber que se dedica à produção e disseminação de conhecimentos sobre os componentes, processos e recursos do ambiente marinho e zonas de transição” (Castello e Krug, 2012). Observando a Figura 2 apresentada por Castello e Krug (*Op. Cit.*), é possível afirmar que a biotecnologia se encontra entre as diversas relações sociais e econômicas que o ser humano tem para com o ecossistema marinho. Considerando, imprescindivelmente, sua capacidade potencial de impactar o ambiente.

MODERAÇÃO DO CLIMA
OBTENÇÃO DE ENERGIA
EXPLORAÇÃO MINERAL
PESCA
MARICULTURA
BIOTECNOLOGIA
NAVEGAÇÃO
RECREAÇÃO
LANÇAMENTO DE DEJETOS
DEFESA

Figura 2: Relações socioeconômicas entre o ser humano e o ambiente marinho. Em destaque, o ramo da biotecnologia. Fonte: Adaptado de Castello e Krug (2012).

A biotecnologia marinha está diretamente relacionada a um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) propostos pela ONU a serem implementados até 2030. O ODS 14 - Vida na água (Figura 3), engloba todas as práticas sustentáveis do uso da biodiversidade marinha, como o desenvolvimento de pesquisas e inovações que visem a tecnologia ambiental e a conservação do meio marinho.

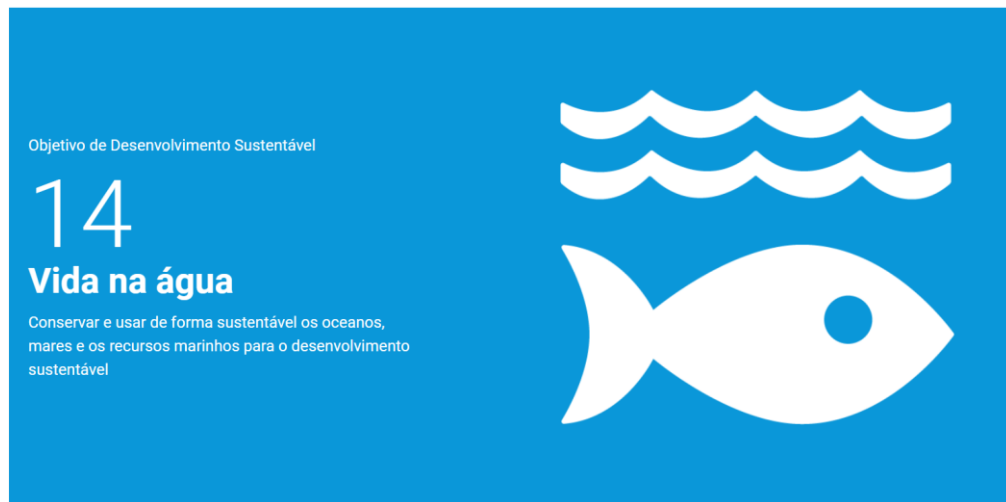


Figura 3: ODS 14 - Vida na água. Fonte: Nações Unidas Brasil. <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/14>> Acesso em 16/04/2024.

São diversas as aplicações da biotecnologia marinha, tais como: exploração de produtos microbianos marinhos, aquicultura, ômicas, isolamento de compostos biologicamente ativos, identificação de aglomerados de genes biossintéticos de microrganismos simbióticos, investigação de doenças invertebradas causadas por micróbios marinhos potencialmente patogênicos e desenvolvimento de compostos anti-incrustantes (Thompson *et al.*, 2018).

Outra aplicação importante da biotecnologia marinha é a biorremediação, com o uso de métodos biotecnológicos que visam a limpeza e restauração sustentável de ambientes marinhos impactados. Os impactos ambientais se tornaram recorrentes tópicos de discussão, devido ao crescimento urbano populacional exacerbado e, junto com ele, a poluição e uso inadequado dos recursos naturais.

A biorremediação é apresentada por Paniagua-Michel e Rosales (2015) como a prática mais adequada para descontaminar ambientes impactados, considerando sua compatibilidade com os principais ciclos biogeoquímicos e rotas de reciclagem dos ecossistemas terrestres e marinhos. O uso de mecanismos como a

biorremediação surgiu da necessidade de tecnologias que não apresentassem danos ao ambiente e aos organismos nele presentes. É uma alternativa para as principais ações de resposta como remoções mecânicas custosas e destrutivas e adição de produtos químicos ao óleo flutuante para fins de gelificação, agrupamento ou dispersão, que são práticas com certo nível de impacto (Hoffman *et al.*, 2003).

Em seu estudo, Häder *et al.* (2020) abordam a utilização de dispersantes químicos considerando-os tóxicos e altamente prejudiciais para o zooplâncton, dinoflagelados, ostras e larvas de corais. Apontando, ainda, impactos indiretos em organismos de topo de cadeia, como a toxicidade em células da pele de cachalotes. Contudo, todos os autores relatam o pouco uso de técnicas de biorremediação, em geral, devido a dificuldade de aplicação em larga escala, como no oceano aberto.

A biotecnologia marinha está fortemente relacionada com o manejo e gerenciamento dos ecossistemas marinhos, uma vez que estes estão constantemente expostos a perturbações antropogênicas, alterando diretamente as potenciais matrizes biotecnológicas (comunidades pelágicas e demersais). Sendo assim, é necessário entender como tais distúrbios afetam a composição dos organismos marinhos e como estes respondem aos impactos ambientais, uma vez que a biodiversidade precisa ser, ao máximo, preservada para o uso biotecnológico sustentável (Thompson *et al.*, 2018).

Entende-se que a melhor abordagem para a determinação da toxicidade de uma dado contaminante é a observação dos efeitos sobre os organismos e ecossistemas, a fim de constatar efeitos agudos e/ou crônicos. O primeiro está atrelado à danos observados em um curto espaço de tempo. Já o segundo está atrelado a danos em um espaço de tempo mais longo, como modificações em tecidos, órgãos, metabolismos e comportamentos dos organismos (Thompson, 2020).

As aplicações da Biotecnologia Marinha, somadas às implementações dos instrumentos de gestão e licenciamento ambiental, Unidades de Conservações, programas de remediação de sedimentos e alertas em processos de dragagens em licenciamentos e gestão ambiental são de extrema importância para a manutenção da BG. A baía é um ambiente marinho costeiro de grande importância ambiental e socioeconômica, detentor de uma vasta biodiversidade e fonte de recursos para diversas comunidades locais que utilizam seus serviços para atividades de subsistência, comerciais e culturais.

Por fim, a linha de pesquisa seguida pelo presente estudo é a Biotecnologia Ambiental que, segundo o acervo digital do IEAPM, “visa prevenir, deter e reverter a degradação ambiental marinha utilizando técnicas biotecnológicas com ênfase na biorremediação e na bioacústica”. Portanto, o foco do estudo inicial é caracterizar o nível histórico de contaminação por HPAs sofrida pela porção nordeste da BG.

2. CAPÍTULO 2 - GEOCRONOLOGIA

A datação, que é o conjunto de datas de deposição das diferentes camadas sedimentares de um determinado testemunho sedimentar, é uma das primeiras e mais importantes etapas em estudos de reconstituição ambiental a partir dos sedimentos. Sem uma datação confiável, o tempo correto dos eventos ocorridos não pode ser estabelecido (Noller, 2000). Abaixo, na Figura 4, um exemplo da aplicação da análise de datação de um testemunho sedimentar relacionada aos processos de uso do solo ocorridos no local.

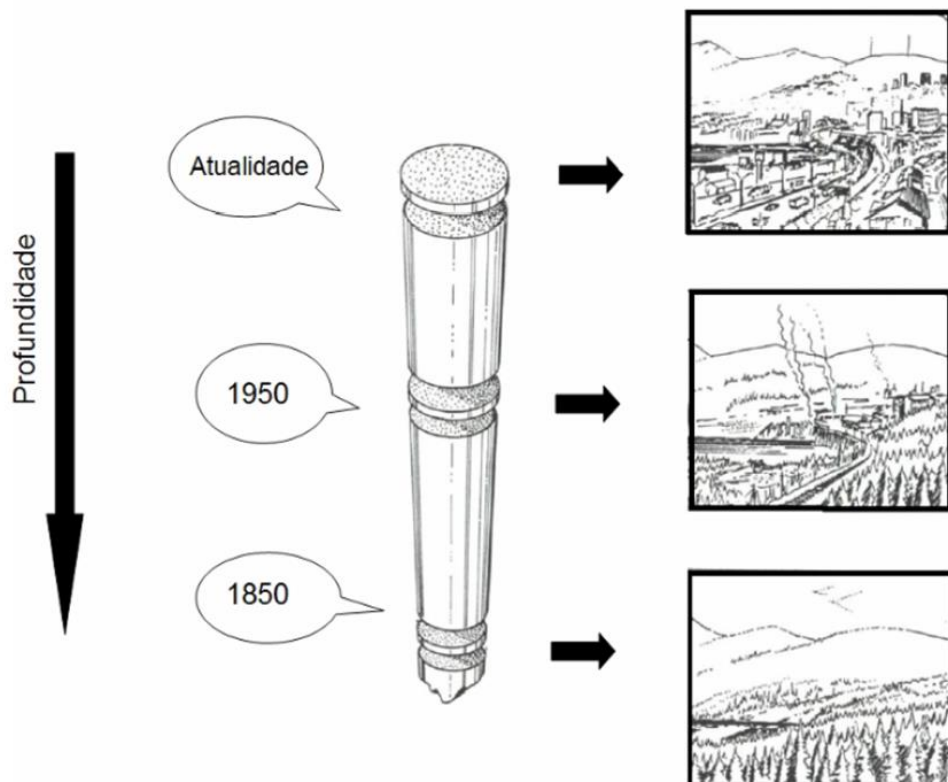


Figura 4: Camadas datadas de um testemunho sedimentar e seus respectivos processos de ocupação do solo ocorridos no local. Fonte: Noller, 2000.

A análise geocronológica (realizada através da espectrometria gama) é feita com o objetivo de datar as camadas sedimentares do testemunho estudado e estabelecer a taxa de sedimentação. Para isso, são utilizados elementos químicos radioativos, os radionuclídeos, através de suas séries de decaimento radioativo. Com tais informações cronológicas, é possível realizar a reconstituição ambiental das alterações sofridas por ecossistemas (naturais ou antrópicas), em especial durante o período de ocupação humana recente e os processos de urbanização e industrialização (Richard *et al.*, 2014; Ruiz-Fernandes *et al.*, 2007).

De acordo com Noller (2000), a espectrometria gama tem como vantagens a sua alta resolução, ser uma técnica sensível e possibilitar a medição em amostras sem nenhum tratamento químico ou radioquímico. Amostras de sedimento em estado bruto podem ser diretamente analisadas após a uniformização de sua granulometria, que pode ser feito por maceração. Entretanto, a grande desvantagem desta técnica é o tempo, pois cada amostra deve ser analisada no detector de partículas gama por cerca de 50.000 s (cerca de 14 horas) para que o limite de detecção do método (dependente do tempo de contagem) passe a ser aceitável.

2.1 ^{210}Pb NÃO SUPORTADO E SUPORTADO

O elemento utilizado para a determinação da idade dos sedimentos em períodos de tempo relativamente recentes é o ^{210}Pb , um radionuclídeo natural, com meia vida ($t_{1/2}$) de 22,3 anos. Originados do decaimento radioativo do ^{238}U ($4,47 \times 10^9$ anos), os isótopos ^{210}Pb e ^{226}Ra , em função de suas características, são usados para a análise de datação de sedimentos.

Quanto ao comportamento dos radionuclídeos citados, a Figura 5, adaptada de Blais *et al.* 2015, por Araújo (2018), apresenta os processos que envolvem o ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb em regiões costeiras. O desequilíbrio entre o ^{210}Pb e o ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1602$ anos), na série do ^{238}U , ocorre através da liberação de parte do ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,82$ dias), que por ser um gás, escapa pelos interstícios do solo e se difunde para a atmosfera. O ^{222}Rn , na atmosfera, decai rapidamente formando uma sequência de vários nuclídeos de meia vida curta, até a formação do ^{210}Pb , o qual retorna para os solos, sedimentos e água ao sofrer precipitação úmida ou seca. Uma vez no ambiente aquático, o ^{210}Pb sofre transformações em sua estrutura química na coluna d'água, passando pelo processo de dissolução ou adsorção com o material particulado em suspensão, ocorrendo a sedimentação (Araújo, 2018; Garcia-Orellana, 2012).

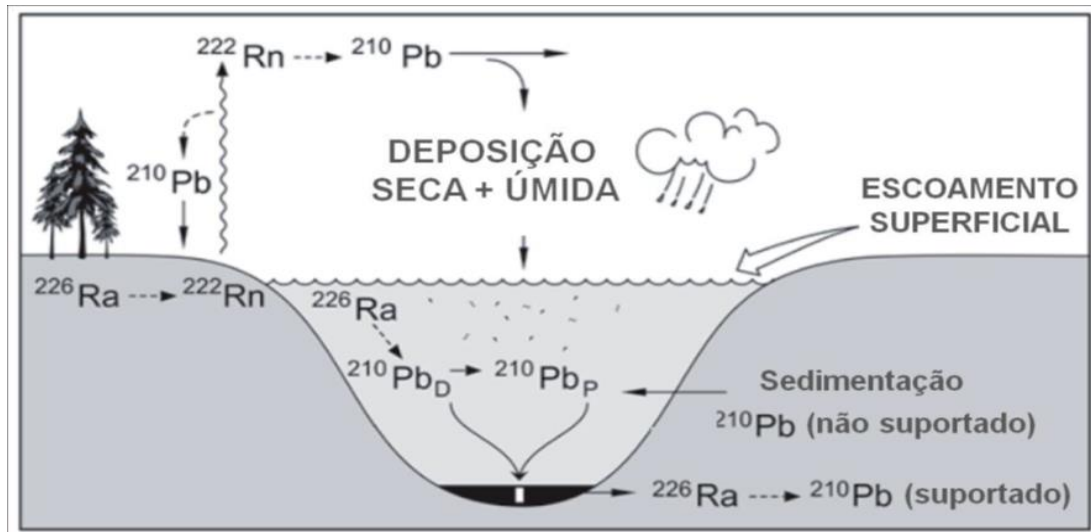


Figura 5: Diagrama esquemático do ciclo hidrogeoquímico do ^{210}Pb no ambiente. Legenda: $^{210}\text{Pb}_D$ = ^{210}Pb dissolvido e $^{210}\text{Pb}_P$ = ^{210}Pb particulado. Fonte: Araújo, 2018.

De acordo com o ciclo apresentado, tem-se 2 tipos de ^{210}Pb no compartimento sedimentar, o não-suportado e o suportado. O ^{210}Pb não-suportado ou em excesso ($^{210}\text{Pb}_{exc}$) tem origem na atmosfera e está estritamente ligado aos processos sedimentares, portanto, como o Pb não-suportado se correlaciona à taxa de sedimentação, o ^{210}Pb pode ser utilizado para estimar taxas de processos, por exemplo a sedimentação, que ocorre em ambientes costeiros. Já o Pb suportado é produzido na própria matriz sedimentar pelo decaimento de ^{226}Ra sem o escape de ^{222}Rn . Conclui-se que o ^{210}Pb não-suportado é determinado pela diferença entre ^{210}Pb total na amostra e ^{210}Pb suportado, que, por estar em equilíbrio radioativo com seus precursores na série do ^{238}U , pode ser medido por algum dos núclídeos pai, como o próprio ^{226}Ra (Noller, 2000).

Uma série de modelos foram desenvolvidos com o intuito de permitir determinações de taxas de sedimentação e de idades em sistemas aquáticos a partir da quantificação do ^{210}Pb , como os modelos CFCS (*constant flux, constant sedimentation*- Appleby e Oldfield 1992), CIC (*constant initial concentration* - Robbins e Edgington, 1975) e CRS (*constant rate of supply* - Koide *et al.*, 1972; Appleby e Oldfield, 1978). A escolha e descrição do modelo utilizado serão detalhadas na metodologia.

3. CAPÍTULO 3 – CONTAMINANTES

3.1 GEOQUÍMICA - MARCADORES MOLECULARES DE CONTAMINAÇÃO

Takada e Eganhouse (1998) e Sherwin *et al.* (1993) definem marcadores moleculares antrópicos como compostos cujas estruturas moleculares estão associadas à fonte da matéria orgânica antrópica (ou seja, foram introduzidos no ambiente pela atividade humana). Tais compostos funcionam como traçadores que, no estudo da geoquímica orgânica, são utilizados para inferir a origem, transporte e destino dos contaminantes. Apresentam características específicas, como: alta especificidade em relação à fonte, boa resistência à degradação pela atividade bacteriana e ampla distribuição na água e/ou no sedimento.

Além dos compostos marcadores antrópicos, existem vários compostos orgânicos que são utilizados para determinar a origem natural da matéria orgânica que, em um dado ambiente, pode ser autóctone, isto é produzida naquele ecossistema, ou alóctone, oriunda de outro ambiente e transportada para o local em estudo.

3.1.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são uma classe de compostos orgânicos, que se apresentam como uma complexa mistura no ambiente, visto que suas fontes podem ser diversas e estão expostos a múltiplas alterações no ambiente. São transportados por diversas vias, como rios, em direção às áreas costeiras (Bouloubassi e Saliot, 1993).

Os hidrocarbonetos se originam tanto de fontes naturais, como são liberados a partir de atividades antrópicas. Os hidrocarbonetos naturais são aqueles sintetizados pela biota, oriundos de exsudações naturais de petróleo, do intemperismo de rochas e de incêndios causados por fatores naturais. A origem antrópica dos hidrocarbonetos está em geral associada à exploração, transporte e derrame acidental de petróleo e seus derivados (hidrocarbonetos petrogênicos) e também podem ser emitidos a partir da queima incompleta da matéria orgânica, podendo essa matéria orgânica ter origem fóssil ou não (compostos pirolíticos). Portanto, os estudos ambientais sobre a distribuição de hidrocarbonetos devem diferenciar os hidrocarbonetos naturais daqueles produzidos em atividades humanas (Readman, 2002; Figueiredo, 1999; Clark e Bronw, 1977).

Os hidrocarbonetos biogênicos são abundantes em sedimentos de ambientes aquáticos, como lagos, rios, estuários, mares e oceanos, geralmente são uma mistura

de compostos derivados da produção primária do próprio ambiente ou oriundos do aporte fluvial de restos de plantas superiores e outros organismos vivos de ambientes terrestres. Suas concentrações são relativamente pequenas e apresentam baixa ou nenhuma toxicidade (Fonseca, Neto e Pompermayer, 2021).

Os hidrocarbonetos petrogênicos e pirolíticos possuem tanto fontes naturais quanto antrópicas. As fontes naturais mais comuns de hidrocarbonetos petrogênicos em ambientes aquáticos incluem o afloramento natural de petróleo e a erosão de rochas. As fontes antrópicas são representadas pelo petróleo extraído pelo homem e seus produtos derivados (NRC, 2003; Protection, 1993; Dachs *et al.*, 1999; Lipiatou *et al.*, 1993).

Incêndios florestais e erupções vulcânicas são as possíveis fontes naturais de hidrocarbonetos pirolíticos, apesar destes serem mais comumente oriundos de atividades antrópicas como a queima incompleta de combustíveis fósseis e materiais como madeira, carvão e lixo, além de processos industriais diversos (siderurgia, metalurgia) (Hunt, 1996; Killops e Killops, 2005).

Em seus estudos, Hostettler *et al.* (1999) e Fonseca, Neto e Pompermayer (2021) atentam para os desafios que a investigação de uma contaminação por hidrocarbonetos pode enfrentar. Os hidrocarbonetos são divididos em diversas classes devido a suas diferenças estruturais, uma vez no ambiente, apresentam diferentes tempos de residência, estabilidade, mecanismos de transporte e destino, dependendo de suas propriedades físico-químicas e fontes. O conjunto destes fatores define a distribuição dos hidrocarbonetos no ambiente. Como, por exemplo, a composição de hidrocarbonetos em um pacote sedimentar pode refletir as contribuições relativas de fontes naturais e antrópicas. Dessa forma, os autores puderam observar que a determinação da composição molecular detalhada dos hidrocarbonetos tem se mostrado uma ferramenta útil para determinar suas fontes específicas e destino ambiental, através da identificação e rastreamento de aportes antrópicos.

O petróleo bruto é uma mistura complexa de milhares de compostos orgânicos, resultado da decomposição/transformação biológica, química e física ocorrida ao longo de milhares de anos de restos de matéria orgânica que se acumularam no fundo de ambientes aquáticos, particularmente no mar. Cerca de 98% do petróleo são compostos por n-alcenos, isoalcenos, cicloalcenos e aromáticos. Ressaltando, ainda, que os mais abundantes são os alcenos normais saturados e os alcenos com cadeia

ramificada. As diferenças na composição do petróleo afetam a viscosidade (resistência de um líquido em fluir), densidade (massa por volume) e solubilidade em água (Patin, 1999; Ludwig, 1965).

Neste estudo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, serão os hidrocarbonetos de interesse.

3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos químicos constituídos unicamente por átomos de carbono e de hidrogênio. Apresentam 2 ou mais anéis aromáticos fundidos em suas estruturas. Quando os HPAs têm apenas átomos de hidrogênio ligados aos carbonos dos anéis aromáticos são chamados parentais ou não substituídos (sendo menos abundantes em relação aos seus homólogos alquilados). Outros HPAs podem apresentar grupos alquil ligados a um ou mais carbonos dos anéis aromáticos, substituindo a ligação de hidrogênio, sendo estes denominados homólogos alquilados dos HPAs (NRC, 2003; Bence, 2007; Bicego *et al.* 2008).

Os HPAs pirolíticos formados no processo de combustão incompleta de matéria orgânica (geralmente de origem antrópica), e sua composição é função direta das condições sob as quais são formados, como o tipo de matéria orgânica e a forma como é queimada. Portanto, os HPAs pirogênicos são formados através de processos de queima (naturais ou antrópicos) em temperatura moderada (400-700 °C) a elevada (> 2000 °C). Os HPAs petrogênicos se originam da transformação da matéria orgânica em pressão e temperaturas relativamente baixas (~100-150 °C), em processo lento ao longo de milhões de anos durante a formação do petróleo. No petróleo há um predomínio de HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos e grande abundância de HPAs contendo de um a quatro carbonos em ramificações alquila. (Neff, 1985; Grimmer, 1983; NRC 2003).

Devido à estrutura muito estável dos anéis benzênicos, os HPAs são bastante persistentes e onipresentes no meio natural, sendo assim, foram colocados na lista de poluentes mais tóxicos (Albers, 2003; NRC, 2003). Dezesesseis HPAs são classificados como poluentes prioritários para o controle ambiental pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), 7 dos quais são potencialmente cancerígenos e mutagênicos para humanos (Kennish, 1997; Honda e Suzuki, 2020).

A USEPA considera o potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico dos compostos, sendo os HPAs de menor peso molecular (petrogênicos), de 2 a 3 anéis, mais tóxicos, porém, não necessariamente estão presentes em maior quantidade no ambiente, porém não carcinogênicos (como por exemplo, naftaleno, antraceno, acenaftaleno, fluoreno e fenantreno). E os HPAs mais pesados, de 4 a 6 anéis, menos tóxicos e, não necessariamente, estão presentes em baixa concentração e com maior caráter carcinogênico (como por exemplo, o pireno, dibenzo(a)antraceno, benzo(a)pireno). Na Figura 6 abaixo, a representação e classificação de alguns HPAs quanto seu potencial carcinogênico (muito pouco ativo a muito ativo) (Schirmer *et al.*, 1998; Kennish, 1997; Barros, 2014).

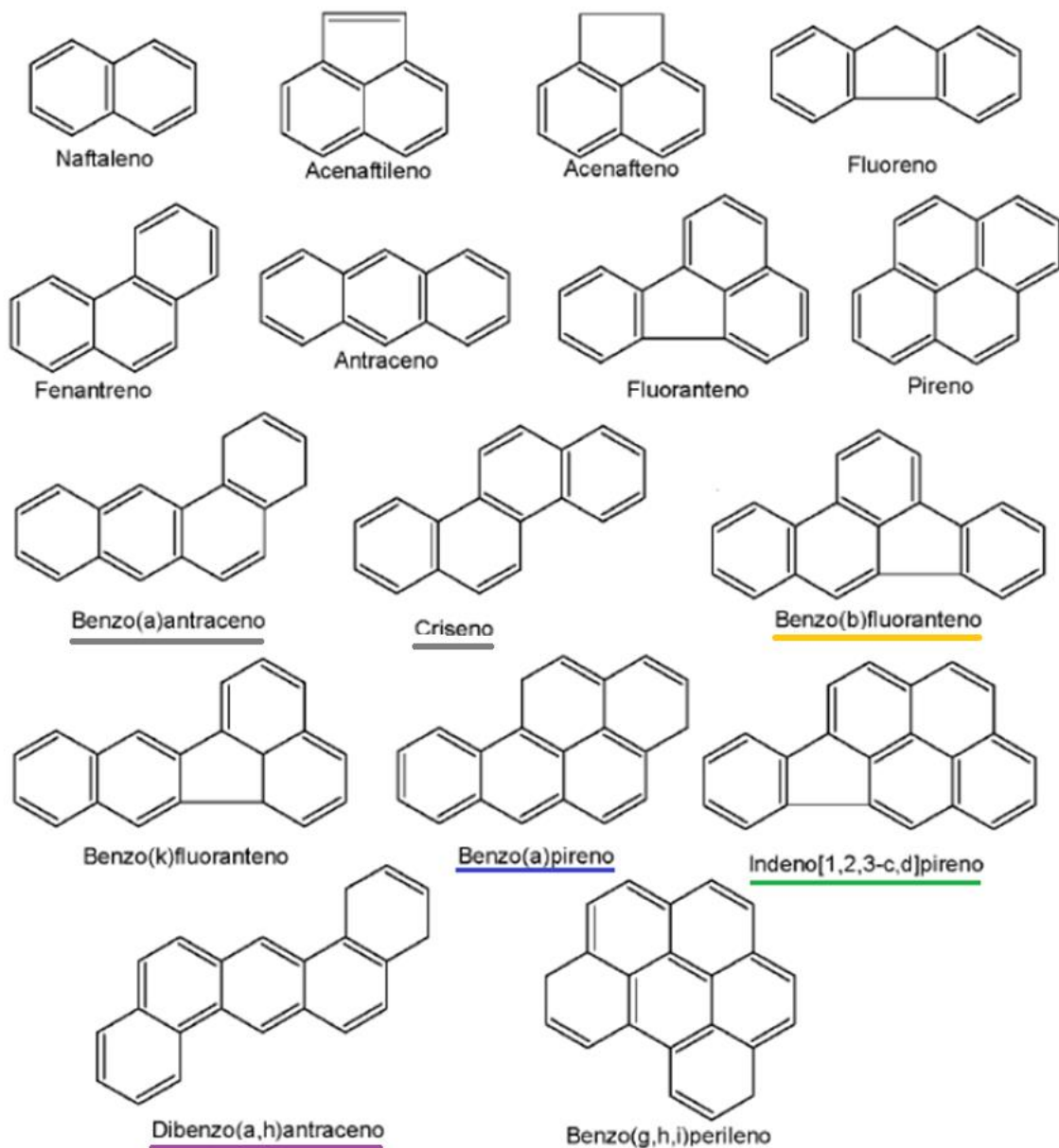


Figura 6: Representação estrutural dos 16 HPAs parentais ditos prioritários pela Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (16 USEPA). Em traço azul: muito ativo; em traço roxo: ativo; em traço amarelo: moderadamente ativo; em traço verde: pouco ativo; em traço cinza: muito pouco ativo.

Fonte: Adaptado de Schirmer *et al.* (1998) e Barros (2014), pela autora.

Em geral, os HPAs têm baixa solubilidade em água, altos pontos de fusão e ebulição e baixa pressão de vapor. A solubilidade diminui, os pontos de fusão e ebulição aumentam e a pressão de vapor diminui com o aumento da massa molecular (Albers, 2003). As características estruturais dos HPAs também influenciam os processos de degradação dos compostos presentes em amostras ambientais. Por exemplo, HPAs com maior grau de alquilação tem menor taxa de degradação que os homólogos não alquilados, assim como quanto menor a quantidade de anéis aromáticos fundidos na estrutura, maior é a velocidade de degradação do composto (Wang e Fingas, 1997).

3.2 CONTAMINAÇÃO POR HPAs

A poluição marinha, segundo a Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição Causada por Navios (MARPOL) é definida como introdução, pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia para o ambiente marinho que resultam em efeitos deletérios, tais como: riscos para a saúde humana; impedimento de atividades marinhas, incluindo pesca; redução da qualidade e uso da água, com consequências estéticas. Já a definição utilizada pela Política Nacional do Meio Ambiente, poluição ambiental é a degradação da qualidade ambiental, resultante de atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Os HPAs que entram no ambiente aquático têm diversas fontes: a combustão incompleta de materiais orgânicos naturais e combustíveis fósseis, derramamento de petróleo e derivados, várias atividades industriais, bem como por processos naturais, como incêndios florestais e erupções vulcânicas (Forsgren, 2015). A Figura 7 apresenta um desenho esquemático das principais vias de contaminantes para o ambiente marinho.

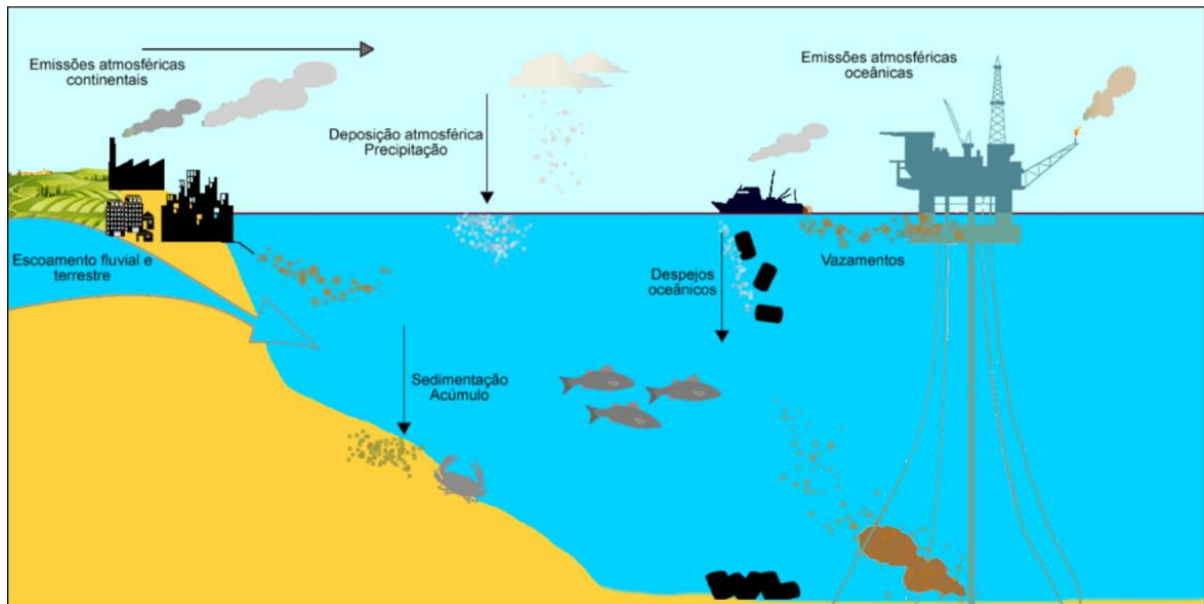


Figura 7: Vias de introdução continentais e oceânicas de contaminantes para o ambiente marinho, assim como processos físico-químicos sofridos pelos contaminantes, uma vez já introduzidos. Fonte: Thompson, 2020.

Como descrito em NCR (2003), um processo natural de introdução de HPAs comumente observado no meio marinho são as exsudações naturais onde o petróleo bruto flui das rochas para a coluna d'água subjacente a partir de falhas geológicas. Essas infiltrações liberam grandes quantidades de petróleo bruto anualmente, no entanto, esses grandes volumes são liberados em uma velocidade baixa o suficiente para que o ecossistema ao redor possa se adaptar e até mesmo prosperar em sua presença e também são rapidamente dispersos pela ação das correntes marinhas. Kvenvolden e Cooper (2003) apontam que cerca de 47% do óleo liberado nos oceanos provêm de infiltração natural e equivale a cerca de $6 \cdot 10^5$ t métricas por ano.

Já a fonte da poluição marinha por óleo não pode ser classificada como fonte pontual de origem oceânica, pois, por mais que uma das fontes sejam grandes derramamentos, o aporte cotidiano de óleo, as queimas de combustíveis fósseis, também são possíveis fontes de HPAs. A classificação pelo contaminante está atrelada às propriedades físico-químicas do composto, assim como sua "função" uma vez disperso no ambiente, pois cada poluente se comporta de forma específica, afetando a saúde da biota (Thompson, 2020).

Muito estudado e analisado por diversos autores, como Finlayson *et al.* (2015), Forsgren (2015) e Li (2018) que observaram que, com o aumento da população, a

produção e transporte de produtos petrolíferos, assim como operações offshore de petróleo e gás apresentaram constante aumento, resultado de uma demanda diretamente proporcional ao desenvolvimento econômico. Contudo, como resposta ao cenário de desenvolvimento econômico, políticas e tecnologias de procedimentos de segurança e controle ambiental foram desenvolvidas e implementadas para que haja o monitoramento de atividades potencialmente poluidoras. É importante salientar que tais atividades são empreendidas com o intuito de atender às necessidades da sociedade - como geração de energia.

NCR (2003) aborda detalhadamente as 3 principais causas de acidentes gerando derramamento de petróleo e derivados, são eles: extração, transporte e consumo de óleo. A extração de petróleo pode resultar em liberações de petróleo bruto e produtos refinados como resultado de atividades humanas associadas aos esforços para explorar e produzir petróleo. O transporte, assim como a extração de petróleo pode resultar em liberação de tamanhos e natureza variados, de grandes derramamentos associados a acidentes com navios-tanque, a pequenas liberações de operações operacionais. Já a extração está restrita a áreas onde a exploração e desenvolvimento de petróleo e gás estão em andamento.

A maioria dos derramamentos de óleo ocorre em embarcações de pesca, barcos turísticos, naufrágios, liberações de refinaria de petróleo, explosão de poços de petróleo, colisão de embarcações, vazamentos de oleoduto e descargas operacionais. Segundo Häder *et al.* (2020), os acidentes são devido a tempestades, terremotos, falha mecânica ou erro humano. Por mais que as melhorias tecnológicas e de gestão no transporte de petróleo e seus derivados tenham sido observadas por estudos anteriores, os autores apontam que o aumento no volume de produtos transportados e a exploração de novos reservatórios, acarretam acidentes como vazamentos de navios transportadores. Deste modo, com o cenário de produção petrolífera, encontra-se o anseio pela preservação dos recursos vivos marinhos, tanto para interações gerais como para legado a gerações futuras (Ghosh e Mandal, 2021; Kampel e Amaral, 2001).

Já os hidrocarbonetos oriundos da combustão, os chamados pirolíticos, são lançados na atmosfera e podem ser transportados por longas distâncias a partir da fonte de origem antes de se depositarem no continente ou oceano por via úmida e/ou seca (Fonseca, Neto e Pompermayer, 2021).

Uma vez que há um derramamento de petróleo ou derivados no meio marinho, os produtos sofrem diversas alterações físico-químicas e biológicas, resultantes do intemperismo, entre os quais se destacam os processos de: evaporação, emulsificação, dispersão natural, dissolução, fotooxidação, biodegradação, sedimentação, adesão e interação com materiais particulados. A Figura 8 apresenta esses processos e destinos sofridos pelo óleo, uma vez que presente no ambiente aquático.

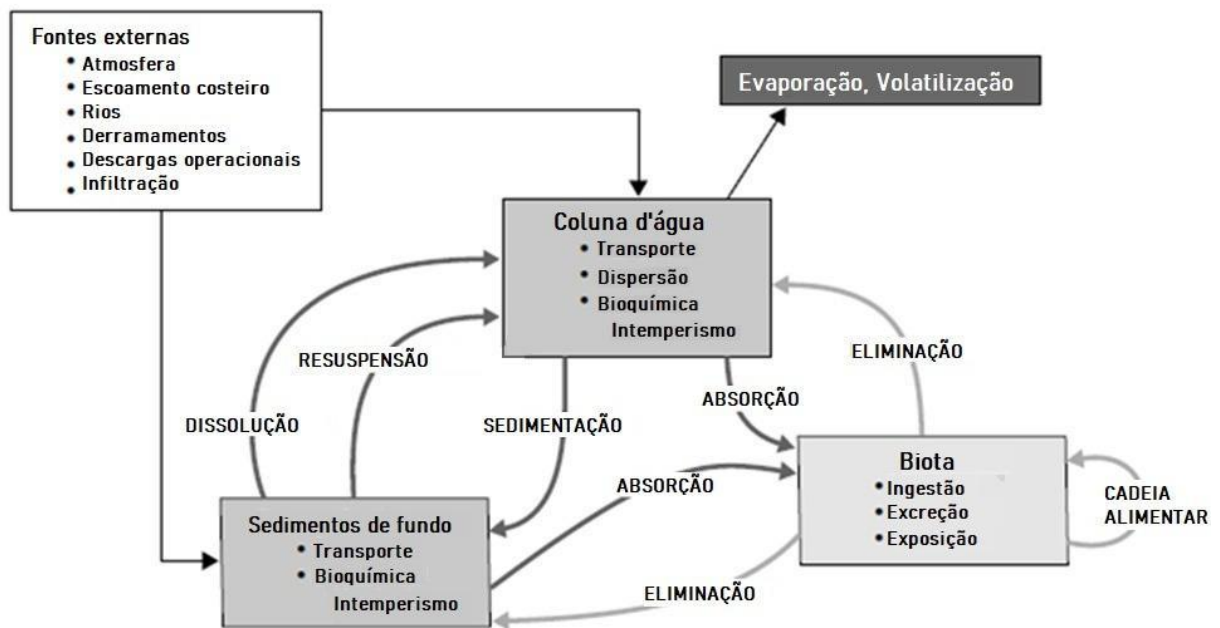


Figura 8: Modelo dos possíveis destinos do petróleo no ambiente aquático. Fonte: Adaptado de NRC (2003).

Os processos de intemperismo ocorrem em velocidades e extensões muito diferentes, mas começam imediatamente após o óleo ser derramado no meio ambiente (Fingas, 2000; NRC, 2003).

A obra de Fingas (2000) discute detalhadamente os processos de intemperismo citados acima. De forma básica, o primeiro processo é a evaporação, que apresenta o maior efeito na remoção do óleo na água ou na terra. Cada tipo de óleo possui uma taxa de evaporação, pois o processo depende da sua composição. A evaporação é muito rápida e ocorre imediatamente após um derramamento e depois diminui consideravelmente. Muitos componentes de óleos mais pesados não evaporam, mesmo durante longos períodos de tempo e em altas temperaturas. Contudo, a evaporação do óleo pode ser consideravelmente retardada pela formação de uma “crosta” ou “pele” no topo da mancha de óleo.

A emulsificação é um processo pelo qual um líquido é disperso em outro na forma de pequenas gotículas. Essas emulsões de água em óleo são às vezes chamadas de “mousse” ou “mousse de chocolate”, devido a sua aparência e textura. O mecanismo de formação da emulsão ainda não é totalmente compreendido, mas provavelmente começa com a energia do mar forçando a entrada de pequenas gotículas de água, com cerca de 10 a 25 μm de tamanho, no óleo. As condições necessárias para a formação de emulsões com qualquer estabilidade só podem ser alcançadas após o período de evaporação. Óleo emulsionado é difícil ou impossível de dispersar, de recuperar com escumadores ou de queimar. A formação da emulsão também altera o destino do óleo (Fingas, *op. cit.*).

Em seguida, há a dispersão natural, que ocorre quando finas gotas de óleo são transferidas para a coluna de água pela ação das ondas ou turbulência e depende das características do petróleo e da quantidade de energia disponível do mar. Parte do óleo disperso também pode subir e formar outra mancha superficial ou pode se associar ao material em suspensão e ser transportado para o fundo (Fingas, *op. cit.*).

A dissolução é o processo onde alguns dos componentes do óleo são solubilizados na água. Os compostos mais solúveis incluem os aromáticos de menor peso molecular, particularmente tóxicos para os peixes e outras formas de vida aquática (Fingas, *op. cit.*).

A fotooxidação ocorre pela ação do sol sobre uma mancha de óleo, o que faz com que o oxigênio e as moléculas orgânicas se combinem e formem novos compostos, que em geral são mais solúveis e se dissolvem na água. Esses compostos também podem contribuir na formação de emulsões de água em óleo (Fingas, *op. cit.*).

Um grande número de microrganismos é capaz de degradar hidrocarbonetos de petróleo, processo conhecido como biodegradação. Muitas espécies de bactérias, fungos e leveduras metabolizam hidrocarbonetos de petróleo como fonte de energia alimentar. A taxa de biodegradação depende principalmente da natureza dos hidrocarbonetos e da temperatura e da disponibilidade de oxigênio e de nutrientes. A biodegradação ocorre em maior extensão com hidrocarbonetos saturados, particularmente aqueles que contêm aproximadamente 12 a 20 átomos de carbono. Os HPAs e os asfaltenos, especialmente os de elevado peso molecular, se biodegradam muito lentamente (Fingas, *op. cit.*).

Por fim, a sedimentação é o processo pelo qual o petróleo é transportado para o fundo do mar ou em outro corpo d'água. A maior parte da sedimentação se dá pela

adsorção do óleo ao material em suspensão na coluna d'água. Esta interação às vezes ocorre na costa ou muito perto da costa. Uma vez que o petróleo está no sedimento, geralmente é recoberto por outras camadas sedimentares e se degrada muito lentamente (Fingas, *op. cit*), a depender dos processos de oxi-redução e diagenéticos.

No caso da BG tem sido proposto que “A poluição por óleo na baía de Guanabara tem duas fontes principais: despejos crônicos e derrames acidentais” (Monteiro, 2003).

Os estaleiros, as indústrias, os terminais e a movimentação das embarcações de grande e pequeno porte são os principais poluidores por óleo da baía. Quando não ocorrem grandes acidentes, observam-se manchas “órfãs” próximas a estes estabelecimentos. A contaminação crônica do sedimento aponta altos níveis de compostos petrogênicos, incluindo carcinogênicos, situação observada através de cromatogramas das frações alifáticas, que aponta, também, uma degradação relativamente rápida dos compostos introduzidos (Meniconi, 2002; Mauad, 2010).

3.2.1 hidrocarbonetos nos sedimentos marinhos

NRC (2003) define sedimentação do óleo como a adsorção de óleo em sedimentos suspensos que eventualmente se depositam na coluna d'água e se acumulam no fundo do mar. Segundo Payne *et al.* (2003), a sedimentação ocorre em maior extensão, normalmente, ao longo de zonas costeiras onde o aporte de material particulado em suspensão (MPS) é maior do que em zonas de oceano aberto.

Conforme abordado por Forsgren (2015), devido à sua baixa solubilidade, os HPAs em sistemas aquáticos são encontrados principalmente adsorvidos a partículas em suspensão na coluna d'água que podem ser transportadas até o sedimento. O afundamento é um outro processo de transferência de óleo para o sedimento em derrames, como apontado por NRC (2003), sendo o mecanismo pelo qual massas de óleo mais densas que a água são transportadas para o fundo, e tal densidade pode ser própria do óleo ou adquirida pela incorporação de partículas presentes no ambiente dissolvida.

No estudo de Yunker *et al.* (2002), os autores apontam que os HPAs pirogênicos geralmente se associam a partículas de fuligem que os protegem da degradação na atmosfera, coluna d'água e sedimentos, ficando assim preservados.

Assim como o modelo exposto na Figura 9, há alguns mecanismos facilitadores para a sedimentação como: a interação do óleo com o MPS, gerando aglomerados que precipitam e incorporam nos sedimentos do fundo oceânico, quando há ausência de turbulência necessária no transporte superficial; a ingestão de pequenas gotículas de óleo dispersas na coluna d'água pelo zooplâncton e a excreção de óleo em pelotas fecais. O processo de sedimentação ainda é influenciado pelo tipo de material particulado, pela profundidade da coluna d'água e pelo tipo de composto (Hoffman *et al.*, 2003; NRC, 2003; Payne *et al.*, 2003). O Conselho Nacional de Pesquisa desenvolveu modelos conceituais de comportamento para óleos não flutuantes que descrevem os fatores determinantes para o possível afundamento do óleo (Figura 9).

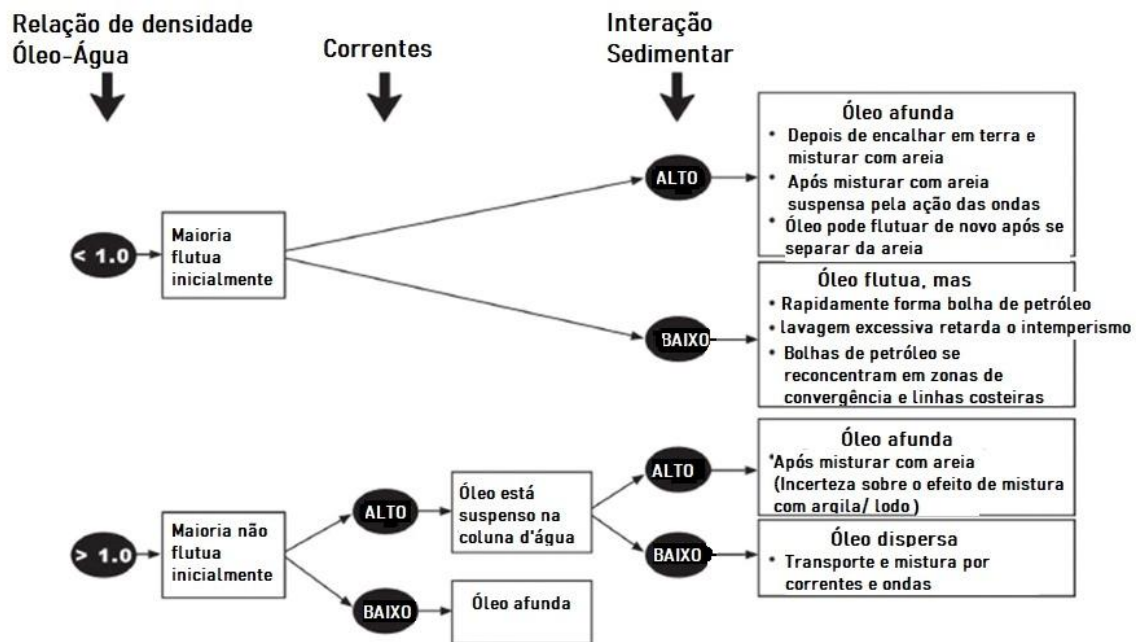


Figura 9: Fatores determinantes para o possível afundamento do óleo. Fonte: NRC (1999).

O NRC (1999) aponta, ainda, o processo descrito primeiramente em 1995, da interação de gotículas de óleo com sedimento fino (argila), em microescala. Essa interação de óleo - finos possui uma flutuabilidade quase neutra, fazendo com que o aglomerado fique mantido na superfície e seja facilmente removido da costa pela ação de ondas e marés, e esteja disponível para biodegradação.

Portanto, Bouloubassi e Saliot (1993) e Li (2018) caracterizam os sedimentos como sumidouros temporários ou de longo prazo, transportadores e fontes de contaminantes que são ressuspensos na água por meio dos processos físico-químicos e biológicos. Além disso, foram identificados como um destino importante

dos HPAs em ecossistemas de águas rasas. Ratificando tal informação, Readman (2002) aponta que os sedimentos, principalmente anóxicos, possuem a capacidade de armazenar hidrocarbonetos por anos, uma vez que os HPAs apresentarem estruturas moleculares cíclicas complexas de difícil degradação, servindo como indicadores na investigação de contaminação. Já os alcanos, por exemplo, possuem cadeias estruturalmente mais simples e menores, sendo mais rapidamente degradados no ambiente.

Bouloubassi e Saliot (1993) ressalta a importância das análises sedimentares em relação às análises de coluna d'água para hidrocarbonetos. Explicando que, apesar de existirem estudos sobre hidrocarbonetos no ambiente aquático baseados na análise da coluna d'água, esta possui capacidade de fornecer informações sobre variações qualitativas/quantitativas de curto prazo de descargas de poluentes e aspectos de seus mecanismos de transporte e destino antes da deposição. Já os hidrocarbonetos no sedimento receberam atenção especial, pois a aplicação do conceito de que os sedimentos aquáticos atuam como sumidouros de poluentes pode fornecer um quadro integrado dos eventos que ocorrem na coluna d'água.

4. CAPÍTULO 4 – OBJETIVO GERAL

Avaliar a contaminação histórica por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento da porção nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar a origem da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ao longo das últimas décadas através da análise de um testemunho sedimentar coletado na porção nordeste da BG.

Determinar, ao longo tempo, a origem da matéria orgânica presente no sedimento da porção nordeste da BG, a partir da avaliação das ferramentas geoquímicas, relação C/N e ferramentas geocronológicas.

Avaliar e comparar as características gerais do sedimento da região nordeste da BG com estudos pretéritos, para apontar tendências de estagnação, acréscimo ou decréscimo nos níveis dos HPAs.

4.2 HIPÓTESE

A porção nordeste, por ser a região que compreende a APA de Guapimirim, possuir poucos pólos urbanos no seu entorno, boa renovação das águas em comparação à região noroeste, em geral, possui um comprometimento ambiental de baixo nível (Valentin *et al.*, 2018; Carreira, 2001), sendo a região da BG que possui menor concentração de HPAs quando comparada com as demais regiões.

5. CAPÍTULO 5 - MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 ÁREA DE ESTUDO

Primeiramente, a zona costeira é o espaço geográfico de interação do ar, do mar e da terra, ou seja, zona de transição entre o ambiente terrestre e marinho. Por sofrer influências dos dois ambientes, é a zona que comporta a maior parte da biodiversidade e das atividades antrópicas, por comportar a maior parte das capitais dos estados do Brasil. Além disso, vale ressaltar que regiões costeiras abrigam grandes baías, que são comumente encontradas em todos os continentes, particularmente ao longo das costas que são ou foram tectonicamente ativos.

A região costeira possui um alto potencial de crescimento urbano e econômico, provindo às regiões a sua volta de diversos recursos costeiros, assim como espaços para a realização de comércio e construções. Com a prática e todas essas atividades, atrelada ao fato de que o ser humano também faz da costa sua morada, ele acaba sendo o principal agente transformador dessas áreas, afetando indireta e diretamente a saúde ecológica do ambiente (Castello e Krug, 2012). Uma vez alterando o meio ambiente, todo o ecossistema presente encontra-se envolvido neste cenário impactado.

Para o Brasil, além do espaço geográfico, são incluídos na definição de zona costeira seus recursos, renováveis ou não. Como já destacado, a zona costeira abrange uma faixa marítima e outra terrestre, considerando que a faixa marítima é o espaço que se estende por doze milhas náuticas, medido a partir das linhas de base, compreendendo, dessa forma, a totalidade do mar territorial brasileiro e faixa terrestre é o espaço compreendido pelos limites dos municípios diante do mar ou que sofrem influência direta dos fenômenos oriundos da costa (Castello e Krug, 2012).

Outra delimitação importante é a estabelecida pela Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar, em 1982 (Brasil, 1990), a Zona Econômica Exclusiva (ZEE). Em território brasileiro, a ZEE é uma faixa que se estende das 12 às 200 milhas

marítimas, contadas a partir das linhas de base que servem para medir a largura do mar territorial (Figura 10). Normalmente não se estende além de 200 m, a partir do litoral, embora possa ser expandida em locais onde a plataforma continental ou a elevação continental ultrapassem esse limite (Castello e Krug, 2012).

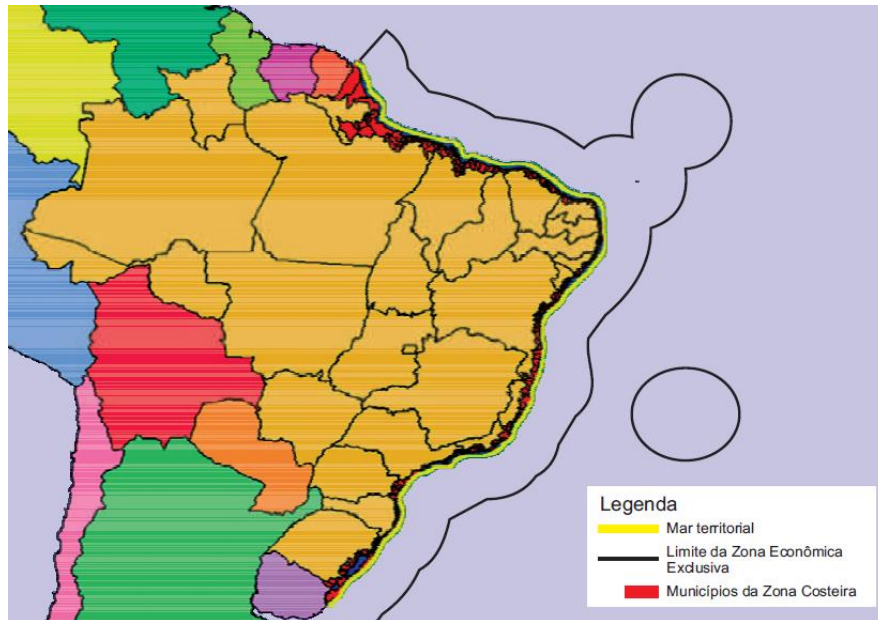


Figura 10: Limite da zona costeira, compreendendo cerca de 430 municípios, em 17 estados brasileiros, incluindo o mar territorial de 12 milhas náuticas e o limite da Zona Econômica Exclusiva.

Fonte: Livro "Ciências do Mar", de Castello e Krug (2012).

5.1.1 Aspectos gerais da BG

A BG está localizada no estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes de 22°40' e 23°00' Sul e longitude 43°00' e 43°20' Oeste. Originou-se do afogamento marinho de uma bacia fluvial Pleistocênica, seguido de movimentos transgressivos e regressivos, resultando em sucessivos depósitos sedimentares (Amador, 1997). Está rodeada por maciços montanhosos litorâneos e escarpas da serra do Mar (serra dos Órgãos), colinas isoladas ou agrupadas em pequenos aglomerados. O clima predominante é típico de região tropical, quente e chuvoso (Amador, *op. cit.*).

A descarga fluvial recebida é proveniente de dezenas de rios, sendo os maiores com nascentes na serra do mar ou no maciço litorâneo. Sua característica sedimentar é flúvio-marinha, constituída de sedimentos silticos-argilosos ou argilo-siltosos, ricos em matéria orgânica. A massa d'água da baía é forçada por maré semi-diurna mista, gerando correntes de sizígia no interior da baía e na sua entrada, com profundidade média de 7,6 metros e a região mais profunda, com cerca de 50 metros. Na região a partir da porção central até as margens internas, apresenta uma grande deposição de

sedimentos finos devido à diminuição das correntes de maré em consequência do alargamento transversal da baía, o que causa o assoreamento da área (Amorim, 2018; Kampel e Amaral, 2001; Kjerfve *et al.*, 1997).

Quanto à salinidade, esta diminui da foz da baía em direção ao seu interior, em resposta à descarga de água doce dos rios. A bacia hidrográfica (4.080 km²) é composta por 55 rios que liberam em média 2.10⁵ litros, sendo que alguns deles deságuam diretamente na BG, são esses: o rio Iguaçu, Saracuruna, Estrela, Suruí, Inri, Guaxindiba e Imboaçú. de água por segundo. Contudo, os trechos inferiores de muitos rios foram modificados desde o final do século XIX e início do século XX através de obras de drenagem realizadas por órgãos públicos federais, estaduais e municipais (Kjerfve *et al.*, 1997; IBG, 2002).

Valentin *et al.* (2018) ressaltam que, além do gradiente longitudinal (entrada e fundo), é necessário dividir a BG também em um gradiente transversal (leste o oeste), para que toda sua complexidade seja considerada em um estudo da distribuição espacial de contaminantes, por exemplo. Somando à divisão geográfica, Baptista-Neto *et al.* (2006), divide a BG em diferentes zonas de acordo com a influência da maré, sendo estas: uma zona externa afetada pela ação das ondas e correntes de maré, uma zona interna caracterizada por energia muito baixa e uma zona de transição caracterizada por uma mistura de tipos de sedimentos.

A BG é um ambiente costeiro que engloba 17 municípios incluindo totalmente: Niterói, São Gonçalo, Itaboraí, Tanguá, Guapimirim, Magé, Duque de Caxias, Belford Roxo, Mesquita, São João de Meriti e Nilópolis; e parcialmente: Maricá, Rio Bonito, Cachoeiras de Macacu, Petrópolis, Nova Iguaçu e Rio de Janeiro. E tornou-se conhecida por ser uma baía altamente degradada, estando contaminada por diversos poluentes orgânicos e inorgânicos. O desordenado crescimento urbano e industrial a partir da década de 50 configuram um cenário de assoreamento, produto da erosão do terreno ao redor (Amorim, 2018; CHB, 2023). Tal condição somada à constante descarga de efluentes domésticos e industriais não tratados, deposição atmosférica, atividades portuárias, trânsito de embarcações e liberações eventuais não intencionais, afetam a qualidade ambiental e alterações dos níveis naturais de hidrocarbonetos de petróleo em água e sedimento (Kampel e Amaral, 2001; Meniconi *et al.*, 2002).

De acordo com Sevá (2013), a ocupação em diversos setores da BG está atrelada a serviços petrolíferos e petroquímicos, navais e portuários. Dentre os mais

influentes, estão: A REDUC - Refinaria de Duque de Caxias, da Petrobrás e a Refinaria Refit. Já os terminais de carga/descarga de produtos petrolíferos e parques de tanques com grande capacidade de armazenamento, ligados à refinaria REDUC, estão localizadas na região interna da baía, mais precisamente nas ilhas do interior da BG, a Ilha Redonda, a Ilha d'Água e a Ilha do Governador.

Soares-Gomes *et al.* (2016), a partir de diversos estudos, identificaram 5 regiões da BG que mais sofreram com o impacto ambiental causado pela urbanização, são eles: A região noroeste, que recebe o aporte dos rios mais poluídos e onde está localizada a REDUC; a região do porto do Rio de Janeiro, onde as concentrações de metais pesados estão associadas às atividades de navegação e à saída de um dos rios mais poluídos da bacia hidrográfica; a região leste, no local próximo à cidade de São Gonçalo e ao Porto de Niterói, a área do Estreito de Jurujuba, considerada um dos locais mais poluídos e a região de transição entre as áreas, com valores de contaminação variados.

A Figura 11, a seguir, apresenta os diferentes usos do solo na região ao redor da baía, é possível observar que, em sua maioria, o solo por entorno da BG é ocupado por construções urbanas.

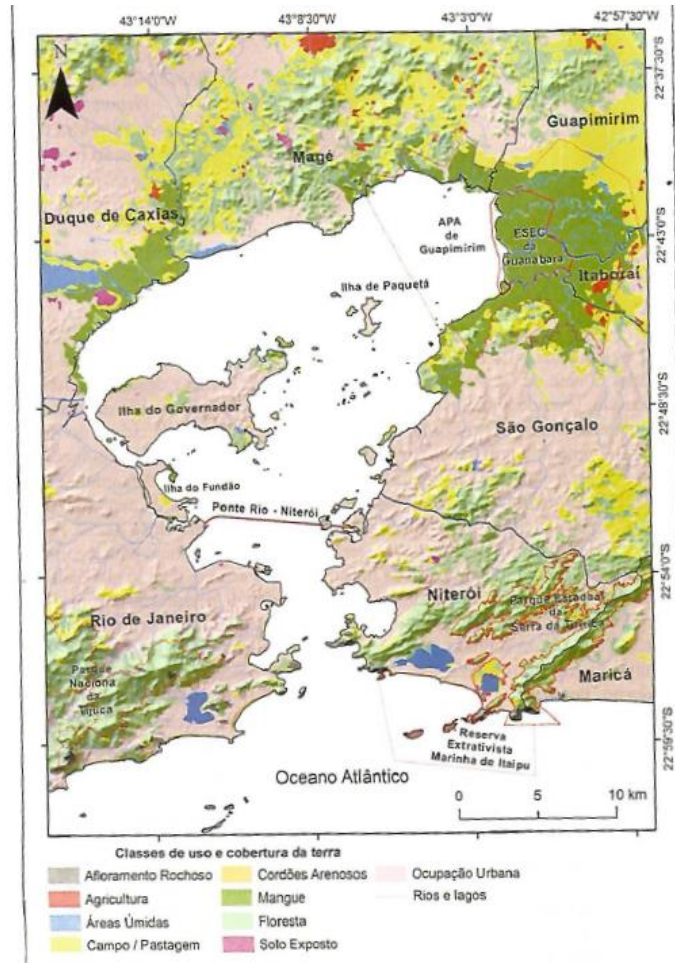


Figura 11: Uso do solo da região do entorno da BG. Fonte: Amador (1997).

Barros (2014) aponta que a rápida renovação de água, devido às fortes correntes na sua entrada e canal central, proporciona uma qualidade relativamente boa para a BG. Situação que diverge das porções interiores da baía, cuja qualidade é mais prejudicada devido a um tempo de renovação significativamente mais longo em função das correntes mais fracas. Característica que, somada a localização de grande parte das fontes pontuais de contaminação nas porções norte e noroeste da baía, influenciam ainda mais na baixa qualidade do ambiente.

Em 1988, Rebello e colaboradores caracterizaram a BG como um dos ecossistemas marinhos mais produtivos, com uma produção primária líquida média de $17.10^{-2} \text{ molC.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$. Apontando ainda que esta alta produtividade é suportada pela disponibilidade de luz solar intensa, temperaturas elevadas ao longo do ano e por uma entrada anual de matéria orgânica, principalmente da descarga de esgoto não tratado.

5.1.2 Conflitos socioambientais na BG

Além do cenário do impacto ambiental, a BG também está constantemente no centro de temáticas socioambientais, devido aos conflitos de interesses. A obra de Valentin *et al.* (2018) apresenta o capítulo “CONFLITOS SOCIOAMBIENTAIS DA BAÍA DE GUANABARA” escrito por Elza Castro, Mário Soares, Viviane Fernandez e Krishna de Castro, onde os autores discutem sobre as relações conflitantes entre população tradicional e figuras de “poder” com seus determinados usos do espaço.

Inicialmente, os autores apontam, de forma geral, o cenário conflitante em que se encontra a BG. Classificando os conflitos socioambientais presentes em “um conjunto complexo de embates inerentes às estruturas da sociedade de dominação e acumulação capitalista, que opõem diferentes grupos sociais em condições assimétricas de poder na luta pela atribuição de distintos usos e significados da natureza” (Castro *et al.*, 2016). Resumidamente, quando dois segmentos possuem interesses diferentes para o uso do mesmo território, sendo um interesse prejudicial para um grupo e vice e versa, é quando os conflitos eclodem.

No cenário dominado por conflitos, é comum as injustiças socioambientais que ocorrem normalmente pela ação de grandes empresas detentoras de grande parte do território para uso capitalista, como um empreendimento. Como consequência destas construções, temos os acidentes ambientais como o vazamento, no ano de 2000, de 13.10^{-1} milhão de litros de óleo do oleoduto que liga a Refinaria Duque de Caxias (REDUC) ao Terminal da Ilha D'Água, vizinho à Ilha do Governador (MMA, 2001), por exemplo. Tais injustiças impactam não só o ambiente, mas a qualidade de vida das comunidades locais.

Contudo, os autores ressaltam que, por mais que estejam na posição de grupo prejudicado pelos agentes no topo das relações de produção, os grupos sociais vulneráveis não se diminuem para caber em tais espaços oprimidos, mas sim se organizam para que possam reivindicar seus direitos e recompensas. Assumindo o papel de atores dos conflitos socioambientais, eles se mobilizam, sensibilizam, argumentam e constroem discursos que vão de oposição à Figura do Estado, pressionando agentes que visam o uso do território de forma exclusivamente exploratória, almejando o capital e, conseqüentemente, causando angústia à população tradicional (Castro *et al.*, 2016).

5.1.3 Local de estudo – porção nordeste da BG

O estudo foi realizado na porção nordeste da BG. A área engloba, completamente, os municípios de Guapimirim e Itaboraí, e parcialmente os municípios de Magé e São Gonçalo, totalizando 126.313,85 hectares e 1.304.979 habitantes (IBGE 2022). É nessa região que está localizada a maior área de preservação ambiental da BG, a Área de Proteção Ambiental de Guapimirim (APA de Guapimirim), fundada em 1984, onde se encontra a maior floresta de mangue remanescente na BG.

O ponto de coleta, P12, está localizado relativamente próximo à Ilha de Paquetá e aos municípios de São Gonçalo e Itaboraí, possuindo apenas 23,63% e 31,91% de seus esgotos manejados de forma adequada, sendo 76,37% e 68,09% não tratados, respectivamente (SNIS, 2021). Dessa forma, está sujeito à entrada de esgotos domésticos e descargas industriais. A Ilha de Paquetá é um local com histórico turístico também afetado, conforme a qualidade da água da baía se deteriorava (Young e Medeiros (2017)).

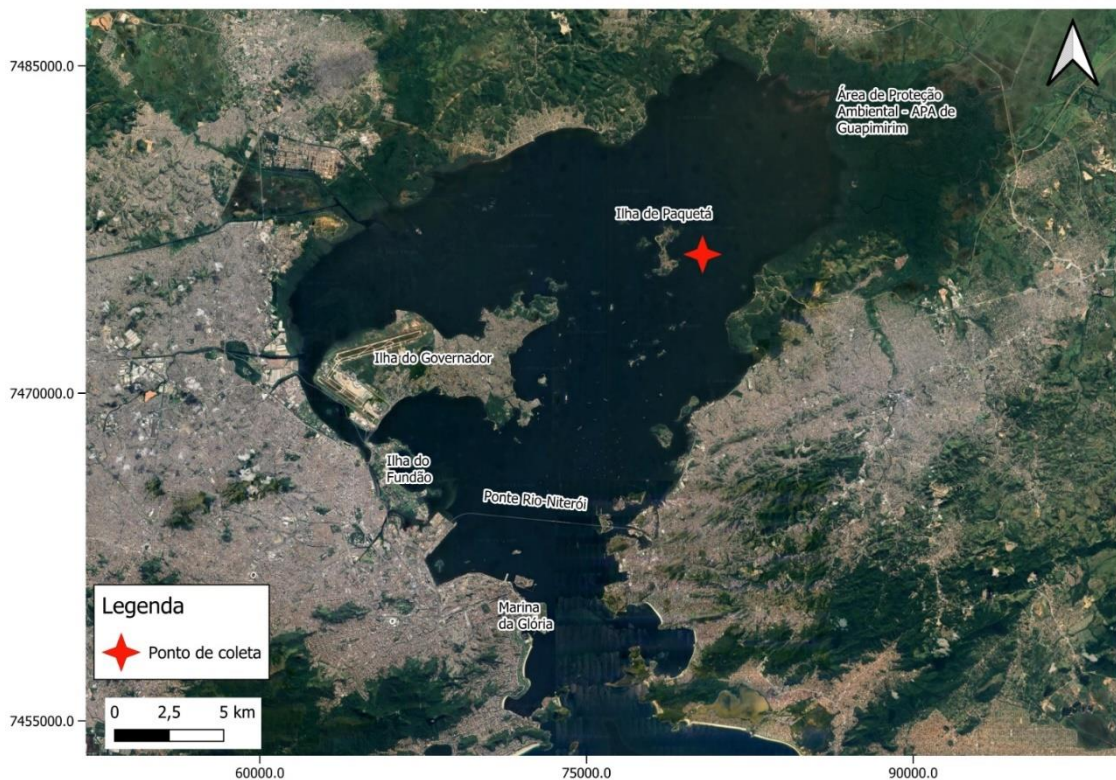


Figura 12: Ponto de coleta P12, à nordeste da BG, próximo à Ilha de Paquetá.

5.1.4 Qualidade dos rios da porção nordeste da BG

A região nordeste compreende a extensa sub-bacia hidrográfica chamada Guapi/Macacu, com 1262,03 Km² de área de drenagem, passando pelos municípios de Guapimirim, Itaboraí e Cachoeiras de Macacu (PCI, 2003). A sub-bacia do Guapi/Macacu surgiu de uma conexão artificial entre as bacias do rio Guapimirim e Macacu (EMBRAPA, 2009). Segundo o Diagnóstico do estado da BG (Oliveira, 2016), é possível atestar que os rios desta sub-bacia sofrem além da poluição por esgoto não tratado, a poluição difusa associada aos pesticidas usados nas plantações. A degradação da bacia também está associada à intensa extração de areia dos leitos dos rios, que foi mecanizada em 1960. A remoção de areia gera buracos nos leitos, degradando a vegetação, causando deslizamentos nas margens dos cursos de água, aumentando a turbidez das águas e causando mudanças no sistema de drenagem da bacia (SEMADS, 2001).

Além dos rios da sub-bacia descrita acima, também deságuam na região os rios Iripi, Roncador, canal de Magé, a sub-bacia do rio Caceribu e a sub-bacia Guaxindiba/Alcântara, com 19,63, 115,19, 17,04, 811,34 e 173,07 Km² de área de drenagem, respectivamente (PCI, 2003). Também é notória a interferência antrópica nestes rios, porém, a bacia do Caceribu tem menores problemas ambientais do que as bacias localizadas na parte oeste da BG por causa da menor população e densidade populacional (Roberto, 2013)

Na sub-bacia Guaxindiba/Ancântara, o rio Guaxindiba percorre a área da APA de Guapimirim antes de desembocar na BG. O uso desta bacia é predominantemente urbano, sendo suscetível a impactos sociais e ambientais diversos, sendo comuns a falta de saneamento, sistema de abastecimento de águas e gerenciamento de resíduos sólidos (IBG, 2002).

Segundo o boletim consolidado da qualidade das águas da região hidrográfica da BG realizado pelo INEA em 2022 (Figura 13), o índice de Qualidade de Água (IQA) dos principais rios da região nordeste da BG variou entre uma qualidade média e muito ruim. Contudo, é notória a diferença entre os IQAs dos rios da porção oeste a leste da BG (principalmente os da porção nordeste), sendo os IQAs dos rios que desembocam a oeste extremamente baixos, quando comparados com os IQAs de leste, corroborando com a premissa de melhores condições ambientais observadas na região nordeste da BG (Figura 13).

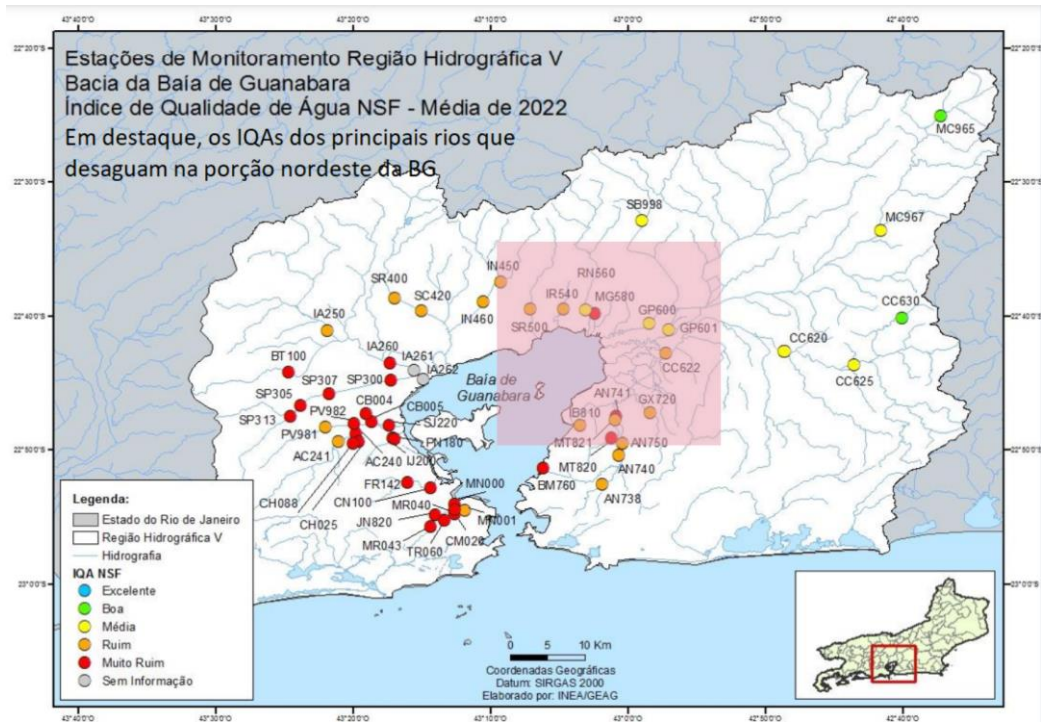


Figura 13: Média dos IQAs resultados do monitoramento dos corpos de água doce da Região Hidrográfica V - Baía da BG, em 2022. Em destaque, os IQAs dos principais rios que desaguam na porção nordeste da BG. Fonte: Adaptado de INEA (2022).

Dos principais rios da porção nordeste, a Tabela 1 apresenta a média dos IQAs destes. Os valores dos índices variam entre médio a muito ruim, sendo igualmente divididos entre ruim e médio e, por último, o rio Magé, classificado como muito ruim. A classificação deste índice indica o tipo de tratamento necessário com o objetivo de alcançar a qualidade para abastecimento público. Águas com IQAs “excelentes” à “médio” necessitam de tratamento convencional e para águas com IQAs “ruim” à “muito ruim” seriam necessários tratamentos mais avançados visando o abastecimento público (INEA, 2022).

Tabela 1: Média dos IQAs de 2022, seguidos de suas respectivas classificações, dos principais rios que desembocam na porção nordeste da BG.

Rios	Média IQA (INEA)	Classificação
Alcântara	27,67*	Ruim
Caceribú	59,17	Média
Guapi	59,25	Média
Guaxindiba	28,00	Ruim
Rio Magé	19,00	Muito Ruim
Iri	33,60	Ruim
Roncador	50,20	Média

Ainda sobre a Tabela 1, vale ressaltar que a média calculada para o rio Alcântara englobou tanto índices classificados como “ruim” quanto índices “muito ruim”. Vale atentar que o único índice “muito ruim” do rio Alcântara, corresponde ao rio de código AN741, estando no recorte espacial da porção nordeste.

Valentin *et al.* (2018) identificaram a região nordeste da BG como a região cujo comprometimento ambiental ainda se encontra em baixo nível, devido à presença da APA de Guapimirim. Os autores ressaltam, ainda, a importância da extensão espacial das APAs para que seja possível a preservação ambiental não só das demais áreas da BG, mas como diversas áreas do Estado do Rio de Janeiro.

Carreira (2001) caracterizou a porção pela boa renovação das águas e pelos baixos níveis de contaminação, condições que são influenciadas pela existência do “canal central” (parte mais funda da BG, com profundidade variando entre 10 a 30 m) e pelo aporte de rios pouco contaminados em relação aos rios da porção oeste, especialmente os situados na APA de Guapimirim (como por exemplo, o Rio Guapi da Tabela 1).

Apesar de ser a parte ambientalmente mais preservada da baía, enfrenta desafios como o fato de uma parcela de sua população não dispor de saneamento urbano ou rural (SNIS, 2021).

5.1.5 HPAs na porção nordeste da BG

Meniconi *et al.* (2002), com o objetivo de mapear concentrações de HPAs em regiões com histórico de derramamento de óleo, analisou amostras de sedimentos superficiais do infralitoral da BG. De acordo com os autores, amostras coletadas próximas ao presente local de estudo apresentaram o somatório de HPAs individuais

variando de 357 a 2.215 ug kg⁻¹. Observaram, ainda, que, após análises, a porção noroeste indicou sedimentos com entrada típica de petróleo degradado, com Índice de Preferência de Carbono (IPC-ferramenta utilizada para medir a quantidade de carbono presente no combustível, avaliando sua qualidade) de amostras da zona subtidal variando de 1 à 2. Já amostras da zona entre marés da porção nordeste apresentaram elevado valor de IPC, indicando fonte biogênica (Meniconi *op. cit.*).

Wegener *et al.* (2012), em seu estudo sobre hidrocarbonetos no sedimento da BG, apontaram o somatório dos HPAs totais em sedimentos superficiais na porção nordeste da BG variando de 162 a 11.672 ug kg⁻¹ (região mais próxima à ilha de Paquetá). Também observaram que menos concentrações de HPAs foram observadas no extremo nordeste, em locais próximos à região da APA de Guapimirim. Quanto às fontes de contaminação na porção nordeste, os autores observaram tanto fontes pirogênicas (nas amostras do extremo nordeste), quanto a mistura das fontes e combustão de biomassa. A importância de fontes pirogênicas está, também, atrelada às estradas e vias de tráfego de automóveis (como Ponte Rio-Niterói, Avenida Brasil e Linha Vermelha), resultando nos HPAs, produtos da queima de combustíveis fósseis.

Autores como Meniconi *op.cit.* e Mauad (2010), apontam que, no geral, os sedimentos da BG são contaminados tanto por substâncias degradadas ou resíduos de hidrocarbonetos de petróleo intemperizados quanto por substâncias vindas de fontes pirogênicas, apontando as mistura destas fontes.

5.1.6 Contaminação Histórica da BG

A partir da pesquisa bibliográfica sobre as atividades antrópicas realizadas ao longo dos anos - até a atualidade - nos territórios ao entorno da baía. Foi possível observar que tais atividades acarretaram em sucessivas degradações tanto no solo quanto no corpo hídrico da BG, prejudicando sua funcionalidade e a saúde de seus ecossistemas.

De acordo com o estudo cronológico realizado por Amador (1997), em meados de 1500 a BG apresentava características geológicas distintas dos tempos atuais. Além da configuração geológica, outro aspecto que não encontramos hoje em dia era o funcionamento do ecossistema natural da baía. Livre de poluição, diversos ecossistemas naturais (manguezais, restingas, costões rochosos, praias, brejos) coexistiam no ambiente, provendo alta biodiversidade, matéria prima e recursos para

a subsistência dos povos tradicionais. Dos povos locais que ocupavam a periferia da baía estão os povos originários falantes do tronco linguístico tupi, que foi considerada a população ecologicamente auto sustentável da região. Eles também habitavam e utilizavam os recursos naturais apenas para a manutenção de sua sobrevivência. Dessa forma, não havia coleta exploratória, e os ecossistemas permaneciam em equilíbrio natural, oferecendo moradia e alimento para os povos que migravam para a região.

A ocupação da BG se deu ao longo das décadas, conforme os cenários instalados. Amador (1997) divide os períodos de ocupação em: Invasão e Ocupação Européia (~1560); Ciclo da Cana de Açúcar (~1560); Mineração-Café (~1760); Neocolonialismo; Modelo Agrícola-Exportador (~1800); Modelo Urbano-Industrial (final do século XIX e início do século XX); Modelo Neoliberal (~1995); Terceiro Milênio (a partir de 2000). Os períodos citados têm em comum o objetivo, o desenvolvimento exploratório, dessa forma o capitalismo se adequou ao sistema imposto em cada época. Todas as práticas exploratórias realizadas na BG desde a chegada dos europeus até a década atual tiveram e têm como objetivo o desenvolvimento econômico e urbano, afetando, conseqüentemente, o funcionamento ecológico da baía e sufocando o equilíbrio natural antes estabelecido com os povos primitivos. As agressões ambientais produzidas pelo modelo de desenvolvimento somadas à concentração da população na metrópole do Rio de Janeiro acarreta no cenário de degradação da BG, fazendo com que este seja um dos espaços mais degradados do país (Amador, 1997).

Em 2013 Amador chamou atenção para a crise econômica, financeira, social e ambiental do capitalismo, apontando o manejo de políticas econômicas como um problema pontual que precisa ser reinventado para recuperar o cenário de impacto ambiental global. Anos depois, diferentes autores (Carreira *et al.*, 2001 e 2002; Abreu *et al.*, 2016; Baptista *et al.*, 2016; Amorim, 2018) apontam os mesmos impactos e riscos ambientais sofridos pelos ecossistemas globais. Tendo como agente causador o capitalismo e seu sistema de acumulação de capital. Afetando de forma direta e indireta não só a população dependente dos recursos como o meio ambiente.

Young e Medeiros (2017) classificaram os aterramentos descontrolados como o primeiro ato de degradação da BG, reduzindo drasticamente a cobertura original do solo (manguezais) no entorno da baía. Assim como os manguezais, os demais ecossistemas também foram impactados com a degradação da baía. Os rios naturais

sofreram drásticas alterações em seus cursos meândricos, devido ao intuito de ofertar terras para proprietários de lotes por volta da década de 1930. Uma das mais graves consequências foi o aumento da taxa de assoreamento dos próprios rios e da baía, além do crônico problema das enchentes.

As lagunas também foram prejudicadas pelas consecutivas ocupações em torno da baía. Os aterros e dissecações destruíram inteiramente 37 lagunas, restando apenas a laguna de Itaipu e de Piratininga. Ainda sofrendo constantes agressões ambientais, as últimas lagunas, que antigamente forneciam alimentos em grandes quantidades para moradores, fertilizavam a baía e amorteciam as ondas de maré cheia, estão lutando contra o sufocamento lento causado por empreendimentos e medidas políticas indevidas. Já sobre as enseadas primitivas, mais da metade foram eliminadas. Comprometendo assim a alta produtividade natural, afetando a disponibilidade de pescado, principalmente camarão. Poucas praias conseguiram manter sua configuração original após sucessivas práticas de aterramento (Amador *op. cit.*).

No panorama das últimas décadas, a baía ainda se encontra em um cenário de acidentes ambientais, como o ocorrido em 18 de janeiro de 2000 (Figura 14), onde aproximadamente 1530 toneladas de combustível marítimo (uma mistura de óleo diesel e óleo combustível) foram derramados como consequência da ruptura de um oleoduto ligando o terminal da Ilha d'Água com a Refinaria Duque de Caxias - REDUC (Baptista *et al.*, 2006; Farias *et al.*, 2008; Fonseca, Neto e Pompermayer, 2021) (Figura 14).



Figura 14: Vazamento na BG em 18 de Janeiro de 2000. A mancha teve início ao norte da BG e se dispersou até o entorno da Ilha do Governador (1), Ilha de Paquetá (2) e APA de Guapimirim (3) (pouco afetada). Fonte: Fonseca, Neto e Pompermayer (2021).

Young e Medeiros (2017) entendem como a maior problemática atual da baía a contaminação de suas águas. Com isso, criaram-se programas de larga escala para o combate de tal problemática, como o Programa de Despoluição da BG (início na década de 1990) e o atual Programa de Saneamento Ambiental dos Municípios do Entorno da BG (aprovado em 2011), hoje em dia nomeado Programa de Saneamento Ambiental. Iniciativas que se arrastaram e se arrastam quando comparadas com a emergência ambiental vivida pela baía e pela população local.

Baptista Filho e colaboradores, em seu estudo de 2019, listaram os estabelecimentos ativos na região da BG, são esses: uma refinaria excepcionalmente grande (REDUC), dois portos comerciais (Rio de Janeiro e Niterói), 16 terminais marítimos de petróleo e 12 estaleiros, todos importantes fontes de poluição. Apontam ainda que a BG recebe $186 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$ de esgoto bruto, sendo despejados diariamente $47 \cdot 10 \text{ t}$ de carga orgânica, 64 t de resíduos industriais, $3 \cdot 10^{-1} \text{ t}$ de metais pesados, 7 t de óleo e 6 t de lixo. As principais fontes de poluição são as 6.000 indústrias. Na BG são geradas aproximadamente $1,3 \cdot 10^4 \text{ t/dia}$ de lixo, e $4 \cdot 10^3 \text{ t/dia}$ não são coletadas, sendo despejadas em terrenos baldios, rios e canais.

5.2 AMOSTRAGEM E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A amostragem dos testemunhos sedimentares foi realizada em 2 campanhas. A coleta do primeiro testemunho foi realizada no dia 08 de novembro de 2022, na parte da manhã, no ponto 12 ($22^\circ 45' 38,1'' \text{ S } 43^\circ 05' 30,0'' \text{ O}$) (Figura 12), com 6 m de profundidade, a bordo do Navio Oceanográfico Prof. Luiz Carlos da UERJ. O testemunho recolhido neste dia foi designado para a análise de datação por isótopos radioativos de chumbo, ^{210}Pb . A segunda coleta foi realizada no dia 1º de fevereiro de 2023 na parte da manhã, no mesmo ponto. A correlação entre os dois testemunhos pode ser justificada pela coletas terem sido realizadas exatamente na mesma coordenadas, com as mesmas condições de tempo e em um intervalo de tempo pequeno.

A amostragem dos testemunhos de sedimento foi realizada com um testemunhador Kulleberg equipado com tubos de alumínio, de 7 cm de diâmetro e 1,20 m de comprimento. Esse equipamento desce a uma certa profundidade por queda livre e possui um êmbolo interno, que permite a coleta de testemunhos até cerca de 3 m, a depender da quantidade de peso colocado na cabeça do testemunhador, do comprimento do tubo de alumínio utilizado e do tipo de sedimento que está sendo coletado.

O primeiro testemunho (testemunho 1), de datação, teve recuperação de 86 cm de coluna sedimentar. Já na segunda campanha, o testemunho coletado (testemunho 2) apresentou recuperação de 73,5 cm de profundidade.

Os testemunhos, ainda no navio, foram extrudidos e seccionados, desde o topo, em intervalos de 2 cm até a profundidade final, para o testemunho de datação,

e, para o testemunho de contaminação e granulometria, de 2 cm até a profundidade de 40 cm. Após esta profundidade, as camadas foram seccionadas em intervalos de 5 cm até o final do testemunho. As amostras foram armazenadas em recipientes de alumínio previamente descontaminados e mantidas sob gelo até a chegada ao laboratório, onde foram colocadas na estufa a 60 °C até secarem.

A medição dos valores de potencial hidrogeniônico (pH) e potencial redox (Eh) foi realizada no testemunho 2, em todas as camadas de sedimento, logo após serem seccionadas. Os valores de pH foram determinados através de medidor de pH Orion® modelo 250A (acurácia de $\pm 0,02$) equipado com eletrodo de vidro previamente calibrado com soluções tampões (4,0; 7,0; e 10,0 da Orion®). Já o Eh (em mV) foi medido com o outro instrumento da mesma marca e modelo, através da leitura potenciométrica, com um eletrodo de referência Ag/AgCl, cuja calibração foi realizada com uma solução de 0,100 mol L⁻¹ de Fe(II)/Fe(III), que corresponde a um potencial padrão a 25°C de + 475 mV. A correção dos valores de Eh foi tratada de acordo com estudos anteriores (Araújo, 2018 e Amorim, 2018), adicionando 270 mV aos valores da leitura obtida em campo.

A Figura 15 apresenta uma sequência de imagens que ilustram a coleta e pré tratamento das amostras:

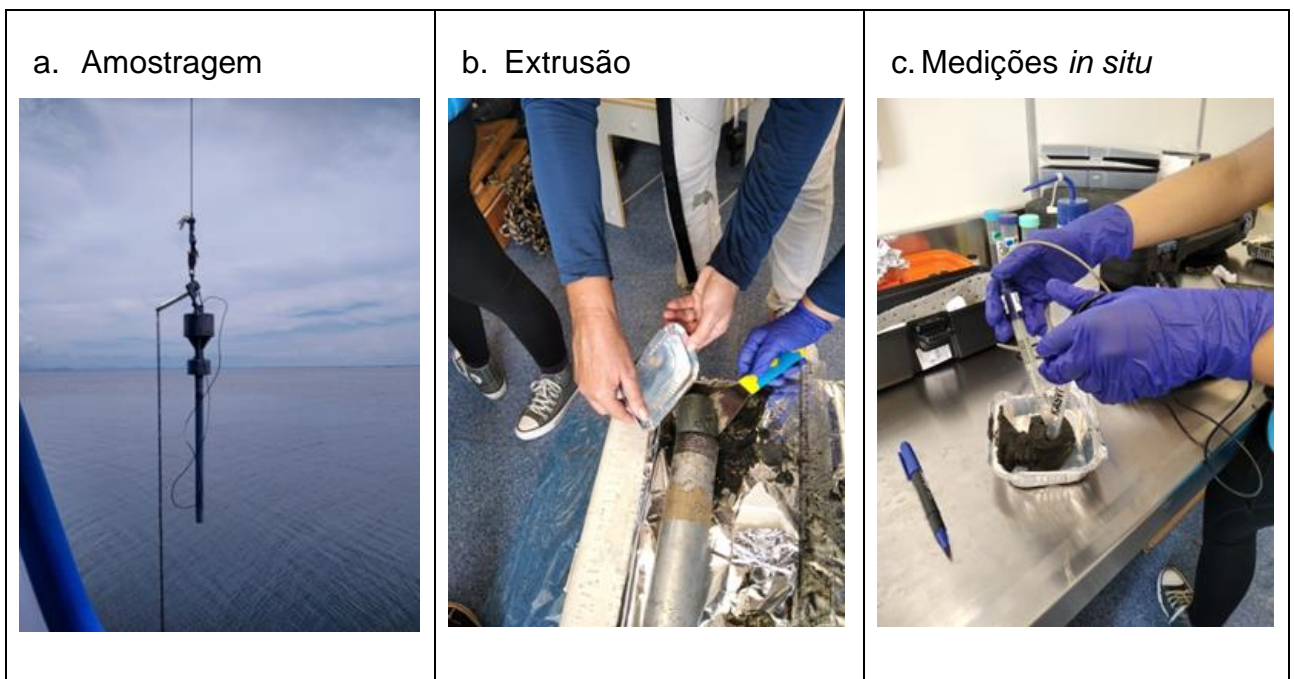


Figura 15: Na sequência: a. Amostragem com o Kullenberg dos testemunhos sedimentares. b. Extrusão do testemunho sedimentar e corte das camadas. c. Medição do pH e Eh do sedimento coletado.

5.3 GEOCRONOLOGIA - DATAÇÃO DO TESTEMUNHO

A datação do testemunho de sedimento coletado na BG foi realizada no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar), na Universidade de São Paulo (USP). As atividades dos radioelementos foram determinadas por espectrometria gama de alta resolução, com o uso de um espectrômetro constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) (EG&G ORTEC, modelo GMX50P, resolução média de 2,0 keV para o pico de 1332,35 keV de ^{60}Co), eletrônica acoplada (pré-amplificador, MCA, ADC) e software MAESTRO versão 6. O modelo experimental usado para a análise nos espectrômetros gama consiste na medição de amostras de sedimento preparadas para análise gama. A contagem das amostras no espectrômetro, por cerca de 20h (70.000s), só é realizada depois de passado pelo menos 20 dias após a preparação das amostras, para proporcionar o estabelecimento de equilíbrio secular entre os radionuclídeos da série do ^{238}U .

Anterior ao envio das amostras, as mesmas, recém chegadas ao LAGOM, foram preparadas da seguinte forma:

1. Pesagem úmida das camadas sedimentares na balança analítica da marca Mettler-Toledo GmbH, modelo ME204/A, de 4 casas decimais - o modelo de idade a ser aplicado após a determinação do ^{210}Pb necessita da densidade de cada camada, por isso é determinada a massa úmida de cada camada;

2. Após a primeira pesagem, as amostras foram colocadas em estufa à 60°C e posteriormente, para a realização da pesagem seca na balança Mettler-Toledo GmbH, ME204/A;

3. Em seguida, foi realizada a maceração, no Almofariz e pistilo em Ágata;

4. Após maceradas, cerca de 12g de amostra foram pesadas na balança ME204/A em placas petri (recipiente plástico com 5,6 cm de diâmetro e 1,0 cm de altura), depois lacradas com fita adesiva e identificadas com a respectiva camada sedimentar.

Foram selecionadas 29 amostras de um total de 43 para a datação, baseadas em profundidades pré estabelecidas pelo LaQIMar. Normalmente, o critério para tal seleção é em função dos teores de M.O. ou variação granulométrica.

O método da determinação dos isótopos radioativos, previamente descrito por Ferreira *et al.* (2014), consiste em calibração diária do detector com fontes calibradas de ^{60}Co e ^{137}Cs , medição da radiação de fundo (branco analítico) e análise da

eficiência de contagem com a determinação dos radionuclídeos em materiais de referência certificados. Os fotopicos utilizados foram 46,52 keV para ^{210}Pb , 609,31 keV para ^{226}Ra e 661,67 keV para ^{137}Cs .

A correção de auto absorção necessária na espectrometria gama advém do fenômeno de auto absorção pela própria amostra dos raios γ de baixas energias (inferiores a 100 keV) emitidos, que resulta em atividades medidas inferiores a real se este efeito não for considerado no cálculo das atividades. Esta correção é feita pela comparação das áreas dos picos de 59,54 keV (correspondente ao radionuclídeo ^{241}Am) de um recipiente de radiação de fundo (ou seja, vazio) acoplado a uma fonte de ^{241}Am com uma amostra acoplada à mesma fonte de ^{241}Am .

A determinação das atividades mínimas detectáveis (AMDs) dos elementos (menores atividades que podem ser determinadas com 95% de certeza estatística) resultou nos valores de 11,06 Bq kg⁻¹ para ^{210}Pb , 9,53 Bq kg⁻¹ para ^{226}Ra e 0,14 Bq kg⁻¹ para ^{137}Cs . Já o controle estatístico da qualidade do método foi feito através da determinação das atividades dos nuclídeos de interesse em dois materiais de referência: IAEA-326 e IAEA-327. A Tabela 2 apresenta estes resultados, com a determinação do desvio padrão relativo (DPR) e do erro relativo (ER). Pelos dados contidos nesta tabela, pode-se afirmar que o método empregado neste trabalho apresentou alta precisão e exatidão, com valores obtidos próximos aos reportados e baixos desvios/erros para os nuclídeos de interesse.

Tabela 2: Análise de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (em Bq kg⁻¹) nos materiais de referência certificados. Controle de qualidade do método.

Nuclídeo	Material de referência	Atividade certificada (Bq kg ⁻¹) ^a	Atividade medida (Bq kg ⁻¹) ^b	Precisão (DPR) (%)	Exatidão (ER) (%)
^{210}Pb	IAEA-326	41,39	43,49 ± 0,59	1,35	4,83
	IAEA-327	44,58	42,32 ± 0,59	1,39	5,34
^{226}Ra	IAEA-326	32,62	34,43 ± 1,58	4,59	5,25
	IAEA-327	34,10	32,21 ± 1,65	5,11	5,87
^{137}Cs	IAEA-326	72,80 ^c	77,42 ± 1,38	1,79	5,96
	IAEA-327	13,18	13,96 ± 1,23	8,80	5,57

Legenda: ^a Corrigida devido ao decaimento e crescimento dos radionuclídeos nos materiais de referência. ^b Valores de atividade no formato média ± desvio padrão da determinação. ^c Valor de informação.

Em seguida, os modelos CFCS, CIC e CRS foram aplicados tendo como dado de entrada o perfil vertical de ^{210}Pb em excesso, resultante da diferença entre ^{210}Pb total e ^{226}Ra . Cada modelo resultou uma perfil de idade diferente, sendo escolhido aquele que apresentou atividade máxima de ^{137}Cs , provenientes do *fallout* global pretérito, condizente com a camada sedimentar e o ano obtido na análise.

5.4 ANÁLISE DO TEOR DE FINOS

De modo geral, a análise granulométrica consiste em separar e classificar os grãos do sedimento de acordo com seus tamanhos (como por exemplo, cascalho, areia, silte, argila). A caracterização do sedimento quanto às propriedades granulométricas e físico-químicas pode influenciar no tipo e na quantidade de matéria orgânica acumulada.

No presente estudo optou-se por realizar a determinação do teor de finos, não a análise granulométrica detalhada, uma vez que esta fração é a mais importante pois os contaminantes orgânicos tendem a se adsorver ao material particulado especialmente aos grãos finos, com maior relação área superficial/volume. Portanto, as frações argila e silte (grãos mais finos, com dimensão inferior a 0,063 mm) tendem a apresentar bons sítios de adsorção de matéria orgânica e, por conseguinte, de poluentes orgânicos (Mater *et al.*, 2004).

Neste estudo, o teor de finos foi determinado de acordo com a metodologia rotineira realizada no LAGOM, baseada em Suguio (1973) e Friedman e Johnson (1982). Essa determinação envolve as seguintes etapas:

1. Retirada dos sais

Cerca de 3 a 8g de sedimento pesado na balança analítica ME204/A são homogeneizadas. Após esta etapa, foram 3 vezes submetidos a sucessivas lavagens com água destilada para a retirada dos sais do sedimento, com intervalo de 24h entre cada lavagem para decantação completa das partículas sedimentares. Após a decantação, a água sobrenadante contendo os sais dissolvidos foi cuidadosamente retirada por sifonação. Ao final desta etapa, gerou-se o Peso 1 (P1 - Figura 16.a).

2. Retirada da matéria orgânica

Após a remoção dos sais, as amostras foram tratadas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a eliminação da matéria orgânica presente no sedimento. Para tal, adicionou-se uma quantidade pequena de H_2O_2 , lentamente, na amostra até cessar a reação (parar de espumar). Este procedimento foi feito em placa aquecedora

digital (60°C, SolidSteel), a fim de acelerar o processo de conversão da matéria orgânica a CO₂. Posteriormente, foram feitas mais três lavagens com água destilada e secagem na estufa. Ao final desta etapa, gerou-se o Peso 2 (P2 - Figura 16.b).

3. Descarbonatação

O carbonato no sedimento é representado principalmente por resquícios de conchas e carapaças dos organismos (CaCO₃). O mesmo foi eliminado a partir do tratamento das amostras com 100 mL de solução de ácido clorídrico (HCl 50 %). Após 24h, as amostras acidificadas foram submetidas desta vez a cinco lavagens com água destilada. Ao final desta etapa, gerou-se o Peso 3 (P3 - Figura 16.c).

4. Peneiramento a úmido

Por fim, todo este pré processamento possibilitou a realização da última etapa da determinação do teor de finos. A amostra foi então peneirada com o auxílio de água destilada numa peneira com malha de 0,063 mm. As frações com granulometria superior a 0,063 mm ficaram retidas na peneira, enquanto que o material que passa (silte + argila) é recolhido e seco em estufa (60°C), para a obtenção do peso final (P4 - Figura 16.d).

O percentual de finos (silte + argila) foi calculado através da razão entre o peso final (P4) desta fração e o peso pós descarbonatação (P3), peso da amostra sem matéria orgânica e carbonatos, ou seja, após os tratamentos químicos.

A Figura 16 apresenta a sequência das imagens que ilustram as etapas realizadas para a determinação do teor de finos das amostras de sedimento:

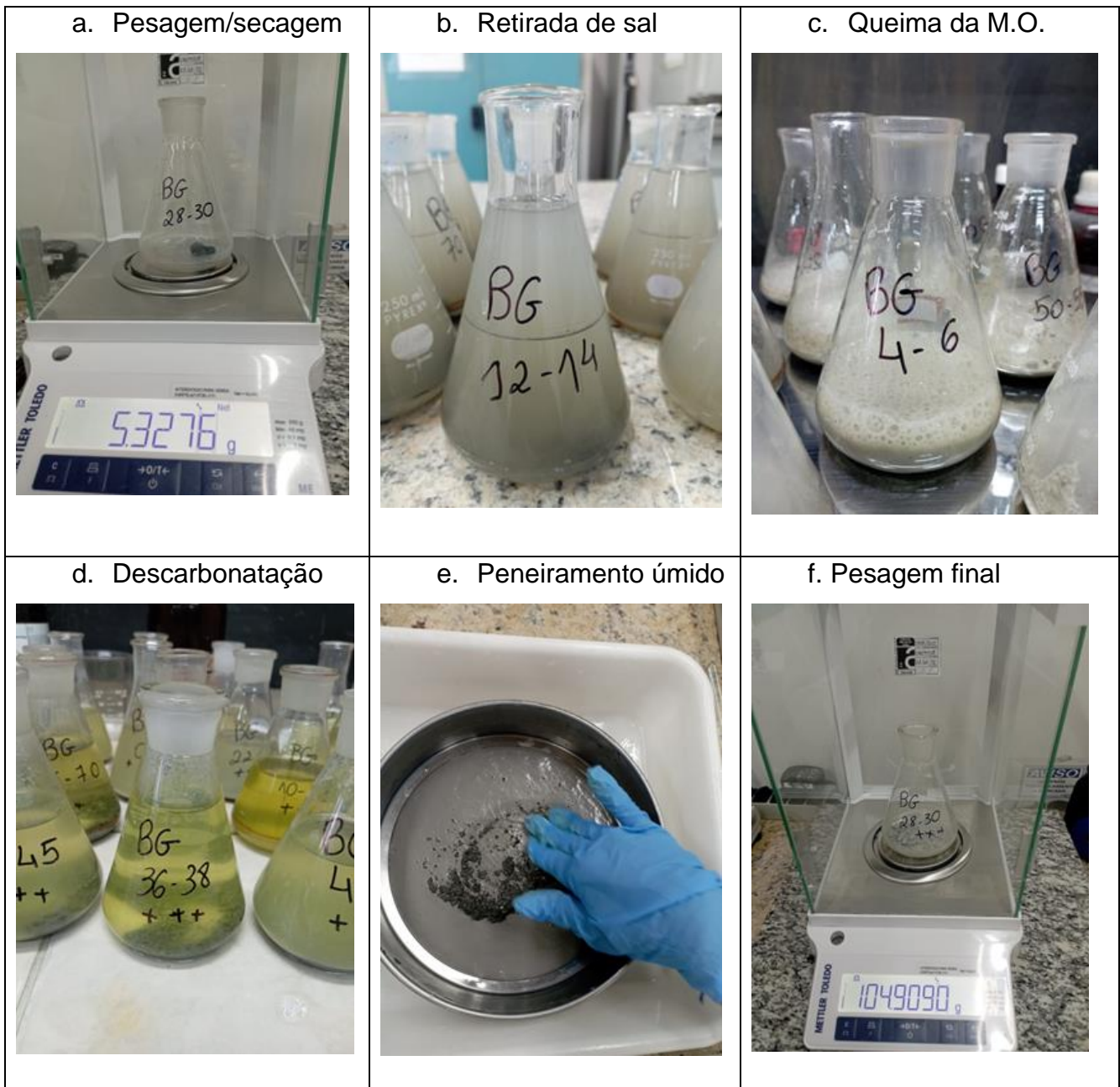


Figura 16: Na sequência: a. Pesagem da amostra para granulometria. b. Adição de água destilada na amostra. c. H₂O₂ reagindo com a matéria orgânica presente na amostra. d. Adição de CaCO₃ na amostra. e. Peneiramento do sedimento umedecido. f. Realização do P4, peso final após todas as etapas.

5.5 DETERMINAÇÃO ELEMENTAR DA M.O. E RAZÃO C/N

A descrição das análises geoquímicas realizadas nesta dissertação será baseada no detalhamento contido na tese de doutorado da Dra. Michelle Araújo, cuja metodologia muito se aproxima da exposta no presente estudo.

1. O primeiro processo de preparação, após a secagem em estufa à 60°C, foi a maceração manual, em Almofariz e pistilo em Ágata, das amostras secas de sedimento.
2. Após a maceração, deu-se início à descarbonatação – retirada do carbonato pela adição de ácido clorídrico 50% (v/v) – das amostras de sedimento. Para esta etapa, foram pesados na balança analítica da marca Mettler-Toledo GmbH, modelo ME204/A, de 4 casas decimais, 0,5 g de sedimento em tubo Falcon, e em seguida adicionados 10 mL de ácido.
3. Após adição do ácido, é realizada a agitação dos tubos Falcon por 24 horas no equipamento agitador circulatório.
4. No dia seguinte, deu-se a lavagem das amostras, que consiste na centrifugação dos tubos (3.000 rpm por 5 min – centrífuga/DAIKI 80-2B), realizando a renovação da água sobrenadante para que o mesmo processo fosse repetido 3 vezes. Uma vez as amostras sem ácido, foram armazenadas na estufa à 60°C para secagem do sedimento (Figura 17).

A Figura 17 apresenta a sequência de processos realizados na preparação das amostras para a análise de COT e NT, ilustrando as seguintes etapas:

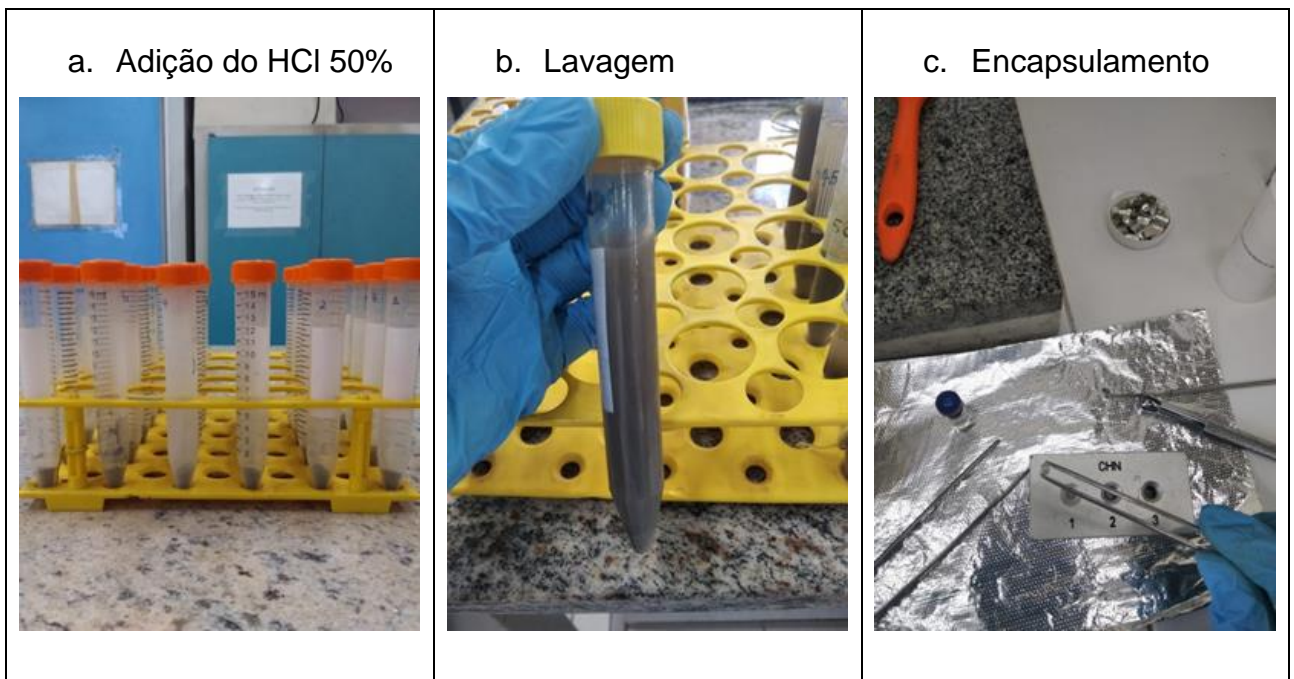


Figura 17: Na sequência: a. Tubo Falcon com 0,5 g de sedimento seco e macerado. b. Lavagem do sedimento com água destilada após a adição de ácido clorídrico 50% para a retirada do carbonato. c. Encapsulamento do sedimento seco em cápsulas de estanho para a injeção no autoanalisador CHN.

4. Encapsulamento e injeção do sedimento de testemunho e de superfície. As amostras foram injetadas no Analisador Elementar Flash 2000 (Organic elemental analyzer - Thermo Scientific) - CHN - pelo método de combustão a seco (Hedges e Stern, 1984) para obtenção de dados brutos e, posteriormente, a razão Carbono/Nitrogênio (C/N) (Figura 18).

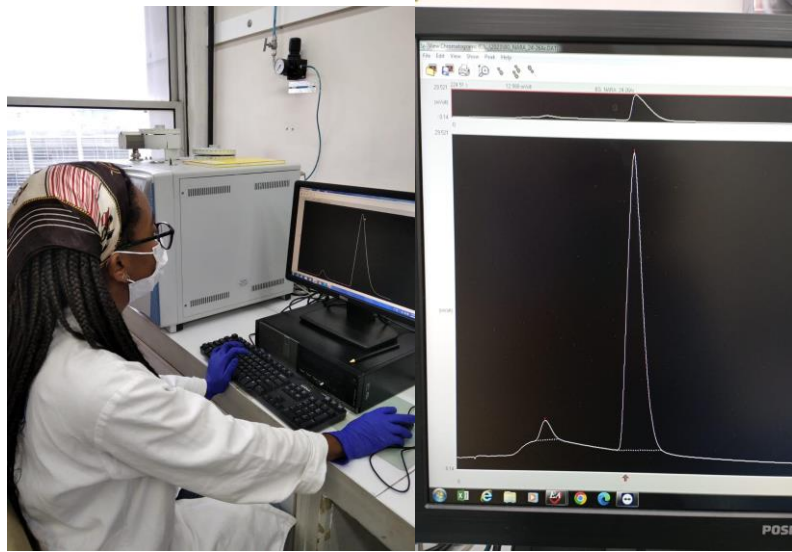


Figura 18: Integração no software Analyzer dos picos de COT e NT após a injeção das amostras no equipamento.

O método de determinação do carbono orgânico consiste na combustão do material à alta temperatura (1000 °C) sob atmosfera de oxigênio puro, sendo os gases gerados (CO₂ e N₂) carregados por um gás inerte (He ultrapuro) e analisados por condutividade térmica para a determinação do carbono e nitrogênio.

A quantificação de COT e NT foi realizada com base em uma curva de calibração, utilizando-se como padrão a cistina (C₆H₁₂N₂O₄S₂). O cálculo da concentração é realizado automaticamente pelo instrumento, considerando a área do pico gerado para cada composto e o fator de resposta de acordo com a calibração. Duplicatas foram realizadas a cada 10 amostras, bem como a passagem do padrão cistina (composição de 29,99 % de C e 11,66 % de N), para verificar a calibração do equipamento. A exatidão do método foi investigada com base na análise de material de referência NRCC – PACS-2 (Harbour Sediments), que possui 3,12% ± 0,23% de carbono total e 0,29 ± 0,01% para nitrogênio. O limite de detecção foi 0,07 mg g⁻¹ (0,007 %) para COT e 0,02 mg g⁻¹ (0,002 %) para NT, calculado com base nas determinações de cistina e considerando a massa de sedimento utilizada na análise. As concentrações finais foram corrigidas pelo teor de carbonato, obtido a partir da diferença entre o peso inicial, antes do processo de remoção do carbono inorgânico, e do peso final constante. Os valores foram expressos em percentual (%).

5.6 DETERMINAÇÃO DOS (HPAs)

A determinação dos HPAs foi realizada conforme o protocolo utilizado como rotina no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LAGOM) da Faculdade de Oceanografia da UERJ, baseado em métodos da United States Environment Protection Agency (USEPA).

O procedimento de extração dos lipídios em sedimento seguiu o protocolo analítico EPA 3540C. Cerca de 10 g de sedimento seco e macerado foram submetidos à extração em aparelho Soxhlet, por 24h, utilizando diclorometano como solvente. Antes de iniciar a extração, foram adicionados padrões subrogados para o acompanhamento do rendimento da extração das amostras, assim como em todas as etapas analíticas: n-C₃₀D₆₂ (2500 ng) para controle da fração alifática, p-terfenil-D₁₄ (100 ng) para a fração dos HPAs, e o 5 α -androstano-3 β -ol (androstano - 10.000 ng) para a dos esteróis fecais. Aqui neste estudo somente serão apresentadas e discutidas as concentrações de HPAs. O mesmo procedimento foi realizado com os brancos. Esta última análise foi realizada para verificar se houve alguma contaminação ao longo da execução das análises e consiste em passar por todas as etapas analíticas, sem amostra.

O extrato orgânico foi concentrado em evaporador rotativo (Tecnal-TE-210) e, em seguida, foi realizada mais uma redução/concentração com gás nitrogênio para a troca de solvente (diclorometano para hexano). A separação das frações dos hidrocarbonetos (F1 - HAs e F2 - HPAs) e dos esteróis fecais (F3) foi realizada por cromatografia líquida em coluna aberta de sílica/alumina segundo EPA 3630C. Após a introdução das amostras no topo da coluna, foram feitas eluições sucessivas com solventes de polaridade crescente: 35 mL de n-hexano para a separação da F1, 75 mL de mistura hexano:diclorometano (1:1; v/v), F2 e, por fim, 50 mL de uma mistura 9:1 diclorometano:metanol (v/v) para a obtenção da F3 (não foram quantificados os resultados da fração F3 nesta dissertação).

Posteriormente, as frações de hidrocarbonetos e esteróis (F1, F2 e F3) foram concentradas sob fluxo de nitrogênio (Turbovap II) e avolumadas até aproximadamente 1 mL, e, para F1 e F2, foram adicionados os padrões internos de quantificação.

A Figura 19 apresenta a sequência das imagens que ilustram as etapas realizadas:

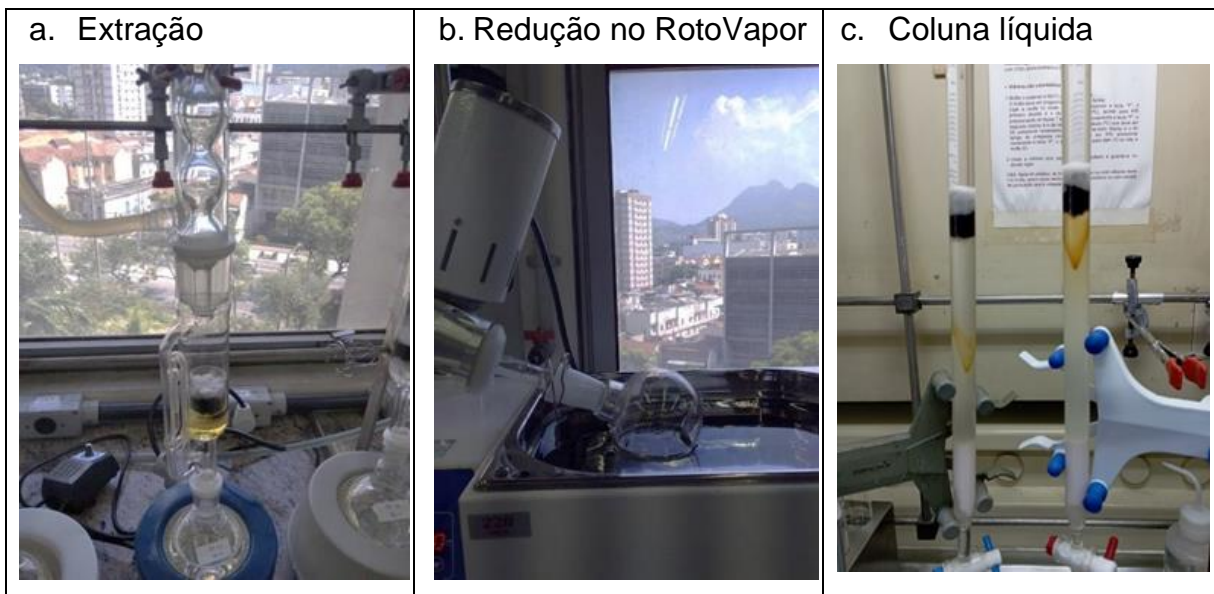


Figura 19: Na sequência: a. Extração das amostras em Soxhlet. b. Redução do solvente no rotoevaporador. c. duas colunas de cromatografia líquidas recolhendo a fração F3.

5.6.1 Determinação dos HPAs

Os HPAs foram determinados por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) em equipamento da marca Thermo Scientific Finnigan®, modelo Focus DSQ, seguindo o método EPA 8270D com algumas modificações. A quantificação foi baseada em padronização interna e na curva de calibração, a partir da adição de um conjunto de padrões deuterados. As condições instrumentais seguem o método previamente testado e validado pelo laboratório. Na tabela abaixo, são apresentadas as condições instrumentais para a determinação dos HPAs.

Tabela 3: Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.

Equipamento	CG-Thermo Scientific Finnigan /modelo Focus-GC com injetor AS3000
Coluna	HP-5 (30 m, 0,25 mm e 0,25 μm de filme)
Programa de temperatura	50 °C durante 5 min 50 °C min^{-1} até 80 °C durante 0 min 6 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ de 80 °C a 280 °C 280 °C durante 25 min
Gás de arraste	hélio 1,2 mL $\cdot\text{min}^{-1}$
Injeção	splitless
Volume de Injeção	2 μL
Equipamento	EM - Thermo Scientific DSQ-Quadruplo
Modo de operação	Monitoramento de íons (SIM)
Temperatura	Fonte de Íons: 250°C Interface: 300°C Impacto de elétrons: 70eV Corrente de emissão: 250 μA

O equipamento foi calibrado utilizando-se dez soluções (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1.000 ng mL⁻¹) contendo os 16 HPAs controlados pelo método, acrescidos dos compostos 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, dibenzotiofeno, 2,3-dimetilnaftaleno, perileno, benzo(e)pireno e os padrões internos deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂), cada um em concentração igual a 100 ng mL⁻¹. Devido à dificuldade de obtenção de padrões de HPAs alquilados, estes foram determinados utilizando-se o fator de resposta do seu homólogo não alquilado, com a exceção do 1 e 2 metil-naftaleno que foram incluídos nas curvas de calibração. Desta forma, foram analisados 38 compostos/grupos de compostos, a saber: (i) 16 HPAs: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)pireno; (ii) o dibenzotiofeno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, benzo(e)pireno, perileno; e (iii) homólogos alquilados: C2-naftaleno, C3-naftaleno, C4-naftaleno, C1-fluoreno, C2-fluoreno, C3-fluoreno, C1-dibenzotiofeno, C2-dibenzotiofeno, C3-dibenzotiofeno, C1-fenantreno, C2-fenantreno, C3-fenantreno, C4-fenantreno, C1-pireno, C2-pireno, C1-criseno, C2-criseno. Os limites de detecção e quantificação para os compostos de HPAs analisados obtidos neste estudo são expostos no Anexo I.

5.6.2 Controle de Qualidade da Integração

Após a injeção das amostras no CG/EM, foi feita a verificação dos picos dos compostos detectados no software do equipamento Thermo Xcalibur Quan Browser. O pico de cada composto foi visualizado individualmente e foi feita a conferência da linha de base e da identificação dos mesmos, a partir de seu íon de massa e do tempo de retenção (TR).

Abaixo, algumas imagens do programa do equipamento no momento da integração. Além da integração dos 16 HPAs listados pela USEPA como prioritários foi realizada a integração manual dos HPAs alquilados, seguindo o mesmo processo, que na verdade são um conjunto de compostos (Figura 20).

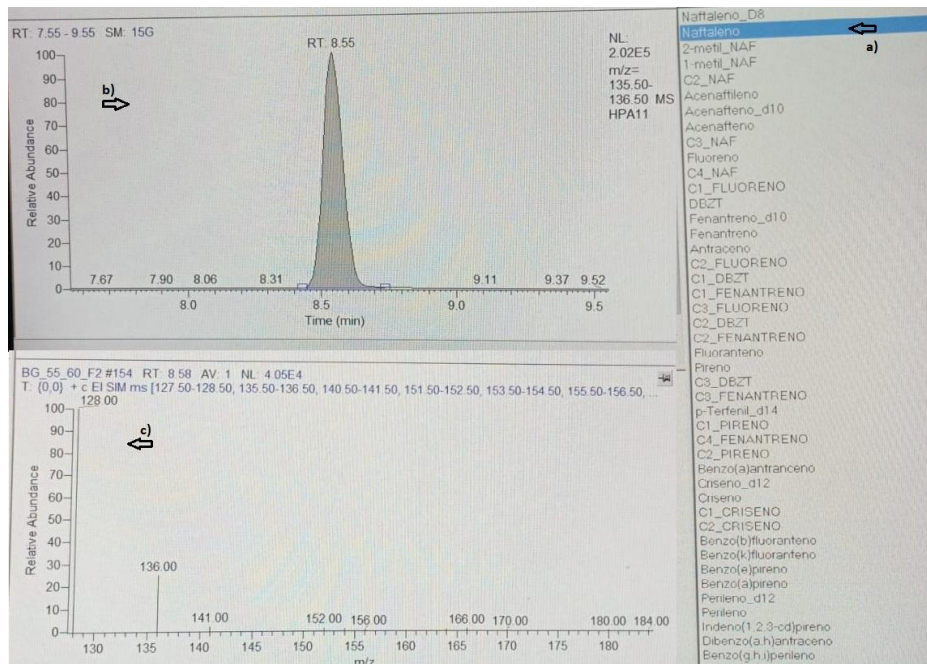


Figura 20: Tela do programa Xcalibur™ mostrando a integração dos HPAs das amostras de sedimento. a): os HPAs detectados, dentre eles os 16 HPAs prioritários. Selecionado em azul, o HPA analisado no momento (naftaleno). b) o pico representante do íon do naftaleno em maior abundância pelo RT (8:55 min). c) o íon em abundância do Naftaleno (128 m/z).

Por fim, para a obtenção da concentração de cada composto em ng g de sedimento, divide-se a massa do composto de interesse pela massa de sedimento extraída em gramas (g).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 GEOCRONOLOGIA - DATAÇÃO DO TESTEMUNHO

Em um panorama geral, Oliveira (2008) aponta que os principais processos naturais de transporte e deposição de sedimentos na BG são a ação de correntes de marés, o influxo fluvial e a ação de ondas e/ou correntes na fronteira baía/oceano. Em relação aos processos de origem antrópica, encontram-se o desmatamento e a ocupação desordenada do solo ao redor da baía, acarretando no aumento da carga sedimentar transportada para a BG.

A datação do testemunho do presente estudo foi realizada pelo LaQIMar, onde foi gerado um relatório metodológico apresentando os principais resultados da análise que serão expostos a seguir.

A Figura 21 apresenta os perfis verticais dos radionuclídeos. Percebe-se que a atividade de ^{226}Ra sofreu uma redução entre a camada 16-20 cm e na base da seção analisada, mas manteve a linearidade ao longo do tempo. Enquanto isso, o perfil vertical de ^{210}Pb demonstra uma diminuição de sua atividade com o passar do tempo. Este comportamento é esperado, visto que reforça que o registro sedimentar foi depositado durante os últimos 150 anos. Apesar disso, sua atividade sofreu um aumento e subsequente decaimento nas profundidades de 12, 18 e 24 cm, o que implica em alterações da taxa de sedimentação durante estas seções do testemunho. Vale ressaltar que o testemunho foi datado até a camada de 28 centímetros, depois em 28 cm o testemunho já tinha 100 anos, que é o limite da metodologia de datação por ^{210}Pb .

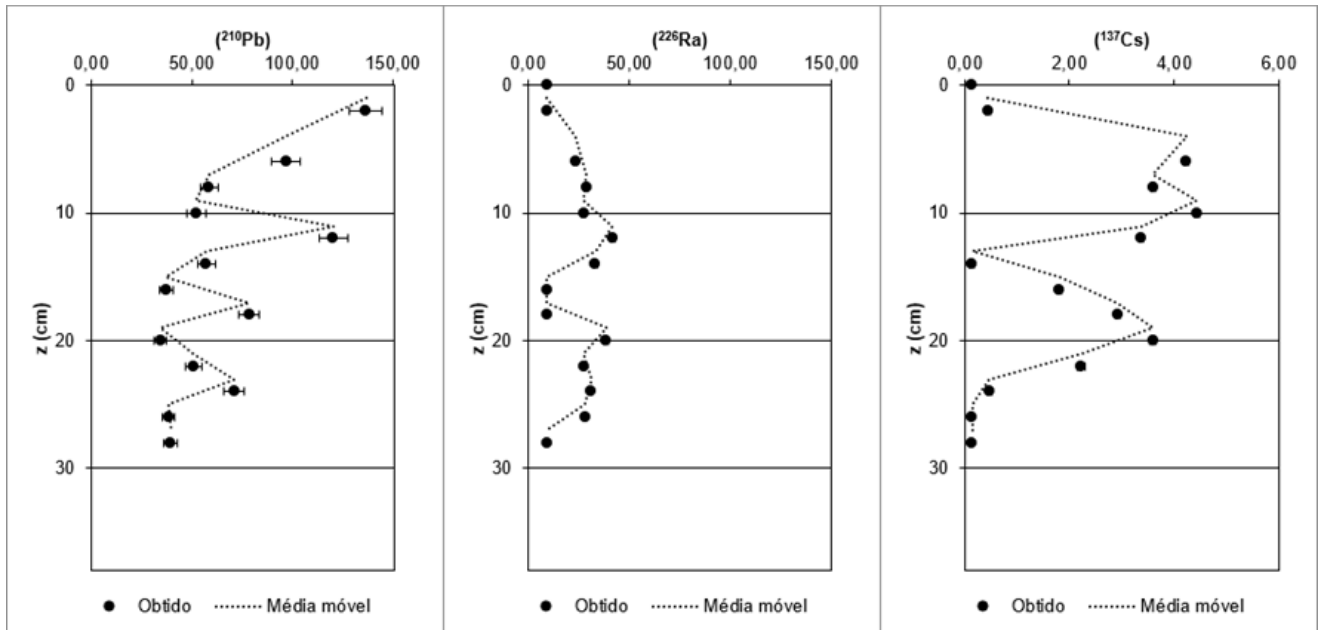


Figura 21: Perfis verticais de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{137}Cs (em Bq kg^{-1}).

Já o perfil de ^{137}Cs (Figura 22) demonstra um máximo em sua atividade na profundidade de 10 cm, com diminuição/desaparecimento de sua atividade até a base da coluna sedimentar. Sendo a camada de 10-12 cm a que apresentou deposição de radionuclídeos artificiais provenientes do *fallout* global pretérito, correspondendo ao ano deposicional de 1963.

Embora os outros modelos aplicados aos dados, a saber: CFCS e CIC, também tenham descrito bem a sedimentação no local, o modelo CRS foi o que melhor traduziu o perfil de decaimento do ^{210}Pb , acoplado ao de ^{137}Cs , vide Tabela 4. O CRS apresentou a camada 10-12 cm depositada em 1971, visto que logo a camada adjacente apresentou o material deposicional em 1963. Concluindo uma taxa de sedimentação média para os últimos 60 anos de $0,17 \text{ cm.ano}^{-1}$.

Tabela 4: Modelos de idade do testemunho para comparação.

Profundidade da amostra (cm)	Modelo CFCS	Modelo CIC	Modelo CRS
0	2023 ± 0	2023 ± 0	2023 ± 0
2	2015 ± 1	2012 ± 1	2011 ± 1
6	1999 ± 2	1994 ± 2	1981 ± 4
8	1991 ± 3	1987 ± 3	1976 ± 4
10	1983 ± 4	1980 ± 4	1971 ± 5
12	1974 ± 3	1973 ± 3	1966 ± 4
14	1966 ± 5	1966 ± 5	1961 ± 5
16	1958 ± 7	1964 ± 7	1957 ± 8
18	1950 ± 9	1962 ± 8	1953 ± 9
20	1942 ± 7	1960 ± 6	1948 ± 7
22	1934 ± 7	1958 ± 5	1943 ± 7
24	1926 ± 7	1952 ± 5	1938 ± 6
26	1918 ± 9	1945 ± 7	1933 ± 8
28	1910 ± 23	1939 ± 17	1928 ± 20

A figura abaixo apresenta o perfil vertical da taxa de sedimentação do modelo CRS. Pode-se observar, neste perfil, que houve um aumento na taxa de sedimentação nos anos 1970/1980.

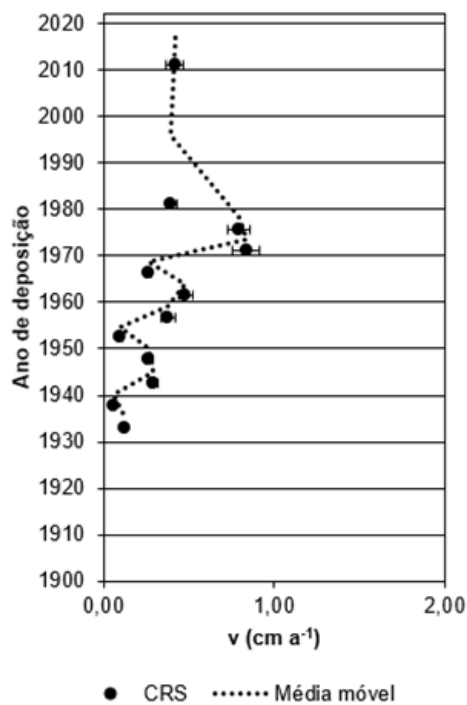


Figura 22: Resultado do modelo com ^{210}Pb em excesso. Perfil vertical da taxa de sedimentação do modelo CRS.

Ao relacionar a taxa de sedimentação obtida com a de outros estudos pretéritos, observa-se que a mesma apresenta-se, em geral, na mesma ordem de grandeza dos valores mais baixos encontrados no estudo de 1998 de Godoy e

colaboradores que determinaram uma taxa de $0,19 \text{ cm.ano}^{-1}$, para a mesma região (Tabela 5). É importante considerar que valores mais baixos de taxa de sedimentação aqui apresentados referem-se à porção nordeste da BG, área cujos impactos ambientais são menores, em grande parte em função da presença da APA de Guapimirim e ESEC Guanabara. Essas áreas de proteção ambiental preservam bosques de mangue relativamente extensos. Esse ecossistema, conforme já destacado, tem capacidade de reter sedimentos, disponibilizando uma massa menor de sedimentos para a zona costeira contígua.

Tabela 5: Comparação entre os resultados obtidos de taxas de sedimentação do presente estudo com as taxas de sedimentação reportadas em trabalhos pretéritos na BG.

	Taxa (cm/ano)	Ano de maior deposição	Região	Modelo
Godoy et al. (1998)	12.10^{-2} 13.10^{-1}	1965	NO	CRS
	24.10^{-2} 22.10^{-1}	1969-84		
	19.10^{-2} 86.10^{-2}	1958	NE	
	26.10^{-2} 15.10^{-1}	1957-85	L	
	17.10^{-2} 22.10^{-1}	1966-78		
Godoy et al. (2012)	5.10^{-1}		L	CRS
	3.10^{-1} 4.10^{-1}	1950-80	NO	
	1		O	
Lima (1996)	19.10^{-2} 49.10^{-2}	1930	O	CRS
	17.10^{-2} 62.10^{-2}	1930	S	
	22.10^{-2} 176.10^{-2}	1960	C	
Monteiro et al. (2012)	42.10^{-2} 77.10^{-2}	1950	NE	CRS
Wilken et al. (1986)	2	1962-63	NO	CFCS
Presente estudo	17.10^{-2}	1970-80	NE	CRS

Todavia, os estudos citados acima registraram o mesmo período de aumento da taxa de sedimentação que o presente estudo (entre os anos 1950 e 1980). Outra semelhança do presente estudo em relação aos do passado está na escolha do

modelo aplicado para o cálculo da taxa de sedimentação na BG, sendo o CRS o mais utilizado, por melhor se acoplar ao perfil de ^{137}Cs . A seguir, a Figura 23 representa os pontos de coleta dos estudos já realizados com dados de taxa de sedimentação na BG. Cabe salientar que os estudos apresentados foram realizados em pontos mais próximos à linha de costa, em sua maioria, já o local do presente estudo encontra-se mais afastado da costa, o que justifica menor taxa de sedimentação.

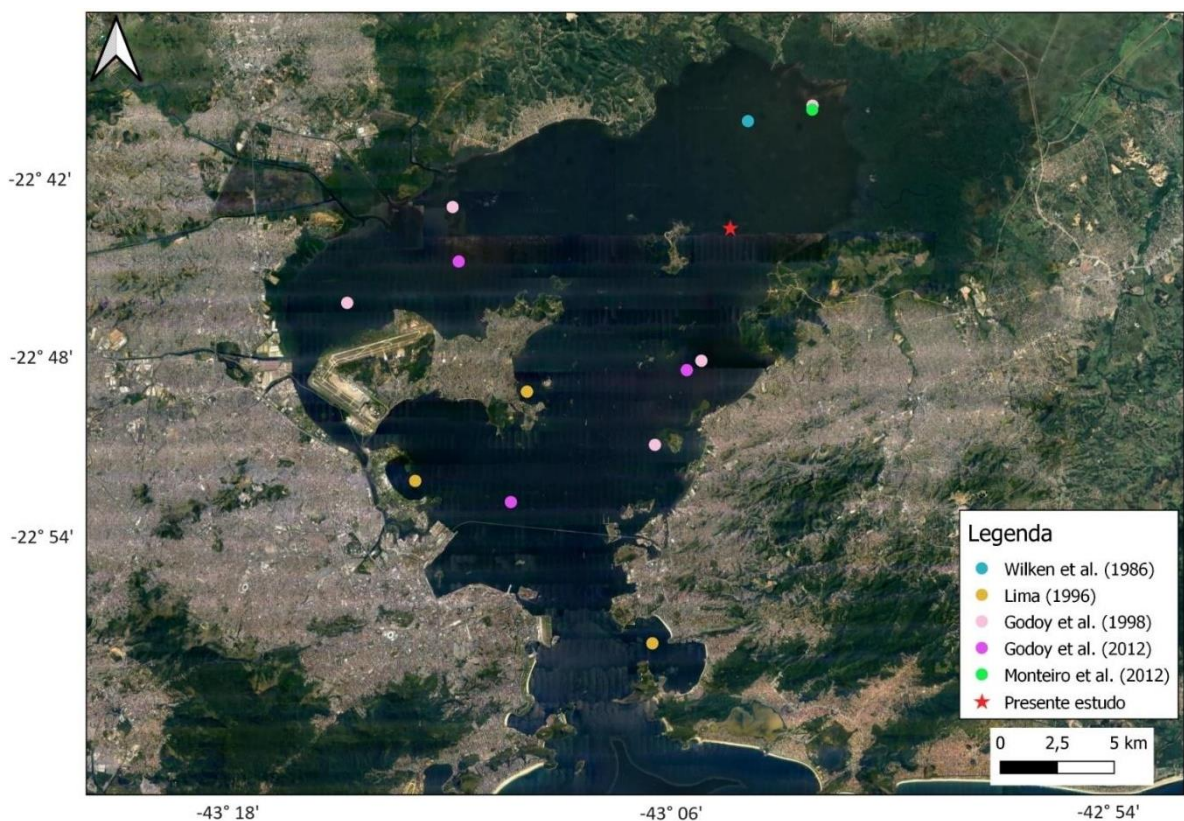


Figura 23: Mapa apresentando os pontos de coleta de testemunhos usados para o cálculo da taxa de sedimentação na BG.

Godoy *et al.* (2012) listam e dividem as atividades causadoras do aumento da taxa de sedimentação na BG em: atividades que causam um aumento potencial em escala espacial ampla, como a industrialização na região e o crescimento da população que vive em torno da baía (A); e atividades que podem produzir um aumento pontual como a construção de aterros, a expansão do aeroporto internacional e a rápida construção de rotas de transporte (B).

São as atividades enquadradas na classificação A:

- Em 1940 a construção de lotes urbanos, desmatamento para permitir a ocupação urbana e agrícola;

- Entre 1949 e 1952, um grupo de oito ilhas foi encaixado na região oeste da BG para a construção da atual Cidade Universitária;
- Após a década de 1950, período de aumento abrupto da população do estado do Rio de Janeiro.

São as atividades enquadradas em B:

- Aterros e abertura de canais de drenagem;
- Após 1947, o rio Macacu foi desviado para o rio Guapimirim;
- Até o final de 1980, construção da Marina da Glória (inaugurada em 1979), aterro para ampliação do Aeroporto Internacional (construído em 1930), construção de novos núcleos urbanos no entorno da Ilha do Governador, construção de um grande lixão para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro e a construção da via expressa denominada Linha Vermelha (com início do projeto em 1980 e término da construção em 1985).

Todas estas atividades contribuíram para o aumento da taxa de sedimentação na BG, fornecendo aportes sedimentares para a região (Amador, 1997; Godoy *et al.*, 1998 e 2012; Lima *et al.*, 1996; Monteiro *et al.*, 2012; Wilken *et al.*, 1986).

De acordo com Amador (1997), a região mais afetada da BG fica entre o continente e a Ilha do Governador, com taxa de sedimentação de $0,27 \text{ cm.ano}^{-1}$ entre anos de 1850 a 1920 e uma média de $0,87 \text{ cm.ano}^{-1}$ entre os anos de 1940 a 1960, chegando a $1,0 \text{ cm.ano}^{-1}$ na década de 1990. Godoy *et al.* (1998) concluíram que as taxas de sedimentação na BG aumentaram em 5 vezes a taxa original, premissa reforçada pelo autor em 2012, atrelados a esta condição (juntamente com o efeito combinado de enriquecimento de N e P), o acúmulo e preservação de matéria orgânica no sedimento também sofreu aumento, como apontado acima. Carreira *et al.* (2002) observaram, nos últimos 50 anos, um fluxo de COT crescente de $4,2 \text{ mol.C.m}^2.\text{ano}^{-1}$ a $41,7 \text{ mol.C.m}^2.\text{ano}^{-1}$.

Fonseca, Neto e Pompermayer (2021), após revisão de diversos estudos, relacionam, assim como diversos autores, o aumento das taxas de sedimentação, com a expansão urbano-industrial, ocorrida em meados da década de 1950, que promoveu um rápido crescimento urbano levando uma grande pressão ambiental principalmente nas áreas costeiras.

6.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SEDIMENTO

As principais características gerais das amostras de sedimento do testemunho coletado na BG estão apresentadas na Figura 24 e Tabela 6, a seguir.

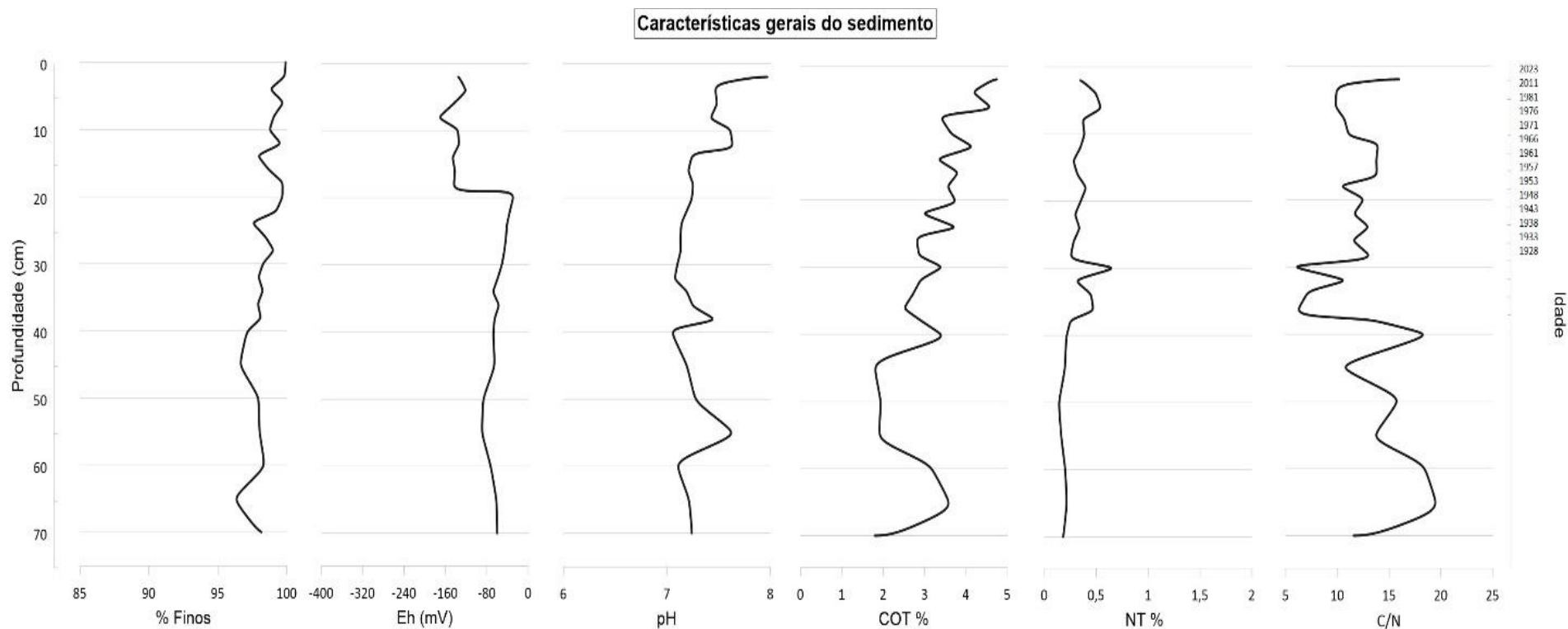


Figura 24: Perfil das principais características do sedimento da BG, em relação à profundidade e idade das camadas. Concentração do teor de finos (% Finos), potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox (Eh), carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e razão molar C/N.

Tabela 6: Características gerais do sedimento: teor de finos (% Finos), Eh (mV), potencial hidrogeniônico (pH), teor de carbono orgânico total (% COT), nitrogênio total (% NT) e razão Carbono/Nitrogênio (C/N (molar)). E seus respectivos valores quanto o valor mínimo (*Min*), valor máximo (*Máx*) e mediana (*Medn*).

		%Finos	pH	Eh (mV)	% COT	% NT	C/N (molar)
BG-RJ	Min	96,35	7,06	-170,20	1,79	0,14	6,12
	Máx	99,91	7,97	-29,80	4,74	0,64	19,45
	Medn	98,30	7,24	-67,40	3,21	0,32	12,06

Como apontado por Leopoldo (2018), a caracterização geral do sedimento auxilia na interpretação dos dados dos marcadores moleculares. Além do mais, Fonseca, Neto e Pompermayer (2021) e Soares-Gomes *et al.* (2016) ressaltam que a textura do sedimento (principalmente a fração silte/argila), o seu teor de carbono orgânico, a hidrodinâmica e a batimetria desempenham importante papel na fixação de poluentes no sedimento.

6.2.1 Teor de finos

Para a determinação do teor de finos, foram analisadas camadas sedimentares de 2 cm de profundidade ao longo de todo o testemunho, até 73,5 cm. O teor de finos calculado após os tratamentos químicos foi de 96,35 a 99,90% (mediana 98,30%), com uma pequena tendência de aumento do percentual de silte e argila nas camadas mais recentemente depositadas (Figura 25). Há, portanto, uma grande homogeneidade na granulometria do sedimento ao longo do tempo.

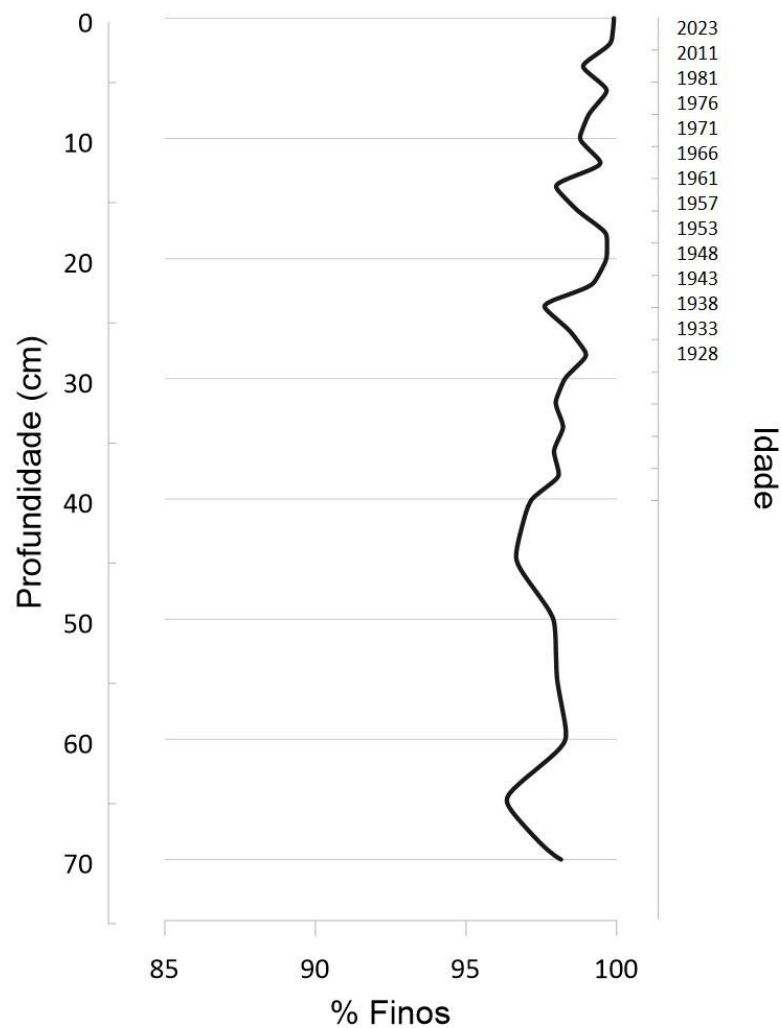


Figura 25: Perfil do teor de finos, em percentual, no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.

De acordo com outros estudos realizados na baía, como Amador (1997), Baptista *et al.* (2006), Marino (2011), tais resultados se mostram compatíveis com as características gerais do sedimento da região (vide Figura 26). O sedimento da BG é predominantemente fino (composto de silte + argila) e com alta capacidade de reter e armazenar contaminantes. Os sedimentos finos, através da floculação e sedimentação na coluna d'água na região estuarina, são transportados para o fundo, depositando-se (Mackay e McAuliffe, 1988).

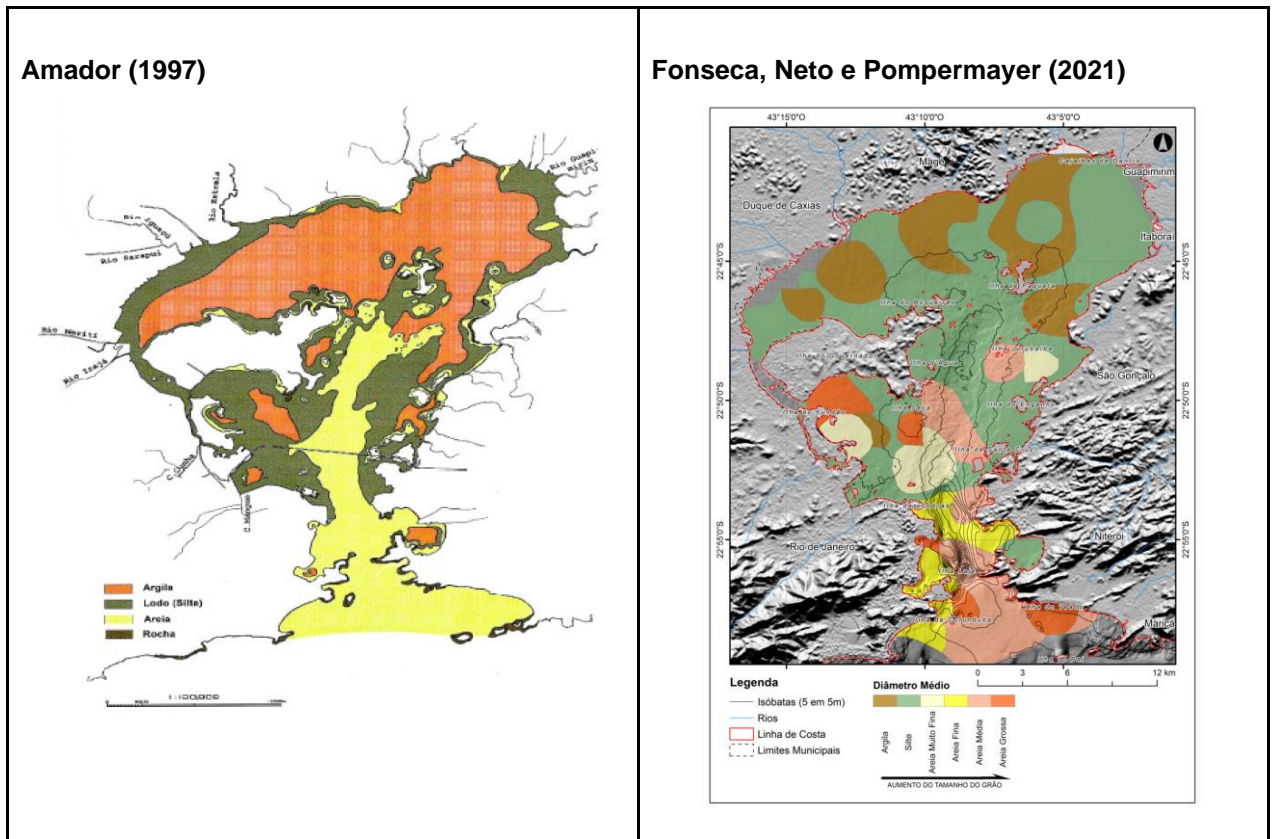


Figura 26: Distribuição espacial e caracterização dos sedimentos de fundo da BG. Na esquerda: adaptado de Amador (1997), na direita: Fonseca, Neto e Pompermayer (2021).

Rebello *et al.* (1986) analisou diversos testemunhos sedimentares distribuídos pela BG, onde observou, principalmente nas camadas acima de 40 cm, elevada fluidez, contendo 78-100% de grãos menores que 0,063 mm, como também no testemunho coletado no presente trabalho.

Martins *et al.* (2020) elaboraram um estudo extenso a respeito dos parâmetros físico-químicos, geológicos e biológicos da água e do sedimento da BG. Foram 44 pontos superficiais de coleta e, entre eles, um ponto (35) em local próximo ao ponto de coleta do presente estudo. A partir dos resultados de 2020 e da classificação anteriormente definida por Martins *et al.* (2018), foi possível caracterizar os valores obtidos neste estudo quanto a faixa de variação dos dados (baixa, média, alta ou muito alta). A mediana do teor de finos calculada no presente estudo (98,30%) muito se aproximou da porcentagem do ponto 35 calculada em 2020 (98,55%), sendo classificados como um alto teor de silte-argila.

Outros estudos, como o de Baptista *et al.* (2006), apontam que a BG é um típico ambiente estuarino de micromarés de baixa energia. O autor afirma, ainda, que o norte

e o centro da baía são caracterizados pela presença de sedimentos lamosos. Variações nas características de tamanho dos diferentes tipos de sedimentos estão diretamente relacionadas aos regimes de maré e energia das ondas, e já que as áreas citadas são protegidas das ações das correntes de onda e maré e possuem baixíssima energia hidrodinâmica (devido ao afastamento da entrada da baía e à pouca profundidade), acabam acumulando sedimentos principalmente da fração silte e argila.

Carreira *et al.* (2002), Marino (2011) e Martins *et al.* (2020) ressaltam a importância da proximidade da região nordeste com os manguezais no quesito de fonte de sedimentos finos, mais especificamente argila. As florestas funcionam como uma espécie de armadilha, aprisionando os sedimentos mais grosseiros e possibilitando apenas a exportação de sedimentos mais finos para a baía. Como o ambiente deposicional desta zona é dominado por águas calmas, as partículas são transportadas lentamente pela coluna d'água. Há a exceção de pontos isolados, mais próximos ao canal central da BG, como a região do entorno da Ilha de Paquetá, onde a atuação das correntes é capaz de erodir e impedir a deposição de sedimentos finos. Como a granulometria predominante das amostras de sedimento no presente estudo foi da fração silte-argila, acredita-se que, por mais que o ponto de coleta esteja próximo à Ilha de Paquetá, não está próximo o suficiente para sofrer ação das correntes a ponto de interferir na predominância da fração dos sedimentos encontrados.

6.2.2 Potencial Redox

Os valores de Eh para o testemunho, após a correção, apresentaram mediana de -67,40 mV, com valor máximo -29,80 mV e mínimo -170,20. O perfil de Eh aponta alta dispersão dos valores ao longo das camadas. Os valores baixos determinados nas amostras de sedimento são característicos de um ambiente redutor, onde os processos de degradação da matéria orgânica ocorrem de forma lenta, propiciando sua preservação. Ponnampertuma (1972) e Rebello *et al.* (1986) reafirmam tais informações quando apontam que baixos potenciais dos solos e sedimentos submersos refletem um estado reduzido.

Ratificando tais premissas, Oliveira (2008) destaca o papel do sedimento anóxico como um ambiente de aprisionamento da matéria orgânica existente no compartimento, permanecendo estável, ou seja, favorecendo sua preservação.

Contudo, uma vez o sedimento ressuspenso devido a processos turbulentos, a matéria orgânica antes aprisionada encontra-se disponível para a oxidação na coluna d'água, havendo sua decomposição em diversas espécies químicas (Wagener *et al.*, 2012).

No perfil do Eh, observa-se uma oscilação dos valores relativamente grande entre as profundidades de 18 e 22 cm, correspondentes a um período de 10 anos, entre os ano de 1943 a 1953 (em destaque na Figura 27) e um sucessiva diminuição do Eh até a base do testemunho (ano anterior a 1928). Abaixo da camada superficial, com alguns milímetros de espessura, o potencial cai drasticamente e pode ser fortemente negativo, como observado na profundidade de 8 cm, correspondente ao ano de 1976. Tal situação pode ser explicada pela BG ser um ambiente eutrofizado, com acúmulo de M.O., baixo hidrodinamismo e alto teor de finos, contribuindo para um fundo anóxico.

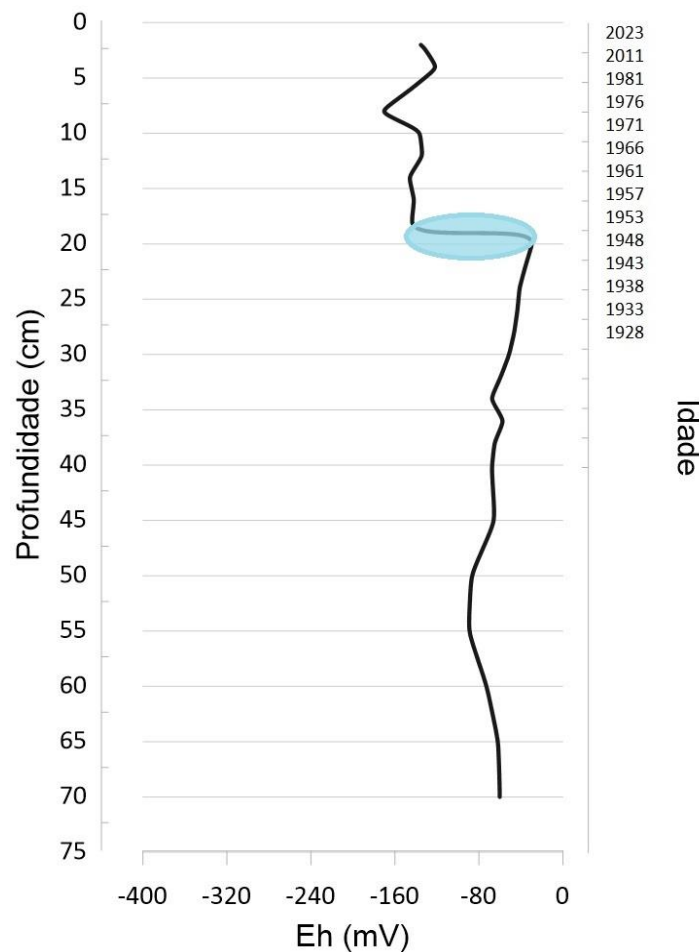


Figura 27: Perfil do Eh no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.

Em comparação com o ponto 35 do estudo de Martins *et al.* (2020), a média do Eh calculado (-87 mV) muito se aproximou do Eh calculado em 2020 (-82 mV), sendo classificado como um valor de médio a alto para a BG.

Ainda sobre o estudo de Ponnampereuma (1972), o autor ressalta a importância na medição deste parâmetro, defendendo que apesar dos problemas teóricos e práticos, o potencial redox do sedimento fornece uma medida semi quantitativa rápida e útil de seu estado de oxidação-redução. Uma vez que o estado de oxidação-redução dos sedimentos afeta o crescimento das plantas, influencia a vida aquática e a capacidade dos sedimentos de absorver certos poluentes, e principalmente a sua permanência e/ou degradação nos processos diagenéticos.

6.2.3 pH

A mediana dos valores medidos do pH foi 7,24, variando de 7,06 a 7,97. O perfil de pH aponta uma certa homogeneidade nos dados ao longo do testemunho, ou seja, baixa dispersão entre os valores (Figura 28).

Há uma leve tendência de aumento dos valores de pH em direção ao topo do testemunho. A água do mar tem pH próximo a 8, um pouco mais básico do que os valores encontrados no testemunho. As camadas em contato com água do mar, tendem, portanto, a ter pH um pouco maiores. Também o processo de oxidação da matéria orgânica, tanto em ambientes com oxigênio, como redutores, provoca uma diminuição do pH da água intersticial.

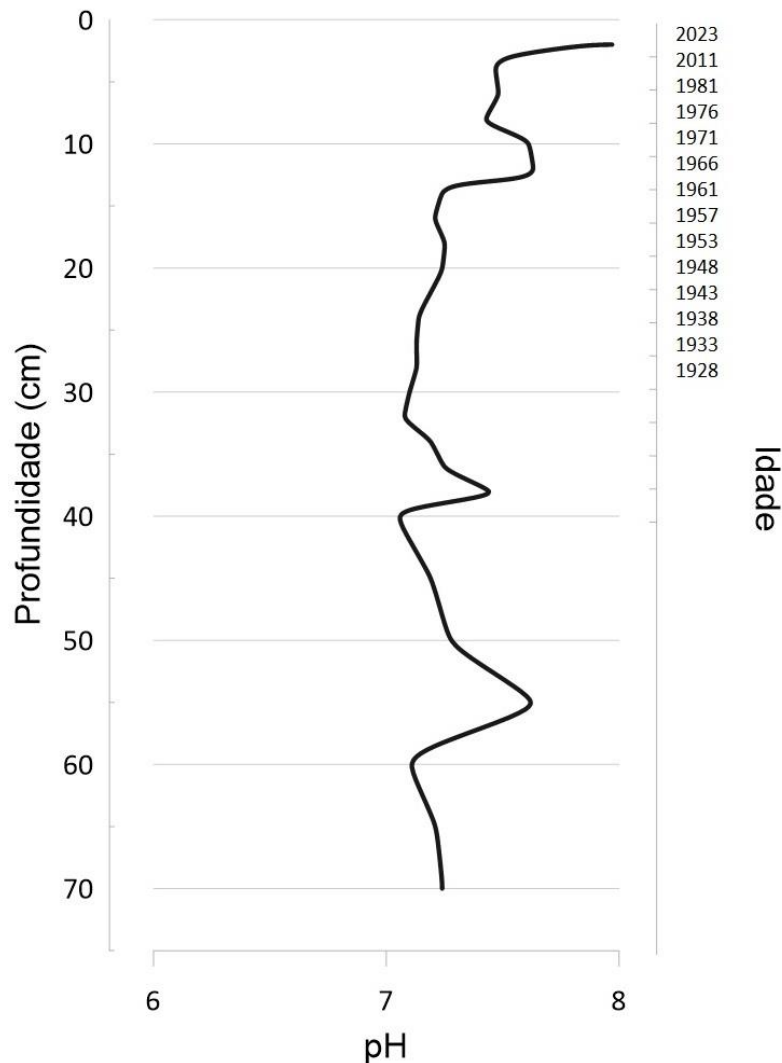


Figura 28: Perfil do pH no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.

Em comparação com a região nordeste previamente analisada por Martins *et al.* (2020), o pH superficial calculado no presente estudo apresentou valor máximo de 7,97, estando abaixo do pH calculado em 2020 (8,5), sendo classificado como um médio valor de pH.

6.2.4 Carbono orgânico total (COT)

Os valores percentuais de COT obtidos após injeção no Analisador elementar e, em seguida, integração dos dados, variaram entre 1,79 a 4,74 %, sendo a mediana igual a 3,37%. De acordo com a Figura 29, é possível observar uma brusca diminuição das concentrações com o aumento da profundidade, com um isolado aumento entre as camadas de 60-70 cm, provavelmente devido a um intenso aporte de M.O. resultante de um atividade antrópica local neste período. Os maiores valores na

superfície podem significar um aumento no aporte de matéria orgânica a partir das atividades antrópicas que vêm se intensificando ao longo do tempo.

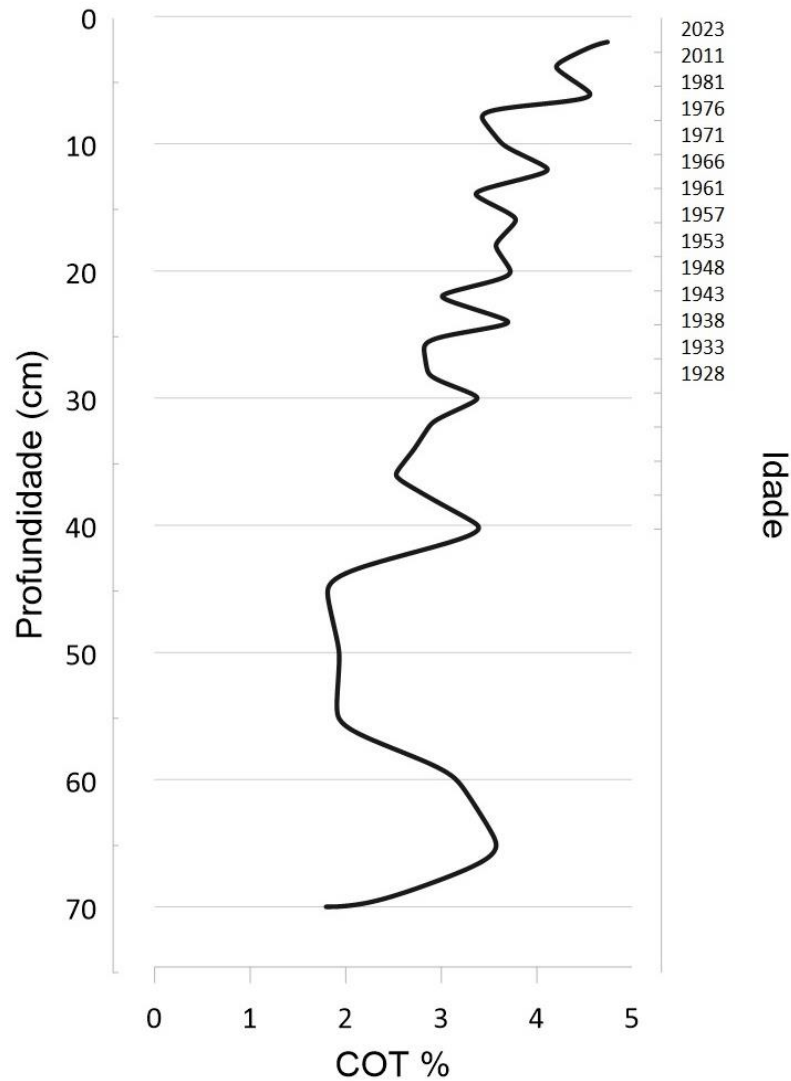


Figura 29: Perfil de COT, em porcentagem, no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.

De acordo com estudos realizados por Baptista *et al.* (2006), valores de COT no sedimento silte-argila ao norte e centro da BG variam de 4 a mais de 6%, devido à alta produtividade natural de suas águas também influenciada pelo aporte de grande quantidade de esgoto sem tratamento. Abreu *et al.* (2016), analisando diversos testemunhos sedimentares da BG, observaram valores de superfície de COT em torno de 5,38%. Já Martins *et al.* (2020), analisando amostras sedimentares apenas na região nordeste, apresentaram valores de COT entre 2 a 6%. Sendo assim, pode-se dizer que o ponto de coleta do presente estudo se apresentou com concentrações de

acordo com os valores previamente reportados para a região concluindo, em partes, provável influência de esgoto doméstico.

No estudo de Rebello *et al.* (1986), o percentual de carbono orgânico encontrado nas amostras de sedimento da BG foi de 0,04 a 7,50%. A tendência de distribuição apresentada pelos autores muito se assemelha com a do presente estudo, cujos menores valores de COT estão presentes de forma geral nas camadas sedimentares mais profundas. Em seu estudo investigativo da fonte de contaminação na região nordeste da BG, Baptista Filho *et al.* (2019) relataram valores de COT também semelhantes ao presente estudo, analisando testemunhos sedimentares com 3,2% e 3,4% de média de COT, também com diminuições de COT em profundidades mais elevadas.

Carreira *et al.* (2002) apresentaram um estudo sobre o carbono orgânico e suas possíveis fontes na BG, a região amostrada neste trabalho mais próxima da área atualmente estudada, apresentou uniformidade na concentração de COT e NT ao longo da profundidade, segundo os autores devido principalmente à ausência de grandes distúrbios ambientais e por estar localizada à APA de Guapimirim.

Ainda no estudo de Carreira *et al.*, de 2002, os autores observaram que nas décadas de 60/70 houve um maior acúmulo da matéria orgânica, pois, a partir desse período, as atividades antrópicas na BG intensificaram-se, tendo como um dos principais efeitos ecológicos a eutrofização e a disponibilidade de matéria orgânica derivada do esgoto, resultando em alta produção primária, além do aumento da atividade heterotrófica levando a intensa respiração de carbono fixo já na coluna d'água. Também no presente trabalho observa-se um aumento das concentrações de COT nas camadas mais superficiais, sugerindo um aporte antrópico maior nas últimas décadas.

6.2.5 Nitrogênio total (NT)

Os valores percentuais de NT obtidos após injeção no Analisador elementar e, em seguida, integração dos dados, variaram entre 0,14 a 0,64%, sendo a mediana de 0,32%. A partir da Figura 30, é possível observar que, como no perfil de COT, o de NT apresenta aumento nas concentrações em direção às camadas mais recentemente depositadas, com exceção dos picos em 30 cm. Os valores são mais uniformes a partir da camada de 40 cm (ano anterior a 1928), variando entre 0,14 a

0,21%, apontando uma mais rápida reciclagem do nitrogênio quando comparado com o COT.

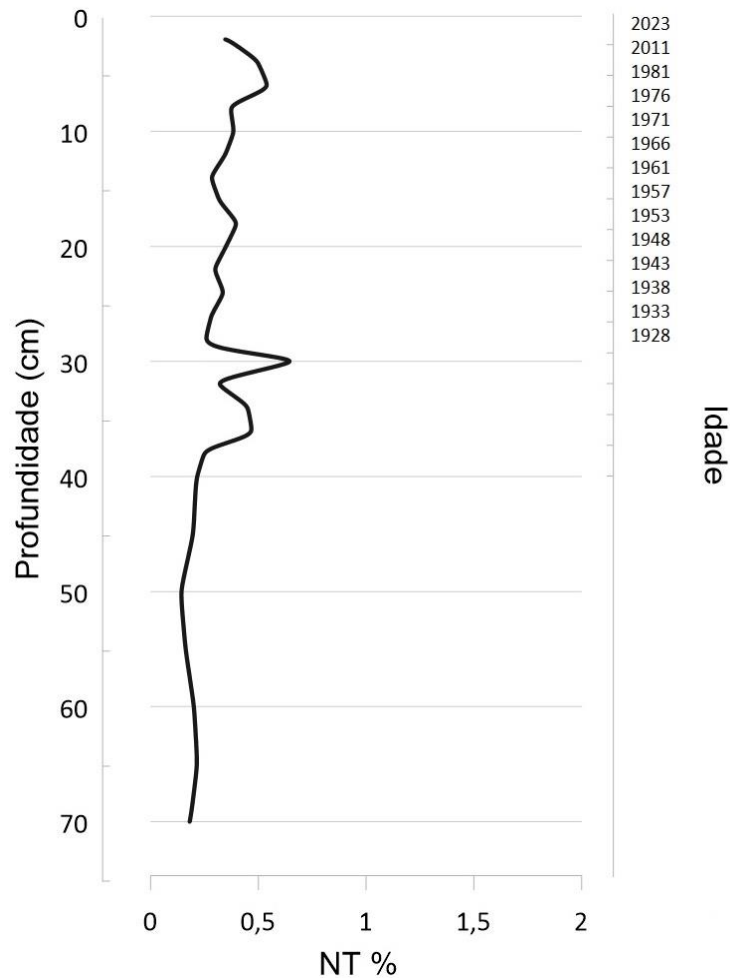


Figura 30: Perfil de NT, em percentual, no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo.

Analisando os gráficos de COT e NT, é possível observar a relação entre os perfis. Maiores concentrações na superfície, com declínio das concentrações nas maiores profundidades.

Carreira *et al.* (2002) aponta a correlação de NT e COT como provável consequência de dois processos: extensos processos de degradação ocorrendo já na coluna d'água e uma contribuição uniforme e constante de diferentes fontes de carbono. O resultado desta correlação é a razão C/N.

6.2.6 Razão C/N

A razão molar C/N do testemunho sedimentar apresentou mediana de 12,06 e variou entre 6,12 e 19,45 molar.

As maiores razões foram calculadas para camadas a partir de 40-45 cm, com exceção da camada mais superficial, provavelmente demonstrando um aporte maior de resíduos de vegetais superiores em períodos anteriores a 1930, aproximadamente.

A camada de 02-04 cm, com razão C/N 15,97, merece destaque, pois é bem superior ao que vinha sendo determinado. O menor valor molar encontra-se na camada 30-32 cm, apresentando razão de 6,12, função do maior valor de NT desta camada, seguida das camadas 36-38 cm (com razão 6,32) e 34-36 cm (com razão 7,07). Todas essas camadas correspondem a períodos de sedimentação anteriores ao ano de 1928.

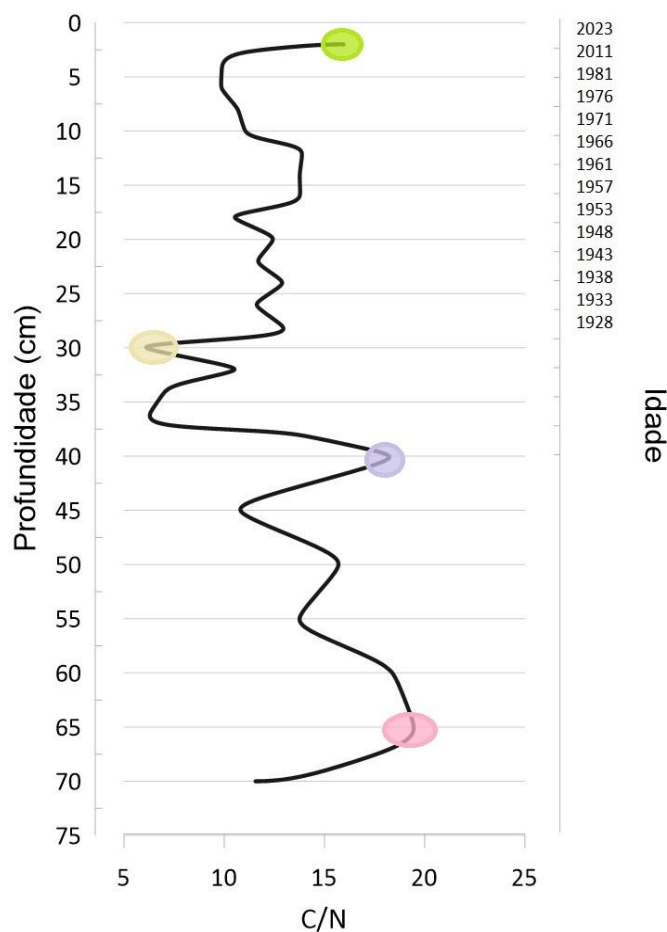


Figura 32: Perfil da razão C/N no testemunho sedimentar da BG coletado no presente estudo. Camada exceção (verde), menor razão (amarelo), aumento das razões (roxo) e maior razão (rosa).

De acordo com as razões encontradas, é possível afirmar que a matéria orgânica preservada no testemunho é de origem, predominantemente, da mistura de fontes marinhas e terrestres, visto que cerca de 80% das amostras apresentam razão C/N entre 10 e 20 (Meyers, 1997). O restante das amostras apresentaram razões abaixo de 10 – as camadas 4-6 cm, 6-8 cm (anos entre 1999 e 1981), 30-32 cm, 34-36 cm e 36-38 cm (anterior à 1928), indicando fonte marinha.

O ponto de coleta recebe tanto material oriundo da bacia de drenagem da BG como, também, dos manguezais, especialmente representados na APA de Guapimirim, além da elevada produção autóctone da BG, local sabidamente eutrofizado.

Rebello *et al.* (1986) também fazem menção à presença de fontes tanto marinhas quanto terrestres de matéria orgânica para o sedimento da BG, porém, com classificação diferente do presente estudo. Segundo os autores, valores entre 5 a 9 de razão (nas camadas acima de 40 cm), caracterizavam por aporte de material orgânico marinho. Já entre 11 a 15 (nas camadas abaixo de 40 cm), caracterizava um material orgânico terrestre. Quanto às fontes marinhas de material orgânico nos ecossistemas costeiros, Bianchi *et al.* (2002 e 2011) e Bauer *et al.* (2013) citam como as principais: algas marinhas, fitoplâncton, zooplâncton e bactérias. Já quanto às fontes naturais terrestres, estão principalmente relacionadas à presença de plantas superiores (detentoras de celulose), e fontes não naturais podem estar ligadas às atividades antrópicas, como despejo de esgoto doméstico, por exemplo. De acordo com Bianchi *et al.* (2002), as fontes naturais marinhas das razões C/N encontradas neste estudo mais se aproximam das atividades de microalgas e bactérias a macroalgas marinhas (produtores primários), relacionadas aos maiores valores de nitrogênio.

Por fim, Baptista Filho *et al.* (2019) apresentam um padrão de distribuição de matéria orgânica na BG, apontando valores inversamente proporcionais com o tamanho dos grãos de sedimento de fundo: onde a porcentagem de areia e cascalho tende a diminuir em direção ao interior da baía, devido ao menor hidrodinamismo e consequente sedimentação dos sedimentos finos, em geral, ricos em COT, a porcentagem de matéria orgânica tende a aumentar. Outro fator que favorece a preservação da M.O. é a condição anóxica ou subóxica (como o testemunho coletado), apresentada pelos sedimentos dessas áreas em diversos momentos.

6.3 DISTRIBUIÇÃO DOS HPAs NO SEDIMENTO

Para a determinação de HPAs, foram analisadas as camadas de 02-04 cm de profundidade até 73,5 cm. A camada de 00-02 cm continha muita água e ao final da secagem não havia massa suficiente para as determinações. Essa camada foi considerada como nefelóide, isto é, uma camada de água profunda que apresenta elevada turbidez. Tais camadas, quando observadas em zonas costeiras, são denominadas camadas nefelóides intermediárias (Maccave, 2009).

As concentrações do somatório dos HPAs totais (38 compostos, incluindo 6 séries alquiladas) ao longo do testemunho sedimentar variaram de 29,57 a 5.863,75 ng.g⁻¹, demonstrando grande variabilidade ao longo do testemunho sedimentar. A Figura 33 apresenta a distribuição dos compostos alquilados, do somatório dos 16 HPAs USEPA (Σ 16HPAs) e dos HPAs totais ao longo do testemunho estudado. O Σ 16HPAs variou entre 12,40 e 3.952,05 ng g⁻¹. Os compostos alquilados, bem representados no petróleo e seus derivados (Silva e Bicego, 2010), foram determinados em quantidades muito baixas a relativamente elevadas, e seu valor máximo representou 26,10% do valor máximo do total de HPAs.

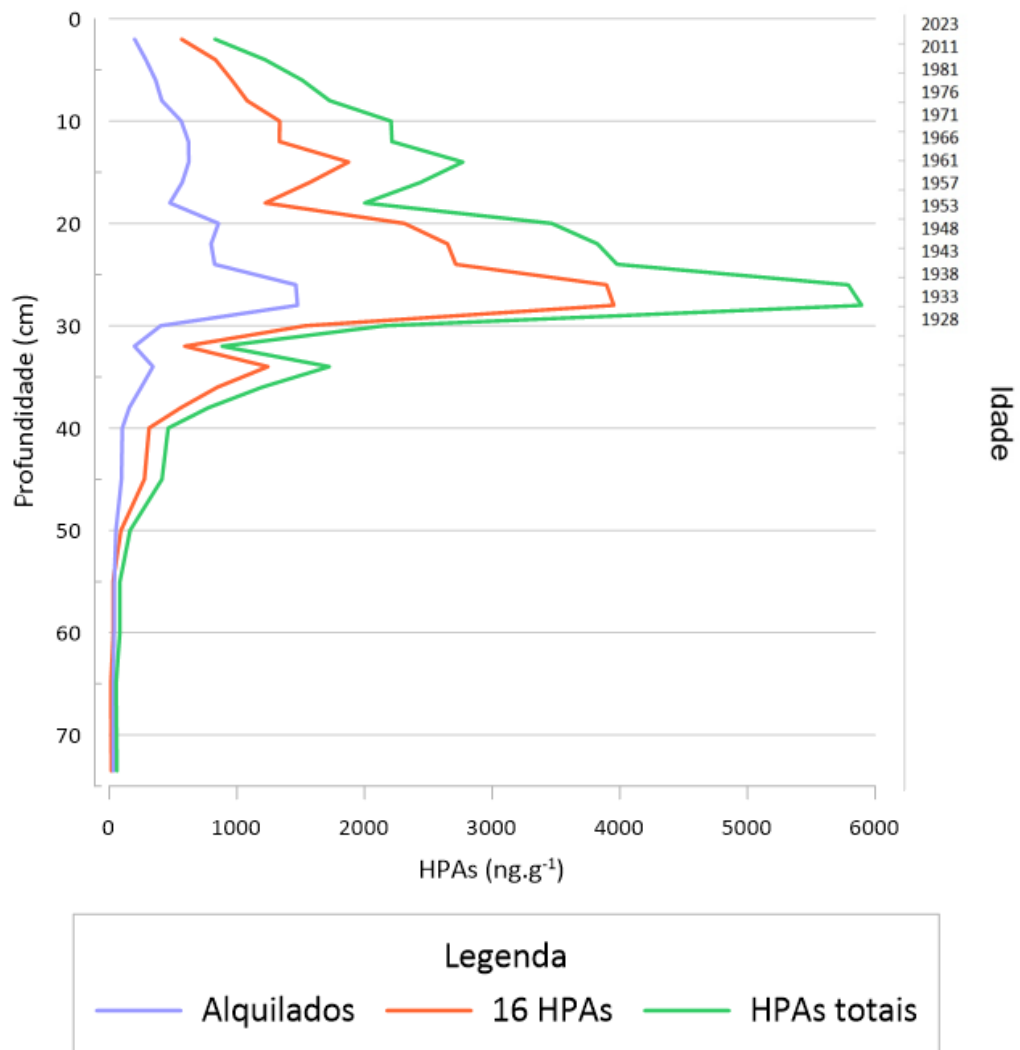


Figura 33: Distribuição dos HPA's alquilados, do $\Sigma 16$ HPAs USEPA e dos HPA's totais no testemunho sedimentar da região nordeste da BG.

É possível observar, a partir da profundidade de 16 cm (correspondente ao ano de 1957), um constante aumento do $\Sigma 16$ HPAs, com seu valor máximo, 3.952,05 ng.g^{-1} , na profundidade de 28 cm (ano de 1928). Após esta profundidade, há uma brusca diminuição nos valores, chegando a concentrações abaixo de 20 ng.g^{-1} na profundidade de 70 cm. Nota-se, ainda, que a distribuição dos compostos alquilados segue o mesmo padrão dos $\Sigma 16$ HPAs ao longo de todo testemunho, com concentração máxima, 1.530,30 ng.g^{-1} , na mesma profundidade, 28 cm, assim como o padrão de diminuição conforme os anos mais antigos de deposição sedimentar. Vide o perfil vertical dos HPA's totais, que afirma tais comportamentos ao longo do testemunho.

O grande pico de concentração dos HPAs no perfil sedimentar em uma profundidade relativamente grande (28/30 cm), em 1928, e concentrações relativamente menores nas camadas mais recentes nos remete a associá-lo a atividades que foram desenvolvidas no período. Amorim (2018) também observou um pico de HPAs no ano de 1930, das amostras analisadas do Rio Guaxindiba (nordeste da BG), ressaltando que as grandes concentrações de HPAs parentais podem estar relacionadas a eventos locais de maior desmatamento e queimadas. O autor também aponta uma provável contribuição antrópica da M.O. vinda dos rios contribuintes de Guaxindiba. Martins *et al.* (2020) defende que fatores como a força da hidrodinâmica, a direção das correntes de maré, a baixa renovação de água nesta área mais abrigada, pode favorecer o acúmulo de contaminantes.

A atividade de olarias, locais destinados a fabricação de cerâmicas ou quaisquer objetos de argila ou barro, é destaque em relação às atividades potencialmente liberadoras de hidrocarbonetos para o ambiente no início do século passado no entorno da BG e provavelmente foi a causadora do pico registrado. Especialmente quando se relaciona à origem dos compostos presentes. Segundo a obra de Campos (1955), a localização das olarias se dava devido à disponibilidade de matéria prima indispensável, assim como o fácil acesso ao mercado consumidor, através do transporte ferroviário (para olarias mais antigas) e do transporte rodoviário (para as olarias mais modernas), possibilitando o desenvolvimento da atividade.

Já havia indícios de olarias de subsistência ao entorno da BG desde o século XVI, por mais que a economia ainda fosse majoritariamente agrícola. Em 1910, a olaria “Porto Rosa”, em São Gonçalo, já produzia telhas e exportava para o Rio de Janeiro através de embarcações próprias, pois o terreno era impróprio para atividades agrícolas. Os combustíveis utilizados para as produções era a lenha, o óleo e o carvão. Em Itaboraí, as olarias eram numerosas (ativas entre 1915-1925), graças à existência da extensa planície aluvial do Macau e boa qualidade da matéria prima. Na Figura 34, observa-se que na região nordeste, tem-se a predominância da lenha como combustível das olarias (Campos, 1955).

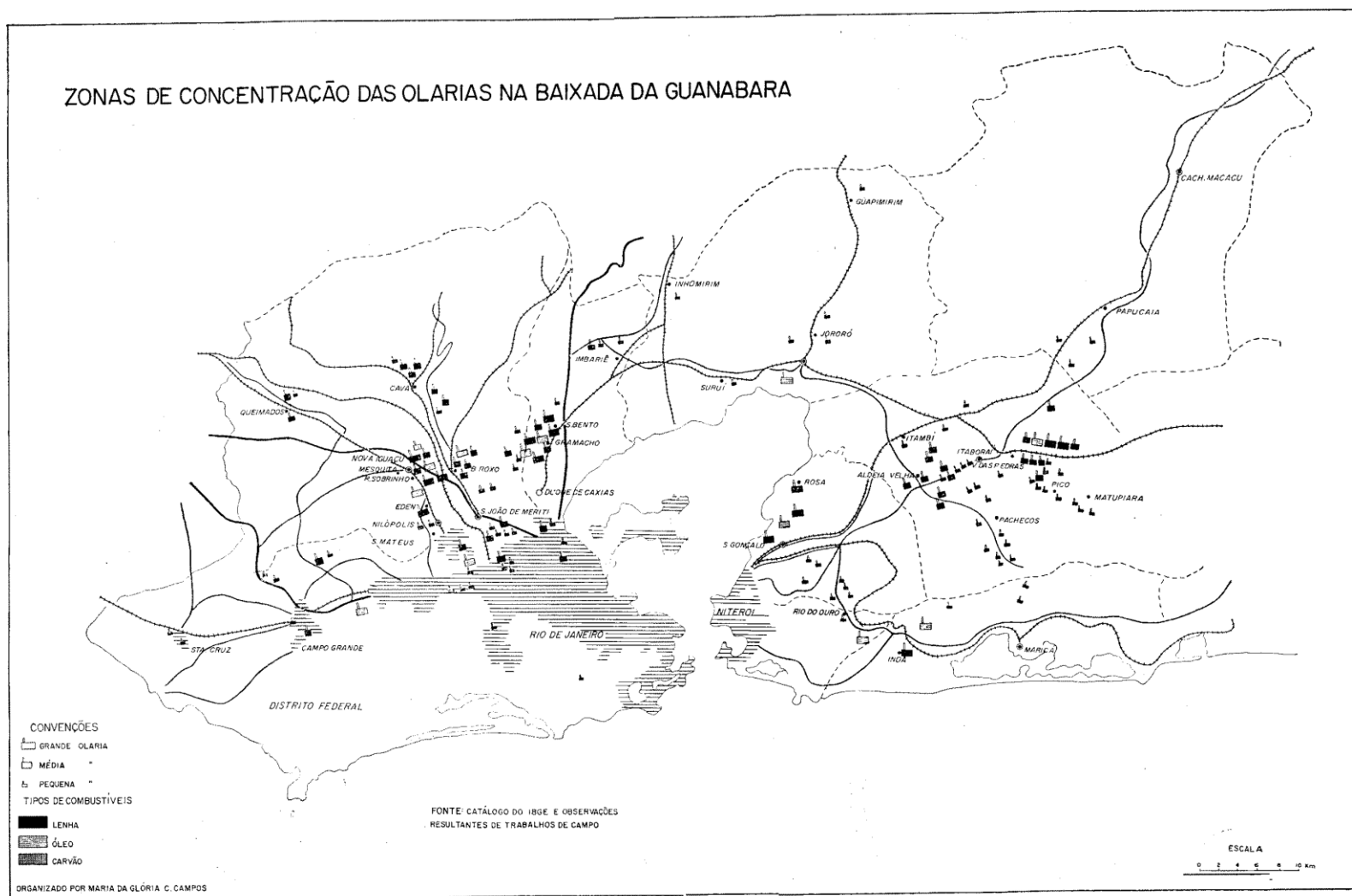


Figura 34: Concentrações das olarias, com seus respectivos tipos de combustíveis utilizados na produção. Fonte: Campos (1955).

A partir das décadas de 1940-1950, as olarias se multiplicaram e passaram por uma modernização devido ao crescimento urbano. Com o crescimento do mercado, o desmatamento e a escassez da matéria prima como a lenha, tornou-se um problema para a produção nas olarias, pois a lenha passou a ter que ser importada, aumentando o custo da produção. Desta forma, a maioria das olarias optaram pelo óleo diesel como matéria prima indispensável (este sendo mais econômico) (Campos, *op. cit.*).

Não há dúvida que o desaparecimento das olarias é uma tendência comum nos lugares que foram atingidos pela urbanização, o que pode ser relacionado com a queda nos valores de HPAs após a década de 50 no testemunho estudado. Premissa que possui contraditoriedade, pois a urbanização também contribuiu para a criação e modernização das mesmas. Porém, olarias que detiam maior poder capital, investiram em suas estruturas para acompanhar o progresso. Já olarias de pequena produção não evoluíram ou até mesmo cessaram atividades (Campos, *op. cit.*).

A seguir é apresentada a distribuição média dos HPAs individuais do testemunho sedimentar estudado (Figura 34).

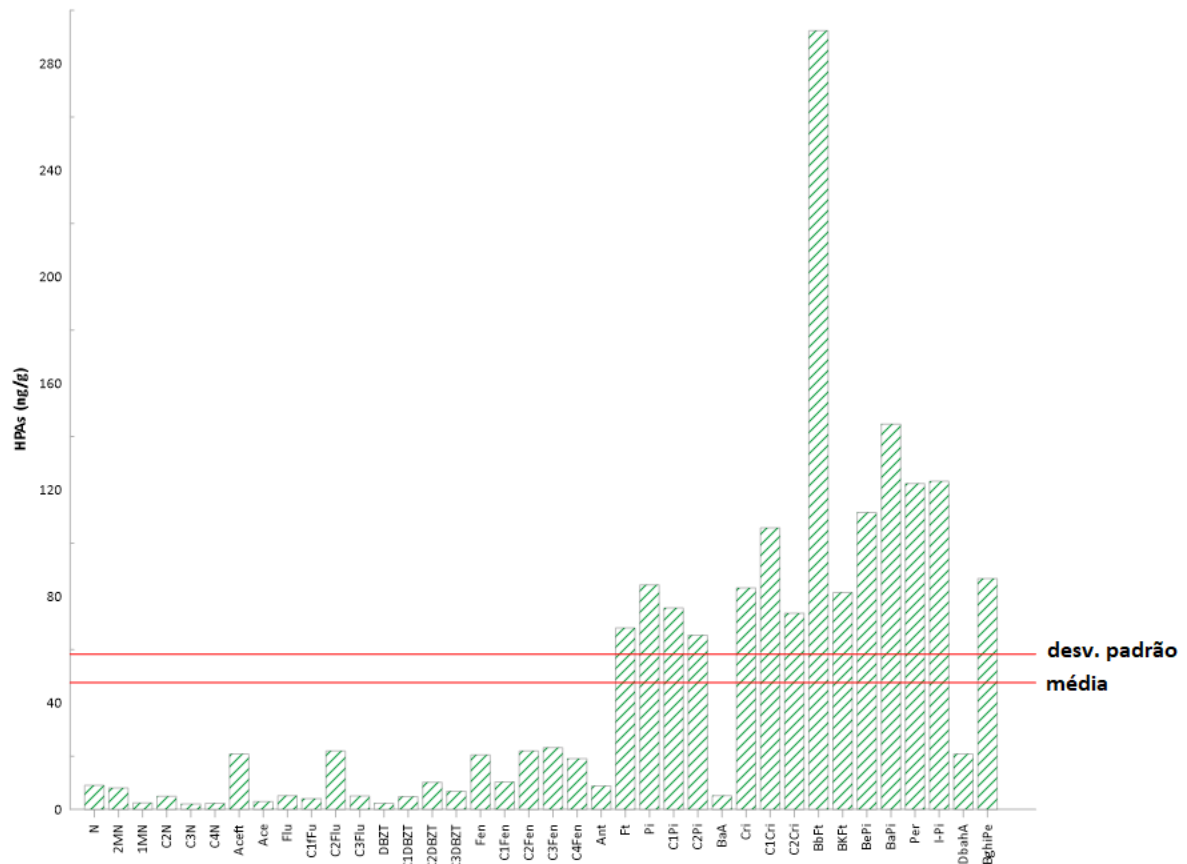


Figura 35: Distribuição da média das concentrações dos HPAs individuais no testemunho sedimentar coletado na região nordeste da BG, RJ.

Observando as concentrações médias dos HPAs individuais, considerando todas as camadas do testemunho, verifica-se que estas variaram de 2,12 a 292,36 ng g⁻¹. As maiores concentrações médias dos compostos individuais foram determinadas para o benzo(b)fluoranteno (292,36 ng g⁻¹), seguido do benzo(a)pireno (144,71 ng g⁻¹) e o Indeno(1,2,3-cd)pireno (123,20 ng g⁻¹).

Quanto às concentrações individuais dos HPAs, para cada camada do testemunho, estes apresentaram valores entre abaixo do limite de detecção (<1) e 990,44 ng.g⁻¹ (Anexo II). As maiores concentrações dos compostos individuais foram determinadas para o benzo(b)fluoranteno (990,44 ng g⁻¹), seguido do benzo(a)pireno (535,42 ng g⁻¹) e Indeno(1,2,3-cd)pireno (407,70 ng g⁻¹), as três concentrações na camada 28-30 cm (Anexo II).

A Figura 35 apresenta o perfil, em barras, das camadas com as maiores concentrações de HPAs observadas no presente estudo. Variando entre os anos de 1933 e 1928, ambas as camadas apresentam o benzo(b)fluoranteno como HPA de maior concentração (960,15 e 990,44 ng g⁻¹, respectivamente), além do mesmo padrão de distribuição. Há um claro predomínio de HPAs mais pesados e, portanto, mais resistentes à degradação e solubilização. Esses compostos são indicativos de aportes pirolíticos, conforme será discutido mais adiante. Há a presença de HPAs alquilados de maior massa molecular das séries do pireno e do criseno.

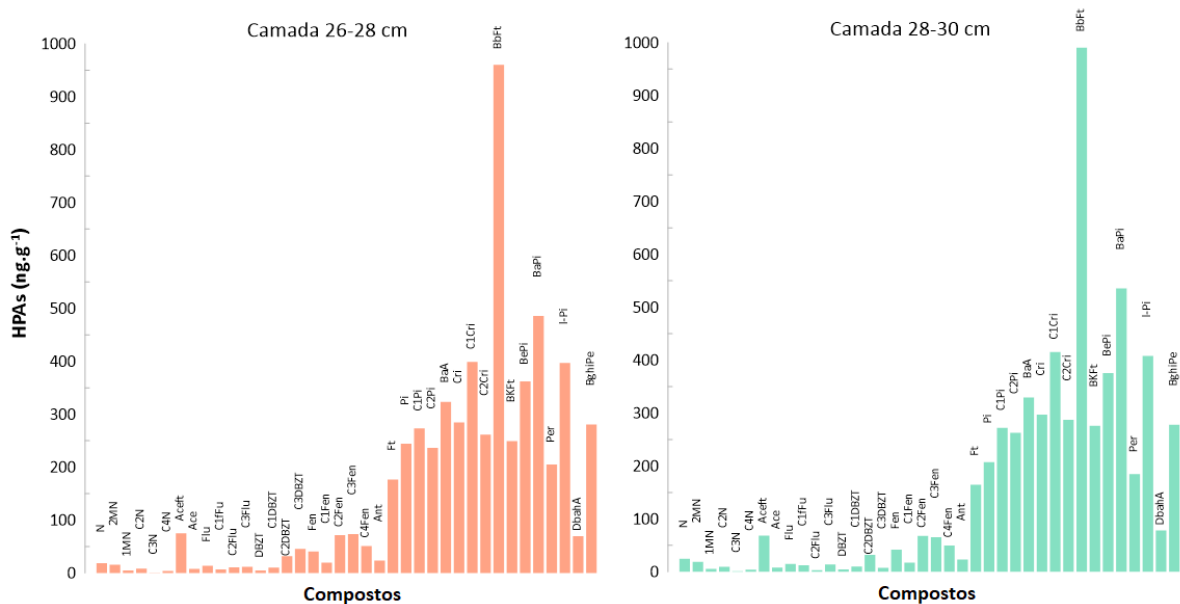


Figura 36: Distribuição dos compostos Naftaleno (N), 2-metil_NAF (2MN), 1-metil_NAF (1MN), C2_Naf (C2N), C3_Naf (C3N), C4_Naf (C4N), Acenaftileno (Aceft), Acenafteno (Ace), Fluoreno (Flu), C1_Fluoreno (C1FLU), C2_Fluoreno (C2FLU), C3_Fluoreno (C3FLU), Dbzt, C1_Dbzt (C1DBZT),

C2_Dbzt (C2DBZT), C3_Dbzt (C3DBZT), Fenantreno (Fen), C1_Fenantreno (C1Fen), C2_Fenantreno (C2Fen), C3_Fenantreno (C3Fen), C4_Fenantreno (C4Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Ft), Pireno (Pi), C1_Pireno (C1Pi), C2_Pireno (C2Pi), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), C1_Criseno (C1Cri), C2_Criseno (C2Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbFt), Benzo(k)fluoranteno (BkFt), Benzo(e)pireno (BePi), Benzo(a)pireno (BaPi), Perileno (Per), Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Pi), Dibenzo(a,h)antraceno (DbahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BgHiPe) nas camadas 26-28 cm e 28-30 cm, respectivamente, do testemunho estudado.

Já a Figura 36, apresenta a camada da base do testemunho, 70-73,5 cm, onde são observadas as menores concentrações de HPAs, incluindo valores não detectáveis de vários compostos, especialmente os de séries alquiladas (acenafteno, C3-fluoreno, C1 e C3-dibenzotiofeno, C1 e C3-fenantreno e C2-criseno) e abaixo dos níveis de detecção (naftaleno, 2-metil-naftaleno e 1-metil-naftaleno). O composto de maior concentração nesta amostra é o perileno (8,91 ng g⁻¹), seguido do benzo(b)fluoranteno (4,10 ng g⁻¹). O perileno é um HPA que pode ser produzido pela diagênese recente de restos de vegetais superiores e é encontrado em concentrações relativamente elevadas em relação aos outros HPAs em amostras pouco contaminadas de sedimento de manguezais (Amorim, 2018; Araujo, 2018 e Leopoldo, 2018).

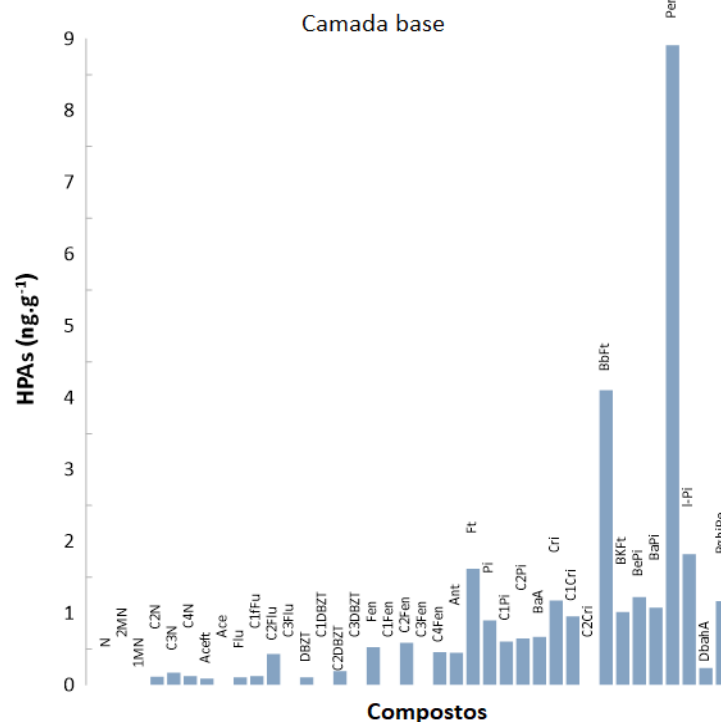


Figura 37: Distribuição da concentrações dos compostos Naftaleno (N), 2-metil_NAF (2MN), 1-metil_NAF (1MN), C2_Naf (C2N), C3_Naf (C3N), C4_Naf (C4N), Acenaftileno (Aceft), Acenafteno

(Ace), Fluoreno (Flu), C1_Fluoreno (C1FLU), C2_Fluoreno (C2FLU), C3_Fluoreno (C3FLU), Dbzt, C1_Dbzt (C1DBZT), C2_Dbzt (C2DBZT), C3_Dbzt (C3DBZT), Fenantreno (Fen), C1_Fenantreno (C1Fen), C2_Fenantreno (C2Fen), C3_Fenantreno (C3Fen), C4_Fenantreno (C4Fen), Antraceno (Ant), Fluoranteno (Ft), Pireno (Pi), C1_Pireno (C1Pi), C2_Pireno (C2Pi), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (Cri), C1_Criseno (C1Cri), C2_Criseno (C2Cri), Benzo(b)fluoranteno (BbFt), Benzo(k)fluoranteno (BkFt), Benzo(e)pireno (BePi), Benzo(a)pireno (BaPi), Perileno (Per), Indeno(1,2,3-cd)pireno (I-Pi), Dibenzo(a,h)antraceno (DbahA) e Benzo(g,h,i)perileno (BghiPe) na camada base do testemunho, 70-73,5 cm.

A Tabela 7 apresenta um recorte nacional das concentrações dos $\Sigma 16$ HPAs nas diferentes baías do litoral brasileiro. Segundo os estudos nela apresentados, a predominância da fonte pirogênica de HPAs na baía de Sepetiba (RJ) está atrelada à proximidade da baía dos grandes centros urbanos e industriais do estado do Rio de Janeiro e, apesar da significativa contribuição biogênica, o local recebe, constantemente, o aporte de hidrocarbonetos antrópicos por diversas vias, como navios cargueiros de grande porte vindos do porto de Sepetiba e introdução através de determinados rios (Thomazelli, 2005).

Tabela 7: Comparação entre as concentrações do somatório dos 16 HPAs (ng g^{-1}) em sedimentos de baías do litoral brasileiro.

Local	Níveis de HPAs (ng.g^{-1})	Referência
baía das Laranjeiras, PR	3,85-5.489	Martins <i>et al.</i> (2012)
baía de Sepetiba, RJ	2.600-4.6300	Thomazelli (2005)
baía de Todos os Santos, BA	6,9-2.226	Wagener <i>et al.</i> (2010)
estuário Rio São Paulo, baía de Todos os Santos, BA	11,59-1.825,35	Nascimento (2015)
baía de Guanabara (norte), RJ	91-9.727	Meniconi <i>et al.</i> (2002)
baía de Guanabara (noroeste), RJ	77-7.751	Silva <i>et al.</i> (2007)
baía de Guanabara (noroeste), RJ	552,78-2.405,22	Mauad (2010)
baía de Guanabara (nordeste), RJ	12,4-3.952,05	Presente estudo

Já na baía de Todos os Santos (Bahia), há indicações de que tanto fontes pirogênicas quanto petrogênicas contribuem para os fluxos de HPAs e que a exsudação de petróleo pode ser uma fonte petrogênica para os sedimentos (Wagener *et al.*, 2010).

A reconstrução histórica dos fluxos de HPAs para os sedimentos mostrou uma tendência crescente do passado para o presente em diversas áreas da BG desde os tempos pré-industriais (Wagener *et al.*, 2012). Sobre a porção noroeste da BG, Mauad (2010) apontou a predominância de mistura entre as fontes petrogênicas e pirogênicas, identificando os principais acidentes que marcaram o grande aporte de HPA para a BG, sendo eles: o acidente com o navio tanque iraniano Tarik Ibn Ziyad enquanto este navegava pelo vão central da baía em 26 de março de 1975, liberando, durante aproximadamente 15 horas, 595.10 t de óleo; o famoso acidente causado pela REDUC, em Duque de Caxias, em 18 de janeiro de 2000, liberando cerca de 1530 t de combustível marítimo na região noroeste da baía. Autores como Christensen *et al.* (2010) identificaram o porto do Rio de Janeiro como a fonte mais poluidora da BG, difundindo os poluentes para o sudoeste e nordeste. Com o derrame de 2000, amostras de sedimento foram classificadas como altamente contaminadas, pois apresentaram concentrações de HPAs maiores que $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Soares-Gomes *et al.*, 2016).

Os resultados obtidos no presente estudo não resgatam o acidente mais significativo na BG citado acima, dentre as prováveis justificativas para tal, está o distanciamento entre o local estudado e o local do acidente, diretamente atingido (nordeste x noroeste), assim como potencial de dispersão e degradação do óleo já descritos no item 4.1, que, por vezes, dificultam o acesso do óleo em áreas mais distantes.

Foi proposta por Baumard *et al.* (1998b) uma classificação de contaminação de sedimentos a partir da concentração dos 16 HPAs USEPA. Segundo esses autores, os sedimentos podem ser classificados com baixa contaminação ($0 - 100 \text{ ng g}^{-1}$), moderada ($100 - 1000 \text{ ng g}^{-1}$), alta ($1000 - 5000 \text{ ng g}^{-1}$) e muito alta ($> 5000 \text{ ng g}^{-1}$). De acordo com a classificação de Baumard, o presente estudo aponta uma contaminação baixa à alta. As camadas de 10 à 32 cm e 34-36 cm apresentaram altas concentrações dos 16 HPAs. Nas maiores profundidades, as concentrações caem para moderada e baixa, conforme proximidade da camada base. Já as camadas

superficiais de 02 à 08 cm apresentaram concentrações moderadas, variando entre 566,79 e 960,24 ng g⁻¹.

Os critérios de qualidade de sedimentos estabelecidos pela National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) dos Estados Unidos são os mais utilizados por pesquisadores do mundo a fim de avaliar a toxicidade de amostras ambientais. As principais diretrizes utilizadas neste estudo para classificação de sedimentos superficiais marinhos são o TEL (maior nível onde provavelmente não são observados efeitos) e o PEL (nível que é provável ter efeito tóxico) (Buchman, 2008).

Dos valores de referência do TEL apresentados em Buchman (2008), para o naftaleno tem-se 34,57 ng g⁻¹, para o acenaftileno, 5,87 ng g⁻¹, acenafteno 6,71 ng g⁻¹, fluoreno 21,17 ng g⁻¹, fenantreno 86,68 ng g⁻¹, antraceno 46,85 ng g⁻¹, fluoranteno 112,82 ng g⁻¹, pireno 152,66 ng g⁻¹, benzo(a)antraceno 74,83 ng g⁻¹, criseno 107,77 ng g⁻¹, benzo(a)pireno 88,81 ng g⁻¹ e dibenzo(a,h)antraceno 6,22 ng g⁻¹. O acenaftileno determinado no testemunho estudo ultrapassou o limite de concentração da camada superficial até a profundidade de 36 cm, o benzo(a)antraceno ultrapassou entre as camadas de 10 cm à 30 cm de profundidade, o benzo(a)pireno ultrapassou entre as camadas de 6 cm à 34 cm (com excessão da camada de 32 cm) e o dibenzo(a,h)antraceno ultrapassou o limite do TEL da superfície até a camada de 38 cm de profundidade (Figura 37). Nota-se que desde o período atual (ano de 2023) até o pretérito de, no máximo, 100 anos, as concentrações destes HPAs se mantêm em crescente aumento até o ano de 1933 e 1928, onde estão as concentrações máximas, apontando alto grau de preservação. Nenhuma das concentrações obtidas ultrapassaram os limites de PEL.

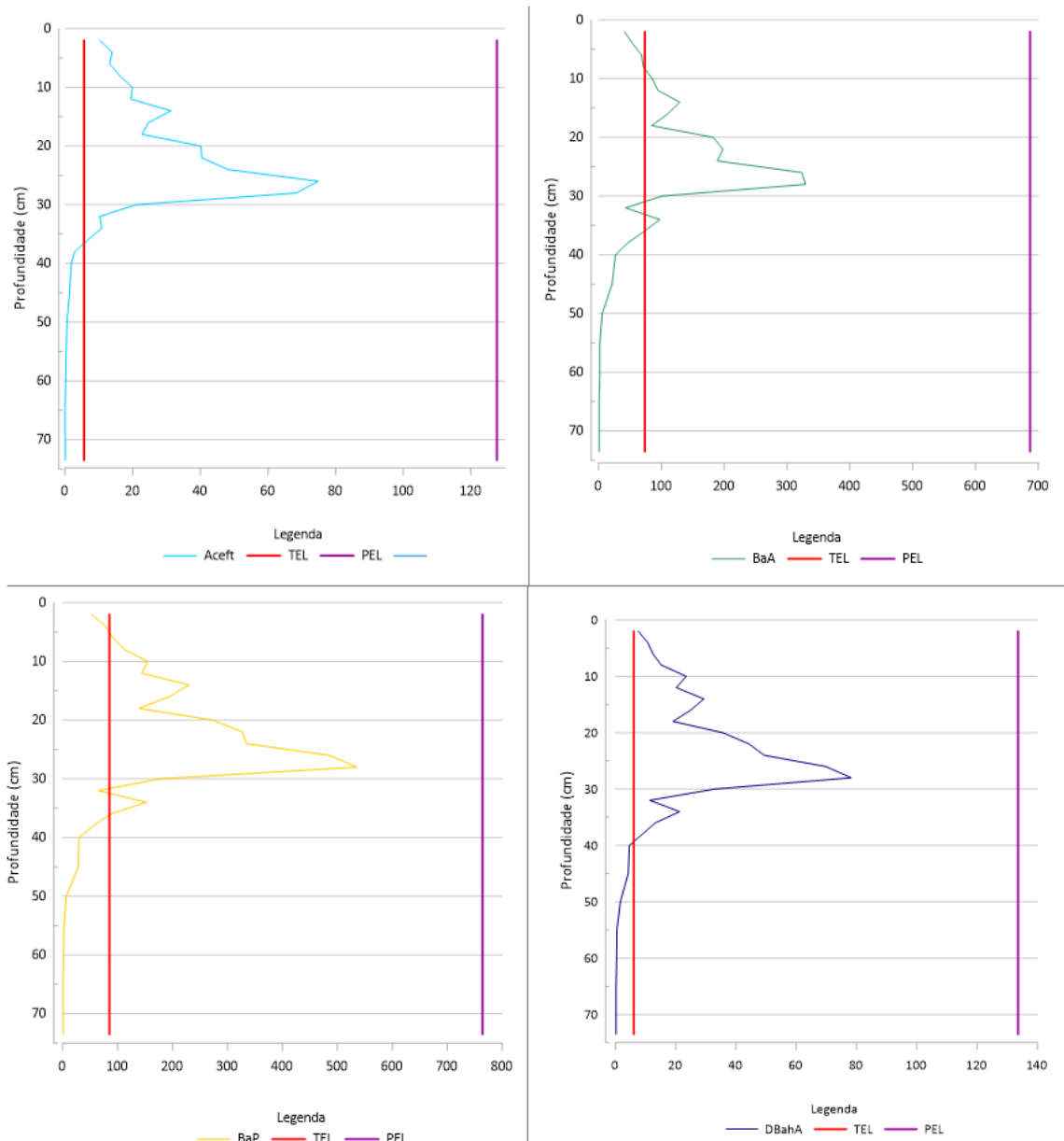


Figura 38: Perfil vertical dos HPAs que ultrapassaram os limites de TEL para o acenaftileno (limite máximo de $74,86 \text{ ng g}^{-1}$), o benzo(a)antraceno (limite máximo de $329,41 \text{ ng g}^{-1}$), o benzo(a)pireno (limite máximo de $535,42 \text{ ng g}^{-1}$) e o dibenzo(a,h)antraceno (limite máximo de $78,24 \text{ ng g}^{-1}$) (Buchman, 2008).

Outro critério também utilizado para se tentar acessar a qualidade do sedimento é a Resolução CONAMA 454 (Brasil, 2012) que, na verdade, trata de material oriundo de dragagens, mas que muitas vezes é utilizada como um guia de qualidade de sedimentos, na ausência de uma legislação brasileira. Nessa resolução as concentrações de HPAs em sedimento de água salobra/salina são classificadas em

Nível 1 (limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota), e Nível 2 (limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota).

De acordo com as concentrações apresentadas, os HPAs naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e criseno obtidos no atual estudo estão abaixo do Nível 1. O composto acenaftileno ultrapassou o Nível 1 ($52,75 \text{ ng g}^{-1}$) das camadas de 24 à 28 cm, o benzo(a)antraceno, nas camadas de 26 e 28 cm (limite de $67,31 \text{ ng g}^{-1}$), o benzo(a)pireno, nas camadas de 14 cm, e 20 à 28 cm, com destaque para as camadas de 26 e 28 cm que mais que duplicaram o valor referência do Nível 1 ($37,08 \text{ ng g}^{-1}$) e o dibenzo(a,h)antraceno, das camadas de 22 à 28 cm (limite de $51,67 \text{ ng g}^{-1}$). Foi seguido o mesmo padrão de comportamento dos valores para TEL.

Uma das formas de se distinguir o tipo de fonte dos HPAs seria a abundância relativa entre os compostos de baixo peso molecular (2 e 3 anéis aromáticos) e os de alto peso molecular (4 a 6 anéis aromáticos). Compostos com 4 a 6 anéis são geralmente gerados a altas temperaturas, a partir da queima de combustíveis fósseis ou biomassa. Desta forma, uma maior porcentagem de HPA de 2-3 anéis seria um indício do predomínio de fontes petrogênicas, enquanto que a predominância de compostos de 4-6 anéis estaria associada a fontes pirolíticas (Tam *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2004). A Figura 38 apresenta a abundância relativa dos HPAs de acordo com o número de anéis benzênicos no testemunho sedimentar da BG. É possível observar que, neste caso, há abundância nos compostos mais pesados, de 4 a 6 anéis (94,12 %), o que indica no predomínio de fontes pirolíticas, reflexo do crescimento populacional e urbano e do desenvolvimento socioeconômico local (atividades portuárias, industriais, turismo, setor de transporte).

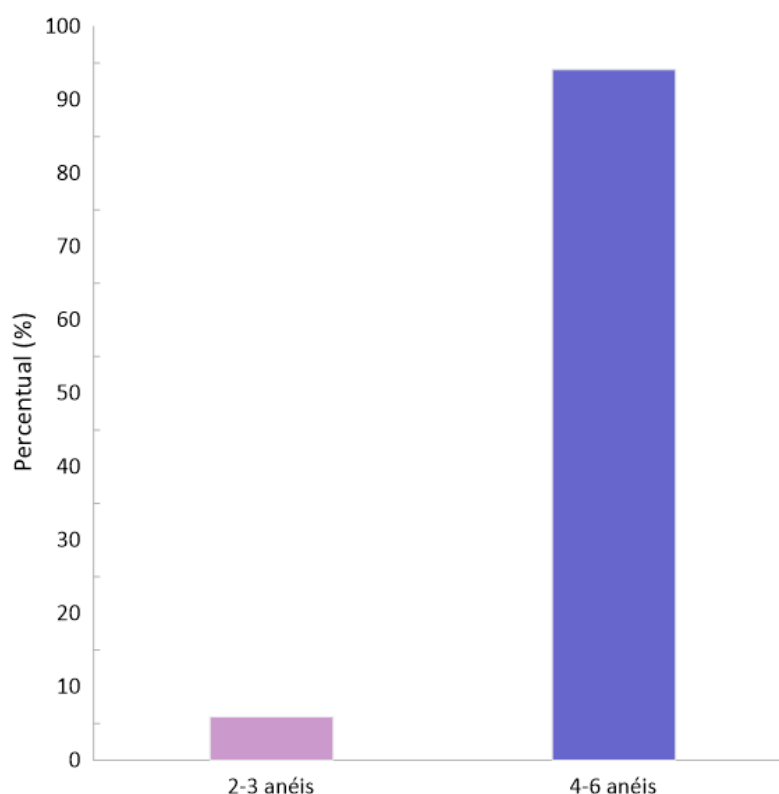


Figura 39: Percentual (%) de HPAs com 2-3 anéis e 4-6 anéis ao longo do testemunho.

Além das concentrações de referência dos compostos individuais, também são utilizados os índices para investigação de fontes de HPAs. Esses índices são baseados em razões entre determinados HPAs, de acordo com suas temperaturas de formação, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto, vide Tabela 8 (Baumard *et al.*, 1998; Wang *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002; Readman *et al.*, 2002).

Tabela 8: Síntese dos índices com os valores sugeridos para a investigação das diferentes fontes dos HPAs no ambiente.

Fontes	Razões diagnósticas				
	Flu/Pi	Fen/Ant	I-Pi/I+Pi + BghiPe	BaA/BaA+Cri	Ant/Ant+Fen
Petróleo			<0,20	<0,20	<0,10
Petrogênica	>1	>15	0,20-0,50		>0,10
Combustão				>0,35	
Pirogênica	<1	<10	>0,50		
Mistura de fontes				0,20-0,35	

De acordo com os índices pré-estabelecidos, é possível obter importantes informações sobre os tipos de HPAs presentes no ambiente, contudo, os autores

atentam para as avaliações do conjunto de indicadores, não só dos índices individualmente, pois os processos como degradação, adsorção, evaporação, entre outros, levam a incertezas.

Segundo Yunker *et al.* (2002), HPAs de massa molecular 178 (antraceno e fenantrano) e 202 (pireno e fluoranteno) são comumente usados para distinguir entre fontes de combustão e de petróleo. Os HPAs de maior massa geralmente estão presentes em menores quantidades no petróleo seus derivados e em quantidades significativas apenas em frações mais pesadas, como asfalto, e possivelmente em betume ou carvão.

A razão fluoranteno/pireno (Flu/Pi) fornece informação sobre a temperatura de combustão. A razão >1 indica alta temperatura de combustão, portanto fonte pirogênica, razão <1 indica baixas temperaturas de formação, indicando deste modo fonte petrogênica (Youngblood e Blumer, 1975; Yunker *et al.*, 2002). Budzinski *et al.* (1997) apresentam a razão Fen/Ant com os seguintes diagnósticos: razão >15 indica contaminação de fonte petrogênica e razão <10 indica contaminação de fonte pirogênica.

Youngblood e Blumer (1975) apontam que a razão entre naftaleno/fenantreno (Naf/Fen) indica aporte recente de petróleo no ambiente, pois os naftalenos são característicos de óleo cru e pouco degradado. Já a proporção $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Fen}) < 0,10$ geralmente é considerada uma indicação de petróleo, enquanto se essa relação for maior que 0,10 indica uma predominância de combustão (Yunker *et al.*, 2002).

Wang *et al.* 1999 sugeriram que as razões benzo[a]antraceno/benz[a]antraceno + criseno ($\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Cri})$) e indeno[1,2,3-cd]pireno/indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[ghi]perileno ($\text{I-P}/(\text{I-Pi}+\text{BghiPe})$) indicam fontes petrogênicas ou pirogênicas, e combustão de petróleo ou combustão de biomassa, respectivamente. Uma relação $\text{I-Pi}/(\text{I-Pi}+\text{BghiPe}) < 0,20$ provavelmente indica petróleo, entre 0,20 e 0,50 combustão de combustível fóssil líquido (veículos e petróleo bruto), e proporções $> 0,50$ implicam combustão de grama, madeira e carvão. Contudo, Yunker *et al.* (2002) aponta um novo valor de base para as interpretações, sendo razões $\text{I-Pi}/(\text{I-Pi}+\text{BghiPe})$ (ou $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Cri}) < 0,20$ indicativas de petróleo, de 0,20 a 0,35 petróleo ou combustão, e razões $> 0,35$ indicativas de combustão. O valor de referência 0,50 foi considerado como muito alto para a transição diagênese/combustão.

Segundo as razões diagnósticas citadas acima, foi possível determinar que para as amostras do testemunho os índices Flu/Pi (valores entre 0 a 0,14), Fen/Ant

(valores entre 1,15 a 3,6) e BaA/BaA+Cri (valores entre 0,36 a 0,58) refletem a predominância de fontes pirogênicas. E os índices Ant/Ant+Fen (valores entre 0,22 a 0,46) e I-Pi/I-Pi+BghiPe (valores entre 0,56 a 0,62) indicam que a principal fonte de HPAs está atrelada ao processo de combustão de biomassa ao longo do perfil sedimentar (Figura 40).

A partir da aplicação dos índices diagnósticos da origem dos HPAs presentes nas amostras do sedimento, fica clara a origem pirogênica dos compostos (Anexo V).

Em tempos mais atuais no perfil, a presença de HPAs decorre da contaminação crônica que a baía sofre há décadas, oriunda dos processos desordenados de urbanização e industrialização nos territórios ao redor da baía. Tal contaminação crônica foi anteriormente caracterizada por apresentar origem tanto de fontes pirogênicas quanto petrogênicas (Meniconi *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2007; Farias *et al.*, 2008; Mauad, 2010; Wagener *et al.*, 2012a; Araújo, 2018).

A Figura 40 apresenta a distribuição das amostras quanto aos índices utilizados na investigação das fontes de contaminação, sintetizando os resultados frutos da investigação. A escolha dos dois índices expostos abaixo se deu devido à melhor correlação gráfica apresentada pelos mesmos.

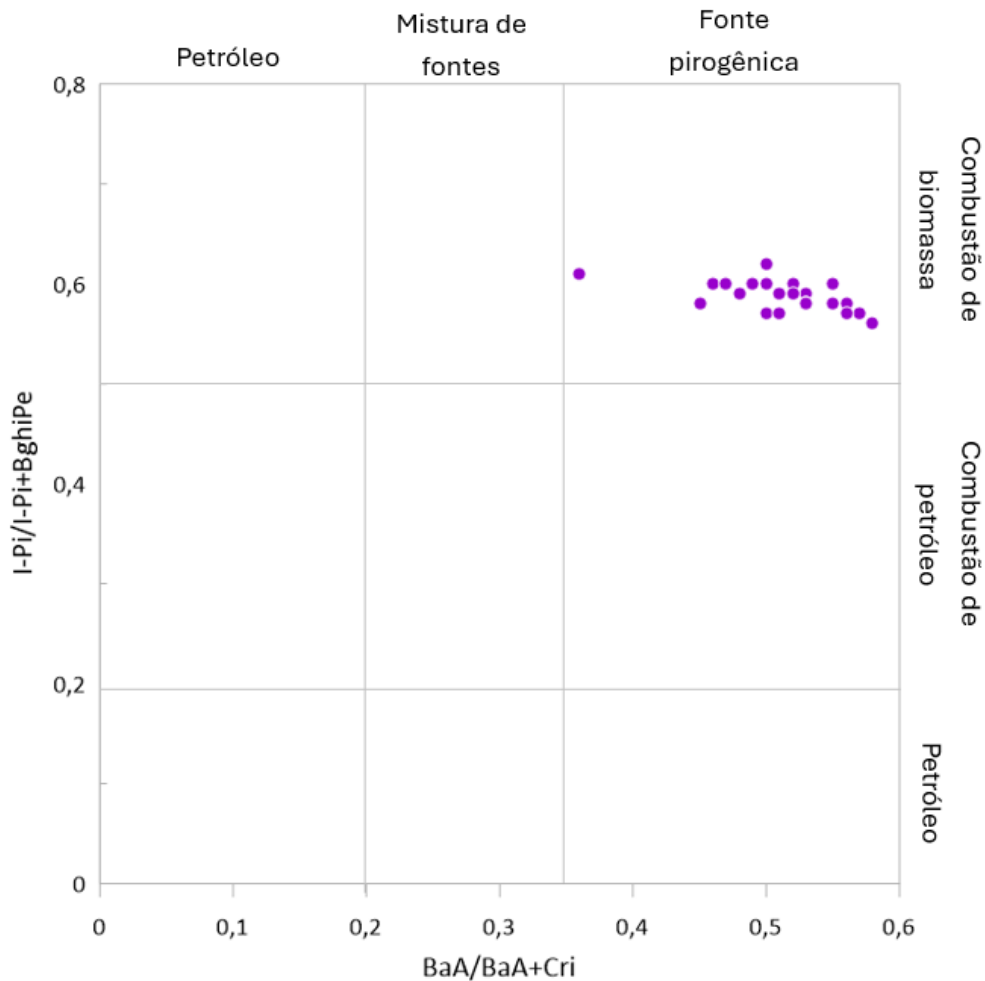


Figura 40: Distribuição das amostras quanto às razões diagnósticas entre HPA's (Wang *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002).

Além dos incidentes de introdução direta de HPA's (como vazamentos de petróleo, lançamentos ilegais e tráfego de embarcações) tem-se a deposição atmosférica e o crescimento e desenvolvimento urbano de décadas que possuem diversas vias de introdução de HPA's na BG (Mauad *et al.*, 2015). Compostos como os benzofluorantenos e benzopirenos (compostos mais abundantes no testemunho estudado) são originados, principalmente, por processos de combustão (Bouloubassi e Saliot, 1993).

Historicamente, as possíveis fontes de contaminação estão atreladas aos eventos que coincidem com o recorte temporal do presente estudo, como o derrame envolvendo a REDUC, de 2000, o derramamento do navio Tarik em 1975, os aterros descontrolados, reduzindo a cobertura original do território ao entorno da BG, com início no ano de 1930, coincidindo com o início do Modelo Urbano-Industrial (final do século XIX e início do século XX), o Modelo Neoliberal (~1995) e o Terceiro Milênio (a

partir de 2000). A esses eventos históricos se soma, conforme observado no testemunho do presente estudo e no trabalho de Amorim (2018), os aportes de HPAs pirogênicos vindos da queima especialmente de lenhas das olarias que existiam em grande número no entorno da BG no início e meados do século passado.

Por mais que diversos autores já tenham apontado o baixo nível de contaminação da região nordeste da BG (incluindo a APA de Guapimirim) e a região centro-norte da BG, ao norte da ilha de Paquetá em relação às demais regiões, o estudo de 2019 de Baptista e colaboradores atenta para o impacto negativo que vem afetando cada vez mais as regiões, especialmente desde a segunda metade do século XX. Os impactos são justificados pelo aumento da carga sedimentar devido às intervenções antrópicas. Além disso, resultante da expansão das atividades no seu entorno, a BG também passou a receber um aumento de resíduos domésticos, esgotos e efluentes e produtos industriais, bem como petróleo, metais e carga orgânica. Sendo assim, é notório que o presente estudo apontou um impacto ambiental negativo no sedimento estudo. Tal impacto é proveniente das atividades antrópicas realizadas ao entorno do BG, como o desmatamento e as obras de engenharia de aterros, os efluentes domésticos e industriais, a grande quantidade de resíduos, os esgotos lançados diariamente e os vazamentos acidentais sofridos pela baía.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A baía de Guanabara, por ser um ambiente sob forte influência antrópica, é objeto de diversos estudos contemplando a determinação de contaminantes nos seus diferentes compartimentos, biota, água, material em suspensão. Estudos em diferentes escalas espaciais e temporais também já foram conduzidos na BG com o objetivo de resgatar o histórico da contaminação na região e de monitorar as condições presentes.

O presente estudo apresentou dados históricos inéditos de contaminação por HPAs para região nordeste da BG, área que comparativamente sofre menor pressão antrópica em função da presença da APA de Guapimirim e da RESEX Guanabara.

O testemunho coletado apresentou uma taxa de sedimentação média igual a $0,17 \text{ cm ano}^{-1}$, considerada relativamente baixa no contexto da BG, provavelmente decorrente da presença de uma área extensa de manguezais na região. Este

ecossistema sabidamente promove a retenção de sedimentos em seu interior, disponibilizando uma carga menor e mais fina para a região costeira contígua.

De uma forma geral o testemunho sedimentar apresentou características semelhantes às já reportadas para amostras de sedimento coletadas na BG, especialmente na mesma região, com grande percentual de finos, anóxico e com elevados teores de COT. No perfil vertical há uma diminuição nos teores de COT e de NT traduzindo a remineralização da matéria orgânica. Ao longo do tempo há alternância da fonte principal da matéria orgânica para o sedimento, mas, em grande parte do testemunho, observa-se uma mistura de fontes terrestres e marinha, fruto da descarga dos rios da bacia hidrográfica e da alta produtividade primária da BG.

As concentrações dos $\Sigma 16$ HPAs prioritários segundo a USEPA variaram de 12,40 ng.g⁻¹ a 3.952,05 ng g⁻¹, correspondendo às camadas de 65-70 cm (ano anterior a 1928) e 26-28 cm (ano de 1928), respectivamente. Segundo critérios internacionais esses níveis podem ser atribuídos a sedimentos com baixa à alta contaminação. Alguns HPAs, especialmente aqueles de maior massa molecular, apresentaram concentrações maiores do que os limites pré-estabelecidos para o TEL em várias camadas do testemunho sedimentar, desde as superficiais até em torno de 30 cm de profundidade (correspondente a cerca de 100 anos pretéritos). Nenhum destes HPAs ultrapassaram o limite de PEL.

Há em todas as camadas sedimentares analisadas um predomínio de HPAs com 4 à 6 anéis aromáticos (em média representando 94,12 % do total dos HPAs analisados). De acordo com as razões diagnósticas, foi possível identificar que os HPAs presentes eram oriundos de fontes pirolíticas.

Cabe destaque a camada sedimentar depositada em 1928 e as camadas contíguas à ela, pois foram as camadas de maior concentrações de HPAs. Os anos correspondentes aos picos encontrados estão no período de 1933-1928, anos correspondentes às atividades de queima de lenha nas antigas olarias ao entorno da BG, altamente concentradas em Itaboraí, a nordeste da baía. As lenhas eram utilizadas como o combustível predominante nas olarias desta região. Inclusive este valor elevado de HPAs de origem pirogênica havia sido determinado em 1930 em um estudo na APA de Guapimirim.

O material pirogênico depositado nos sedimentos da BG, de maneira geral, está associado à queima de combustíveis fósseis, matéria orgânica, oriundo das atividades

urbano e industrial, atividades cada vez mais crescentes nos terrenos circunvizinhos à baía.

A população do entorno da BG possui fortes relações com a baía que fornece recursos tanto para sua subsistência, quanto para atividades comerciais, além de práticas religiosas tradicionais passadas de geração em geração. É de extrema importância social e ambiental que estudos de caracterização dos sedimentos (estes servindo como indicadores da contaminação histórica) e de investigação das fontes dos contaminantes presentes na baía sejam constantemente realizados para que estes apontem os níveis de alerta quanto ao consumo do material pescado e extraído da BG, bem como às atividades de recreação realizadas na baía.

A baía é um ambiente marinho costeiro de grande importância ambiental e socioeconômica, detentor de uma vasta biodiversidade e fonte de recursos para diversas comunidades locais que utilizam seus serviços para atividades de subsistência, comerciais e culturais. Tal caracterização serve como ponto inicial para o desenvolvimento de novos métodos biotecnológicos (como por exemplo, o uso de bioremediadores) que possam contribuir para a melhoria da conservação dos ecossistemas marinhos impactados pela contaminação crônica por HPAs.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abreu, I. M.; Cordeiro, R. C.; Soares-Gomes, A.; Abessa, D. M. S.; Maranhão, L. A.; Santelli, R. E. Ecological risk evaluation of sediment metals in a tropical Eutrophic Bay, Guanabara Bay, Southeast Atlantic. **Marine Pollution Bulletin**, n. 109(1), p. 435–445, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.030>

Albers, P. H. Petroleum and Individual Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Handbook of Ecotoxicology**, p. 341-370, 2003.

Alves, P.; Ferreira, L.; Cardoso-Silva, S.; Pompêo, M.; Rubens; Figueira, C. L. (2000). Capítulo 8 - Geocronologia e datação por radionuclídeos. **Sistema Cantareira-Mairiporã**, São Paulo. 2000.

Amador, E. S. Assoreamento da Baía de Guanabara – Taxas de sedimentação. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 52, n.4, p. 723-742, 1980.

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

Amador, E. S. Baía de Guanabara: Ocupação histórica e avaliação ambiental. Rio de Janeiro: **Editora Interciência**, 516p., 2013.

Amorim, L. G. B. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e esteróis fecais ao longo do último século nos manguezais dos rios Caceribu e Guaxindiba da APA Guapimirim, RJ. Dissertação (Mestrado em Oceanografia). Programa de Pós-Graduação em Meio ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 216 p, 2018.

Appleby, P.G.; Oldfield, F. The calculation of Lead-210 dates assuming constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, v. 5, p.1-8, 1978.

Appleby, P.G.; Oldfield, F. Application of Lead-210 to sedimentation studies. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. (Eds.). Uranium-Series Disequilibrium. Nova Iorque: Oxford Science, p 731-778, 1992.

Araujo, M. P. Testemunhos de Lama - Conhecer o passado, compreender o presente e pensar o futuro: reconstituição da contaminação nos manguezais da costa brasileira e dimensões socioeconômicas de seu entorno. Tese (Doutorado em Oceanografia). Programa de Pós-Graduação em Meio ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 354 p, 2018.

Baptista Neto, J. A.; Gingele, F. X.; Leipe, T.; Brehme, I. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Geology**. v. 49, p. 1051-1063, 2006. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-005-0149-1>.

Baptista Filho, L. S.; Baptista Neto, J. A.; Alves Martins, M. V.; Geraldos, M. C. Sources of pollutants in the Northern/Northeast area of Guanabara Bay (SE, Brazil) since the late nineteenth century using lead isotopes and metals concentrations. **Journal of Sedimentary Environments**, 4 (3), 332–349, 2019. <https://doi.org/10.12957/jse>.

Barros, I. P. Caracterização da contaminação do Boto-Cinza (*Sotalia guianensis*) da baía de Guanabara por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Monografia (Bacharel em Oceanografia). Faculdade de Oceanografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 92 p, 2014.

Bauer, J. E. The changing carbon cycle of the coastal ocean. **Nature**. V. 504, p. 61-70, 2013.

Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 17(5), p. 765–776, 1998. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>

Bence, A.E.; Page, D.S.; Boehm, P.D. Advances in Forensic Techniques for Petroleum Hydrocarbons: The Exxon Valdez Experience. **Oil Spill Environmental Forensics**. California: Elsevier. Cap. 15, p. 449-487, 2007.

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

Bianchi, T. S.; Canuel, E. A. Chemical Biomarkers in Aquatic Ecosystems, Princeton. **University Press: Princeton**. 396 p., 2011.

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

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

Brasil - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução de Nº 454, 2012. Disponível em <<https://www.gov.br/mma/pt-br>>. Acesso em: 20/04/2024.

Brasil. Decreto nº 99.165, de 12 de março de 1990. Promulga a Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar.

Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Piérard, C. & Garringues, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, n. 58, p. 85-97, 1997.

Buchman, M. F. NOAA Screening Quick Reference Tables, NOAA OR&R report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34p., 2008.

Campos, M. G. C. Causas geográficas do desenvolvimento das olarias na Baixada de Guanabara. **Revista Brasileira de Geografia**. n. 2, p. 3-29, 1955.

Carreira, R.; Rebello Wagener, A. D. L. Distribuição de coprostanol (5 β (H)-colestan-3 β -Ol) em sedimentos superficiais da baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 37-42, 2001.

Carreira, R. S.; Wagener, A. L. R.; Readman, J. W.; Fileman, T. W.; Macko, S. A.; Álvaro Veiga, A. Changes in the sedimentary organic carbon pool of a fertilized tropical estuary, Guanabara Bay, Brazil: an elemental, isotopic and molecular marker approach. **Marine Chemistry**, v. 79, p. 207–227, 2002.
www.elsevier.com/locate/marchem

Castello, J. P.; Krug, L. Introdução às Ciências do Mar. **1 ed. Pelotas (RS): Ed. Textos**, 602 p., 2017.

CHB Baía de Guanabara. História. Disponível em <
<https://comitebaiadeguanabara.org.br/sobre-o-comite/>> acessado em 16/11/2023.

Christensen, J. H.; Tomasi, G.; Scofield, A. D. L.; Meniconi, M. D. F. G. A novel approach for characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution patterns in sediments from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, n. 158(10), p. 3290–3297, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.07.015>

Clark, Jr. R. C.; Brown, D. N. Petroleum properties and analyses in biotic and abiotic systems. In: Malis, D. C. Effects of petroleum on Arctic and Subarctic environments in organisms. 1 Nature and fate of petroleum. **Academic Press**, New York, 89p, 1977.

Coimbra, M. A. C. Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: mangue de Bertioga. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 100p, 2006.

Dachs, J.; Bayona, J.M.; Fillaux, J.; Saliot, A.; Albaiges, J. Evaluation of anthropogenic and biogenic inputs into the western Mediterranean using molecular markers. **Mar. Chem.** 65, p. 195-210, 1999.

EMBRAPA. Consumo e Abastecimento de Água nas Bacias Hidrográficas dos Rios Guapi-Macacu e Caceribu. Rio de Janeiro. 171 p., 2009.

EPA – Environmental Protection Agency. Method 3540C - Soxhlet Extraction. Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods.

EPA – Environmental Protection Agency. Method 3630C - Silica gel cleanup. Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods.

EPA 3540C - *Soxhlet Extraction*. In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. U.S. Environmental Protection Agency.

EPA 8270D – *Semivolatile organic compounds by gas. cromatography/mass spectrometry (CG/MS)*. In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods. U.S. Environmental Protection Agency.

EPA Environmental Protection Agency. Method 8270D: Semivolatile organic compounds by gas. cromatography/mass spectrometry (CG/MS). In CD: Test method for evaluation solid waste physical/chemical methods.

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**, 39(3), p. 289–307, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.12.008>

Ferreira, P. A. L.; et al. Statistical validation of the model of diffusion-convection (MDC) of ^{137}Cs for the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. **Journal Radioanal Nucl Chem**, 303:2059, 2014.

Figueiredo, L. H. M. Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 169p, 1999.

Fingas, M. The basics of oil spill cleanup. **Lewis Publishers**, New York. 2 ed. 208 p., 2000.

Finlayson, K.; Stevens, T.; Arthur, J. M.; Rissik, D. Recovery of a subtropical rocky shore is not yet complete, four years after a moderate sized oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, 93(1–2), p. 27–36, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.024>

Fonseca, E. M.; Baptista Neto, J. A.; Pompermayer, F. C. Baía de Guanabara: um ambiente em transformação. **Ape'ku Editora, Rio de Janeiro**, 544p, 2021.

Forsgren, A. J. Wastewater Treatment: Occurrence and Fate of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Nova York: CRC Press Taylor & Francis Group**. 254p, 2015.

Friedman, G. M.; Johnson, K. G. Exercises in Sedimentology. **Geological Journal**, v. 19, p. 77-84. 1982.

Garcia-Orellana, J. Determinación de ^{210}Pb y otros radionúclidos. Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando ^{210}Pb : Modelos, Validación y Aplicaciones. **ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA**, VIENA. p. 21-27, 2012.

Ghosh, M.; Mandal, S. Deciphering the synergistic impact of elevated temperature and oil pollution on meiobenthic community structure: A benthocosm study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 207, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111549> Godoy, J. M.; Moreira, I.; Bragança, M. J.; Wanderley, C.; Mendes, L. B. A study of Guanabara Bay sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemisi**, Vol. 227, Issue 2, 1998.

Godoy, J. M.; Oliveira, A. V.; Almeida, A. C.; Luiza, M.; Godoy, D. P.; Moreira, I.; Wagener, A. R.; De Figueiredo Junior, A. G. Guanabara Bay Sedimentation Rates based on ^{210}Pb Dating: Reviewing the Existing Data and Adding New Data. **Article J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 23, Issue 7, 2012.

Grimmer, G. Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, sources, fate and CRC Press, Boca Raton, FL, Chap 2, 1983.

Häder, D. P.; Banaszak, A. T.; Villafañe, V. E.; Narvarte, M. A.; González, R. A.; Helbling, E. W. Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. **Science of the Total Environment**, v. 713, 2020. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>

Hedges, J. I.; STERN, J.H. Carbon and nitrogen determinations in carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography*, v. 29, p. 20-34, 1984.

Hoffman, D. J.; et al. **Handbook of Ecotoxicology 2nd Edition**. Lewis Publishers, 2003.

Honda, M.; Suzuki, N. Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Aquatic Animals. **International Journal of Environmental Research and Public Health**. n. 17 (4): 1363 p., 2020.

Hostettler, F. D.; et. al. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. **Mar. Chem.**, v. 64 (1-2), p. 115-127, 1999.

Hunt, J.M. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H.Freeman and Company, Nova York. p. 332, 1996.

IBG - Instituto Baía de Guanabara. Nossos Rios. Niteroi. (31p). 2002.

INEA/DIGAT/GEAG. Monitoramento da Qualidade das Águas da Baía de Guanabara e da Bacia da Baía de Guanabara. (n.d.). 62 p.

INEA. Boletim consolidado de qualidade das águas da região hidrográfica V – Baía de Guanabara. Disponível em < <https://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2023/01/Consolidado-2022-RH-V-BBG.pdf>> Acesso em: 09/05/2024.

Jablonski, S.; Azevedo, A. F.; Moreira, L. H. A. Fisheries and conflicts in Guanabara, Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Braz. Arch. Biol. Technol.* v. 49, p. 79–91, 2006.

Japan International Cooperation Agency (JICA). The study on recuperation on the Guanabara Bay ecosystem. **Kokusai Kogyoco., LTD.** Tokyo, v.2, 1994.

Kampel, M.; Amaral, S. Imagens TM/Landsat na detecção de mancha de óleo na Baía da Guanabara, RJ - Brasil. **Anais XSBSP, Foz do Iguaçu, INPE.** p. 801-809, 2001.

Kennish, M.J. Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. **New York: CRC Press.** 524 p., 1997.

Killops, S.D.; Killops, V.J. An introduction to organic geochemistry, 2a edição ed. Blackwell Publishing. 2005.

Koide, M.; Soutar, A.; Goldberg, E. D. Marine geochronology with ^{210}Pb . *Earth and Planetary Science Letters*, 14, 442–446, 1972.

Kvenvolden, K.; Cooper, C. Natural seepage of crude oil into the marine environment. **Geo-Mar. Lett.** 23 (3–4), p. 140–146, 2003.

Kjerfve, B.; Ribeiro, C. H. A.; Dias, G. T. M.; Filippo, A. M.; D V.; Quaresma, S. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara. vol. 17, Issue 13, 1997.

Leopoldo, R. V. S. Identificação histórica de fonte de matéria orgânica em sedimentos de dois manguezais fluminenses. Dissertação (Mestrado em Oceanografia). Programa

de Pós-Graduação em Meio ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 167 p, 2018.

Lipiatou, E.; Martym, C.; Saliot, A. Sediment trap fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. **Mar. Chem.** 44, p. 43-54, 1993.

Li, Q.; Wu, J.; Zhao, Z. Spatial and temporal distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments from Poyang Lake, China. **PLoS ONE**, n. 13(10), 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0205484>

Lima, A. L. C. MSc Dissertation, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 1996.

Lima, E. C. R. Qualidade da água da Baía de Guanabara e saneamento: uma abordagem sistêmica. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro. 195 p., 2006.

Ludwing, F. J. Analyses of microcrystalline waxes by gas-liquid chromatography. **Analit. Chem.**, v. 37, p. 1732-1738, 1965.

Mccave, I. Camadas nefelóides. Elementos de oceanografia física: Um derivado da enciclopédia de ciências oceânicas, **Elsevier London**, p. 484–495, 2009.

Mackay, D.; Mcauliffe, C. D. Fate of Hydrocarbons Discharged at Sea. **Oil & Chemical Pollution**, v. 5, 1988.

Marino, I. K. Caracterização do Registro Sedimentar Quaternário da Baía de Guanabara. Monografia (Bacharel em Geofísica). Universidade Federal Fluminense, UFF, Niterói. 84p, 2011.

Martins, M. V. A. et. al. Ecological quality status of the NE sector of the Guanabara Bay (Brazil): A case of living benthic foraminiferal resilience. **Marine Pollution Bulletin**, 158 p., 2020.

Martins, M. V. A.; et. al. Organic pollution in the sector of Guanabara bay (SE, Brazil). **Journal of Sedimentary Environments**, 3(3), p. 138–154, 2018.

Mater, L.; Alexandre, M. R.; Hansel, F. A.; Madureira, L. A. S. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 725- 734. 2004.

Mauad, C. R. Variações Geocronológicas de Carbono Negro e HPAs na Baía de Guanabara como Indicadores de Fontes de Combustão. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento em química, PUC, Rio de Janeiro. 2010, 165 p.

Mauad, C. R., Wagener, A. de L. R., Massone, C. G., Aniceto, M. da S., Lazzari, L., Carreira, R. S., & Farias, C. de O. Urban rivers as conveyors of hydrocarbons to sediments of estuarine areas: Source characterization, flow rates and mass accumulation. **Science of the Total Environment**, 506–507, 656–666, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.033>

Meniconi, M. F. G.; Gabardo, I. T.; Carneiro, M. E. R.; Barbanti, S. M.; Silva, G. C.; Massone, C. G. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization – Case studies. **Environmental Forensics**. 3, p. 303-321, 2002.

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

Monteiro, A. G. Metodologia de avaliação de custos ambientais provocados por vazamento de óleo – o estudo de caso do complexo REDUC-DTSE. Tese (Doutorado em Planejamento Energético e Ambiental). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 293 p., 2003.

Monteiro, F. F., Cordeiro, R. C., Santelli, R. E., Machado, W., Evangelista, H., Villar, L. S., Viana, L. C. A., & Bidone, E. D. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. **Environmental Earth Sciences**, v. 65(6), p. 1661–1669, 2012.
<https://doi.org/10.1007/s12665-011-1143-4>

Nascimento, R. A. Origem e distribuição de HAPs em sedimentos de fundo do estuário do Rio São Paulo, baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Monografia (Bacharelado em Oceanografia). Departamento de Oceanografia, UFBA, Salvador. 2015, 60 p.

Neff, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Fundamentals of Aquatic Toxicology*. Eds., Hemisphere, New York, Chap 14, 1985.

Noller, J. S. Lead-210 geochronology. In: **AGU Reference Shelf**. São Francisco: American Geosciences Union, v.4, p. 115-120. 2000.

NRC, National Research Council. *Oil in the sea III: Inputs fates and effects*. Washington. **National Academy of Sciences**, 265p. 2003.

Oliveira, L. S. Análise paleoambiental com base em cistos de dinoflagelados recentes em um testemunho na Baía de Guanabara. Monografia (Bacharel em Geociências). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro. 2008.

Oliveira, M. Diagnóstico do estado da baía de guanabara. Programa de Fortalecimento da Governança e da Gestão de baía de Guanabara. KCI Technologies, Inc. 2016.

Paniagua-Michel, J.; Rosales, A. Marine bioremediation - a sustainable biotechnology of petroleum hydrocarbons biodegradation in coastal and marine environments. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**. n. 6(2), p. 1-6, 2015.

Patin, S. Environmental impact of the offshore oil and gas industry. **EcoMonitor Publishing**, New York, 1999.

Payne, J.R. *et al.* Oil/suspended particulate material interactions and sedimentation. **Spill Bulletin of Science, Technology & Society**. n. 8(2), p. 201-221, 2003.

Petrobras. Avaliação Ambiental Estratégica do Programa de Investimentos da Petrobras na Área de Abrangência da Baía de Guanabara – PLANGAS, GNL e COMPERJ. Rio de Janeiro, 2009.

PCI – PACIFIC CONSULTANTS INTERNATIONAL. The Study on Management and Improvement of the Environmental Conditions of Guanabara Bay in Rio de Janeiro, The Federative Republic of Brazil. JICA - JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY. Chapter 3 - Main Report, 2003.

Pires, I. O. Manguezais da região do reconvexo da Baía de Guanabara: revisita através dos mapas. *Revista da Gestão Costeira Integrada* 2, p. 1–9, 2010.

Ponnamperuma, F. N. The chemistry of submerged soils. In Reprintil from: **ADVANCES IN AGRONOMY**, v. 24, 1972.

Protection, G.I.F.U.-I.U.W.I.U.U.J.G.o.E.o.t.S.A.o.M.E. Impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment, p. 180, 1993.

Readman, J. W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C.; Mee, L. D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution**, v. 44, p 48-62, 2002. www.elsevier.com/locate/marpolbul

Rebello, A. L. et al. The fate of heavy metals in an estuarine tropical system. **Marine Chemistry**, v.18, p. 215—225, 1986.

Rebello, A.L.; Ponciano, C.R.; Melges, L.H., 1988. Avaliação da produtividade primária e da disponibilidade de nutrientes na Baía de Guanabara. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 60 (4), p. 419– 430, 1988.

Richard, E. C., Hamacher, C., Farias, C. O., Dore, M. P., Ribeiro, N. C. M., Passos, M. A., Martinho, P. F., Godoy, J. M., & Carreira, R. S. (2014). Historical evolution of organic matter accumulation in a Coastal Bay in the SW Atlantic, Brazil: Use of sterols and n-Alcohols as molecular markers. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 25(8), p. 1380–1390, 2014. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140120>

Roberto, D. Diagnóstico da Hidrografia Estação Ecológica da Guanabara e Região. Diagnóstico da Hidrografia - Plano de Manejo da Estação Ecológica da Guanabara. Ecomerk. 2013. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/imgs/unidadescoservacao/diagnostico_hidrografia_ga.pdf>. Acesso em 09/05/2024.

Robins, J.A; Edgington, D.N. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 39, p.285-304, 1975.

Ruiz-Fernandes, A. C.; et al. 210Pb chronology and trace metal geochemistry at Los Tuxtlas, Mexico, as evidenced by a sedimentary record from the Lago Verde crater lake. **Quaternary Research**, v. 67, p. 181–192, 2007.

Sanchez, J.-A., Misael, C., Ana, D.-A., & Ruiz-Fernández, C. (2012). Radiocronología de Sedimentos Costeros Utilizando 210 Pb: Modelos, Validación y Aplicaciones.

Schirmer, K., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., Bols, N.C. Ability of 16 priority PAHs to be directly cytotoxic to a cell line from the rainbow trout gill. **Toxicology**. v. 127. p.129–141, 1998.

SEMADS/GTZ, 2001. Ambiente das Águas no Estado do Rio de Janeiro. Coordenador William Weber. Cooperação Técnica Brasil-Alemanha, Projeto PLANÁGUA SEMADS/GTZ. Rio de Janeiro: SEMADS, 230 p. 2001.

Sevá, O. “Riscos e prejuízos sociais e ambientais da indústria petrolífera. Uma introdução sobre o panorama do Brasil até 201”. In: 50 anos da Refinaria Duque de Caxias e a expansão da indústria petrolífera no Brasil. Organização: Fórum dos atingidos pela indústria do petróleo e petroquímica nas cercanias da Baía de Guanabara conflitos socioambientais no Rio de Janeiro e desafios para o país na era do Pré-sal. Rio de Janeiro, Fundação Heinrich Böll, 2013.

Sherwin, M. R.; Van Vleet, E. S.; Fossato, V. U.; Dolci, F. [Coprostanol \(5β-cholestan-3β-ol\) in lagoonal sediments and mussels of Venice, Italy](#). **Mar. Pollut. Bull.** 1993, 26, 501, 1993.

Silva, T. F. et al. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.** vol. 18, No. 3, p. 628-637, 2007.

Silva, D. A. M.; Bícigo, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: assessment of petroleum contamination. **Mar. Environ. Res.**, 69: 277-286, 2010.

Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). Secretaria Nacional de Saneamento (SNS). Água e esgoto. Disponível em <<https://www.aguaesaneamento.org.br/municipios-e-saneamento/>> acesso em 09/05/2024.

Soares-Gomes, A., et. al. An environmental overview of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Regional Studies in Marine Science**, v. 8, p. 319–330, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.01.009>

Suguio, K. Introdução a sedimentologia. São Paulo. **Ed. Edgard Blucher**. EDUSP, 317 p., 1973.

Tam, N. F. Y.; Ke, L.; Xang, X.H.; Wong, Y.S. (2001) – Contamination of PAH insurface sediments of mangroves swamps. **Environmental Pollution**. v 114, p. 255 – 263.

Takada, H.; Eganhouse, R. P. Molecular markers of anthropogenic waste. **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**; Meyers, R. A., Ed.; John Wiley e Sons, Inc.; New York, p. 2883, 1998.

Thomazelli, F. F. Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais em sedimentos da baía de Sepetiba/RJ. Dissertação (mestrado em Geoquímica). Departamento de Geociências, UFF, Niterói. 2005, 132 p.

Thompson, F.; et.al. Marine Biotechnology in Brazil: Recent Developments and Its Potential for Innovation. BioTecMar Network. **Frontiers in Marine Science**. 5:236, 2018. doi: 10.3389/fmars.2018.00236.

Thompson, F.; Thompson, C. **Biotecnologia Marinha**. 1 ed. Rio Grande: Ed. FURG, 855 p., 2020.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Disponível em < www.epa.gov.> Acesso em 10/10/2023.

Valentin, J. L.; Paiva, P. C.; Salomon, P. S. A Baía de Guanabara: passado, presente e futuro de um ecossistema ameaçado: Conflitos socioambientais na Baía de Guanabara – Castro et al. 2016. **Editora CRV**. 314p, 2018.

Ver, L. M.B.; Mackenzie, F. T.; Lerman, A. Carbon cycle in the coastal zone: effects of global perturbations and change in the past three centuries. **Chem Geol**, v. 159, p. 283–304, 1999.

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

Wagener, A. D. L. R.; et al. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**. v. 64, p.284 - 294, 2012.

Wang, Z.D., Fingas, M. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in soils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. **J. Chromatog. A**, 774: 51-78, 1997.

Wang, Z.D., Fingas, M. and Page, D.S. Oil Spill Identification. **Journal of Chromatography A**, 843, p. 369-411, 1999.

Wilken, B., Moreira, I., & Rebello, A. ^{210}Pb and ^{137}Cs fluxes in a sediment core from. **The Science of the Total Environment**, v. 58, 1986.

Young, C. E. F.; Medeiros, R. Baía de Guanabara: um olhar econômico. IV. O futuro que queremos, p. 184 – 199, 2017.

Youngblood, W. W.; Blumer, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. **Pergamon Press**. v. 39, 1975.

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

Zhang, J.; Cal, L.; Yuan, D.; Chen, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p. 479–486, 2004.

9. ANEXOS

ANEXO I

Tabela I: Limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os compostos de HPAs analisados.

Composto	LD	LQ
Naftaleno	0,02	0,10
2-metil_NAF	0,02	0,10
1-metil_NAF	0,02	0,10
C2_NAF	0,01	0,10
C3_NAF	0,02	0,10
C4_NAF	0,02	0,10
Acenaftileno	0,02	0,10
Acenafteno	0,02	0,10
Fluoreno	0,02	0,10
C1_FLUORENO	0,02	0,10
C2_FLUORENO	0,02	0,10
C3_FLUORENO	0,02	0,10
DBZT	0,01	0,10
C1_DBZT	0,01	0,10
C2_DBZT	0,01	0,10
C3_DBZT	0,01	0,10
Fenantreno	0,01	0,10
C1_FENANTRENO	0,01	0,10
C2_FENANTRENO	0,01	0,10
C3_FENANTRENO	0,01	0,10
C4_FENANTRENO	0,01	0,10
Antraceno	0,01	0,10
Fluoranteno	0,01	0,10
Pireno	0,01	0,10
C1_PIRENO	0,01	0,10
C2_PIRENO	0,01	0,10
Benzo(a)antraceno	0,01	0,10
Criseno	0,02	0,10
C1_CRISENO	0,02	0,10
C2_CRISENO	0,02	0,10
Benzo(b)fluoranteno	0,02	0,10
Benzo(k)fluoranteno	0,02	0,10
Benzo(e)pireno	0,03	0,10
Benzo(a)pireno	0,03	0,10
Perileno	0,04	0,10
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,04	0,10
Dibenzo(a,h)antraceno	0,04	0,10
Benzo(g,h,i)perileno	0,03	0,10

ANEXO II

Tabela II: Valores de potencial redox (Eh), potencial hidrogeniônico (pH), nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e razão molar carbono/nitrogênio (C/N molar) obtidas através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

Amostras	Profundidade (cm)	Eh (mV)	Ph	% Finos	NT (%)	COT (%)	C/N (molar)
00-02	0	-	-	99,91	-	-	-
02-04	2	-135,4	7,97	99,80	0,35	4,74	15,97
04-06	4	-121,9	7,47	98,89	0,50	4,21	9,90
06-08	6	-144,8	7,48	99,67	0,54	4,55	9,87
08-10	8	-170,2	7,43	99,08	0,37	3,43	10,67
10-12	10	-136,9	7,61	98,79	0,38	3,64	11,06
12-14	12	-134,5	7,63	99,46	0,35	4,11	13,87
14-16	14	-145,7	7,24	97,99	0,28	3,36	13,77
16-18	16	-142,1	7,21	98,71	0,32	3,78	13,76
18-20	18	-143,6	7,25	99,65	0,40	3,57	10,54
20 - 22	20	-29,8	7,24	99,66	0,35	3,72	12,42
22 - 24	22	-35,7	7,32	99,24	0,30	3,01	11,70
24 - 26	24	-41,2	7,14	97,61	0,33	3,70	12,89
26 -28	26	-43,4	7,13	98,44	0,28	2,82	11,62
28 - 30	28	-46,5	7,13	98,98	0,26	2,86	12,90
30 - 32	30	-51,4	7,1	98,28	0,64	3,38	6,12
32 -34	32	-59,3	7,08	97,98	0,32	2,90	10,51
34 - 36	34	-67,4	7,19	98,22	0,45	2,71	7,07
36 - 38	36	-57,6	7,25	97,92	0,47	2,53	6,32
38 - 40	38	-64,9	7,44	98,07	0,25	2,92	13,58
40 - 45	40	-67,4	7,06	97,20	0,22	3,38	18,23
45 - 50	45	-66,1	7,19	96,67	0,20	1,81	10,81
50 - 55	50	-86,4	7,28	97,90	0,14	1,93	15,70
55 - 60	55	-88,9	7,62	98,02	0,16	1,92	13,76
60 - 65	60	-72,9	7,11	98,30	0,20	3,15	18,38
65 - 70	65	-62,1	7,21	96,35	0,21	3,57	19,45
70 - 73,5	70	-60,2	7,24	98,15	0,18	1,79	11,56

ANEXO III

Tabela III: Concentração, em ng g^{-1} , dos HPAs totais (incluindo os 16 prioritários pela USEPA e os grupos de alquilados) obtidos através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

Analito	02-04	04-06	06-08	08-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28
Naftaleno	4,72	10,25	9,49	12,00	8,10	6,08	11,73	7,89	2,59	13,21	14,23	17,87	18,73
2-metil-NAF	3,54	7,38	7,96	9,93	7,87	5,15	9,00	7,63	3,13	10,31	10,69	14,93	15,62
1-metil-NAF	0,77	2,18	2,77	2,94	3,10	1,26	2,66	2,42	1,01	2,91	3,27	4,91	4,61
C2-NAF	3,96	8,08	7,97	8,76	7,72	5,14	6,64	6,50	3,53	6,56	6,93	8,27	8,51
C3-NAF	4,31	0,77	6,03	1,63	4,60	0,89	6,14	5,89	3,51	5,85	0,55	-0,35	0,41
C4-NAF	2,03	2,61	3,90	4,39	3,03	3,05	3,15	3,52	2,20	4,25	3,51	2,59	3,75
Acenaftileno	10,28	13,90	13,15	16,11	19,93	19,44	31,32	24,63	22,73	40,14	40,42	48,16	74,87
Acenafteno	1,20	1,81	2,36	2,63	1,27	2,34	3,78	3,00	1,75	6,30	6,30	7,28	7,86
Fluoreno	3,59	5,17	5,09	6,12	5,53	5,33	7,12	6,45	4,43	8,77	8,54	9,91	13,72
C1-FLUORENO	5,11	7,51	7,55	6,59	5,24	5,35	7,48	5,13	3,02	4,74	4,84	4,75	6,94
C2-FLUORENO	4,65	7,84	8,92	8,81	10,91	1,34	0,51	2,47	2,59	1,60	2,72	3,81	10,96
C3-FLUORENO	3,01	5,09	5,37	7,54	8,23	6,81	6,12	5,73	nd	8,77	7,49	7,77	11,57
DBZT	1,61	2,02	2,26	2,77	4,02	4,15	3,36	3,42	3,25	3,94	3,47	3,14	4,86
C1-DBZT	2,07	2,24	3,51	5,07	11,25	9,07	6,89	6,71	6,38	7,63	6,94	6,54	10,23
C2-DBZT	2,68	0,81	5,13	7,44	24,13	13,14	13,39	14,38	13,64	18,73	17,83	18,50	31,64
C3-DBZT	0,49	1,21	5,75	6,89	30,66	4,36	4,17	3,64	3,34	5,40	4,42	3,71	45,80
Fenantreno	16,48	23,20	28,42	34,22	27,24	27,78	27,84	28,89	25,03	35,68	32,46	33,00	40,85
C1-FENANTRENO	7,33	11,22	12,77	13,98	32,88	11,90	8,49	14,58	7,20	13,47	9,42	9,78	19,57
C2-FENANTRENO	16,29	21,90	28,34	29,75	32,52	28,37	28,41	27,06	26,16	41,22	36,64	38,02	71,82
C3-FENANTRENO	13,43	18,17	24,69	28,95	30,99	31,92	31,97	38,29	28,11	45,87	41,48	43,04	73,78
C4-FENANTRENO	9,85	16,47	21,47	28,48	30,83	31,10	31,14	32,15	31,31	48,31	33,76	35,03	51,17
Antraceno	6,66	9,02	9,98	10,33	11,58	10,67	11,83	11,33	9,82	17,88	15,92	15,93	23,57
Fluoranteno	50,06	67,27	78,36	82,63	89,80	82,23	102,41	83,91	67,51	118,79	118,33	169,34	176,63
Pireno	40,85	64,00	77,04	74,13	108,96	101,69	144,57	112,03	91,88	211,67	216,59	166,13	244,16
C1-PIRENO	28,92	42,24	51,78	57,41	86,72	111,91	112,07	93,06	76,25	168,85	155,81	161,65	273,45
C2-PIRENO	23,60	31,85	42,08	47,11	72,61	95,77	95,91	81,13	75,04	141,99	124,47	129,14	236,27

Tabela III: Concentração, em ng g^{-1} , dos HPAs totais (incluindo os 16 prioritários pela USEPA e os grupos de alquilados) obtidos através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

Analito	02-04	04-06	06-08	08-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-20	20-22	22-24	24-26	26-28
Benzo(a)antraceno	41,26	53,79	68,49	71,15	85,33	94,51	129,11	109,98	84,45	182,43	197,96	189,08	323,47
Criseno	41,25	57,38	60,19	73,40	103,66	86,71	127,80	106,19	87,67	150,60	171,71	166,66	284,41
C1-CRISENO	26,32	57,40	70,01	81,56	105,97	155,32	155,55	138,01	111,73	204,12	222,38	230,71	398,71
C2-CRISENO	26,33	37,91	49,31	60,84	68,61	111,15	111,31	96,35	79,05	147,83	134,76	139,81	261,38
Benzo(b)fluoranteno	125,80	187,98	209,31	260,91	283,48	312,84	431,94	386,03	281,97	500,01	627,87	670,30	960,15
Benzo(k)fluoranteno	39,50	53,73	67,27	70,61	100,53	98,39	120,52	86,42	89,65	135,68	154,96	178,55	249,44
Benzo(e)pireno	52,39	76,45	86,23	94,81	114,65	117,36	177,51	142,44	101,66	207,21	251,00	277,94	362,06
Benzo(a)pireno	52,84	78,17	91,83	113,11	154,96	143,94	230,08	193,95	139,15	274,11	327,27	334,27	485,69
Perileno	34,81	61,73	144,60	175,24	255,37	198,38	187,29	219,55	259,27	237,58	279,35	256,53	204,98
Indeno(1,2,3-cd)pireno	51,82	77,10	88,80	96,99	117,71	132,58	182,18	163,21	121,94	216,00	263,91	283,94	396,79
Dibenzo(a,h)antraceno	7,60	10,72	12,46	15,24	23,50	20,20	29,33	24,96	19,08	35,67	44,34	49,40	69,77
Benzo(g,h,i)perileno	32,05	54,12	60,93	65,57	83,99	86,48	138,62	107,76	80,77	152,84	192,43	208,11	280,67
Σ 16 HPAs USEPA	566,79	831,61	960,24	1079,29	1334,52	1332,90	1874,78	1568,66	1222,27	2311,45	2649,86	2714,07	3894,96
Σ HPAs Totais	799,44	1190,68	1481,58	1696,07	2177,45	2184,14	2739,39	2406,70	1971,77	3436,93	3795,03	3948,14	5758,89

Legenda: nd= analito não determinado, <l= analito foi determinado em concentração inferior ao 1º ponto da curva de calibração, estando não quantificável.

Tabela III: Concentração, em ng g^{-1} , dos HPAs totais (incluindo os 16 prioritários pela USEPA e os grupos de alquilados) obtidos através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro.

Analito	28-30	30-32	32-34	34-36	36-38	38-40	40-45	45-50	50-55	55-60	60-65	65-70	70-75
Naftaleno	24,79	12,89	4,54	11,22	8,81	2,55	4,56	1,64	0,22	< 1	0,45	< 1	< 1
2-metil-NAF	18,60	9,27	3,89	8,58	7,07	2,76	4,18	1,63	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
1-metil-NAF	5,55	3,03	1,14	2,43	2,15	0,82	1,30	0,52	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
C2-NAF	9,38	4,53	2,17	4,15	3,47	1,94	2,18	1,15	< 1	0,18	0,22	< 1	0,11
C3-NAF	1,36	2,56	1,23	1,97	2,17	0,53	0,11	< 1	0,23	0,16	0,21	< 1	0,17
C4-NAF	3,82	0,75	0,53	0,97	1,03	0,52	0,48	0,25	nd	nd	nd	< 1	0,12
Acenaftileno	68,28	20,90	10,21	10,83	6,69	2,87	1,80	1,32	0,56	0,30	0,17	< 1	0,09
Acenafteno	7,83	3,04	1,64	2,11	1,58	0,76	0,56	0,31	< 1	0,08	nd	< 1	nd
Fluoreno	14,88	5,40	2,56	5,38	4,07	2,44	1,95	1,12	0,33	0,25	0,37	< 1	0,11
C1-FLUORENO	12,64	4,16	1,85	4,07	3,82	2,11	1,67	1,10	0,58	0,33	0,21	0,14	0,12
C2-FLUORENO	3,09	3,42	0,39	0,61	0,66	0,33	0,35	0,27	0,22	0,16	0,12	nd	0,43
C3-FLUORENO	13,79	2,22	1,04	2,11	1,00	1,42	0,82	0,52	nd	nd	0,16	< 1	nd
DBZT	4,73	2,09	0,97	1,86	1,74	1,24	0,79	0,67	0,21	0,13	0,14	< 1	0,10
C1-DBZT	10,14	3,89	1,39	1,90	1,83	1,33	0,83	0,58	nd	nd	0,13	nd	nd
C2-DBZT	31,93	22,06	2,50	2,19	1,94	1,16	0,61	0,66	0,30	0,22	nd	nd	0,19
C3-DBZT	7,33	1,88	0,44	0,33	0,33	0,17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fenantreno	41,88	20,16	8,77	23,56	20,82	14,73	9,57	6,43	1,67	0,86	0,93	0,42	0,52
C1-FENANTRENO	17,28	24,25	3,14	8,09	8,43	5,34	2,35	2,77	0,67	1,72	1,33	nd	nd
C2-FENANTRENO	67,86	21,61	7,32	14,60	11,14	7,52	4,52	4,20	1,38	0,94	0,90	0,48	0,59
C3-FENANTRENO	65,25	16,27	8,19	13,47	8,92	6,10	3,80	2,49	1,97	0,75	0,67	0,42	nd
C4-FENANTRENO	49,47	12,35	5,67	11,95	7,17	3,94	0,71	2,09	1,41	0,42	0,43	0,46	0,45
Antraceno	23,39	11,73	4,51	8,63	6,24	4,09	2,70	1,87	0,85	0,57	0,54	0,33	0,45
Fluoranteno	164,34	80,58	26,42	63,52	51,51	39,90	23,84	18,72	5,93	2,88	3,11	1,63	1,62
Pireno	207,34	91,41	32,17	66,97	49,91	38,63	20,33	17,09	7,67	2,11	2,57	1,05	0,90
C1-PIRENO	272,20	91,25	33,95	58,58	36,66	23,14	11,69	10,69	5,03	1,55	1,53	0,54	0,60
C2-PIRENO	262,51	78,62	30,87	50,63	34,90	20,49	9,63	8,76	4,00	1,42	1,33	0,61	0,65

Tabela III: Concentração, em ng g^{-1} , dos HPAs totais (incluindo os 16 prioritários pela USEPA e os grupos de alquilados) obtidos através da análise do testemunho sedimentar coletado na região nordeste da baía de Guanabara, Rio de Janeiro (conclusão).

Analito	28-30	30-32	32-34	34-36	36-38	38-40	40-45	45-50	50-55	55-60	60-65	65-70	70-75
Benzo(a)antraceno	329,41	101,05	42,93	97,30	72,54	46,20	26,82	21,34	5,62	1,95	1,93	0,85	0,67
Criseno	296,91	97,08	35,35	72,04	57,34	36,57	19,27	18,86	5,40	2,24	1,87	0,97	1,18
C1-CRISENO	415,30	74,04	46,69	97,23	63,06	37,10	23,65	21,01	6,64	2,32	1,83	0,74	0,96
C2-CRISENO	286,95	32,14	31,79	59,43	48,86	23,44	15,04	14,74	2,97	1,26	1,24	0,57	nd
Benzo(b)fluoranteno	990,44	394,24	147,79	311,90	208,06	126,88	69,59	67,86	25,24	6,97	7,06	2,63	4,10
Benzo(k)fluoranteno	275,99	131,02	44,69	78,85	60,48	38,41	17,51	15,39	2,78	1,56	2,07	0,89	1,02
Benzo(e)pireno	375,43	125,79	48,65	96,79	67,68	46,40	29,43	29,12	9,70	2,63	2,83	0,91	1,22
Benzo(a)pireno	535,42	176,24	65,64	152,22	86,79	56,17	29,72	28,27	6,71	2,48	1,70	0,52	1,07
Perileno	184,42	148,18	60,83	76,44	56,44	38,11	26,63	21,93	13,90	11,77	10,92	7,17	8,91
Indeno(1,2,3-cd)pireno	407,70	157,14	72,53	143,61	86,62	59,13	32,72	30,82	10,99	3,02	2,96	1,10	1,82
Dibenzo(a,h)antraceno	78,24	32,93	11,42	21,31	13,23	8,94	4,64	4,28	1,65	0,50	0,42	0,20	0,23
Benzo(g,h,i)perileno	277,89	107,93	48,47	105,33	63,49	44,98	25,30	22,64	8,12	1,94	2,07	0,74	1,17
Σ 16 HAPs USEPA	3952,06	1535,13	591,80	1241,75	848,10	561,88	311,22	275,04	91,40	29,80	30,80	12,37	15,84
Σ HPAs Totais	5863,75	2128,10	854,28	1693,16	1168,64	749,14	431,68	383,10	132,94	53,66	52,43	23,36	29,57

Legenda: nd= analito não determinado, <1= analito foi determinado em concentração inferior ao 1º ponto da curva de calibração, estando não quantificável.

ANEXO IV

Tabela IV: Diretrizes de qualidade dos sedimentos segundo a NOAA (Buchman, 2008) com o percentual das médias dos HPAs com valores superiores aos limites de TEL.

HPAs	TEL (limites)	PEL (limites)	>TEL (%)	>PEL (%)
Naftaleno	34,57	390,64	-	-
Acenaftileno	5,87	127,87	254,17	-
Acenafteno	6,71	88,9	-	-
Fluoreno	21,17	144,35	-	-
Fenantreno	86,68	543,53	-	-
Antraceno	46,85	245	-	-
Fluoranteno	112,82	1493,54	-	-
Pireno	152,66	1397,6	-	-
Benzo(a)antraceno	74,83	692,53	22,3	-
Criseno	107,77	845,98	-	-
Benzo(a)pireno	88,81	763,22	62,94	-
Dibenzo(a,h)antraceno	6,22	134,61	234,08	-

Legenda: TEL = nível de efeitos limiar, PEL= nível provável de efeitos.

ANEXO V

Tabela V: Diretrizes de qualidade dos sedimentos dos sedimentos de água salobra/salina segundo a CONAMA 454/2012 (Brasil, 2012) com o percentual das médias dos HPAs com valores superiores ao Nível 1.

HPAs	Nível 1	Nível 2	>Nível 1 (%)	>Nível 2 (%)
Naftaleno	160	2100	94,34	-
Acenaftileno	44	640	52,75	-
Acenafteno	16	500	81,31	-
Fluoreno	19	540	72,95	-
Fenantreno	240	1500	91,49	-
Antraceno	85,3	1100	89,61	-
Fluoranteno	600	5100	88,65	-
Pireno	665	2600	87,32	-
Benzo(a)antraceno	280	690	67,31	-
Criseno	300	850	72,27	-
Benzo(a)pireno	230	760	37,08	-
Dibenzo(a,h)antraceno	43	140	51,67	-

ANEXO VI

Tabela VI: Razões diagnósticas determinadas através das concentrações dos HPAs nas camadas sedimentares analisadas.

índices	variação	fontes
Flu/Pi	0 - 0,14	pirogênica
Fen/Ant	1,15 - 3,6	pirogênica
I-Pi/I-Pi+BghiPe	0,56 - 0,62	combustão de biomassa
BaA/BaA+Cri	0,36 - 0,58	pirogênica
An/An+Fen	0,22 - 0,46	combustão de biomassa

ANEXO VII

Artigo a ser submetido na Marine Pollution Bulletin.

Assessment of Historical PAH Contamination in the Sediments of the Northeastern Portion of Guanabara Bay

José, N. O. R.¹; Hamacher, C.¹; Farias, C.O.¹; Araujo, M. P.¹; Coutinho, R.²

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Oceanografia, Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LAGOM). Rua São Francisco Xavier, 524, CEP 20550-013, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

² Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira. R. Kioto, 253, CEP 28930-000, Praia dos Anjos, Arraial do Cabo, RJ, Brazil.

Guanabara bay is located on the coast of the state of Rio de Janeiro and is a well-known highly polluted environment. However, it holds great biodiversity and provides many resources for the traditional communities that inhabit its shores. The study of contamination in the northeastern part of Guanabara bay was conducted through geochemical analyses of sediment cores. The core was dated by determining ²¹⁰Pb using gamma spectrometry. The use of the CRS model resulted in an average sedimentation rate of 0.17 cm per year, indicating an increase in the sedimentation rate between the 1960s and 70s. The median value of fines content was 98.30%, with TOC values ranging from 1.79 to 4.74%, and TN values from 0.14 to 0.64%. The C/N ratio showed high variability throughout the core, ranging from 6.12 to 19.45, indicating alternation in the composition of organic matter, from both terrestrial and marine origins. The sum of the 16 priority PAHs by USEPA ranged from 12.4 to 3952.05 ng g⁻¹. The concentrations of total PAHs ranged from 23.36 to 5863.75 ng g⁻¹, classified from low to very high contamination levels. However, when compared to other regions of the bay, the focus area is considered the most preserved, being less contaminated. The highest concentrations of PAHs were found between the layers of 26 to 28 cm depth, corresponding to the years 1933-1928. This is likely due to wood-burning activities in old potteries. Analyzing the diagnostic ratios of the PAHs, there is a predominance of contributions from pyrogenic sources and biomass combustion.

Introduction

Guanabara bay (GB) is the second largest bay in Brazil, covering an area of 380 km² (Amador, 1997). It is a controlled area, with a central channel 50 meters deep and a sandy bottom near the entrance, reflecting the strength of waves and tides. In contrast, the average depth of the bay is 7.6 meters, and the bottom sediments are mainly mud (Kjerfve *et al.*, 1997).

GB is an estuarine system, and such systems, as pointed out by Baptista *et al.* (2006), are fundamentally important for the removal of suspended matter and associated pollutants from the water, retaining them in the sediments. Due to their ecological role, the scientific study of these environments has gained considerable interest in recent decades. Young and Medeiros (2017) relate the fact that Guanabara Bay is easily accessible to the sea with the concentration of two-thirds of the population of the state of Rio de Janeiro around it, considering it an important economic and socio-cultural "figure."

Being a coastal and estuarine region, it is influenced by anthropogenic disturbance (Richard *et al.*, 2014) and by continental input through rivers that flow into the ocean. As a result, the sediments deposited in estuaries are characterized as important components of ecosystems, due to their physicochemical properties and the potential accumulation of pollutants in them. Sediments are one of the main sinks for contaminants and also sources of contamination, playing a fundamental role in chemical and biological processes (Baptista *et al.*, 2006). Therefore, Fonseca, Neto, and Pompermayer (2021) emphasize that the characterization of the seabed in terms of surface sediment distribution is of paramount importance in studies of contamination sources.

Hydrocarbons are the main compounds present in oil and its derivatives, as well as in byproducts of burning fossil or non-fossil organic matter, and are produced by the biota (Coimbra, 2006). Among them, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are the focus of this study. Due to the very stable structure of benzene rings, PAHs are highly persistent and ubiquitous in the natural environment. As such, they have been placed on the list of the most toxic pollutants (Albers, 2003; Barros, 2014; NRC, 2003). Sixteen PAHs are classified as priority pollutants for environmental control by the United States Environmental Protection Agency (USEPA), seven of which are potentially carcinogenic and mutagenic to humans (Forsgren, 2015; Honda and Suzuki, 2020; Li, 2018).

This study aims to quantitatively assess the level of PAH contamination in the sediment, correlating it with the temporal evaluation of activities around GB, focusing on the northeastern portion, as it is where the Guapimirim Environmental Protection Area (APA) is located,

implying it is the least contaminated region by petroleum hydrocarbons. With these results, a comparative study between the two portions of the bay (northeast and northwest) will be possible, relating the values to the history of urban occupation and environmental pollution in the state of Rio de Janeiro.

Study area

The collection point is 6 meters deep, located relatively close to Paquetá Island and the municipalities of São Gonçalo and Itaboraí, which have only 23.63% and 31.91% of their sewage properly managed, with 76.37% and 68.09% untreated, respectively (SNIS, 2021). Thus, the area is subject to the influx of domestic sewage and industrial discharges. This region also hosts the largest environmental preservation area in GB, the Guapimirim Environmental Protection Area (APA de Guapimirim), established in 1984, which contains the largest remaining mangrove forest in GB.

Valentin *et al.* (2018) identified the northeastern region of GB as an area with relatively low environmental compromise, attributed to the presence of APA de Guapimirim. Carreira (2001) characterized this portion of the bay by its good water renewal and low contamination levels, conditions influenced by the "central duct" and the inflow of relatively uncontaminated rivers compared to those in the western portion, particularly those located in APA de Guapimirim.

Researchers such as Meniconi *et al.* (2002) and Mauad (2010) point out that, in general, the sediments of GB are contaminated both by degraded substances or weathered petroleum hydrocarbon residues and by substances from pyrogenic sources, indicating a mixture of these sources.

The different periods of occupation of GB had in common the goal of economic and urban development, consequently affecting the ecological functioning of the bay and disrupting the natural balance previously established with the indigenous people (Amador, 1997).

In their 2019 study, Baptista Filho *et al.* (2019) listed the active establishments in the GB region: a particularly large refinery (REDUC), two commercial ports (Rio de Janeiro and Niterói), 16 maritime oil terminals, and 12 shipyards, all significant pollution sources. They also noted that GB receives 186.10^{-1} m³/s of raw sewage, with 47.10 tons of organic load, 64 tons of industrial waste, 3.10^{-1} tons of heavy metals, 7 tons of oil, and 6 tons of garbage being discharged daily. The main pollution sources are the 6.000 industries. Approximately $1.3.10^4$ tons/day of garbage are generated in GB, with 4.10^3 tons/day not collected, being dumped in vacant lots, rivers, and ducts.

Materials and Methods

Sampling

The sampling of the first core was carried out at the point 22° 45' 38.1" S and 43° 05' 30.0" W (Figure 1), on the morning of November 8, 2022, aboard the Oceanographic Ship Prof. Luiz Carlos from UERJ. The core collected on this day was designated for analysis by lead radioisotope dating, ^{210}Pb . The second collection was carried out on the morning of February 1, 2023, at the same location. Both collections were performed using a Kullenberg piston corer equipped with aluminum tubes, 7 cm in diameter and 1.20 m in length.

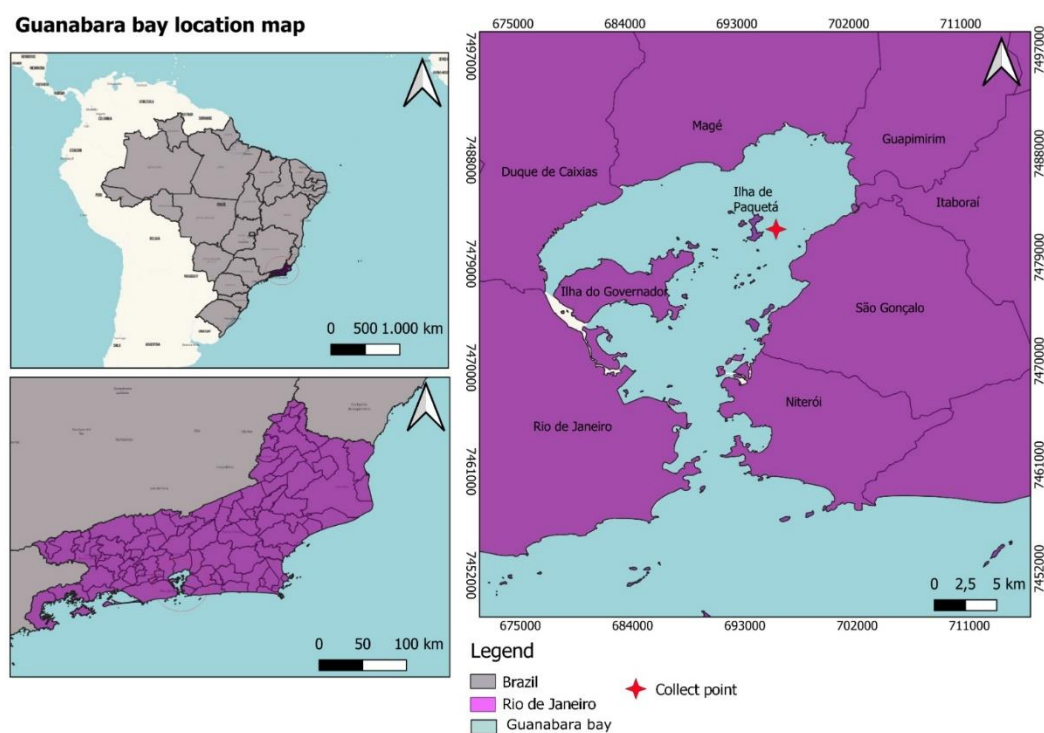


Figure 1: Collection point, northeast of Guanabara Bay, near Paquetá Island.

The first core (core 1), used for dating, had a recovery of 86 cm of sediment column. In the second campaign, the collected core (core 2) had a recovery of 73.5 cm in depth. The correlation between the two testimonies can be justified by the collections being carried out at exactly the same coordinates, with the same weather conditions and within a short time interval.

The cores, still on the ship, were extruded and sectioned from the top at 2 cm intervals to the final depth for core 1, and for core 2, from 2 cm to a depth of 40 cm. After this depth, the layers were sectioned at 5 cm intervals to the end of the core. After storing the samples in pre-decontaminated aluminum containers, measurements of hydrogen potential (pH) and redox potential (Eh) were performed. Finally, the samples were kept on ice until arrival at the laboratory, where they were placed in an oven at 60 °C until dry.

Dating of sedimentary records

The dating was conducted on core 1. The activities of the radioelements were determined by high-resolution gamma spectrometry, using a spectrometer consisting of a high-purity Ge detector (HPGe) (EG&G ORTEC, model GMX50P, average resolution of 2.0 keV for the 1332.35 keV peak of ^{60}Co), coupled electronics (pre-amplifier, MCA, ADC), and MAESTRO software version 6. The experimental model used for the analysis in the gamma spectrometers involves measuring sediment samples prepared for gamma analysis. The sample counting in the spectrometer, for about 20 hours (70,000 s), is only carried out after at least 20 days post-sample preparation to allow the establishment of secular equilibrium between the radionuclides of the ^{238}U series.

Statistical quality control of the method was performed by determining the activities of the nuclides of interest in two reference materials: IAEA-326 and IAEA-327. Subsequently, the CFCS, CIC, and CRS models were applied using the excess ^{210}Pb vertical profile data, resulting from the difference between total ^{210}Pb and ^{226}Ra . Each model produced a different age profile, with the chosen model being the one that presented the maximum ^{137}Cs activity, derived from past global fallout, consistent with the sediment layer and the year obtained in the analysis.

Fine Content

The characterization of the sediment in terms of granulometric and physicochemical properties (core 2) can influence the type and amount of accumulated organic matter. Generally, the objective of this analysis is to separate and classify the bottom grains according to their fractions (e.g., gravel, sand, silt, clay). In this study, the granulometry was performed following standard methods based on Suguio (1973) and Friedman and Johnson (1982). The final objective was the determination of fines (silt and clay) through wet sieving of the sediment. After each washing, the samples are dried in an oven at 60°C , and the constant dry weight is obtained using the ME204/A analytical balance. The necessary processes preceding the analysis are: 1. Washing with distilled water to remove salts (weight1); 2. Burning the organic matter with Hydrogen Peroxide (H_2O_2) followed by washing (weight2); 3. Decarbonation with 50% Hydrochloric Acid (HCl) followed by washing (weight3); and 4. Wet sieving (weight4).

The percentage of fines (silt + clay) was calculated by the ratio of the final weight (P4) to the post-decarbonation weight (P3), which is the weight of the sample without organic matter and carbonates, i.e., after the chemical treatments.

Elemental Determination of Organic Matter and Calculation of the Molar C/N Ratio

Samples from the second core, after grinding, were weighed (0.5 g of sediment) in a Falcon tube, followed by the addition of 10 mL of 50% Hydrochloric Acid (HCl). After the addition of HCl, the Falcon tubes were shaken for 24 hours using a circulatory shaker. The next day, the samples were washed with distilled water, which involved centrifuging the tubes for 5 minutes, replacing the supernatant water, and repeating this process three times. Once the samples were acid-free, they were stored in an oven at 60°C to dry the sediment. The samples were then injected into the Flash 2000 Elemental Analyzer (Organic Elemental Analyzer - Thermo Scientific) - CHN - using the dry combustion method (Hedges and Stern, 1984) to obtain TOC and TN contents and subsequently the carbon/nitrogen (C/N) ratio.

The final concentrations were corrected for carbonate content, obtained from the difference between the initial weight before the inorganic carbon removal process and the final constant weight. The values were expressed as a percentage (%).

Determination of (PAHs)

In this study, 26 layers of the previously ground core 2 were analyzed, with 10 g of sediment from each sample weighed. These samples were subjected to extraction in a Soxhlet apparatus coupled with a flask containing approximately 200 mL of pesticide-grade dichloromethane (EPA 3540C) for 24 hours. Before starting the analyte extraction from the sample, 25 µl of the surrogate standard, p-terphenyl-D14, was added to evaluate the efficiency (recovery) of the entire analytical process.

The fractionation phase was carried out by liquid chromatography in an open column of silica/alumina according to EPA 3630C. The concentrated extract was eluted in a glass column with a 1.3 cm diameter containing alumina and silica (2% and 5% (w/v) deactivated, respectively), 1 g of sodium sulfate to remove water residue, and 1 g of activated copper to retain sulfur. For the separation of the F2 fraction, composed of PAHs, a solution of 75 mL of n-hexane:dichloromethane (1:1, v/v) was prepared and added to the column. The fraction was then reduced to 1 mL in Turbovap, and 25 µl of internal standard mixture was added for quantification (naphthalene-D8, acenaphthene-D10, phenanthrene-D10, chrysene-D12, and perylene-D12). Such quantification was performed based on the internal standard and the discovery curve.

The PAHs were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) using a previously calibrated Thermo Scientific Finnigan® device, model Focus DSQ, following the EPA 8270D method with some modifications.

Due to the difficulty of obtaining standards for alkylated PAHs, these were determined using the response factor of their non-alkylated homologs, except for 1- and 2-methylnaphthalene, which were included in the calibration curves. Thus, 38 compounds/groups of compounds were analyzed, namely: (i) 16 PAHs: naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene, pyrene, fluoranthene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, and benzo(ghi)pyrene; (ii) dibenzothiophene, 2-methylnaphthalene, 1-methylnaphthalene, benzo(e)pyrene, perylene; and (iii) alkylated homologs: C2-naphthalene, C3-naphthalene, C4-naphthalene, C1-fluorene, C2-fluorene, C3-fluorene, C1-dibenzothiophene, C2-dibenzothiophene, C3-dibenzothiophene, C1-phenanthrene, C2-phenanthrene, C3-phenanthrene, C4-phenanthrene, C1-pyrene, C2-pyrene, C1-chrysene, and C2-chrysene.

Results and Discussion

General Characteristics of the Sediment

From the determination of ^{210}Pb and ^{137}Cs , the CRS (constant rate of supply) model was the most appropriate, resulting in an average sedimentation rate of $0.17 \text{ cm}\cdot\text{year}^{-1}$, pointing to an increase in the sedimentation rate between the 1970s and 80, specifically in the year 1971, corresponding to the sedimentary layer of 10-12 cm, a period also indicated among the other studies in BG. The low sedimentation rate observed compared to previously determined rates can be attributed to the study area's location, which is farther away from the coastline. The fine particle content ranged from 96.35% to 99.91%, indicating a high capacity to retain contaminants (Mackay and McAuliffe, 1988; Yen, 1997). The decreased depth in the water column reduces hydrodynamics, allowing finer sediments to settle on the bottom.

The pH, measured immediately after layer extrusion, ranged from 7.06 to 7.97 with a median of 7.4, showing a slight upward trend towards the top of the core. The Eh ranged from -170.2 to -29.8 mV, values characteristic of a reducing environment (Rebello et al., 1986), where the degradation processes of organic matter occur slowly, promoting its preservation.

Total organic carbon (TOC) ranged from 1.79% to 4.74%, with a median of 3.37%. Higher values were identified in the more superficial layers, possibly indicating an increase in the input of organic matter from anthropogenic activities, which have intensified over time. Total nitrogen (TN) ranged from 0.14% to 0.64%, and like TOC, its profile in depth shows increasing concentrations towards the more recently deposited layers. The C/N ratio showed

high variability throughout the core, oscillating between 6.12 and 19.45, indicating terrestrial and marine origins of organic matter over time (Rebello et al., 1986; Meyers, 1997; Bianchi et al., 2002). The surface layer presented a significantly higher ratio than previously determined (15.97). The lowest molar value is found in the 30-32 cm layer (the year before 1928), with a ratio of 6.12, due to the higher TN value of this layer.

Table 1 presents the results of the physicochemical measurements conducted in the field and the geochemical analyses performed in the laboratory for core 2.

Table 1: Values of redox potential (Eh), hydrogen potential (pH), total nitrogen (TN), total organic carbon (TOC), and molar carbon/nitrogen ratio (C/N molar) obtained through the analysis of the sediment core collected in the northeastern region of Guanabara bay, Rio de Janeiro.

Características gerais do sedimento							
Samples	Depth (cm)	Eh (mV)	Ph	% Fines	TN (%)	TOC(%)	C/N (molar)
00-02	0	-	-	99.91	-	-	-
02-04	2	-135.4	7.97	99.80	0.35	4.74	15.97
04-06	4	-121.9	7.47	98.89	0.50	4.21	9.90
06-08	6	-144.8	7.48	99.67	0.54	4.55	9.87
08-10	8	-170.2	7.43	99.08	0.37	3.43	10.67
10-12	10	-136.9	7.61	98.79	0.38	3.64	11.06
12-14	12	-134.5	7.63	99.46	0.35	4.11	13.87
14-16	14	-145.7	7.24	97.99	0.28	3.36	13.77
16-18	16	-142.1	7.21	98.71	0.32	3.78	13.76
18-20	18	-143.6	7.25	99.65	0.40	3.57	10.54
20 - 22	20	-29.8	7.24	99.66	0.35	3.72	12.42
22 - 24	22	-35.7	7.32	99.24	0.30	3.01	11.70
24 - 26	24	-41.2	7.14	97.61	0.33	3.70	12.89
26 - 28	26	-43.4	7.13	98.44	0.28	2.82	11.62
28 - 30	28	-46.5	7.13	98.98	0.26	2.86	12.90
30 - 32	30	-51.4	7.10	98.28	0.64	3.38	6.12
32 - 34	32	-59.3	7.08	97.98	0.32	2.90	10.51
34 - 36	34	-67.4	7.19	98.22	0.45	2.71	7.07
36 - 38	36	-57.6	7.25	97.92	0.47	2.53	6.32
38 - 40	38	-64.9	7.44	98.07	0.25	2.92	13.58
40 - 45	40	-67.4	7.06	97.20	0.22	3.38	18.23
45 - 50	45	-66.1	7.19	96.67	0.20	1.81	10.81
50 - 55	50	-86.4	7.28	97.90	0.14	1.93	15.70
55 - 60	55	-88.9	7.62	98.02	0.16	1.92	13.76
60 - 65	60	-72.9	7.11	98.30	0.20	3.15	18.38
65 - 70	65	-62.1	7.21	96.35	0.21	3.57	19.45
70 - 73.5	70	-60.2	7.24	98.15	0.18	1.79	11.56

Distribution of PAHs in the Sediment

The concentrations of PAHs were determined in the 2 cm layer. The sum of the total PAHs (38 compounds, including 6 alkylated series) throughout the sediment core ranged from 29.57 to 5863.75 ng g⁻¹. The sum of the 16 PAHs listed by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) varied from 12.40 to 3952.05 ng g⁻¹. The sum of the alkylated compounds ranged from 3.96 to 1530.30 ng g⁻¹. The distribution profile of PAHs throughout the core can be observed in Figure 2.

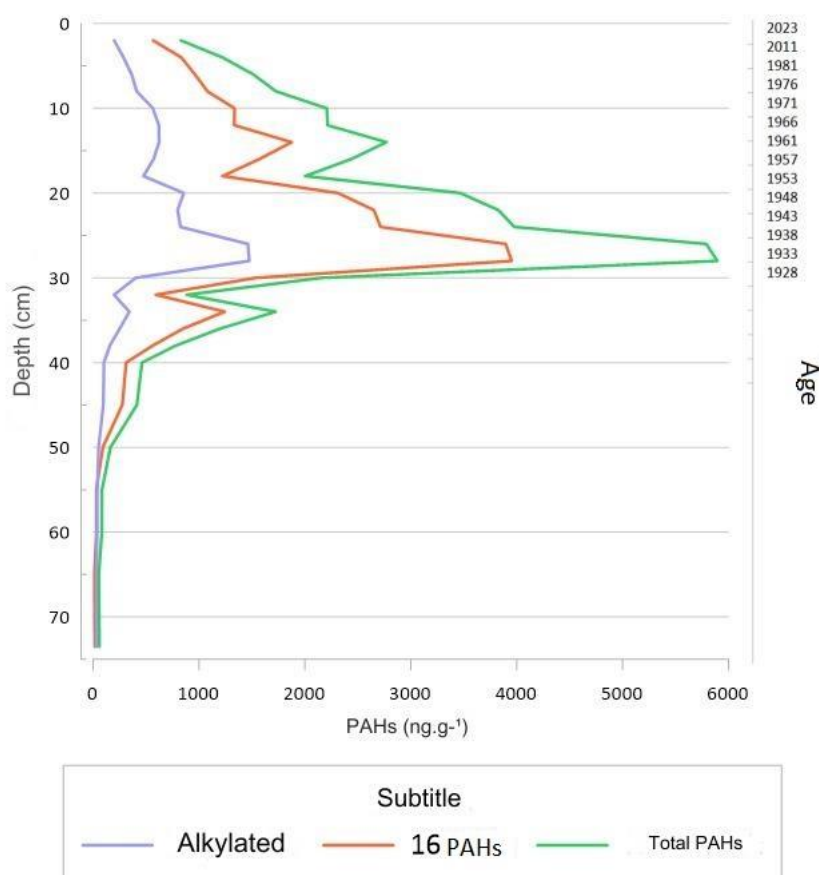


Figure 2: Distribution of Alkylated PAHs, the 16 USEPA PAHs, and Total PAHs in the Sediment Core from the Northeastern Region of GB.

It is possible to observe that the three sums follow the same pattern: from the 16 cm layer (1957), there is a constant increase in concentrations until the 28 cm layer (1928), where the maximum concentrations are found. The peak observed was also determined for the year 1930 by Amorim (2018). This suggests an association with activities carried out during that period, such as the burning of wood in potteries, which operated from the beginning to the mid-20th century. Potteries, places designated for the manufacture of ceramics or any objects made of clay or mud, were highly concentrated around GB, in the northeastern region, and used wood

as the main fuel (Campos, 1955). The hypothesis is that factors such as hydrodynamic strength, the direction of tidal currents, and low water renewal in this more sheltered area may favor the accumulation of contaminants (Martins *et al.*, 2020), contaminants resulting from the activities of the potteries.

Studies such as those by Meniconi *et al.* (2002); Mauad (2010); and Wagener *et al.* (2012) indicate the predominance of a mixture between petrogenic and pyrogenic sources for the contamination of GB sediments, identifying major incidents that marked the significant input of PAHs to GB. These include the accident with the Iranian tanker Tarik Ibn Ziyad while it was navigating the central span of the bay on March 26, 1975, releasing approximately 595 tons of oil over about 15 hours; and the infamous accident caused by REDUC in Duque de Caxias on January 18, 2000, releasing around 1530 tons of marine fuel into the northwestern region of the bay.

The sediment quality criteria established by the United States National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) are the most commonly used by researchers worldwide to assess the toxicity of environmental samples. The main guidelines used in this study for the classification of marine surface sediments are the TEL (Threshold Effects Level - the highest level where effects are not likely to be observed) and the PEL (Probable Effects Level - the level likely to have toxic effects) (Buchman, 2008). Acenaphthylene exceeded the concentration limit (5.87 ng g^{-1}) from the surface layer to a depth of 36 cm; benzo(a)anthracene exceeded the limit (74.83 ng g^{-1}) between the 10 cm to 30 cm depth layers; benzo(a)pyrene exceeded the limit (88.81 ng g^{-1}) between the 6 cm to 34 cm depth layers (except for the 32 cm layer); and dibenzo(a,h)anthracene exceeded the TEL limit (6.22 ng g^{-1}) from the surface to a depth of 38 cm. None of the concentrations obtained exceeded the PEL limits (Figure 3).

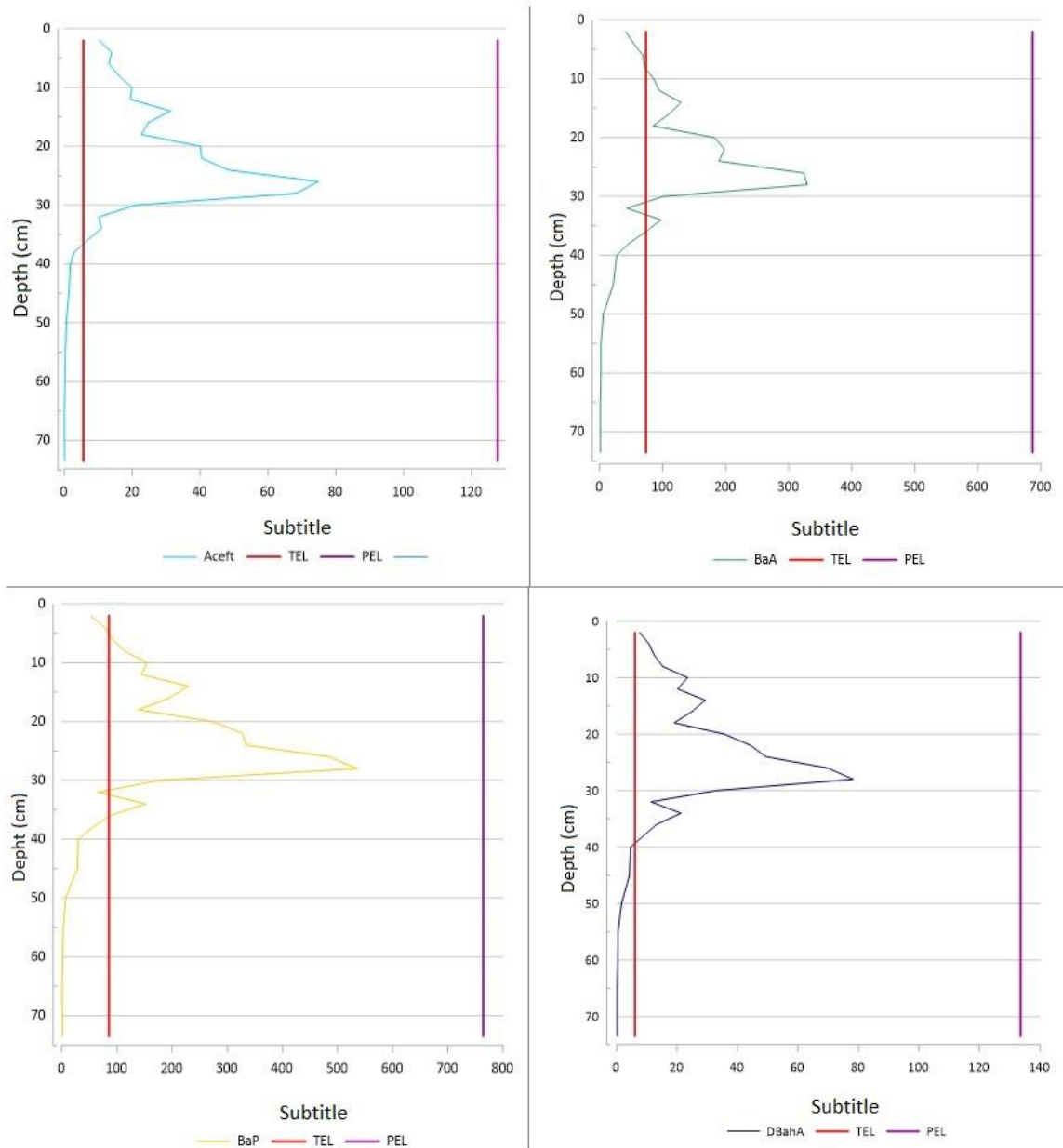


Figure 3: Vertical Profile of PAHs that Exceeded TEL Limits for Acenaphthylene (maximum limit of 74.86 ng g^{-1}), Benzo(a)anthracene (maximum limit of 329.41 ng g^{-1}), Benzo(a)pyrene (maximum limit of 535.42 ng g^{-1}), and Dibenzo(a,h)anthracene (maximum limit of 78.24 ng g^{-1}) (Buchman, 2008).

Baumard *et al.* (1998b) proposed a classification for sediment contamination based on the concentration of the 16 USEPA PAHs. According to these authors, sediments can be classified as having low contamination ($0\text{--}100 \text{ ng g}^{-1}$), moderate ($100\text{--}1000 \text{ ng g}^{-1}$), high ($1000\text{--}5000 \text{ ng g}^{-1}$), and very high ($> 5000 \text{ ng g}^{-1}$). According to Baumard's classification, this study indicates a contamination range from low to high. The layers from 10 to 32 cm and 34–36 cm showed high concentrations of the 16 PAHs, with concentrations decreasing to moderate

and low at greater depths, closer to the base layer. The surface layers from 2 to 8 cm exhibited moderate concentrations, ranging between 566.79 and 960.24 ng g⁻¹.

One way to distinguish the source type of PAHs is the relative abundance between compounds with 2-3 aromatic rings and those with 4-6 aromatic rings. Compounds with 4-6 rings are typically generated at high temperatures from the burning of fossil fuels or biomass. Thus, a higher percentage of 2-3 ring PAHs would indicate the predominance of petrogenic sources. In the present study, there is an abundance of heavier compounds with 4-6 rings (94.12% of the total PAHs analyzed), implying the predominance of pyrogenic sources.

Regarding the diagnostic ratios proposed by Yunker *et al.* (2002), Youngblood and Blumer (1975), Budzinski *et al.* (1997), and Wang *et al.* (1999), the core samples showed Flu/Py (values between 0 to 0.14), Phen/Anth (values between 1.15 to 3.6), and BaA/BaA+Chr (values between 0.36 to 0.58), reflecting the predominance of pyrogenic sources. The ratios Ant/Ant+Phen (values between 0.22 to 0.46) and IcdP/IcdP+BghiP (values between 0.56 to 0.62) indicate that the main source of PAHs is associated with biomass combustion processes along the sediment profile (Figure 4).

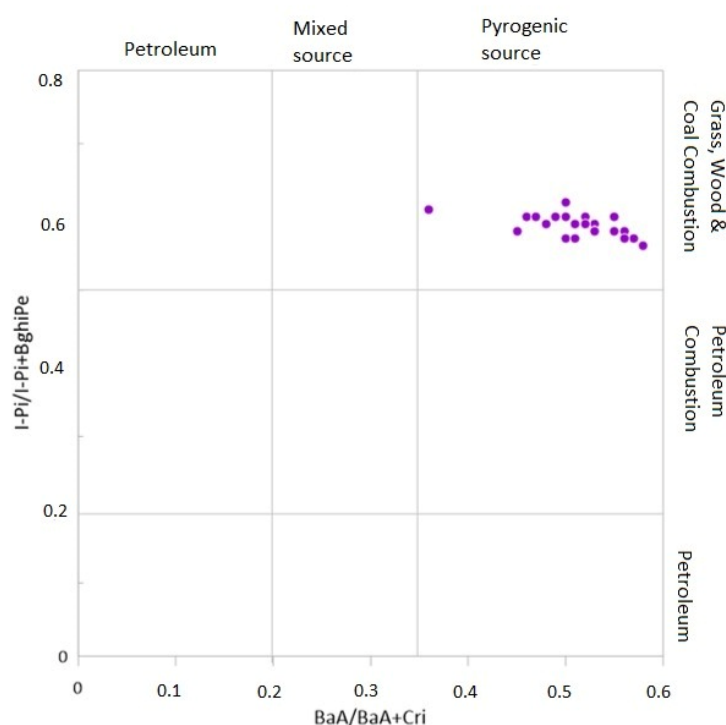


Figure 4: Distribution of Samples According to Diagnostic Ratios of PAHs (Wang *et al.*, 1999; Yunker *et al.*, 2002).

In more recent times within the profile, the presence of PAHs results from chronic contamination that the bay has suffered for decades, stemming from the disordered processes

of urbanization and industrialization in the surrounding territories. This chronic contamination was previously characterized as originating from both pyrogenic and petrogenic sources (Meniconi *et al.*, 2002; Silva *et al.*, 2007; Farias *et al.*, 2008; Mauad, 2010; Wagener *et al.*, 2012a; Araújo, 2018).

Final Considerations

This study presented unprecedented historical data on PAHs contamination for the northeastern region of GB, an area that comparatively experiences less anthropogenic pressure due to the presence of the Guapimirim Environmental Protection Area (APA de Guapimirim) and the Guanabara Extractive Reserve (RESEX Guanabara).

The collected core sample showed an average sedimentation rate of $0.17 \text{ cm year}^{-1}$, which is considered relatively low in the context of GB, likely due to the presence of an extensive area of mangroves in the region.

In general, the sediment core displayed characteristics similar to those already reported for sediment samples collected in GB, especially in the same region, with a high percentage of fine particles, anoxic conditions, and high levels of total organic carbon (TOC). In the vertical profile, there is a decrease in TOC and total nitrogen (TN) levels, reflecting the remineralization of organic matter. Over time, there is an alternation in the main source of organic matter to the sediment, but in much of the core, a mixture of terrestrial and marine sources is observed, resulting from the discharge of rivers in the watershed and the high primary productivity of GB.

The concentrations of the 16 priority PAHs according to the USEPA ranged from 12.4 ng g^{-1} to $3,952.05 \text{ ng g}^{-1}$, corresponding to the 65-70 cm and 26-28 cm (year 1928), respectively. According to international criteria, these levels can be attributed to sediments with low to high contamination. The layers with higher concentrations of PAHs correspond to wood-burning activities in the old brick kilns around BG.

According to diagnostic ratios, it was possible to identify that the present PAHs originated from pyrogenic sources, associated with the burning of fossil fuels and organic matter, resulting from increasingly growing urban and industrial activities in the areas surrounding the bay.

Therefore, it is clear that the present study indicated a negative environmental impact on the studied sediment. This impact comes from human activities carried out around the BG, such as deforestation and landfill engineering works, domestic and industrial effluents, and the large amount of waste and sewage released daily into the bay.