

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA E GEOFÍSICA MARINHA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM DINÂMICA DOS OCEANOS E DA TERRA

STELLA MELGAÇO

CONTAMINAÇÃO HISTÓRICA POR MICROPOLUENTES ORGÂNICOS  
REGULAMENTADOS E EMERGENTES EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO  
DE MANGUEZAIS NO BRASIL

NITERÓI

2024

STELLA MELGAÇO

**CONTAMINAÇÃO HISTÓRICA POR MICROPOLUENTES  
ORGÂNICOS REGULAMENTADOS E EMERGENTES EM  
TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO DE MANGUEZAIS NO BRASIL**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Dinâmica dos Oceanos e da Terra da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Baptista Neto

Co-orientadoras: Dra. Cláudia Hamacher

Dra. Daniele Maia Bila

Niterói

2024

# STELLA MELGAÇO

## CONTAMINAÇÃO HISTÓRICA POR MICROPOLUENTES ORGÂNICOS REGULAMENTADOS E EMERGENTES EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO DE MANGUEZAIS NO BRASIL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Dinâmica dos Oceanos e Terra, da Universidade Federal  
Fluminense, como requisito parcial para obtenção do  
grau de Doutor  
Área de Concentração: Biogeoquímica

Aprovada em 31 de julho de 2024

### BANCA EXAMINADORA

---

Prof. José Antônio Baptista Neto, Dr. (Orientador)  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof.<sup>a</sup> Cláudia Hamacher, Dra. (Coorientadora)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

---

Prof.<sup>a</sup> Daniele Maia Bila, Dra. (Coorientadora)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

---

Prof. Roberto Meigikos dos Anjos, Dr.  
Universidade Federal Fluminense

---

Ana Dalva dos Santos, Dra.  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof.<sup>a</sup> Michelle Passos Araujo, Dra.  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

---

Prof. Carlos German Massone, Dr.  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

---

Prof. César de Castro Martins, Dr.  
Universidade de São Paulo

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

M517c Melgaço, Stella  
Contaminação histórica por micropoluentes orgânicos regulamentados e emergentes em testemunhos de sedimento de manguezais no Brasil / Stella Melgaço. - 2024.  
257 f.: il.

Orientador: José Antônio Baptista Neto.  
Coorientador: Cláudia Hamacher e Daniele Maia Bila .  
Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Instituto de Geociências, Niterói, 2024.

1. Poluentes orgânicos persistentes. 2. Contaminantes emergentes. 3. Manguezais. 4. Testemunhos de sedimentos. 5. Produção intelectual. I. Baptista Neto, José Antônio, orientador. II. , Cláudia Hamacher e Daniele Maia Bila, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Instituto de Geociências. IV. Título.

CDD - XXX

*Tempo é o tecido da nossa vida.*

Antônio Candido

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à espiritualidade por este caminho trilhado e pela proteção para chegar até aqui.

À minha mãe, por sempre me apoiar e me incentivar. Agradeço por todo amor, pelas orações e cuidado ao longo desses anos.

À minha família, em especial aos meus irmãos Rodrigo, Gabriel e Daniel, minhas cunhadas Elaine e Cris e meu sobrinho Diogo, por estarem comigo, me apoiando e me incentivando. À Jolie, que foi uma companheira muito especial para nós.

Agradeço as minhas avós Abigail (*in memoriam*), Maria (*in memoriam*) e Noeme, pelas bençãos, pelo cuidado, amor, exemplo e porque sempre valorizaram o estudo e me incentivaram a estudar.

Agradeço ao Prof. José Antônio pela orientação, confiança, e pelo apoio durante o desenvolvimento da tese.

A Prof.<sup>a</sup> Cláudia pela orientação, atenção, apoio, críticas para melhorar o texto e por me proporcionar amostras para o desenvolvimento dessa Tese.

A Prof.<sup>a</sup> Daniele pela orientação, apoio, incentivo e acolhimento. Muito obrigada pela sua generosidade e compreensão, especialmente nesse último ano.

Ao Arthur, obrigada por sempre me apoiar e compreender essa fase. Obrigada por compartilhar sonhos, por tanto amor e infinitas ajudas. Obrigada, obrigada, obrigada.

Ao Edmilson e Andrea, por serem tão queridos comigo e pelo apoio durante todo o doutorado.

A equipe do LAGOM/UERJ e Instituto Marés pela coleta de testemunhos, análises granulométricas e determinação de carbono orgânico e nitrogênio total. Agradeço a Prof.<sup>a</sup> Cássia por me receber no Lagom, e por me ajudar com as minhas dúvidas. Agradeço também à Nara, Adélia, Ana Clara, Cris, Leandro, Maria, Moisés, Tati e Valéria. E agradeço imensamente à Michelle, pela atenção, paciência, por me ajudar e por compartilhar comigo seu conhecimento.

Ao Prof. Rubens Figueira do Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) na Universidade de São Paulo (USP) pela datação dos testemunhos.

A Ana Dalva, Alex e Marília, que infelizmente não pude conviver tanto quanto eu gostaria. Obrigada pelos momentos divertidos e pelas ajudas!

Ao Moisés, obrigada pela troca durante o doutorado pandêmico e pela parceria.

A Valquíria pela disponibilidade e por ter me ajudado a ter todas as amostras liofilizadas a tempo.

Ao Allan, por ter realizado o ensaio YES e por ser um grande amigo.

Aos amigos do LES que em diferentes momentos ao longo desses anos me apoiaram nesta etapa, Allan, Aninha, Daniela, Fabi, Giselle, Layla, Louise, Sidnei, Tainá e Thaynara. Obrigada pela troca, pela amizade, risadas, choros, loucuras, aprendizados, e tantos momentos compartilhados.

A Tainá, por ter sido fundamental para eu chegar até aqui, obrigada pela sua amizade, confiança e incentivo.

A Bárbara Geraldino, obrigada pela generosidade e pelo ânimo que me deu nessa reta final. Foi um presente começar a trabalhar com você.

Agradeço aos meus amigos de vida e família do coração. Agradeço pela compreensão nos momentos de ausência, pela amizade na distância e pelo afeto perene.

Quero agradecer aos amigos que atravessaram comigo acompanhando perto ou longe, Ana Boechat, Anita, Anninha, Agatha, Barbara Bomfim, Barbara Conti, Bernardo, Dani Barcelos, Dani Cid, Elisa, Fernanda, Lívia, Luciana, Mariana Bomfim, Mariana Farias, Michele, Monaliza, Roberta, Sarah, Vanessa, Victor Batista e Victor Vinícius. E a Helen, por tantas lembranças e saudades.

Agradeço a minha madrinha Anna, minha tia Célia e tia Socorro por me apoiarem e me incentivarem desde sempre.

Aos profissionais de saúde que cuidaram de mim, em especial à Sílvia, que me salvou em tantos momentos de crise.

Agradeço a todos os colaboradores do projeto CNPq [200288/2022-9], que me possibilitou conseguir a bolsa de doutorado sanduíche: a professora e coordenadora Daniele Maia Bila, os professores Claudia Hamacher, José Antônio Baptista Neto, Pablo Lara Martín e Susana Loureiro; e Louise Felix, Allan Argolo e Giselle Gomes.

Agradeço ao professor Pablo Lara Martín por ter me recebido na Universidad de Cádiz, na Espanha, para o Doutorado sanduíche, por todo apoio e estrutura para a extração e determinações analíticas.

Agradeço a todos com quem trabalhei diariamente no escritório e no laboratório na Universidad de Cádiz: Adrielle, Guia, Lillie, Mariluz, Rocío, Rubén y Tere. E aos que eu também tive a alegria de encontrar nos almoços: Almudena, Sagastí y Emiliano. Agradeço a receptividade, bom humor, generosidade e acolhida. Quero agradecer

especialmente à professora Marina Pintado, que além de ser uma grande professora é uma pessoa incrível.

Agradeço a familinha que fiz na residência Bahia, por me adotarem e serem meu lar em Puerto Real/Cádiz. Especialmente ao Alejandro que foi um grande amigo e parceiro.

Agradeço às secretárias do programa de pós-graduação, Larêssa e Maristela e a todos os professores com quem tive aula durante o doutorado, pelo trabalho e dedicação, além do esforço para que pudéssemos continuar com as aulas durante a pandemia.

À Uerj por ser minha segunda casa, me proporcionando desenvolvimento pessoal e profissional desde a graduação. Agradeço também a todas as pessoas que tornam a UERJ o que ela é.

À Capes e ao CNPq pelas bolsas no país e no exterior que me permitiram realizar esta tese.

## RESUMO

Nesta Tese, foram identificados e quantificados contaminantes regulamentados das classes: pesticidas organoclorados (OCPs), bifenilas policloradas (PCBs), éteres difenílicos polibromados (PBDEs) e bifenilas polibromadas (PBBs), e contaminantes emergentes das classes: pesticidas de uso atual (CUPs), ésteres organofosforados (OPEs) e produtos de cuidado pessoal (PCPs) em testemunhos de sedimento de manguezais em cinco locais na costa brasileira. O objetivo principal foi avaliar a contaminação orgânica histórica em sedimentos de manguezais. Os manguezais escolhidos são localizados na foz do rio Potengi (RN), na lagoa Mundaú (AL), e nas fozes dos rios Paraíba do Sul, Suruí e Estrela (RJ). Os contaminantes orgânicos foram extraídos das amostras de sedimento por extração acelerada por solvente e as determinações foram realizadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas em tandem (GC-MS/MS) no modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM). A datação foi realizada pela análise da atividade do decaimento de  $^{210}\text{Pb}$ . Os resultados de OCPs, PCBs e PBDEs variaram entre 0,27 e 6,55 ng g<sup>-1</sup>, 0,02 e 11,42 ng g<sup>-1</sup>, e <LD e 0,91 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. PBBs não foram detectados. CUPs, OPEs e PCPs variaram entre <LD e 41,35 ng g<sup>-1</sup>, <LD e 1088,9 ng g<sup>-1</sup>, e 0,01 e 701,5 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. Foram observadas tendências temporais distintas em cada local, principalmente em relação aos OCPs e PCBs que tiveram seu uso proibido na década de 1980 no Brasil, e aos CUPs, que possivelmente estão associados ao seu uso domissanitário para controle de vetores e como substitutos de OCPs em campanhas sanitárias. A contaminação por contaminantes emergentes, especialmente por PCPs, foi mais expressiva em termos de níveis de concentração que por contaminantes regulamentados. Nos cinco manguezais foi observada uma tendência de aumento de contaminação por PCPs, e esse incremento se deu em diferentes períodos de tempo. Além disso, foi observado que os perfis de contaminação refletiram o uso das áreas adjacentes, dado que manguezais próximos a regiões urbanas e industriais apresentaram maiores níveis de contaminação.

**Palavras-chave:** poluentes orgânicos persistentes; contaminantes emergentes; manguezais; testemunhos de sedimento; estuários.

## ABSTRACT

In this study, legacy contaminants from the classes of organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polybrominated biphenyls (PBBs), as well as emerging contaminants from the classes of current use pesticides (CUPs), organophosphate esters (OPEs), and personal care products (PCPs), were identified and quantified in sediment cores from five different mangrove sites along the Brazilian coast. The aim was to evaluate historical organic contamination in mangrove sediments. The selected mangroves are located at the mouth of the Potengi River (RN), the Mundaú Lagoon (AL), and the mouths of the Paraíba do Sul, Suruí, and Estrela Rivers (RJ). Organic contaminants were extracted from sediment samples using accelerated solvent extraction, and determinations were performed by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) in multiple reaction monitoring (MRM) mode. Dating was carried out by analyzing the  $^{210}\text{Pb}$  decay activity. The results for OCPs, PCBs, and PBDEs ranged from 0.27 to 6.55  $\text{ng g}^{-1}$ , 0.02 to 11.42  $\text{ng g}^{-1}$ , e <LD to 0.91  $\text{ng g}^{-1}$ , respectively. PBBs were not detected. CUPs, OPEs, and PCPs ranged from <LD to 41.35  $\text{ng g}^{-1}$ , <LD to 1088.9  $\text{ng g}^{-1}$ , e 0.01 to 701.5  $\text{ng g}^{-1}$ , respectively. Distinct temporal trends were observed at each site, particularly concerning OCPs and PCBs, which were banned in Brazil in the 1980s, and CUPs, likely associated with their domestic use for vector control and as substitutes for OCPs in sanitary campaigns. The contamination levels of emerging contaminants, particularly PCPs, were significantly higher compared to those of regulated contaminants. An increasing trend in PCP contamination was observed in all five mangroves, occurring at different times. Furthermore, contamination profiles reflected the use of adjacent areas, as mangroves near urban and industrial regions showed higher contamination levels.

**Keywords:** persistent organic pollutants, emerging contaminants, mangroves, sediment cores, estuaries.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de floculação em estuários (gradiente salino no eixo superior da figura).....	27
Figura 2 – Ciclo do $^{210}\text{Pb}$ e exemplo de perfil de $^{210}\text{Pb}$ em sedimentos.....	33
Figura 3 – Fontes de micropoluentes de origem antrópica para o meio ambiente	34
Figura 4 – Estrutura molecular genérica dos PCBs .....	40
Figura 5 – Estrutura molecular genérica de PBDEs.....	41
Figura 6 – Ação de desreguladores endócrinos e possíveis respostas dos receptores .....	51
Figura 7 – Representação esquemática da expressão induzida por estrogênio na levedura. <i>Saccharomyces cerevisiae</i> modificada (1) O REh está integrado ao genoma da levedura (2) Ele é capaz de se ligar a elementos de resposta estrogênica (ERE) (3) O REh se liga a substância estrogênica (4) e causa a expressão do gene repórter lac-Z que (5) promove a secreção da enzima B-galactosidase (6) Essa enzima metaboliza o substrato cromogênico CPRG, e o substrato tem a cor alterada de amarelo para vermelho .....	52
Figura 8 – Localização das áreas de estudo .....	54
Figura 9 – Mapa da área de estudo com destaque para a foz do rio Potengi e o ponto de coleta do testemunho .....	55
Figura 10 – População total do município de Natal e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022 .....	57
Figura 11 – Extensão urbana de Natal entre 1920 e 1990.....	58
Figura 12 – Mapa da área de estudo com destaque para a região de manguezal e o ponto de coleta de testemunho na lagoa de Mundaú.....	59
Figura 13 – Evolução da área urbana de Maceió marcada por períodos entre 1600 e 1980 .....	61
Figura 14 – População total do município de Maceió e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022 .....	62
Figura 15 – a) Comparativo entre as feições morfológicas da lagoa Mundaú de 1960 e 2002, com destaque para a região azul clara que indica a área aterrada b) Orla da lagoa Mundaú na região aterrada, feições de 1960 e de 2000.....	63
Figura 16 – Mapa da área de estudo com destaque para a região de manguezal e o ponto de coleta de testemunho na foz do rio Paraíba do Sul.....	64

Figura 17 – População total do município de Campos do Goytacazes e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022 .....	65
Figura 18 – População total do município de São João da Barra e São Francisco de Itabapoana juntos e seu crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022 .....	66
Figura 19 – Mapa da baía de Guanabara com destaque para a área de estudo onde foram coletados os testemunhos .....	69
Figura 20 – População total do município de Duque de Caxias e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022 .....	70
Figura 21 – Mapa com a localização de indústrias com potencial poluidor nos municípios Duque de Caxias, Nova Iguaçu, Belford Roxo, São João de Meriti, Mesquita, Nilópolis e Rio de Janeiro com foco nos territórios inseridos no Subcomitê Oeste da Bacia da Baía de Guanabara (CBH-BG) .....	71
Figura 22 – População total do município de Magé e o crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022 .....	73
Figura 23 – Medição de Eh e pH de camada de testemunho de sedimento .....	76
Figura 24 – Camadas de sedimento em que houve determinação de micropoluentes nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	82
Figura 25 – (a) Primeira etapa da extração utilizando o Extrator Acelerado por Solvente Dionex 350 (b) Segunda etapa que inclui a evaporação dos extratos, ressuspensão em acetato de etila e filtração em centrífuga .....	84
Figura 26 – Atividades de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ e $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$ à esquerda e atividade de $^{137}\text{Cs}$ à direita no perfil vertical dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST .....	91
Figura 27 – Perfil vertical da taxa de sedimentação (em $\text{cm ano}^{-1}$ ) do modelo CRS (RJ-RPS à esquerda e RJ-EST à direita) .....	92
Figura 28 – Atividades de $^{210}\text{Pb}$ (em $\text{Bq kg}^{-1}$ ) nos testemunhos de manguezais RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR .....	94
Figura 29 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RN-NAT. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito .....	96
Figura 30 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho AL-MUN. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito .....	96

Figura 31 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-SUR. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito .....	97
Figura 32– Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-RPS. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito .....	98
Figura 33 – Carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-EST. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito .....	99
Figura 34 – Relação linear entre NT (%) e COT (%) nos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST .....	100
Figura 35 – Valores típicos de $\delta^{13}\text{C}$ e C/N para os aportes orgânicos em ambientes costeiros.....	100
Figura 36 – Perfil C/N por profundidade nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ- EST com destaque para os anos em que houve alteração aparente na composição da matéria orgânica.....	101
Figura 37 – Perfil das concentrações de contaminantes orgânicos regulamentados nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	102
Figura 38 – Vendas anuais (em t) de dicofol nos estados de RN, AL e RJ entre 2009 e 2020 .....	106
Figura 39 – Perfil das concentrações da série de <i>p,p'</i> -DDTs nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	107
Figura 40 – Razão <i>p,p'</i> -DDD/ <i>p,p'</i> -DDE por potencial redox (Eh, em mV) nas camadas dos testemunhos.....	108
Figura 41 – Perfil de somatório da concentração de <i>p'p'</i> -DDD, <i>p'p'</i> -DDE e <i>p'p'</i> -DDT nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST. Linhas pontilhadas vermelhas representam anos com restrições ou proibições de uso do DDT e dicofol. 1985: Proibição na agricultura, 1998: Proibição em campanhas de saúde pública, 2008: Proibição da fabricação, importação, manutenção de estoque, comercialização e uso, 2015: Proibição do uso de dicofol na agricultura.....	109
Figura 42 – Perfil das concentrações de $\beta$ -endossulfam, <i>cis</i> -clordano, $\gamma$ -HCH e metoxiclor nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	111

Figura 43 – Mapa de áreas contaminadas por organoclorados, PCBs e outros contaminantes nas adjacências do ponto de coleta RJ-EST no município de Duque de Caxias (RJ), com destaque para a localização da Cidade dos Meninos. ....	116
Figura 44 – Composição de somatório de PCBs nos testemunhos estudados ....	121
Figura 45 – Abundância relativa de PCBs congêneres nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	123
Figura 46 – Perfil das concentrações de contaminantes orgânicos emergentes nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	129
Figura 47 – Perfil das concentrações de pesticidas de uso atual nas amostras dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	131
Figura 48 – Vendas anuais (em t) de atrazina nos estados RN, AL e RJ entre 2009 e 2020. Valores negativos representam estoques retornados à indústria.....	133
Figura 49 – Vendas anuais (em t) dos pesticidas organofosforados clorpirifós e parationa em nos estados RN, AL e RJ entre 2009 e 2020. Valores negativos representam estoques retornados à indústria.....	134
Figura 50 – Vendas anuais (em t) dos pesticidas piretróides bifentrina, cipermetrina e permetrina em nos estados RN, AL e RJ entre 2009 e 2020. ....	137
Figura 51 – Perfil das concentrações de pesticidas organoclorados e pesticidas de uso atual nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	138
Figura 52 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual de OPEs em RN-NAT .....	142
Figura 53 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em AL-MUN .....	143
Figura 54 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em RJ-RPS .....	143
Figura 55 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em RJ-SUR.....	144
Figura 56 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em RJ-EST, com destaque para as concentrações abaixo de 25 ng g <sup>-1</sup> dentro do gráfico à direita.....	145
Figura 57 – Perfil das concentrações de filtros UV nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST. ....	150

Figura 58 – Fluxo de turistas em Natal e Maceió no eixo vertical à direita e concentração de somatório de PCPs, fragrâncias e filtros UV no eixo vertical à esquerda entre 1967 e 2012 .....	151
Figura 59 – Perfil das concentrações de DEET nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	154
Figura 60 – Perfil das concentrações de TCS e MTCS nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	154
Figura 61 – Contribuição relativa de MTCS (%) por concentração de TCS (em $\text{ng g}^{-1}$ ) em sedimentos dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	155
Figura 62 – Perfil das concentrações de fragrâncias almíscares policíclicas nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	158
Figura 63 – Perfil das concentrações de fragrâncias nitro-almíscares nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	159
Figura 64 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RN-NAT .....	164
Figura 65 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RN-NAT. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis. ....	165
Figura 66 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em AL-MUN .....	166
Figura 67 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em AL-MUN. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis. ....	167
Figura 68 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RJ-RPS .....	168
Figura 69 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RJ-RPS. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis. ....	168
Figura 70 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RJ-SUR .....	170

Figura 71 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RJ-SUR. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis. .....	170
Figura 72 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RJ-EST.....	172
Figura 73 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RJ-EST. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis. .....	172
Figura 74 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em RN-NAT.....	231
Figura 75 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em AL-MUN.....	231
Figura 76 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em RJ-RPS.....	232
Figura 77 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em RJ-SUR.....	232
Figura 78 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em RJ-EST.....	233
Figura 79 – Curvas dose-resposta das camadas do testemunho RJ-RPS para avaliação da atividade estrogênica e antiestrogênica e curva dose-resposta do controle positivo e negativo do ensaio YES. ....	252

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Taxa de sedimentação em manguezais no Brasil .....	29
Tabela 2 – Taxa de sedimentação em manguezais no mundo .....	29
Tabela 3 – Classificação de micropoluentes de origem antrópica de acordo com a tratabilidade em ETÉs e exemplos de substâncias indicadoras .....	35
Tabela 4 – POPs regulamentados pela Convenção de Estocolmo e suas propriedades físico-químicas .....	37
Tabela 5 – Localização e data de coleta dos testemunhos de sedimento de manguezais estudados.....	75
Tabela 6 – Análise de $^{210}\text{Pb}$ , $^{226}\text{Ra}$ e $^{137}\text{Cs}$ (em $\text{Bq kg}^{-1}$ ) nos materiais de referência certificados.....	79
Tabela 7 – Condições das análises cromatográficas .....	85
Tabela 8 – Datação dos testemunhos RJ-EST e RJ-RPS baseado no decaimento de $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ com a aplicação do modelo CRS. Os números destacados em negrito correspondem às camadas que apresentaram pico de $^{137}\text{Cs}$ . .....	93
Tabela 9 – Caracterização dos testemunhos quanto a pH, Eh, COT, NT e teor de finos .....	95
Tabela 10 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de pesticidas organoclorados nos testemunhos estudados (em $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	102
Tabela 11 – OCPs estudados, suas fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{\text{ow}}$ ) e massas moleculares .....	103
Tabela 12 – Concentração de DDTs em sedimentos de ecossistemas costeiros (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	110
Tabela 13 – Concentração de clordano, endossulfam, HCH e metoxiclor em sedimentos de ecossistemas costeiros (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	113
Tabela 14 – Produção, importação e exportação de organoclorados no Brasil ..	114
Tabela 15 – Quantidade de pesticidas organoclorados destinados entre 1998 e 2012 nos estados do AL, RJ e RN.....	115
Tabela 16 – Áreas contaminadas por POPs em Duque de Caxias .....	116
Tabela 17 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção concentrações dos PCBs nos testemunhos estudados (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	118

Tabela 18 – PCBs congêneres estudados, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares, grupo homólogo e número de isômeros correspondentes.....	118
Tabela 19 – Concentração de PCBs em sedimentos de ecossistemas costeiros (em $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	119
Tabela 20 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de PBDEs nos testemunhos estudados (em $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	125
Tabela 21 – PBDEs determinados no presente trabalho, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e grupo homólogo .....	126
Tabela 22 – Composição em PBDEs congêneres em misturas comerciais (c-)..	126
Tabela 23 – CUPs determinados no presente trabalho, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e grupo químicos correspondentes .....	130
Tabela 24 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de pesticidas de uso atual nos testemunhos (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	130
Tabela 25 – Concentração de bifentrina, cipermetrina, clorpirifós e permetrina em sedimentos superficiais e testemunho de sedimentos (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	135
Tabela 26 – OPEs e suas siglas, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e classes correspondentes .....	139
Tabela 27 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de OPEs nos testemunhos estudados (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	141
Tabela 28 – Concentração de OPEs em testemunho de sedimentos (em $\text{ng g}^{-1}$ )	146
Tabela 29 – PCPs e suas classes, nomenclaturas INCI, subclasses, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e concentração máxima permitida em cosméticos no Brasil.....	147
Tabela 30 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de filtros UV, DEET, MTCS e TCS nos testemunhos estudados (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	148
Tabela 31 – Concentração de filtros UV, DEET, TCS e MTCS em sedimentos superficiais (em $\text{ng g}^{-1}$ ).....	151
Tabela 32 – Fragrâncias determinadas no presente estudo, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e classes .....	156
Tabela 33 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de fragrâncias policíclicas e nitro-almíscares nos testemunhos estudados (em $\text{ng g}^{-1}$ ) .....	157

Tabela 34 – Concentração de fragrâncias em sedimentos superficiais (em ng g <sup>-1</sup> ) .....	160
Tabela 35 – Atividade estrogênica (em ng g <sup>-1</sup> Eq-E2) e atividade antiestrogênica (+/-) nas camadas do testemunho RJ-RPS .....	161
Tabela 36 – Tempos de retenção, LD, LQ, íons precursores, íons produtos, coeficientes de determinação (R <sup>2</sup> ) da curva de calibração .....	222
Tabela 37 – Níveis de <sup>210</sup> Pb, <sup>226</sup> Ra e <sup>137</sup> Cs (em Bq kg <sup>-1</sup> ) nas subamostras do testemunho RJ-RPS .....	227
Tabela 38 – Níveis de <sup>210</sup> Pb, <sup>226</sup> Ra e <sup>137</sup> Cs (em Bq kg <sup>-1</sup> ) nas subamostras do testemunho RJ-RPS .....	227
Tabela 39 – Modelos de idade do testemunho RJ-RPS. Os números destacados em negrito correspondem à camada que apresentou pico de <sup>137</sup> Cs. ....	228
Tabela 40 – Modelos de idade do testemunho RJ-EST. Os números destacados em negrito correspondem à camada que apresentou pico de <sup>137</sup> Cs. ....	228
Tabela 41 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-RPS .....	229
Tabela 42 – Carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-EST .....	230
Tabela 43 – OCPs (em ng g <sup>-1</sup> ) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST. ....	234
Tabela 44 – PCBs e PBDEs (em ng g <sup>-1</sup> ) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	237
Tabela 45 – CUPs (em ng g <sup>-1</sup> ) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST. ....	240
Tabela 46 – OPEs (em ng g <sup>-1</sup> ) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST. ....	243
Tabela 47 – Filtros UV, DEET, MTCS e TCS (em ng g <sup>-1</sup> ) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	246
Tabela 48 – Fragrâncias (em ng g <sup>-1</sup> ) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	249
Tabela 49 – Datação dos testemunhos AL-MUN, RJ-SUR e RN-NAT baseado no decaimento de <sup>210</sup> Pb <sub>exc</sub> .....	254
Tabela 50 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RN-NAT .....	255

Tabela 51 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho AL-MUN..... 256

Tabela 52 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-SUR..... 257

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	22
1.1.	OBJETIVO GERAL .....	25
1.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
2.	REVISÃO DE LITERATURA .....	26
2.1.	MANGUEZAIS .....	26
2.1.1.	Transporte e deposição de sedimentos .....	27
2.1.2.	Mecanismos de interação sedimento-contaminante .....	30
2.1.3.	Impactos antrópicos em manguezais .....	30
2.2.	GEOCRONOLOGIA .....	32
2.3.	MICROPOLUENTES ORGÂNICOS.....	33
2.4.	CONTAMINANTES ORGÂNICOS REGULAMENTADOS.....	36
2.4.1.	Poluentes orgânicos persistentes .....	36
2.5.	CONTAMINANTES ORGÂNICOS EMERGENTES.....	42
2.5.1.	Pesticidas de uso atual ( <i>Current use pesticides</i> – CUPs) .....	42
2.5.2.	Ésteres organofosforados (OPEs).....	45
2.5.3.	Produtos de cuidado pessoal.....	46
2.6.	DESREGULADORES ENDÓCRINOS .....	50
2.7.	ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA YES .....	51
3.	ÁREA DE ESTUDO .....	54
3.1.	ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE.....	54
3.1.1.	Foz do rio Potengi .....	54
3.2.	ESTADO DO ALAGOAS .....	59
3.2.1.	Lagoa Mundaú.....	59
3.3.	ESTADO DO RIO DE JANEIRO .....	63
3.3.1.	Região Norte-Fluminense: Rio Paraíba do Sul .....	63
3.3.2.	Região Metropolitana – Baía de Guanabara: Rio Suruí e Rio Estrela	
	67	
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
4.1.	COLETA DOS TESTEMUNHOS E PRÉ-TRATAMENTO .....	75
4.2.	DETERMINAÇÃO DE TEOR DE FINOS, CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL, RAZÃO C/N, pH E Eh .....	76

4.3.	DATAÇÃO POR $^{210}\text{Pb}$ E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO .....	77
4.3.1.	Datação dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-SUR .....	77
4.3.2.	Datação dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST .....	79
4.3.3.	Aplicação de modelos CFCS, CIC, CRS.....	80
4.4.	DETERMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES POR ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	81
4.4.1.	Reagentes e materiais .....	82
4.4.2.	Extração líquida pressurizada com <i>clean up</i> dentro da célula.....	83
4.4.3.	Determinação de PCBs, PBDEs, PBBs, OCPs, CUPs e PCPs por GC-MS/MS	85
4.4.4.	Controle de qualidade analítico .....	86
4.5.	ATIVIDADE ESTROGÊNICA – ENSAIO YES .....	87
4.5.1.	Reagentes e materiais .....	87
4.5.2.	Preparo e extração de sedimento do testemunho RJ-RPS .....	87
4.5.3.	Ensaio Yeast Estrogen Screen (YES).....	88
4.6.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	90
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	91
5.1.	DATAÇÃO POR $^{210}\text{Pb}$ DOS TESTEMUNHOS RJ-RPS E RJ-EST	91
5.2.	TEOR DE FINOS, CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO TOTAIS, RAZÃO C/N.....	94
5.3.	POPs – PCBs, OCPs, PBDEs, PBBs.....	101
5.3.1.	Pesticidas organoclorados .....	102
5.3.2.	Bifenilas policloradas .....	117
5.3.3.	Éteres difenílicos polibromados .....	125
5.3.4.	Bifenilas polibromadas .....	127
5.4.	CONTAMINANTES EMERGENTES .....	129
5.4.1.	Pesticidas de uso atual .....	129
5.4.2.	Ésteres organofosforados.....	139
5.4.3.	Produtos de cuidado pessoal.....	147
5.5.	ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA .....	161
5.6.	PANORAMA HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO .....	163
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	173
7.	REFERÊNCIAS .....	176

APÊNDICE A - Tempos de retenção, LD, LQ, íons precursores, íons produtos, coeficientes de determinação ( $R^2$ ) da curva de calibração .....	222
APÊNDICE B – Datação por $^{210}\text{Pb}$ dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST.....	227
APÊNDICE C – Caracterização dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST quanto ao pH, Eh, nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e teor de finos.....	229
APÊNDICE D – Correlação de Spearman entre as variáveis para os testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.....	231
APÊNDICE E – Concentrações dos compostos nas camadas dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST .....	234
APÊNDICE F – Resultados do ensaio YES .....	252
ANEXO A – Datação por $^{210}\text{Pb}$ dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR .....	254
ANEXO B – Caracterização dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR quanto ao pH, Eh, nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e teor de finos .....	255

## 1. INTRODUÇÃO

O manguezal é um ecossistema costeiro de relevância biológica, social, cultural e econômica. Manguezais estão localizados em zonas de transição entre ambientes terrestres e marinhos, em regiões tropicais e subtropicais. Esses ecossistemas fornecem diversos serviços ecossistêmicos, como a conservação da biodiversidade, servindo como berçários para várias espécies, proteção da linha de costa, retenção de sedimentos e nutrientes, manutenção da qualidade da água a jusante, entre outros (BARBIER; ACREMAN; KNOWLER, 1997; WHO, 2005).

Os sedimentos das florestas de mangue são ambientes propícios para o acúmulo e preservação de matéria orgânica e são capazes de reter material transportado entre o continente e o oceano, atuando como “filtros” e sumidouros, protegendo a região costeira adjacente de parte dos contaminantes transportados pelos rios (HARBISON, 1986; JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002). No entanto, isso torna o manguezal um ecossistema vulnerável à contaminação proveniente de diversas fontes, tanto pontuais quanto difusas.

No século XX, houve o desenvolvimento, produção e consumo de novas substâncias de uso agrícola e industrial, para suprir demandas antrópicas motivadas principalmente pelo crescimento populacional, pela urbanização e industrialização. A problemática surge pelo transporte e destino dessas substâncias, por vezes tóxicas, que acabam atingindo ecossistemas costeiros, como os manguezais.

Esses contaminantes, devido às suas características como polaridade, meia-vida, solubilidade, persistência e resistência à degradação, juntamente com as condições do ambiente deposicional do manguezal, que é geralmente anóxico, com alto teor de matéria orgânica e sedimentos finos, propiciam a possibilidade de um registro histórico do aporte de contaminantes no local. Esse registro permite observar a entrada de novas substâncias, tendências temporais, a eficiência de medidas públicas para melhor gestão ambiental e a eficácia do tratamento de efluentes, entre outros aspectos.

Os poluentes orgânicos persistentes (POPs), como pesticidas organoclorados (OCPs) e bifenilas policloradas (PCBs), foram amplamente utilizados no passado, até que seus efeitos ecotoxicológicos e persistência fossem observados. Seu uso foi proibido em países signatários da Convenção de Estocolmo (NIZZETTO *et al.*, 2010) e houve o banimento da sua produção, além de se exigir a destruição de seus estoques. Os POPs, em função de seus elevados tempos de meia vida, continuam sendo estudados em relação

ao seu transporte, destino, efeitos e riscos ecotoxicológicos e ainda existem lacunas de informações acerca de suas distribuições, especialmente quando se trata de zonas úmidas costeiras do hemisfério sul (GIRONES *et al.*, 2021).

Se o conhecimento sobre os POPs é limitado, a lacuna é ainda maior para a vasta gama de contaminantes orgânicos emergentes, especialmente nos manguezais. Além disso, há um desafio analítico significativo, devido à complexidade dessa matriz ambiental e à presença de centenas de novas substâncias de interesse ambiental.

Contaminantes emergentes, são compostos que recebem essa nomenclatura porque seus efeitos e comportamento no meio ambiente e em contato com a biota ainda estão sendo avaliados e investigados. Por essa razão muitos ainda não estão em diretrizes de qualidade de sedimento. Entre os emergentes, existem diversas categorias, como fármacos, produtos de cuidado pessoal, plastificantes, retardantes de chama.

Alguns estudos já apresentaram a correlação de eventos e a observação de tendências temporais de contaminantes orgânicos regulamentados em manguezais, como por exemplo, no estuário Nanliu, na China (KAISER; SCHULZ-BULL; WANIEK, 2016), em manguezais da costa brasileira (ARAUJO, 2018), na baía Jobos, em Porto Rico (ALEGRIA *et al.*, 2016) e nos estuários dos rios Ceará e Cocó, em Fortaleza (Brasil) (CAVALCANTE *et al.*, 2009). Porém, o estudo da contaminação histórica de contaminantes emergentes em manguezais ainda é incipiente.

É crucial compreender não apenas a ocorrência e persistência desses compostos nos locais contaminados, mas também identificar as principais fontes de contaminação e determinar quais substâncias apresentam maior risco em determinadas regiões. Esse conhecimento é fundamental para a tomada de decisões visando a promoção de um ambiente mais preservado e saudável.

A datação por meio de  $^{210}\text{Pb}$  tem sido amplamente utilizada para investigar a história recente, dos últimos cem anos, permitindo observar o aumento no uso dessas substâncias, bem como o declínio de algumas e a persistência de outras. A análise desses padrões e tendências é particularmente relevante devido à escassez de bases de dados públicas sobre a produção, uso e consumo dessas substâncias, especialmente em séries históricas. Essa deficiência de informações é referente tanto aos POPs quanto aos contaminantes emergentes.

Por essas razões, esta tese se propôs a identificar e quantificar contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes em sedimentos datados de manguezais da costa brasileira, a fim de analisar a contaminação histórica desses locais. A pesquisa

correlaciona os níveis de contaminação com eventos históricos do Brasil e das regiões administrativas adjacentes, buscando uma compreensão mais abrangente do cenário de contaminação orgânica nesses ecossistemas.

A tese está organizada em sete seções: a primeira seção apresenta a introdução, com a contextualização e justificativa do estudo, a segunda seção define os objetivos geral e específicos da pesquisa, a terceira apresenta uma revisão da literatura, a quarta descreve a área de estudo dos cinco manguezais investigados e recapitula eventos históricos marcantes e importantes dos últimos cem anos, a quinta seção detalha a metodologia, a sexta seção apresenta os resultados e a discussão e a sétima e última seção apresenta as considerações finais.

## OBJETIVOS

### 1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a contaminação orgânica em sedimentos de manguezais brasileiros por micropoluentes emergentes e regulamentados de sete classes diferentes (OCPs, PCBs, PBDEs, PBBs, CUPs, OPEs e PCPs) sob uma perspectiva histórica.

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as concentrações de micropoluentes orgânicos emergentes e regulamentados de sete classes diferentes (OCPs, PCBs, PBDEs, PBBs, CUPs, OPEs e PCPs) em testemunhos de sedimentos de manguezais da costa brasileira em estudo geocronológico
- Comparar os níveis de concentração determinados com estudos pretéritos e diretrizes orientadoras de qualidade ambiental, a fim de estabelecer os níveis de contaminação;
- Avaliar as fontes de contaminação dos micropoluentes para os manguezais estudados;
- Avaliar correlação entre atividade estrogênica e antiestrogênica e a concentração de micropoluentes emergentes e regulamentados em testemunho de sedimento do manguezal do rio Paraíba do Sul
- Compreender a variação temporal e espacial dos contaminantes orgânicos (OCPs, PCBs, PBDEs, PBBs, CUPs, OPEs e PCPs) em sedimentos de manguezais e correlacionar com a ocupação antrópica da região costeira estudada.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1. MANGUEZAIS

Os manguezais são ecossistemas que colonizam áreas em latitudes tropicais e subtropicais, localizados na transição entre o ambiente terrestre e marinho, e sua estrutura é definida por diferentes fatores tais como características geomorfológicas e regime de ondas e marés (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 2000; ESTRADA *et al.*, 2013). Sua vegetação apresenta adaptações fisiológicas que permitem a colonização de ambientes sujeitos à variação de salinidade e às inundações frequentes (SAENGER, 2002).

Schaeffer-Novelli *et al.* (2000) sugeriram uma classificação de feições fisiográficas dos manguezais baseada nas características hidrológicas com dois tipos principais: franja e bacia. A floresta de franja é caracterizada por alta frequência de inundação, e a de bacia por uma frequência intermediária. Na franja, a tendência a exportar matéria orgânica é maior em função da vazão do rio ou da ação das marés e da grande quantidade de serapilheira produzida (constituída por folhas, troncos, flores, sementes e galhos) (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 2000).

Os manguezais desempenham um papel importante no ciclo biogeoquímico do carbono, em função de sua alta produtividade primária, acúmulo e troca de matéria orgânica entre o continente e o oceano (JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002; DONATO *et al.*, 2011). A produtividade primária em manguezais neotropicais é de aproximadamente  $5 \text{ MgC ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  e normalmente é medida pela taxa de queda anual de serapilheira (LONGO, 2009; RIBEIRO *et al.*, 2019). Em comparação com florestas úmidas tropicais, os manguezais apresentam valores similares de produtividade primária, mas em geral possuem maiores estoques de carbono sequestrados em sedimentos (ALONGI, 2014).

No que se refere à contribuição no sequestro de carbono orgânico, o manguezal é considerado um dos mais importantes ecossistemas de carbono azul, que é o termo que define o carbono orgânico sequestrado e estocado em oceanos e ecossistemas costeiros (MACREADIE *et al.*, 2019). O sequestro de carbono global realizado por manguezais é da ordem de  $174 \text{ gC m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$  (ALONGI, 2014). As folhas são a maior fonte de carbono acumulado em sedimentos de manguezais (JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002).

Sedimentos de florestas de mangue são locais propícios ao acúmulo e à preservação da matéria orgânica em função das suas características anóxicas e por

receberem grande aporte de matéria orgânica autóctone e alóctone (KAAL *et al.*, 2020; MINU; ROUTH; MACHIWA, 2020). Portanto, apresentam capacidade de reter material transportado entre o continente e o oceano (HARBISON, 1986; MAYER, 1994; JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002).

Além da relevância no ciclo biogeoquímico do carbono, os manguezais possuem importância biológica, social, cultural e econômica (QUEIROZ *et al.*, 2017; ZU ERMGASSEN *et al.*, 2020; ALEMU I *et al.*, 2021). O manguezal provê diversos serviços ecossistêmicos tais como: manutenção da biodiversidade, berçário de espécies economicamente importantes, proteção da linha de costa, recreação e lazer, capacidade de retenção de sedimentos e nutrientes, manutenção da qualidade da água a jusante, recarga de lençol freático, estabilização do microclima, entre outros (BARBIER; ACREMAN; KNOWLER, 1997; WHO, 2005).

### 2.1.1. Transporte e deposição de sedimentos

O transporte de partículas sedimentares em manguezais é controlado por três processos: os relacionados à drenagem, os físico-químicos e os biológicos.

Os processos relacionados à drenagem incluem circulação baroclínica, floculação, bombeamento de marés e prisma de marés (WOLANSKI, 1995). As partículas em suspensão nos rios floculam quando entram em contato com as águas mais salinas do estuário. Os flocos maiores se depositam e os mais finos seguem e, posteriormente, são exportados para a costa ou se depositam no estuário (Figura 1) (WOLANSKI; CHICHARO; CHICHARO, 2007).

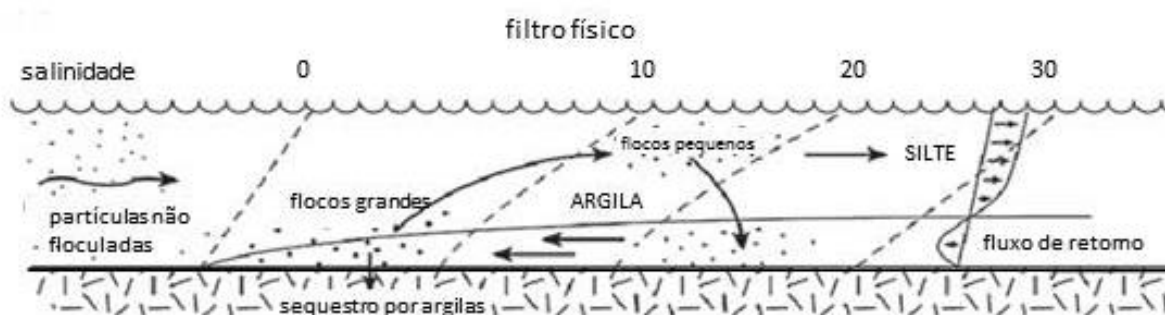


Figura 1 – Processo de floculação em estuários (gradiente salino no eixo superior da figura)

Fonte: Adaptada de Wolanski, Chicharo e Chicharo (2007)

Os processos físico-químicos correspondem à etapa de desagregação dos flocos por fluxo turbulento e/ou reações químicas (WOLANSKI, 1995). Os processos biológicos, por fim, atuam no aprisionamento das partículas, incluindo a adesão às bactérias e algas ou a peletização das partículas por organismos detritívoros (WOLANSKI, 1995; WOLANSKI; CHICHARO; CHICHARO, 2007). As partículas que entram no estuário podem passar também por processos de advecção, sedimentação, mistura e ressuspensão (EGANHOUSE, 1997).

De forma geral, o manguezal é um ambiente deposicional, e a sua vegetação se constitui em um importante mecanismo para a deposição e manutenção dos sedimentos. Parte dos sedimentos não é ressuspensa devido à densidade da vegetação que desacelera as correntes (SAENGER, 2002). Também Cao *et al.* (2016) observaram que a vegetação é o principal fator atenuante na dissipação da ação das ondas em manguezal, o que permite o aprisionamento de sedimentos finos no ecossistema.

As diferenças geomorfológicas (características do sedimento, topografia da zona entremarés) e o aporte de sedimentos alóctones estão positivamente correlacionados com a taxa de sedimentação (JENNERJAHN; ITTEKKOT, 2002). A taxa de sedimentação em manguezais pode variar de 0,4 (Flórida, Estados Unidos) a 72 mm ano<sup>-1</sup> (Purari Delta, Papua Nova Guiné) (ALONGI, 2009). No Brasil, a faixa encontrada em estudo realizado em diferentes manguezais da costa brasileira, variou entre 0,83 em Extremoz (RN) a 2,24 cm ano<sup>-1</sup> em Suruí (RJ) (ARAUJO, 2018). Impactos como barreiras ou modificações hidrológicas em rios podem diminuir a taxa de sedimentação em manguezais (THAMPANYA *et al.*, 2006).

Portanto, manguezais são ambientes que favorecem a preservação de registros sedimentares (ELLISON, 2008). O método mais utilizado para datação da sedimentação recente em manguezais é por <sup>210</sup>Pb. Essa metodologia já foi utilizada em alguns manguezais como os da baía de Guanabara (BG) (AMORIM, 2018; ARAUJO, 2018), Macaé (LEOPOLDO, 2018), e baías, como a baía de Sepetiba (MARQUES *et al.*, 2006; GONÇALVES, 2018) e a baía da Ribeira (GOMES *et al.*, 2011). Na Tabela 1 estão descritas as taxas de sedimentação de trabalhos recentes realizados em manguezais no Brasil, e na Tabela 2 alguns exemplos de taxas de sedimentação em manguezais no mundo.

Tabela 1 – Taxa de sedimentação em manguezais no Brasil

<i>Manguezal</i>	<i>Período (ano)</i>	<i>Taxa de sedimentação (cm ano<sup>-1</sup>)</i>	<i>Referência</i>
<i>São Caetano de Odivelas (PA)</i>	1980 – 2013	1,42	Araujo (2018)
	1920 – 1976	2,20	
<i>Caravelas (BA)</i>	1992 – 2013	1,85	Araujo (2018)
	1926 – 1985	3,89	
<i>Florianópolis (SC)</i>	1980 – 2013	0,89	Araujo (2018)
	1904 – 1985	0,49	
<i>Suruí (RJ)</i>	1970 – 2014	2,24	Araujo (2018)
	1907 – 1959	1,56	
<i>Sepetiba (RJ)</i>	1970 – 2011	1,6	Segovia (2017)
	1920 – 1970	0,56	
<i>Baía de Guanabara (RJ)</i>	~1950 – 2001	0,67	Baptista Filho <i>et al.</i> (2019)
<i>Baía de Sepetiba (RJ)</i>	~1984 – 2017	0,95	Gonçalves (2018)
	~1905 – 1981	0,28	

Através dos processos de transporte de partículas em suspensão, os contaminantes também podem ser carreados para o manguezal. A frequente presença de contaminantes em sedimentos indica a importância de se estudar mais os processos de transporte, uma vez que esse compartimento pode atuar como sumidouro e fonte de contaminantes (SARDIÑA *et al.*, 2019). Dada a característica deposicional do manguezal, portanto, se torna necessário analisar a distribuição dessas substâncias neste ecossistema.

Tabela 2 – Taxa de sedimentação em manguezais no mundo

<i>Manguezal</i>	<i>Período (ano)</i>	<i>Taxa de sedimentação (cm ano<sup>-1</sup>)</i>	<i>Referência</i>
<i>Laguna de Términos (México)</i>	1900-2020	0,05 – 0,34	Jupin <i>et al.</i> (2023)
<i>Reserva da Biosfera de Can Gio (Vietnã)</i>	1977-2011	2,9	Costa-Böddeker <i>et al.</i> (2020)
<i>Golfo de Beibu (China)</i>	1923-2008	1,29	Gan <i>et al.</i> (2013)
<i>Golfo de Beibu (China)</i>	1954-2008	0,84 - 0,85	Gan <i>et al.</i> (2013)
<i>Baía de Moreton (Austrália)</i>	1942-2004	0,16 - 0,24	Morelli <i>et al.</i> (2012)
<i>Baía de Moreton (Austrália)</i>	1901-2005	0,40 - 0,71	Morelli <i>et al.</i> (2012)

### 2.1.2. Mecanismos de interação sedimento-contaminante

Os sedimentos podem apresentar diferentes características granulométricas, mineralógicas e teor de carbono orgânico. A matéria orgânica, representada pelo teor de carbono orgânico sedimentar atua como adsorvente e ligante de substâncias orgânicas e inorgânicas, sendo a ligação hidrofóbica entre contaminante e matéria orgânica uma das interações mais importantes no compartimento sedimentar (MULLIGAN; FUKUE; SATO, 2009).

Quanto às interações entre as partículas e contaminantes, os fatores que mais influenciam são a área superficial específica e a capacidade de troca catiônica (CTC) (MULLIGAN; FUKUE; SATO, *op. cit.*). As partículas mais finas, como argilas e siltes, apresentam maior capacidade de adsorção de contaminantes em função de suas maiores relações superfície/volume e de suas cargas superficiais residuais. Pode haver também transferência de fase da substância por meio da volatilização, dissolução, adsorção ou dessorção (EGANHOUSE, 1997).

Dois parâmetros utilizados para compreensão e predição de comportamento de uma substância na água são os coeficientes de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e de carbono orgânico-água ( $K_{oc}$ ). O  $K_{ow}$  expressa a característica lipofílica de uma substância química (MULLIGAN; FUKUE; SATO, 2009) e, desta forma, permite estimar as tendências de partição entre a fase dissolvida na água e o meio orgânico (MACKAY, 2006). Segundo a OECD/OCDE (2004), a definição do  $K_{ow}$  (equação 1) permite estimar a adsorção de compostos aos sedimentos e solos.

$$K_{ow} = \frac{C_{n-octanol}}{C_{água}} \quad (1)$$

onde:  $C_{n-octanol}$  é a concentração da substância no solvente n-octanol e  $C_{água}$  é a concentração da substância em água.

O  $K_{oc}$  também é importante para analisar o transporte e o destino da substância no ambiente, podendo ser obtido através do  $K_{ow}$  (MACKAY, 2006).

### 2.1.3. Impactos antrópicos em manguezais

No Brasil, estima-se que 25% da área original dos manguezais foram perdidos desde o início do Século XX (ICMBIO, 2018). Grande parte dos centros urbanos brasileiros se desenvolveu próximos aos manguezais, o que submeteu esses ecossistemas

a diversos impactos antrópicos ao longo da história, derivados da instalação de portos, exploração e produção de petróleo, lançamento de esgoto *in natura* e de efluentes industriais e disposição inadequada de resíduos sólidos. Desta forma, os manguezais do Brasil foram expostos a diferentes tipos de contaminantes, como pesticidas organoclorados e PCBs (SOUZA *et al.*, 2008), HPAs (FARIAS *et al.*, 2008; LEOPOLDO, 2018), esteróis (ARAÚJO *et al.*, 2021) e detritos plásticos (LUO; NOT; CANNICCI, 2021).

A expansão urbana de forma desordenada tem gerado impactos aos manguezais, provocando efeitos negativos à vegetação, aos organismos que os habitam e, por fim, ao ser humano. Por exemplo, os metais podem bioacumular na biota presente no manguezal, como em caranguejos e moluscos (DE ALMEIDA *et al.*, 2016; CALLE *et al.*, 2018). Ainda, a contaminação por óleo pode causar mudanças anatômicas e celulares e afetar a capacidade fotossintetizante de árvores de mangue (NAIDOO; NAIDOO; ACHAR, 2010; NAIDOO; NAIDOO, 2016).

A aquicultura, por muitas vezes desenvolvida em áreas próximas ou em manguezais, é uma atividade econômica que também pode causar danos de curto, médio e longo prazo. Segundo Primavera (2006), a criação de camarões, por exemplo, foi responsável por 35% da redução de manguezais ao redor do globo. Além disso, a aquicultura desenvolvida neste ambiente estuarino promove o deslocamento de comunidades ribeirinhas, a contaminação da água potável, o descarte de efluentes, o desmatamento e a liberação de fármacos (QUEIROZ *et al.*, 2013).

Uma das principais fontes de micropoluentes emergentes para o manguezal é por meio das descargas de esgoto doméstico em rios (FROEHNER *et al.*, 2012; LARA-MARTÍN *et al.*, 2015; FUSI *et al.*, 2016; DAI *et al.*, 2018). O tratamento convencional de esgoto doméstico pode não remover completamente alguns desses compostos, restando uma parcela residual de atividade estrogênica, por exemplo, nos efluentes (BILA; DEZOTTI, 2007). O aporte frequente desses efluentes submete os organismos do ambiente receptor aos efeitos da toxicidade crônica (FENSKE *et al.*, 2005; TIŠLER *et al.*, 2016). Dentro da realidade brasileira, esse fato é agravado uma vez que apenas 53,2% do esgoto gerado é coletado e 46,3% é tratado (SNIS, 2021).

## 2.2. GEOCROLOGIA

Geocronologia é a ciência que se dedica à determinação e datação da sequência de eventos na história da Terra, abrangendo métodos de datação relativa e absoluta. Esses métodos permitem explorar intervalos de tempo que variam desde alguns dias até bilhões de anos (HARMON, 2021). Por meio da datação é possível estabelecer o tempo geológico de rochas, minerais, sedimentos, etc (WHITE, 2015).

O isótopo chumbo-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) é empregado para a datação em uma escala de tempo secular, pois possui meia vida ( $t_{1/2}$ ) de 22,3 anos e ocorre de forma natural no ambiente. O  $^{210}\text{Pb}$  é derivado da série de decaimento do urânio-238 ( $^{238}\text{U}$ ). Nessa série, entre o decaimento do  $^{226}\text{Ra}$  para o  $^{210}\text{Pb}$ , há a formação do radônio-222 ( $^{222}\text{Rn}$ ), que, por ser um gás nobre (ou seja, não reativo), pode se dispersar parcialmente para a atmosfera. Quando há o seu decaimento, forma uma série de núclídeos de meias-vida curtas, e posteriormente ele se torna  $^{210}\text{Pb}$ , e é absorvido por aerossóis, podendo retornar ao sedimento por deposição seca ou úmida (WHITE, *op. cit.*). Uma vez no ambiente aquático, o  $^{210}\text{Pb}$  pode se associar à matéria orgânica ou óxidos de ferro e manganês e ser sequestrado para o sedimento. O  $^{210}\text{Pb}$  que já está em equilíbrio no sistema pelo decaimento dos isótopos *in situ* recebe o nome de suportado ( $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ ), e ao  $^{210}\text{Pb}$  que foi depositado e sequestrado é dado o nome de não suportado ou em excesso ( $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ ) (NOLLER; SOWERS; LETTIS, 2000; COHEN, 2003). Sendo assim, o  $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$  é calculado pelo equilíbrio com o  $^{226}\text{Ra}$ , e o  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  é calculado pela diferença entre  $^{210}\text{Pb}$  total e o  $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$  (Figura 2).

A deposição de  $^{210}\text{Pb}$  em sedimentos pode ser influenciada por fatores como, o fluxo atmosférico, a velocidade de transporte desde a bacia de drenagem, o tempo de permanência em água, a proporção do radionuclídeo aderido às partículas em sedimentação, a velocidade média de sedimentação, e a mistura de camadas de sedimentos (APPLEBY, 2008).

Smith (2001) discute que apenas a determinação do  $^{210}\text{Pb}$  não é suficiente para garantir que a datação esteja correta, sendo imprescindível a utilização de um marcador temporal independente para validação da datação. Isto porque pode haver mistura entre camadas ou bioturbação causada por organismos, levando a uma interpretação equivocada da datação.

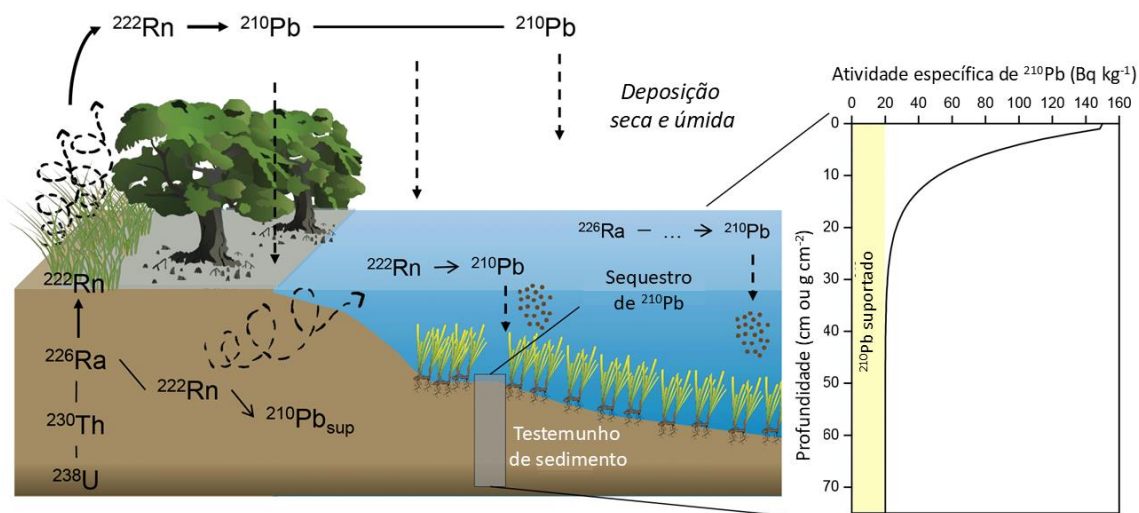


Figura 2 – Ciclo do  $^{210}\text{Pb}$  e exemplo de perfil de  $^{210}\text{Pb}$  em sedimentos

Fonte: Adaptado de Arias-Ortiz *et al.* (2018)

O céσιο-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ) é comumente aplicado como referência e marcador estratigráfico nas datações com  $^{210}\text{Pb}$ . Ele é um radionuclídeo artificial que possui meia vida de 30,17 anos e decai para o  $^{137}\text{Ba}$ . A distribuição global de  $^{137}\text{Cs}$  se iniciou com a explosão nuclear em Hiroshima no ano de 1945, e os anos de 1954 e 1963 apresentaram concentrações significativas de *fallout* de céσιο na atmosfera a partir de testes nucleares (PENNINGTON *et al.*, 1973). Liberações mais recentes de  $^{137}\text{Cs}$  para a atmosfera ocorreram a partir dos acidentes nucleares de Chernobyl, em 1986 na Ucrânia, e de Fukushima, em 2011 no Japão (MAHU *et al.*, 2016).

No entanto, como a maior parte dos testes, explosões e acidentes nucleares ocorreram no hemisfério norte, nem sempre ele é detectado no hemisfério sul. Por exemplo, Di Gregorio *et al.* (2007) relataram que não encontraram  $^{137}\text{Cs}$  em um canal de drenagem na Argentina. Corcho-Alvarado *et al.* (2014) sugerem o  $^{239,240}\text{Pu}$  como marcador de tempo alternativo para regiões tropicais.

### 2.3. MICROPOLUENTES ORGÂNICOS

Micropoluentes orgânicos compõem uma classe de contaminantes encontrada no meio ambiente em concentrações-traço. Apesar de serem detectados no sedimento em concentrações na ordem de  $\text{ng g}^{-1}$  a  $\mu\text{g g}^{-1}$ , são capazes de causar efeitos adversos aos organismos e/ou ao ser humano (VOSGES *et al.*, 2010; NIETO *et al.*, 2017; KHAN; REHMAN; MALIK, 2020).

Os micropoluentes podem ter origem de diversas fontes pontuais e difusas para os ecossistemas aquáticos (Figura 3) e, dependendo das características físico-químicas dos micropoluentes, podem ser adsorvidos ao material particulado em suspensão e, em seguida, transportados para os sedimentos (TEMMERMAN; MATHYS; QUAGHEBEUR, 1986). Por exemplo, os compostos apolares, apresentam alta afinidade com o material particulado em suspensão e, desse modo, seriam removidos no tratamento de efluentes que inclui a separação de sólidos. A presença destes compostos no ambiente pode indicar descarte inadequado de resíduos, lançamento intensivo desses compostos nos sistemas de esgoto e à sua descarga direta no ambiente. Por essas características, estas substâncias tendem a ser transportadas para os corpos hídricos e se depositam nos sedimentos (GERBERSDORF *et al.*, 2015).

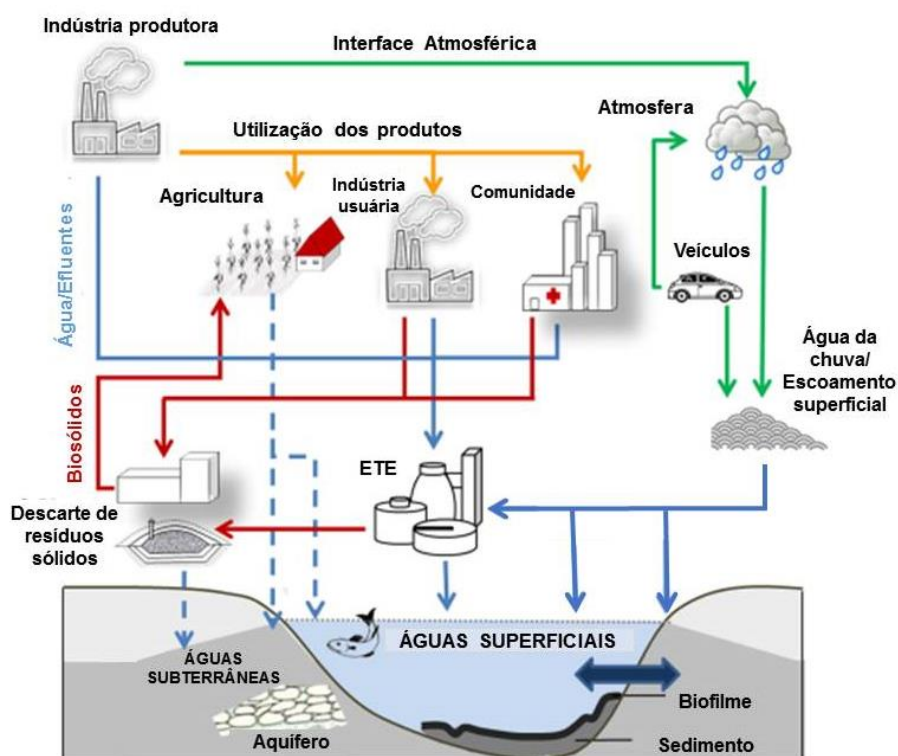


Figura 3 – Fontes de micropoluentes de origem antrópica para o meio ambiente

Fonte: Adaptação de Gerbersdorf *et al.* (2015)

A presença de produtos de cuidados pessoais (PCPs) no ambiente é atribuída a práticas inadequadas de descarte, ao lançamento excessivo desses compostos nos sistemas de esgoto e à sua descarga direta em ambientes naturais (GERBERSDORF *et al.*, 2015).

Gerbersdorf *et al.* (2015) propuseram uma classificação para os contaminantes antropogênicos em concentrações traço, de acordo com a tratabilidade em estações de tratamento de esgoto (ETEs). Os autores dividiram em quatro categorias: (i) solúvel em água, e efetivamente biodegradável, (ii) ligado à partícula e eliminado efetivamente por remoção de sólidos, (iii) ligado à partícula e efetivamente biodegradável, e (iv) solúvel em água e não biodegradável, que necessitam de uma etapa adicional para eliminação em ETEs (Tabela 3).

Tabela 3 – Classificação de micropoluentes de origem antrópica de acordo com a tratabilidade em ETEs e exemplos de substâncias indicadoras

<i>Classe de contaminantes antropogênicos traço</i>	<i>Substâncias indicadoras</i>	
	<i>Classe da substância</i>	<i>Substância</i>
<i>solúvel em água e efetivamente biodegradável</i>	estimulantes	cafeína
	fármacos	ibuprofeno
	produtos químicos industriais	tetraacetililenodiamina (TAED)
<i>ligado à partícula e eliminado efetivamente por remoção de sólidos</i>	PCPs	triclosan (TCS)
		fragrâncias
	outros	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)
<i>ligado à partícula e efetivamente biodegradável</i>	esteróides	colestano, colesterol
		diclofenaco
<i>solúvel em água e não biodegradável</i>		carbamazepina
	fármacos	metoprolol
		sulfametoxazol
		lidocaína
	produtos químicos industriais	benzotriazol
	pesticidas urbanos	mecoprop
	PCP (repelente de inseto)	N,N-dietil- <i>m</i> -toluamida (DEET)

Fonte: Adaptado de Gerbersdorf *et al.* (2015)

Como são centenas de substâncias para monitorar, Götz *et al.* (2010) sugeriram que algumas fossem escolhidas para monitoramento, de acordo com a presença em águas superficiais. Contudo, Gerbersdorf *et al.* (2015) ressaltam que, para análise do ciclo da água, é mais interessante que as substâncias apolares e lipofílicas também sejam incluídas, e que as análises sejam não apenas em água, mas também em outros compartimentos, como o sedimento. Gerbersdorf *et al.* (*op. cit.*) também propuseram uma

estratégia de escolha de substâncias indicadoras baseando-se nos dados de consumo anuais e nos métodos analíticos disponíveis para detecção.

Existem desafios em relação às metodologias analíticas de detecção de micropoluentes, por exigirem a utilização de equipamentos com alta sensibilidade que atinjam valores baixos de limite de detecção e de quantificação, e métodos de extração, fracionamento e purificação eficientes (BIAŁK-BIELIŃSKA *et al.*, 2016; OMAR *et al.*, 2016).

O grupo de micropoluentes apresenta uma grande diversidade química, e, por consequência, há diferentes critérios para categorizar essas substâncias. Uma das classificações realizadas é a divisão entre contaminantes regulamentados e contaminantes emergentes. O primeiro grupo também é chamado em inglês de *regulated contaminants* ou *legacy contaminants*, e incluem POPs, e outros compostos que apresentam legislação acerca de valores limites seguros para o meio ambiente. O segundo grupo envolve substâncias de preocupação emergente, pois a sua toxicidade, efeito de desregulação endócrina, e outros efeitos ainda estão sendo estudados e, de maneira geral, não são contemplados pela legislação. Outra categorização para micropoluentes é acerca da desregulação endócrina, já que nem todo micropolvente causa este efeito nos organismos. A classe dos desreguladores endócrinos engloba diferentes categorias de substâncias, como fármacos, produtos de cuidado pessoal, pesticidas, entre outros. Essas classificações serão mais detalhadas nas próximas seções.

## 2.4. CONTAMINANTES ORGÂNICOS REGULAMENTADOS

Contaminantes regulamentados são substâncias que estão presentes em legislações ou diretrizes, onde estão preconizadas concentrações consideradas seguras no meio ambiente, e/ou que já tiveram a sua produção e venda proibida (COMBI *et al.*, 2016a). A legislação ambiental é muito particular de cada país e estado, e alguns exemplos desses contaminantes são os PCBs, OCPs e HPAs.

### 2.4.1. Poluentes orgânicos persistentes

Os POPs, que incluem os PCBs e OCPs, são contaminantes listados na Convenção das Nações Unidas de Estocolmo (2001) devido à sua persistência no ambiente, potencial

de bioacumulação, biomagnificação e carcinogenicidade. Outro ponto crucial para a inclusão dessas classes de compostos em uma convenção específica foi a constatação do seu transporte atmosférico de longa distância, o que resulta na presença de POPs em locais longínquos das fontes de poluição, tais como ambientes polares, como no caso de OCPs e PCBs (WANIA; MACKAY, 1993; GOUIN *et al.*, 2004). Os primeiros 12 POPs incluídos na Convenção de Estocolmo, descritos na Tabela 4, eram chamados de “*the dirty dozen*”, ou seja, “a dúzia suja”. Em 2009, a Conferência das Partes (COP) adicionou outras nove substâncias à lista de POPs, e nos anos seguintes foram adicionadas mais nove substâncias, dentre elas o endossulfam e alguns éteres difenílicos polibromados (PBDEs) (UNEP, 2017; STOCKHOLM CONVENTION, 2019).

Tabela 4 – POPs regulamentados pela Convenção de Estocolmo e suas propriedades físico-químicas

<i>Substâncias</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Log K<sub>ow</sub></i>	<i>PE (°C)</i>	<i>Massa Molecular (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Usos</i>
<i>PCBs</i>	$C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ (n = 1–10)	4,5 – 8,2	285 – 456	188 – 439,7	industrial e produção não intencional
<i>Hexaclorobenzeno (HCB)</i>	$C_6Cl_6$	5,7	325	284,8	industrial, pesticidas e produção não intencional
<i>Aldrin</i>	$C_{12}H_8Cl_6$	6,5	145	364,9	pesticidas
<i>Clordano</i>	$C_{10}H_6Cl_8$	6,2	175	409,8	pesticidas
<i>Diclorodifeniltricloroetano (DDT)</i>	$C_{14}H_9Cl_5$	6,9	260	354,5	pesticidas
<i>Dieldrin</i>	$C_{12}H_8Cl_6O$	5,4	330	380,9	pesticidas
<i>Endrin</i>	$C_{12}H_8Cl_6O$	5,2	330	380,9	pesticidas
<i>Heptacloro</i>	$C_{10}H_5Cl_7$	6,1	145	373,3	pesticidas
<i>Mirex</i>	$C_{10}Cl_{12}$	6,9	485	545,5	pesticidas
<i>Toxafeno</i>	$C_{10}H_8Cl_8$	5,9	-	413,8	pesticidas
<i>Dioxinas</i>	$C_{12}Cl_xH_yO_2$ (x e y = 1–8)	4,3 – 8,2	-	84,1	produção não intencional
<i>Furanos</i>	$C_{12}Cl_xH_yO$ (x = 4–8 e y = 0–4)	1,3	31,5	68,1	produção não intencional

PE: Ponto de ebulição, MM: Massa molecular

Fonte: EQS DOSSIER (2011), UNEP (2017), PUBCHEM (2024)

A maior parte dos POPs inicialmente classificados foram pesticidas (Tabela 4), que são substâncias utilizadas para controle de pragas. Também podem ser chamados de

agrotóxicos, defensivos agrícolas e produtos fitossanitários. Pela legislação brasileira, são “produtos ou agentes de processos físicos, químicos ou biológicos (...) cuja finalidade seja alterar a composição da fauna e flora, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (...)” (BRASIL, 2002).

#### 2.4.1.1. *Pesticidas organoclorados*

Os pesticidas são compostos de uso agrícola utilizados para controlar pragas e doenças. Eles podem ser classificados pela sua natureza química (organoclorados, organofosforados, piretróides, carbamatos, etc.), e também pelo organismo-alvo (herbicidas, fungicidas, acaricidas, inseticidas, nematocidas, etc.). Na sua composição estão presentes outros princípios ativos como surfactantes e aditivos (JAYARAJ; MEGHA; SREEDEV, 2016).

A utilização de pesticidas aumentou durante a década de 1940 (durante a Segunda Guerra Mundial), e especialmente na década de 1950 nos Estados Unidos e México (WRIGHT, 2012). O desenvolvimento de técnicas de irrigação, introdução de novas variedades de sementes, mecanização e profusa utilização de novos pesticidas durante a “Revolução Verde” aumentaram a produtividade agrícola, mas também causaram problemas ambientais (PIMENTEL, 1996). No Brasil, a Revolução Verde ocorreu a partir de meados da década de 1960 (VIAJA JÚNIOR, 2021). Posteriormente, alguns destes pesticidas muito utilizados neste período foram incluídos na lista de POPs.

Em 2004 foi ratificado o texto da Convenção de Estocolmo, e, desde 2005, o Brasil desenvolve medidas para controle dos POPs (MMA, 2015a). No Plano Nacional de Implantação da Convenção no Brasil (NIP), estão compreendidos os primeiros 12 POPs, os 9 adicionados em 2009, o endossulfam adicionado em 2011 e o hexabromociclododecano (HBCD) em 2013 (MMA, *op. cit.*). Na atualização do NIP em 2023 foram adicionadas as substâncias de uso industrial como naftalenos policlorados (PCNs), éter decabromodifenílico (deca-BDE), as parafinas cloradas de cadeia curta (SCCPs), o ácido perfluorooctanóico (PFOA), e os pesticidas pentaclorofenol e dicofol.

O DDT, um dos compostos inicialmente listados na Convenção de Estocolmo, teve sua comercialização, uso e distribuição para agricultura proibida no Brasil em 1985 (MAPA, 1985). Nessa mesma portaria foi proibida a comercialização, o uso e a distribuição de agrotóxicos organoclorados destinados à agricultura em todo o território nacional (MAPA, *op. cit.*). Não existem evidências do uso de dieldrin, clordecano e HCB

para fins agropecuários e de  $\alpha$ -hexaclorociclohexano ( $\alpha$ -HCH) e  $\beta$ -HCH e pentaclorobenzeno, para fins industriais no Brasil (MMA, *op. cit.*). Em 1998, o DDT foi proibido em campanhas de saúde, nas quais foi muito aplicado nas regiões norte e nordeste para controle da malária, sendo substituído principalmente pelos pesticidas da classe piretróide (MMA, *op. cit.*). Em 2009, o DDT foi proibido por lei para fabricação, importação, manutenção em estoque, comercialização e uso, com prazo de 30 dias para a incineração de todos os estoques existentes no Brasil (BRASIL, 2009).

No NIP (2015) não há informação disponível sobre estoques de POPs no estado do Rio de Janeiro e que ainda aguardavam destinação final. Em relação à quantidade dessas substâncias destinadas até dezembro de 2012, constam 35.680 kg de lindano e 14.640 kg de não identificados. É possível que esses valores estejam subnotificados e subestimados (MMA, 2015a).

O maior caso de contaminação por POPs no estado do Rio de Janeiro ocorreu na cidade de Duque de Caxias, em uma área chamada “Cidade dos meninos”, decorrente de armazenamento incorreto e destinação final inadequada de lindano ( $\gamma$ -HCH) (MMA, 2015a). Uma fábrica construída na década de 1950 que produzia HCH, formulava e estocava outros pesticidas como o DDT, e encerrou as operações em 1961, mas abandonou um depósito com aproximadamente 350 toneladas de HCH em contato direto com o solo (ASMUS *et al.*, 2008). Com o passar dos anos os tambores contendo os POPs sofreram avarias e parte do material contaminou o solo e lençol freático da região.

A partir de 2008, o endossulfam teve sua retirada do mercado nacional programada durante três anos, e seu completo banimento foi concluído em 2014. Em 2008, houve um vazamento de 8 m<sup>3</sup> de endossulfam no rio Paraíba do Sul, na cidade de Resende, causando mortandade de peixes, impedindo o abastecimento de água de 700 mil pessoas, e inviabilizando a atividade pesqueira (LONDRES, 2011; ABRASCO, 2015; SILVA JR., 2018).

#### 2.4.1.2. *Bifenilas policloradas*

Os PCBs são uma família de 209 isômeros e congêneres (Figura 4). Nos PCBs sempre há uma ligação de carbono que une dois anéis benzênicos e de 1 a 10 átomos de cloro em diferentes configurações estruturais (HARATSARIS, 2018).

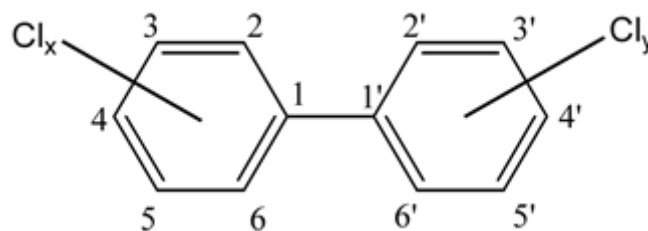


Figura 4 – Estrutura molecular genérica dos PCBs

Fonte: Contaminated Site Clean up Information (2021)

Os PCBs começaram a ser vendidos em larga escala em 1929 nos Estados Unidos pela Monsanto (NISBET; SAROFIM, 1972 *apud* CREASER; FERNANDES, 1986). Por suas propriedades dielétricas e de resistência à chama eram utilizados como fluidos de transferência de calor, fluidos hidráulicos e fluidos dielétricos em transformadores e capacitores de uso industrial (ABRAMOWICZ, 1995). As principais misturas comerciais de PCBs têm o nome de Aroclor e Askarel nos EUA, Phenochlor na França e Ascarel no Brasil (HARATSARIS, 2018). A portaria interministerial nº19 de 1981 proibiu a produção, comércio e uso de PCBs no Brasil (BRASIL, 1981).

Os PCBs encontrados com maior frequência e concentração em amostras biológicas e ambientais são 28, 52, 101, 138, 153 e 180. Eles são utilizados para acessar a contaminação ou exposição a PCBs e estão presentes na Lista Holandesa de valores orientadores (VROM, 2000; MMA, 2015a).

Em 1988, para proteger os transformadores elétricos de um incêndio na Thyssen fundições em Barra do Piraí, mais de 200 kg de Ascarel foram despejados no rio Paraíba do Sul (COELHO, 1990 *apud* TORRES *et al.*, 2002). As ETAs a jusante pararam o seu funcionamento até que todo o conteúdo de Ascarel tivesse ultrapassado seus sistemas de captação (TORRES *et al.*, *op. cit.*).

Por meio de estudos em testemunhos de sedimentos é possível correlacionar as concentrações medidas dos contaminantes com o processo de ocupação urbana, do estabelecimento de indústrias, e a contribuição da agricultura. No rio Rhône, na França, por exemplo, a ocorrência de PCBs em testemunhos sedimentares datados e a distribuição vertical foi coerente com os despejos de resíduos industriais da região de Lyon (DESMET *et al.*, 2012). No golfo arábico, o histórico de contaminação de PCBs foi condizente com a destruição de transformadores durante a guerra do Golfo, no início dos anos 1990 (GEVAO *et al.*, 2022).

No Brasil já foram realizados alguns estudos geocronológicos investigando a concentração de contaminantes orgânicos regulamentados em sedimentos. Combi *et al.* (2013) observaram a diferença de concentração de PCBs no sistema estuarino de Paranaguá entre regiões urbanas e mais afastadas. Na baía de Guajará, no estado do Pará, as concentrações de PCBs e HPAs indicaram a influência do processo de integração proposto pelo governo federal para conectar a Amazônia com o resto do país na década de 1960 (NEVES *et al.*, 2018).

#### 2.4.1.3. Éteres difenílicos polibromados e bifenilas polibromadas

Os PBDEs são substâncias que foram amplamente utilizados como retardantes de chama (Figura 5). Eles fazem parte do grupo de retardantes de chama bromados (BFRs) e podem ser adicionados a plásticos, estofados, espumas, eletroeletrônicos e outros artefatos utilizados no dia-a-dia (MMA, 2015a).

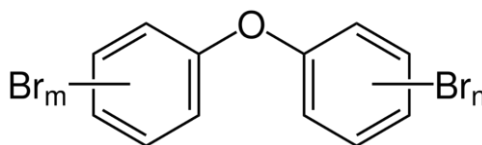


Figura 5 – Estrutura molecular genérica de PBDEs.

Fonte: DCEE (2024)

A produção comercial de PBDEs começou em 1976, como misturas comerciais, conhecidas como penta-BDEs, octa-BDEs e deca-BDEs (U.S. EPA, 2010). A produção mundial de penta e octa-BDEs foi interrompida em 2004. Esses compostos nunca foram produzidos no Brasil (MMA, 2015a).

Os PBDEs principais, por ordem de concentração, na formulação comercial penta-BDEs, são o BDE-99, BDE-47, BDE-100, BDE-153 e BDE-154. Na formulação octa-BDEs a composição principal é de BDE-183, BDE-197, BDE-203, BDE-196, BDE-208 e BDE-207 (U.S. EPA, 2010).

Em 2015, o inventário de PBDEs no Brasil indicou que PBDEs de forma geral não são mais utilizados, exceto talvez pela formulação deca-BDEs. Os setores de eletroeletrônicos e de transportes são os mais importantes na elaboração do inventário de PBDEs (MMA, 2015a). Esses equipamentos e veículos podem continuar emitindo PBDEs para o ar mesmo após longos períodos de tempo (U.S. EPA, 2010).

Os riscos ambientais dos PBDEs são causados pelas características lipofílicas e potencial de biomagnificação. Essas características combinadas resultam em altos níveis de PBDEs em mamíferos aquáticos, por exemplo. Essas substâncias têm a capacidade de bioacumular e biomagnificar na cadeia alimentar terrestre e aquática, podendo ser ingeridos por seres humanos. Além disso, os PBDEs podem atuar como desreguladores endócrinos (BIRNBAUM; STASKAL, 2004; U.S. EPA, 2010).

As bifenilas polibromadas (PBBs) começaram a ser utilizadas no início dos anos 1970. Em 1973 houve uma contaminação de PBBs em rações animais no estado de Michigan (EUA), e resultou na intoxicação de milhões de habitantes através do consumo de alimentos contaminados. Após esse incidente, em 1976, houve o banimento da produção de PBBs nos Estados Unidos (U.S. EPA, 2014). No Brasil, não há registro de importação e produção de PBBs e nem informação sobre o uso pretérito dessas substâncias (MMA, 2015a).

## 2.5. CONTAMINANTES ORGÂNICOS EMERGENTES

Os contaminantes orgânicos emergentes (*contaminants of emerging concern* em inglês) são substâncias ainda não regulamentadas por legislações ambientais (com exceção de alguns pesticidas de uso atual) e que despertam preocupação por causarem efeitos adversos na biota ou porque os efeitos, rotas e destino ainda não estão totalmente mapeados. A maioria destes contaminantes emergentes, portanto, ainda não está contemplada pela legislação e nem em programas de monitoramento no Brasil. Não são necessariamente substâncias novas, mas os seus efeitos ambientais foram reportados somente nos últimos anos.

Há diferentes categorias desses contaminantes, como pesticidas, produtos de cuidado pessoal, hormônios naturais e sintéticos, plastificantes, substâncias químicas industriais, entre outros (LUO *et al.*, 2014).

### 2.5.1. Pesticidas de uso atual (*Current use pesticides* – CUPs)

Como foi descrito na seção 3.4.2, alguns pesticidas tiveram sua produção e venda proibida depois que sua persistência no meio ambiente e toxicidade foram constatadas.

Outros pesticidas foram sintetizados e têm sido utilizados na agricultura para substituir as funções dos organoclorados no controle de pragas.

No mundo, só em 2019, foram aplicadas 4 milhões de toneladas de pesticidas (FAO, 2021). O Brasil é um dos países que mais consome pesticidas e por isso desperta preocupação em relação à saúde ambiental e humana (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2021a). Contudo, não há um monitoramento sistemático da qualidade da água e dos organismos quanto a esses compostos em ecossistemas dulcícolas e os dados na literatura são escassos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016). O monitoramento contínuo permitiria a avaliação dos efeitos das misturas de contaminantes, que ainda é um assunto a ser compreendido (VIEIRA *et al.*, 2019).

Alguns desses pesticidas de uso atual apresentam efeitos ecotoxicológicos na biota, como, por exemplo, em rotíferos e zooplâncton (PORTINHO *et al.*, 2018), e em quironomídeos (PINTO *et al.*, 2021). No primeiro estudo, houve uma diminuição na abundância e na diversidade taxonômica de rotíferos para ambos os agrotóxicos aplicados (glifosato e 2,4-D), com o mesmo efeito ocorrendo para os ensaios com 2,4-D em zooplâncton. No segundo estudo, a população de quironomídeos foi extinta ao ser exposta ao 2,4-D, fipronil e à mistura de ambos.

Os trabalhadores rurais estão expostos de diversas maneiras à contaminação por pesticidas, via contato dérmico, oral e inalação durante o período laboral, pelas dispersões aéreas dessas substâncias, pelo consumo de água e alimentos contaminados e pelo contato com as roupas (INCA, 2021). No Brasil existem estimativas do número de pessoas que desenvolveram doenças ou até foram a óbito devido à contaminação por agrotóxicos, no entanto, é encontrada dificuldade na padronização de casos, e pode haver subnotificação (MONTEIRO *et al.*, 2021).

Também foi observado que, apesar de ser um fenômeno pouco estudado no Brasil, os pesticidas atualmente utilizados também se dispersam em longas distâncias (GUIDA, 2016; BALMER *et al.*, 2019). Em 2016 foi realizado o primeiro trabalho de dispersão atmosférica de longo prazo com alguns desses pesticidas no Brasil (GUIDA, 2016).

Entre 53 países estudados por Li e Fantke (2022) apenas seis incluíram glifosato, e oito incluíram 2,4-D em leis e diretrizes de qualidade de água (LI.; FANTKE, 2022). Pesquisadores têm levantado questões sobre a legislação ambiental brasileira estar defasada em relação a incluir, ou rever as concentrações permitidas desses compostos (BROVINI *et al.*, 2021; LI.; FANTKE, 2022).

O glifosato é o herbicida mais vendido mundialmente, correspondendo a 25% das vendas totais (SILVA *et al.*, 2021a). Na portaria referente aos critérios para a potabilidade da água no Brasil, estão incluídos o glifosato e seu metabólito (ácido aminometilfosfônico, AMPA), diurom, mancozebe, clorotalonil, ametrina, 2,4-D, entre outros pesticidas de uso atual (MS/GM, 2021). Apenas o glifosato e o 2,4-D estão presentes na resolução CONAMA 357/2005 em padrões de qualidade de água doce das classes 1 e 3 (CONAMA, 2005) e na CONAMA 396/2008, com valores máximos permitidos em águas subterrâneas (CONAMA, 2008).

Os pesticidas de uso atual não estão presentes na CONAMA 420/2009, que apresenta diretrizes para solo (CONAMA, 2009). Não há legislação relativas a diretrizes de qualidade de sedimento (DQS) em ambientes naturais, sendo a CONAMA 454/2012 relacionada a sedimentos dragados (CONAMA, 2012). Para gestão de sedimentos dragados, as diretrizes correspondem apenas aos POPs, e nada referente aos pesticidas que estão aprovados e em uso.

As principais fontes desses pesticidas de uso atual para o meio ambiente são o escoamento superficial de áreas utilizadas para a agricultura e o lançamento de esgoto doméstico (LUO, *et al.*, 2014). A contaminação também pode ocorrer pela percolação da água no solo, na limpeza dos tanques e pela erosão do solo (FILIZOLA *et al.*, 2002). Como alguns pesticidas são muito solúveis em água, grande parte é lixiviada e transportada pela água superficial ou subterrânea, e pode, posteriormente, se depositar em sedimentos (DIAS; TANAKA; MALMONGE, 2019).

Os organofosforados são um grupo de pesticidas que contém fósforo em sua estrutura, e os que são utilizados atualmente foram desenvolvidos na década de 1940 (OBARA, 2010). Seu uso começou a aumentar como substituição aos pesticidas organoclorados, como uma saída para os efeitos negativos descobertos.

Os inseticidas piretróides foram desenvolvidos no início do século XX a partir de piretrinas naturais extraídas de flores piretros (*Tanacetum cinerariaefolium*). Estão no mercado mundial desde os anos 1970, e também tiveram seu uso ampliado com o banimento de organoclorados e as restrições a alguns organofosforados, como foi o caso do clorpirifós nos EUA (2000-2001) e na Europa (2009) (WERNER; YOUNG, 2018).

No início dos anos 1970 foram sintetizados os piretróides esfenvalerato e permetrina. Esses foram os primeiros da categoria a serem utilizados na agricultura por combinarem fotoestabilidade e eficácia (SODERLUND, 2008; OBARA, 2010).

Posteriormente houve uma sequência de modificações estruturais que levou à síntese de diversos compostos piretróides, como a bifentrina e a cipermetrina (OBARA, 2010).

A utilização de piretróides não se detém a agricultura, mas também na saúde pública, no controle de vetores de doenças, em que são chamados de saneantes domissanitários (OBARA, 2010; CAVALCANTE, 2020). Em 2015, esse grupo representou 38% do consumo mundial de inseticidas (ANDERSEN *et al.*, 2022). Também podem ser conhecidos como agrotóxicos urbanos (AgUs), pelo seu uso em campanhas de saúde pública, em ambientes domiciliares e peridomiciliares, em capina química e em jardinagem (CAVALCANTE, 2020)

No início de sua utilização, os piretróides eram considerados seguros, por serem facilmente metabolizados em metabólitos não tóxicos (OLIVEIRA, 2019). Com o avanço das pesquisas, foram apresentados alguns efeitos tóxicos a longo prazo em mamíferos, como sintomas neurotóxicos (ANDERSEN *et al.*, 2022). Além de apresentarem potencial de bioacumulação, afetar negativamente o desenvolvimento e o comportamento de peixes (LITTLE *et al.*, 1993; RICE *et al.*, 1997; CORCELLAS; ELJARRAT; BARCELÓ, 2015).

#### 2.5.2. Ésteres organofosforados (OPEs)

Os ésteres organofosforados são compostos amplamente utilizados na produção de plásticos, polímeros, têxtil, eletrônicos, móveis, óleo lubrificante, entre outros. Os principais usos são como plastificante ou retardante de chama (LIU *et al.*, 2021; AI; CHEN; ZHOU, 2024). Eles gradualmente substituíram os PBDEs e o hexabromociclododecano (HBCD) a partir da década de 1990, embora sua presença na indústria remonte a mais de um século, sendo o trifenilfosfato (TPP) sintetizado pela primeira vez em 1854 (U.S. EPA, 1976; LI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2021). O consumo global de OPEs aumentou significativamente entre 2001 e 2018 (de 186 mil para 1 milhão de toneladas) evidenciando o crescimento na produção e utilização dessas substâncias (AI; CHEN; ZHOU, 2024).

Os OPEs podem ser divididos em três grupos principais, OPEs alquilados (OPEs-alquil), OPEs arilados (OPEs-aril) e OPEs clorados (OPEs-Cl). Cada grupo tem usos mais comuns de utilização: os clorados são mais utilizados como retardantes de chama e em produtos eletrônicos, os aril são mais usados como plastificantes e em produtos têxteis e

móveis, enquanto os alquil são mais usados em brinquedos, óleos lubrificantes e espumas (AI; CHEN; ZHOU, 2024).

Alguns trabalhos observaram que ocasionalmente, a concentração de OPEs-Cl, que tem como principais representantes *tris*(1-cloro-2-propil) fosfato (TCPP), *tris*(2-cloroetil) fosfato (TCEP) e *tris*(1,3-dicloroisopropil) fosfato (TDCPP), é maior em efluentes do que afluentes de ETEs, e que o tratamento convencional de esgoto doméstico não é suficiente para sua remoção (MEYER; BESTER, 2004; MARKLUND; ANDERSSON; HAGLUND, 2005). Em relação ao tratamento de água potável, também foi observado que o tratamento convencional não é eficiente para remover os OPEs-Cl (CHOO; OH, 2020).

A preocupação com esses compostos decorre de seus efeitos ecotoxicológicos e sua persistência no meio ambiente. Os Cl-OPEs, em particular o TCEP, apresentam carcinogenicidade, mutagenicidade e provocam desregulação endócrina, além de serem muito solúveis em água por serem polares. A toxicidade do TCEP já levou a mudanças no consumo de OPEs, com uma transição para o uso de TCPP devido à sua menor toxicidade (AI; CHEN; ZHOU, 2024).

OPEs-alquil e aril, como o TPP, demonstraram efeitos de desregulação endócrina e metabólica em ensaios *in vivo* e *in vitro*. Já o clorodifenilfosfato e o 2-etil-hexildifenilfosfato (EHDPP) podem causar danos ao DNA e disfunção mitocondrial (WANG *et al.*, 2024).

As principais fontes de OPEs para o meio aquático são efluentes industriais, efluentes domésticos, deposição seca e úmida, escoamento superficial e resíduos sólidos (que contenham OPEs) (MARKLUND; ANDERSSON; HAGLUND, 2005; AI; CHEN; ZHOU, 2024).

### 2.5.3. Produtos de cuidado pessoal

Os produtos de cuidado pessoal (PCPs) podem ser divididos em conservantes, antissépticos, agentes de proteção solar, repelentes de inseto e fragrâncias (DAUGHTON; TERNES, 1999; YANG *et al.*, 2017). O Brasil ocupa o quarto lugar mundial em consumo de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC), conforme relatório de 2024 da ABIHPEC (ABIHPEC, 2024a). É um setor caracterizado por constantes

lançamentos de novos produtos, visando atrair consumidores, e desempenha um papel importante na economia brasileira (PESTANA, 2023).

A presença de PCPs no ambiente está relacionada com o descarte inadequado e o despejo desses compostos em abundância no esgoto (GERBERSDORF *et al.*, 2015). O tratamento nas ETEs pode ser insuficiente para a remoção desses compostos (BIELMAESO; CORADA-FERNÁNDEZ; LARA-MARTÍN, 2019) e há uma parcela significativa de esgoto lançado *in natura* nos corpos hídricos no Brasil.

O primeiro estudo analisando PPCPs (fármacos e produtos de cuidado pessoal) na América Latina foi realizado na baía de Todos os Santos (BA) (BERETTA *et al.*, 2014) e determinou a concentração dos fármacos carbamazepina, ibuprofeno, diclofenaco, atenolol, diazepam e eritromicina, das fragrâncias galaxolida (HHCB) e tonalida (AHTN), e de cafeína. Cafeína, ibuprofeno, galaxolida, tonalida e atenolol foram encontrados em 100% das amostras (n = 17), sendo observada correlação entre as concentrações dessas substâncias e o conteúdo de argila (BERETTA *et al.*, *op. cit.*).

#### 2.5.3.1. Filtros UV

Os filtros UV são substâncias presentes em produtos de cuidado pessoal, como protetores solares, cosméticos e produtos industriais, que atuam absorvendo ou refletindo raios ultravioletas (UV). Os protetores físicos, como o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), refletem a radiação, e os protetores químicos absorvem os comprimentos de onda, convertendo-os em calor (RIBEIRO, 2004; GIOKAS; SALVADOR; CHISVERT, 2007). As fórmulas comerciais são eficazes na proteção contra a radiação solar UV-A, entre 320 e 400 nm, e UV-B, entre 280 e 320 nm (GIOKAS; SALVADOR; CHISVERT, 2007). Os filtros UV também estão presentes em polímeros, para prolongar a vida útil desses materiais, pois estes se deterioram quando expostos à raios UV (KALUPGIAN, 2022).

O primeiro filtro UV patenteado a se tornar popular foi o ácido *p*-amino benzóico em 1948 (RIBEIRO, 2004; MA; YOO, 2021). Os primeiros filtros UV-A foram os derivados de dibenzoilmetano (avobenzona), que apresentaram um aumento na composição de filtros solares na Europa de 1 a 35% entre os anos 1980 e 1990 (MA; YOO, 2021).

Os principais grupos de filtros UV orgânicos são: derivados de *p*-aminobenzoatos (PABA), salicilatos, cinamatos, benzofenonas, antranilatos, dibenzoilmetanos e derivados de cânfora (RIBEIRO, 2004). Filtros UV orgânicos com características

lipofílicas tendem a adsorver ao material em suspensão e à matéria orgânica. O octocrileno (OC) ( $\log K_{ow} = 6,9$ ) é um dos compostos que frequentemente é encontrado em sedimentos, podendo alcançar concentrações superiores a  $100 \text{ ng g}^{-1}$  (NASEM, 2022). Por outro lado, uma vez que esses compostos são lipofílicos, são eficientemente removidos em ETEs uma vez que tendem a adsorver ao lodo (NASEM, *op. cit.*).

As fontes de filtros UV para ambientes aquáticos são: aporte direto em uso recreativo, lançamento de efluentes domésticos e industriais, e descarte inadequado de resíduos sólidos (NASEM, *op. cit.*).

A fotoestabilidade, que é a capacidade de interagir com radiação UV sem degradar rapidamente, é um aspecto muito importante dos filtros UV. Embora muitos sejam fotoquimicamente estáveis, justamente devido à função que desempenham, não existem muitos trabalhos sobre a fotoestabilidade desses compostos em água, quando são diluídos em ambientes aquáticos. O OC e a oxibenzona (outro nome para benzofenona-3, BP-3) são considerados alguns dos filtros UV mais fotoestáveis (NASEM, *op. cit.*).

Alguns estudos relatam que alguns filtros UV podem bioacumular em organismos aquáticos. Esse potencial de bioacumulação, até o que se sabe, é específico a espécies e região. Em geral, foi observado que 4-metoxicinamato de 2-etilhexila (EHMC), salicilato de 2-etilhexila (EHS), salicilato de homomentila (homosalato, HMS) e OC bioacumularam em uma ou mais espécies (HUANG *et al.*, 2021). Alamer e Darbre (2018) observaram que alguns filtros UV, entre eles BP-3, 3-(4'-metilbenzilideno)-d-l-cânfora (4-MBC), EHMC e HMS, podem aumentar a migração e invasão de células de câncer de mama.

Atualmente no Brasil, 36 filtros UV são permitidos em produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes entre eles: 4-MBC, BP-3, EHMC, EHS, HMS, 2-ciano-3,3'-difetilacrilato de 2-etilhexila (octocrileno) e 4-dimetil-aminobenzoato de 2-etilhexila (ODPABA) (ANVISA, 2022).

#### 2.5.3.2. *Fragrâncias*

As fragrâncias sintéticas desempenham um papel fundamental na indústria de cosméticos e perfumaria, sendo divididas em diferentes categorias, tais como nitroalmíscares (*musks*), almíscares policíclicas, macrocíclicas e alicíclicas (CAVALCANTE, 2020).

Os nitro-almíscares, por exemplo, são compostos nitro-aromáticos derivados de nitrobenzenos e têm sido utilizados desde o século XIX, com a síntese de *musks* cetona, xileno e ambrette no final desse século. Essas substâncias são conhecidas por sua baixa volatilidade e propriedades apolares (GAUTSCHI; BAJGROWICZ; KRAFT, 2001).

Por outro lado, as fragrâncias policíclicas como a pantolida e a galaxolida começaram a ser comercializadas a partir de meados do século XX, em 1952 e 1965, respectivamente (GAUTSCHI; BAJGROWICZ; KRAFT, 2001; CAVALCANTE, 2020). No final dos anos 1960, a galaxolida já era utilizada em 40% dos amaciantes e detergentes comercializados no mundo (GAUTSCHI; BAJGROWICZ; KRAFT, *op. cit.*). Inicialmente, o foco do desenvolvimento das fragrâncias policíclicas era a deposição do odor em tecidos durante o processo de lavagem (GAUTSCHI; BAJGROWICZ; KRAFT, *op. cit.*). Uma das fontes de entrada de fragrâncias para o meio aquático são os efluentes industriais, especialmente da indústria cosmética e indústria têxtil (TEIXEIRA, 2015a).

Em relação aos efeitos à saúde, *musk ambrette* foi associado a efeitos neurotóxicos e mutagênicos, levando à sua proibição no Brasil em 2000. *Musks moskene* e *tibetene* também tiveram seu uso proibido em cosméticos no Brasil em 2006, seguindo as diretivas europeias (European Directive 98/62/EC e European Directive 2002/34/EC) (VALLECILLOS; BORRULL; POCURULL, 2015).

No Brasil, musk xileno e musk cetona também são chamados almizcle xileno e almizcle cetona, respectivamente (ANVISA, 2023). Segundo a Resolução RDC 806/2023, essas fragrâncias devem estar presentes em concentrações de até 1,0 e 1,4%, respectivamente, a depender do tipo de produto de higiene pessoal, com exceção dos produtos de higiene bucal (ANVISA, *op. cit.*).

A indústria brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) apresentou crescimento médio de 10% entre 1996 e 2010, com um aumento do faturamento de 4,9 para 27,3 bilhões de reais (ABIHPEC, 2024b). Em comparação, a indústria em geral cresceu 2,7% em média no mesmo período, mostrando que o setor de HPPC cresceu quase 5 vezes mais (ABIHPEC, 2024b). Entre 2010 e 2015, o Brasil ocupou a terceira posição no mercado mundial de HPPC, estando atrás dos Estados Unidos e do Japão (ABIHPEC, 2024b, c). Desde 2016, passou a ocupar o quarto lugar, após Estados Unidos, China e Japão (ABIHPEC, 2024d). Esses dados corroboram o crescimento da produção e do consumo de produtos com PCPs na formulação, e que por fim se depositam nos sedimentos.

## 2.6. DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Desregulador endócrino (DE), também chamado de interferente endócrino, é, segundo definição do Programa Internacional de Segurança Química em colaboração com a Organização Mundial da Saúde (IPCS-OMS), “substância ou mistura exógena que altera função ou funções do sistema endócrino e conseqüentemente causa efeitos adversos na saúde de um organismo intacto, ou sua descendência, ou (sub) populações” (WHO, 2012).

Essas substâncias podem atuar em glândulas e hormônios responsáveis por funções do corpo alterando a taxa metabólica basal, desenvolvimento, produção de insulina e reprodução (PREDA; UNGUREANU; VULPOI, 2012). Existe uma aparente relação entre a sensibilidade a desreguladores endócrinos e o período de desenvolvimento do organismo (GOLOUBKOVA; SPRITZER, 2000), o que levou à criação de legislações proibindo o uso de bisfenol A, que é um desregulador endócrino, por exemplo, em utensílios plásticos destinados a lactentes (ANVISA, 2011).

Diferentes tipos de categorias de substâncias incluem DEs. Uma categorização possível é realizada entre: (i) hormônios naturais e sintéticos como fitoestrogênios, ácidos graxos, pílulas anticoncepcionais, remédios tireoidianos, (ii) fármacos com efeitos colaterais hormonais como naproxeno e metoprolol; (iii) produtos químicos industriais e domésticos como ftalatos, detergentes, 1,4-diclorobenzeno e PCBs e; (iv) subprodutos de processos industriais e domésticos, como dioxinas e pentaclorobenzeno (JUVANCZ *et al.*, 2008).

Os DEs agem nos organismos através de suas capacidades de produzir ações agonistas (mimetizando o hormônio natural) e ações antagonistas (quando se liga ao receptor hormonal e não produz resposta), alterando o padrão da síntese e metabolismo, ou as expressões de receptores (GHISELLI; JARDIM, 2007; SOSA-FERRERA; MAHUGO-SANTANA; SANTANA-RODRÍGUEZ, 2013) (Figura 6). As ações dos DEs também podem inibir respostas ou produzir sub ou super-respostas.

Esses mecanismos podem desencadear efeitos adversos como, por exemplo, a feminização de peixes (RODGERS-GRAY *et al.*, 2001), a inibição da espermatogênese (JANA; JANA; SAMANTA, 2006) e a carcinogênese em ratos (KALININA; KONONCHUK; GULYAEVA, 2017).

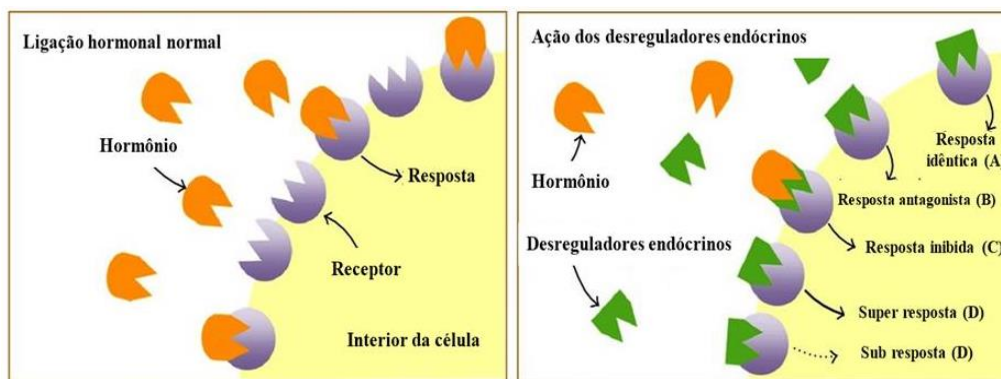


Figura 6 – Ação de desreguladores endócrinos e possíveis respostas dos receptores

Fonte: Adaptado de Sosa-Ferrera *et al.* (2013)

As fontes de desreguladores endócrinos são semelhantes às de micropoluentes. Por ser uma característica de diferentes categorias de substâncias, podem chegar ao meio ambiente por fontes pontuais como efluentes domésticos e industriais, bem como por fontes difusas como escoamento superficial e deposição atmosférica seca ou úmida (WHO, 2012).

## 2.7. ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA YES

Os ensaios de atividade estrogênica são utilizados para quantificar atividade estrogênica de uma substância, de mistura de substâncias ou de amostras ambientais (GOMES, 2020).

O bioensaio *Yeast Estrogen Screen* (YES) utiliza uma cepa de levedura, a *Saccharomyces cerevisiae*, geneticamente modificada para possuir um receptor de estrogênio humano (REh). A resposta gerada pelo REh é quantificada como atividade estrogênica por intermédio do gene repórter *lac-Z*, que codifica a enzima  $\beta$ -galactosidase (ROUTLEDGE; SUMPTER, 1996). Um gene repórter age reportando a expressão da existência de outro gene (SEVICK-MURACA; RASMUSSEN, 2008).

Quando o REh se liga a alguma substância, ele modula a transcrição do gene e causa a expressão do gene repórter *lac-Z* e, por consequência, a secreção da enzima  $\beta$ -galactosidase no meio (Figura 7). Essa enzima metaboliza o substrato cromogênico clorofenol vermelho  $\beta$ -D-galactopiranosídeo (CPRG), e a sua cor é alterada de amarela para vermelha. Desse modo, a quantificação no final do ensaio pode ser realizada em espectrofotômetro pela absorção no comprimento de onda de 540 nm (ROUTLEDGE; SUMPTER, 1996).

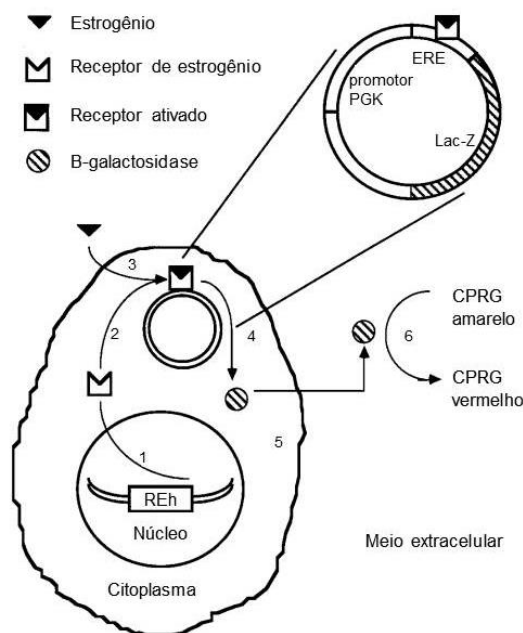


Figura 7 – Representação esquemática da expressão induzida por estrogênio na levedura. *Saccharomyces cerevisiae* modificada (1) O REh está integrado ao genoma da levedura (2) Ele é capaz de se ligar a elementos de resposta estrogênica (ERE) (3) O REh se liga a substância estrogênica (4) e causa a expressão do gene repórter lac-Z que (5) promove a secreção da enzima B-galactosidase (6) Essa enzima metaboliza o substrato cromogênico CPRG, e o substrato tem a cor alterada de amarelo para vermelho

Fonte: Adaptado de Routledge e Sumpter (1996)

Um dos entraves à avaliação de atividade estrogênica, é a atividade antiestrogênica, que pode ser apresentada por substâncias antagonistas que se ligam ao receptor de estrogênio e mascaram a estrogenicidade da amostra, por reduzir o efeito agonista (GOMES *et al.*, 2023). A avaliação de atividade estrogênica é qualitativa e funciona como uma análise acessória para uma melhor compreensão da análise das amostras.

Em pesquisa realizada na literatura, foram encontrados apenas quatro artigos que investigaram a atividade estrogênica em testemunhos de sedimentos, estudos esses conduzidos no Japão, Coréia do Sul e Canadá (KANNAN *et al.*, 2000; HASHIMOTO *et al.*, 2005a; KOH *et al.*, 2006; THOMAS *et al.*, 2022). Três trabalhos utilizaram o bioensaio MVLN, que utiliza células MVLN, derivadas da MCF-7 (linhagem celular de câncer de mama humano), que atua como gene repórter e produz a enzima luciferase na presença de substância estrogênica (KANNAN *et al.*, 2000; HASHIMOTO *et al.*, 2005a; KOH *et al.*, 2006). Kannan *et al.* (2000) e Koh *et al.* (2006) também realizaram bioensaios com células de hepatoma de rato (H4IIE-luc) com gene luciferase responsivo a elementos como a dioxina. Um trabalho mais recente realizou o bioensaio ER $\alpha$ -CALUX (*Chemical Activated LUCiferase gene eXpression*) e PAH-CALUX. O primeiro utiliza uma linhagem

de células epiteliais de osteossarcoma humano com gene repórter de luciferase específico para receptor  $\alpha$  de estrogênio (THOMAS *et al.*, 2022). O segundo ensaio é similar aos ensaios com hepatoma de rato para avaliar a resposta a compostos similares a dioxina. Não foram encontrados artigos utilizando o bioensaio YES em sedimento de testemunhos.

Alguns trabalhos recentes têm realizado cálculos para avaliar a paleotoxicidade e reconstruir a atividade estrogênica em testemunhos datados a partir dos valores de concentração das substâncias determinadas (VIGANÒ *et al.*, 2016; ROSE *et al.*, 2018; CHENEY *et al.*, 2020; MARZIALI *et al.*, 2021). A paleotoxicidade pode ser avaliada pela reconstrução da toxicidade com o cálculo do quociente de PEC (Concentração de Efeitos Provável) médio (ROSE *et al.*, 2018). A atividade estrogênica reconstruída utiliza dados de bioensaios em que se obtém o equivalente estradiol (EQ-E2) de substâncias e, a partir desse dado, para cada substância, calcula-se a atividade estrogênica para cada camada datada (VIGANÒ *et al.*, 2016).

Viganò *et al.* (2016) determinou a concentração dos hormônios E1, E2, E3, de nonilfenol, octilfenol e bisfenol A em testemunho de sedimentos no rio Lambro na Itália, e através do cálculo de EQ-E2, obteve uma média de  $16,1 \pm 9,3$  ng EQ-E2 g<sup>-1</sup> em sedimentos, sendo 35 ng EQ-E2 g<sup>-1</sup> o valor mais alto, determinado em meados da década de 1960.

Hashimoto *et al.* (2005) estudaram atividade estrogênica em sedimentos de testemunho pelo bioensaio com células MVLN (MCF-7 ERE-Luc) e foi quantificada atividade estrogênica até 1960, apresentando valor máximo em 1975, de aproximadamente 8 ng EQ-E2 g<sup>-1</sup>. Apresentou uma diminuição entre o ano da coleta e os 20 anos anteriores, refletindo a promulgação de medidas regulatórias para descarte de efluentes industriais nos anos 1970 no Japão.

### 3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende cinco manguezais: um na cidade de Natal (RN), na foz do rio Potengi; um na cidade de Maceió (AL), na lagoa Mundaú; um na região Norte Fluminense do estado do Rio de Janeiro (RJ), na foz do rio Paraíba do Sul; e dois na região metropolitana do Rio de Janeiro (RJ), nas fozes do rio Suruí e do rio Estrela (Figura 8). Os manguezais serão descritos sempre seguindo a ordem litorânea de Norte a Sul.

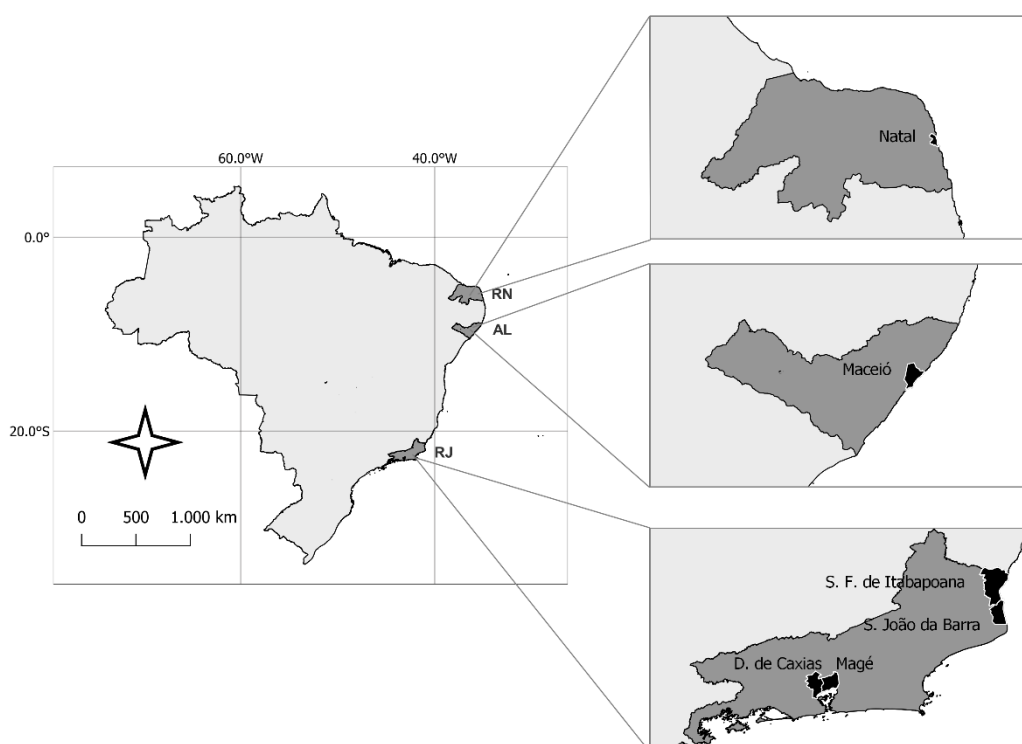


Figura 8 – Localização das áreas de estudo

#### 3.1. ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE

##### 3.1.1. Foz do rio Potengi

O rio Potengi é parte integral da história de Natal e tem uma importância significativa para as atividades econômicas do estado do Rio Grande do Norte (TEIXEIRA, 2015b). É um dos principais cursos d'água que desembocam no mar de Natal e se estende por uma bacia hidrográfica de 4.093 km<sup>2</sup>, representando cerca de 7,7% do território do Rio Grande do Norte, com 245 açúdes cadastrados (IGARN, 2024).

O rio Potengi tem sua nascente no município de Cerro Corá e percorre os municípios de Macaíba e São Gonçalo do Amarante, totalizando 176 km até desaguar em Natal (Figura 9). O clima da região é tropical quente e úmido As (classificação Köppen), a estação seca se apresenta entre os meses de setembro a fevereiro, a chuvosa entre março e agosto e a temperatura média anual é de 27 °C (LUCENA, 1999).

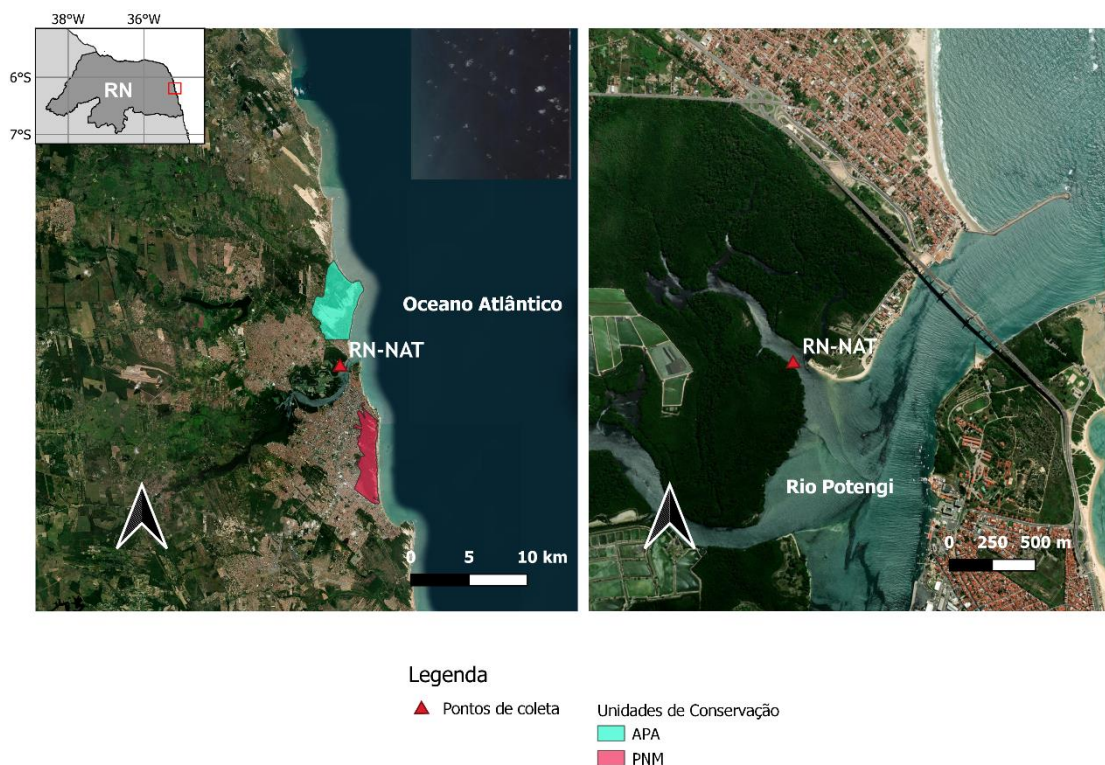


Figura 9 – Mapa da área de estudo com destaque para a foz do rio Potengi e o ponto de coleta do testemunho

A bacia do rio Potengi enfrenta alta vulnerabilidade em suas áreas de proteção permanente (APPs) (PEREIRA *et al.*, 2022). O estuário do rio Potengi é fortemente controlado pelos ciclos de maré, com maior influência marinha devido à introdução de sedimentos carbonáticos e baixa capacidade de exportação de sedimentos do rio (SANTOS, 2018). No estudo de Santana e Cunha (2017), simulações mostraram que a qualidade da água no canal principal do rio Potengi, perto da entrada do estuário, é melhor em termos de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e OD, enquanto as condições pioram após o estreitamento do rio, com concentrações de DBO superiores a 5 mg L<sup>-1</sup> e níveis de OD abaixo de 4 mg L<sup>-1</sup> que persistem por grande parte do tempo. Em 2016, oito dos onze pontos de monitoramento no estuário apresentaram níveis de OD abaixo do

mínimo recomendado pela legislação, indicando possível contaminação por efluentes domésticos e industriais (PAA, 2016).

O estuário do rio Potengi também apresenta áreas propícias para a produção de camarão. Essa região foi pioneira na implantação da carcinicultura a partir da década de 1970 com a criação do Projeto Camarão, que impulsionou a produção de camarão no Rio Grande do Norte, tornando o estado um dos maiores produtores do país (BULL, 2019; NATAL, 2021). No entanto, a carcinicultura causa impactos negativos nos manguezais, como alteração na dinâmica hídrica, sedimentar, salinização, erosão e desmatamento, além de contaminação por efluentes ricos em nutrientes e produtos químicos (ARAGÃO, 2006; QUEIROZ *et al.*, 2013). Em 2007 houve vazamento de efluentes de carcinicultura no rio Potengi que causou grande mortalidade de peixes e crustáceos (BULL, 2019).

Grandes desafios ambientais decorrem da complexidade do desenvolvimento econômico na região, especialmente na cidade de Natal, capital do estado do Rio Grande do Norte. Natal apresenta uma população estimada em 751.300 habitantes, o que a torna a 24ª cidade mais populosa do país (IBGE CIDADES, 2024a). A tendência mais recente, observada entre 2010 e 2022, é de que houve uma redução populacional, com uma taxa de decréscimo anual de 0,56%, sendo a segunda maior entre as capitais.

Atualmente, a economia de Natal é predominantemente orientada para o setor de serviços. O Produto Interno Bruto (PIB) do município é o 18º entre as 27 capitais brasileiras, refletindo um desempenho modesto (IBGE CIDADES, 2024a). Os setores produtivos mais importantes para a economia estadual incluem turismo, fruticultura, agropecuária, pesca e aquicultura (NASCIMENTO; SOUZA; OLIVEIRA, 2021).

Quanto ao saneamento básico, apenas 45,29% da população de Natal está conectada à rede de esgoto, conforme o censo do IBGE de 2022 (IBGE CIDADES, 2024a). O Plano de Saneamento Básico do Município de Natal, referente a 2015, destaca a contaminação do aquífero por nitrato devido a sistemas individuais de esgotamento inadequados e deficiências no tratamento de esgoto nas ETEs. Em 2014, bairros como Potengi e Felipe Camarão, banhados pelo rio Potengi, apresentavam baixíssima cobertura de esgotamento sanitário, com apenas 0,15% e 8,31%, respectivamente (START, 2016).

Natal foi fundada ao redor do Forte dos Três Magos em 1599, e originalmente pertencia ao estado da Paraíba. Em 1818, o Rio Grande do Norte tornou-se um estado independente e a população começou a crescer gradualmente, ultrapassando 16 mil habitantes no século XIX (IBGE CIDADES, 2024a).

A expansão da cidade de Natal no século XX foi significativamente impulsionada pela Segunda Guerra Mundial, devido à sua localização estratégica para os Aliados (COSTA, 2018). Em 1959, com a criação da Superintendência para o Desenvolvimento do Nordeste (SUDENE), foram desenvolvidos programas habitacionais e as atividades econômicas se intensificaram. A criação de dois parques industriais, a expansão da indústria extrativista de petróleo, o crescimento do setor turístico e, conseqüentemente, do comércio e dos serviços contribuíram para essa intensificação (ARAÚJO, 2013; START, 2016).

Essa expansão das atividades antrópicas em Natal é observada também no crescimento populacional entre décadas. Entre as décadas de 1950 e 1980, a população de Natal cresceu significativamente, com taxas de crescimento variando entre 46 a 63% por década (Figura 10). A chegada de grandes grupos do setor industrial têxtil na década de 1980, iniciou a reestruturação industrial do Rio Grande do Norte nessa época (SILVA, 2014).

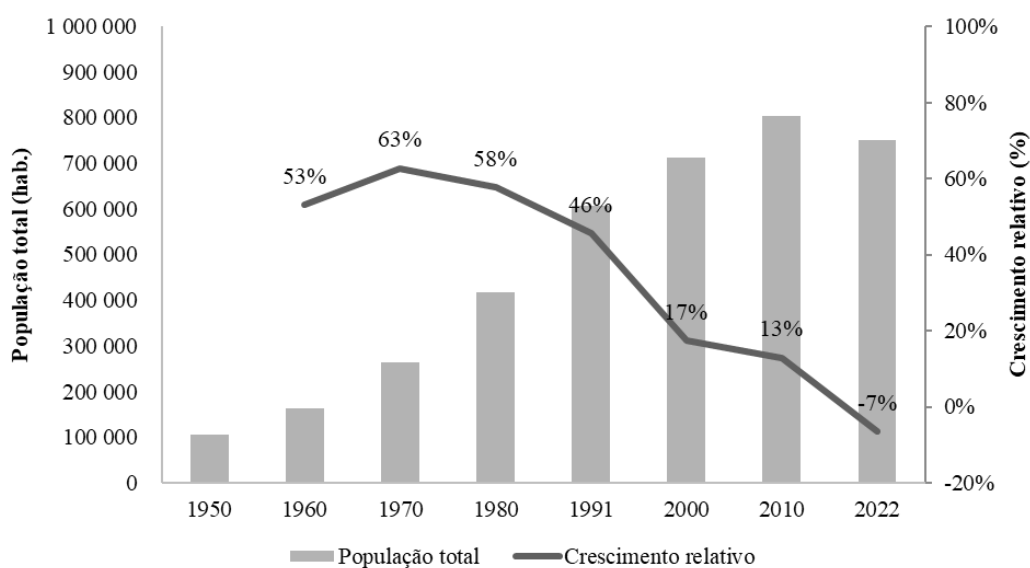


Figura 10 – População total do município de Natal e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022

Fonte: IBGE (2024a), IBGE CIDADES (2024a)

A partir dos anos 1990, o crescimento populacional de Natal desacelera, reduzindo para 17 e 13% até 2010, e há uma redução populacional de 7% entre 2010 e 2022. Além da tendência observada desde a década de 1990, a redução na década de 2020 pode ter

vido causada por reflexos da pandemia de Covid-19, que também foi observada em outros municípios estudados no presente trabalho (Figura 10).

Outro evento que estimulou o crescimento da região a partir de 1980, foi a construção da Via Costeira em 1983. Houve investimentos em grandes empreendimentos turísticos e imobiliários na região e a urbanização de Natal foi influenciada pelo crescimento do setor turístico nos anos 1990 (COSTA, 2018). Na Figura 11 observa-se o salto de crescimento da cidade os anos 1940 e 1960 e entre 1960 e 1990, com a expansão da cidade para o Sul devido à construção da Via Costeira.

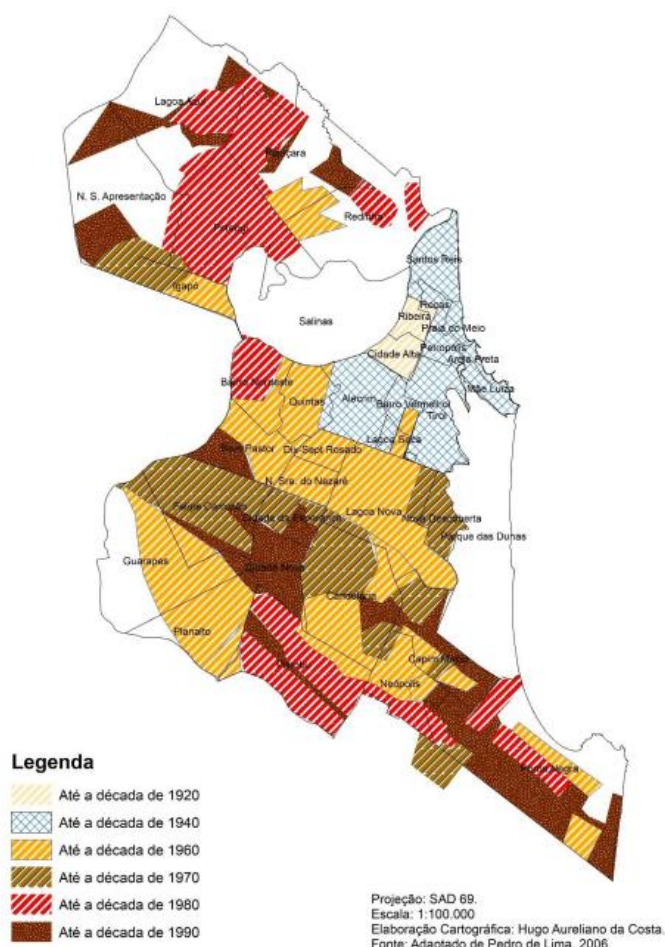


Figura 11 – Extensão urbana de Natal entre 1920 e 1990

Fonte: COSTA (2018)

## 3.2. ESTADO DO ALAGOAS

### 3.2.1. Lagoa Mundaú

A lagoa Mundaú desempenha um papel central para a cidade de Maceió. Trata-se de uma laguna integrante do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), que compreende duas lagoas, canais de acesso, ilhas e uma região estuarina comum que deságua no oceano Atlântico (Figura 12). Com uma área de 24 km<sup>2</sup>, a lagoa Mundaú é caracterizada por marés semidiurnas. O clima da região é tropical semi-úmido As (classificação Köppen), com estações secas e chuvosas bem definidas e temperaturas médias anuais de 24 °C (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

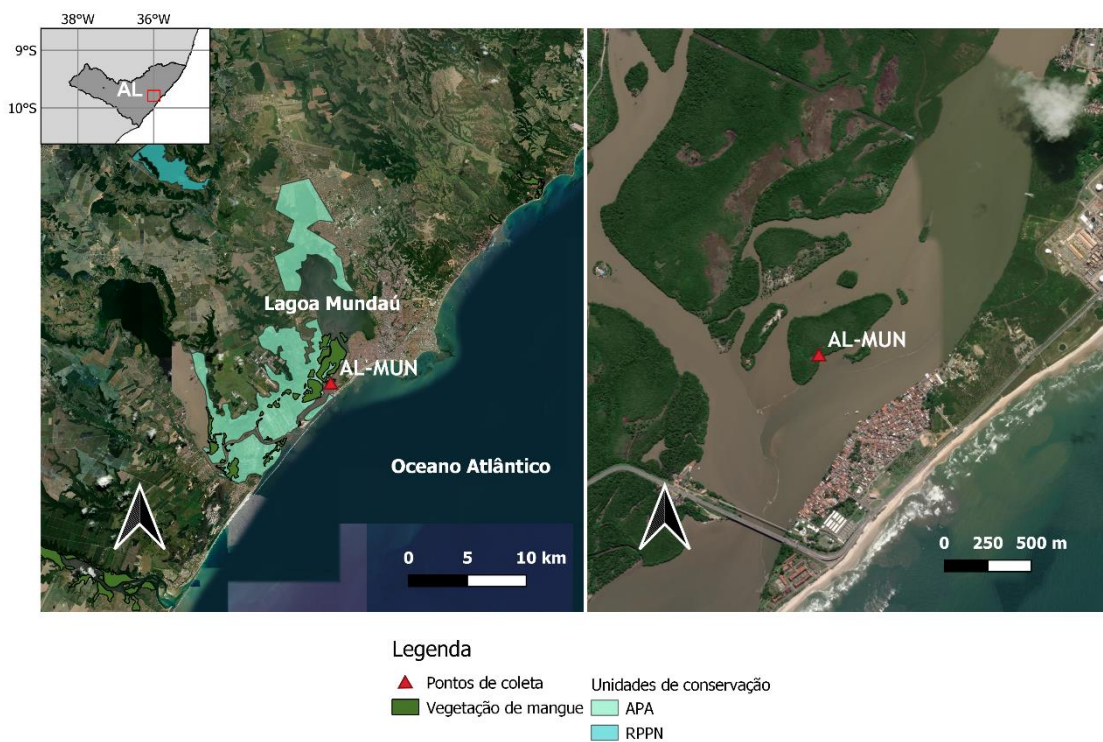


Figura 12 – Mapa da área de estudo com destaque para a região de manguezal e o ponto de coleta de testemunho na lagoa de Mundaú

Durante a estação seca (verão), a salinidade e as correntes da lagoa Mundaú são regidas pelas marés, e durante a estação chuvosa (inverno), a vazão dos rios para as lagoas do complexo é o fator preponderante, o que mantém a salinidade baixa (0 a 9) dentro das lagoas nesse período. Na região estuarina, próximo a Mundaú, a variação de salinidade oscila de 0 a 34 na estação chuvosa e 18 a 34 na estação seca (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993).

A lagoa de Mundaú é economicamente importante devido à coleta de bivalves, como a *Mytella charruana*, conhecida como sururu, um prato típico da região. Essa espécie é amplamente comercializada e consumida e apresenta importância tanto econômica quanto biológica (SILVA, 2009; SANTOS, 2021).

As principais fontes de contaminação para a lagoa de Mundaú são efluentes de usinas sucroalcooleiras nas bacias dos rios contribuintes, esgoto urbano, e descarte inadequado de resíduos sólidos da cidade de Maceió (OLIVEIRA; KJERFVE, 1993; MELO, 2010). Além disso, existem as fontes potenciais de contaminação no entorno da lagoa, como o pólo cloroquímico, fábricas de adubo e fertilizantes, cerâmicas e PVC (SILVA, 2009; MELO, 2010; SANTOS, 2021).

A cidade de Maceió é a capital do estado de Alagoas. O município se distribui por uma área de 509,320 km<sup>2</sup>, dos quais 115,08 km<sup>2</sup> são de área urbanizada. Com população estimada pelo Censo IBGE (2022) em 957.916 habitantes, é o 16º município mais populoso do país, correspondendo a 30,6% da população total do estado de Alagoas (IBGE CIDADES, 2024b). A composição do PIB do município é dominada pelo setor dos serviços, com 78,2%, seguido pela indústria, 21,5%, e agropecuária, 0,3% (SILVA, 2013).

Historicamente, a ocupação urbana de Maceió iniciou-se pela orla, especificamente no Porto de Maceió, localizado no bairro atual do Jaraguá pela presença de um porto natural, que permitiu a ocupação do local e seu desenvolvimento econômico (Figura 13) (NASCIMENTO *et al.*, 2016; DUARTE; ALMEIDA, 2020). O território foi elevado à categoria de vila em 1815, ainda com denominação de Alagoas. Desde 1839, é reconhecida como cidade, sede e capital de Alagoas, sob a denominação de Maceió (IBGE CIDADES, 2024b).

Nas primeiras décadas do século XX, o processo de urbanização do estado de Alagoas foi alavancado pela expansão da cotonicultura e o desenvolvimento da indústria têxtil (LOPES; MOTA, 2020). Entre 1890 e 1940, ocorreu um aumento populacional de Maceió de 154%, intensificado principalmente por migrações, o que resultou na expansão de áreas urbanas (NASCIMENTO *et al.*, 2016).

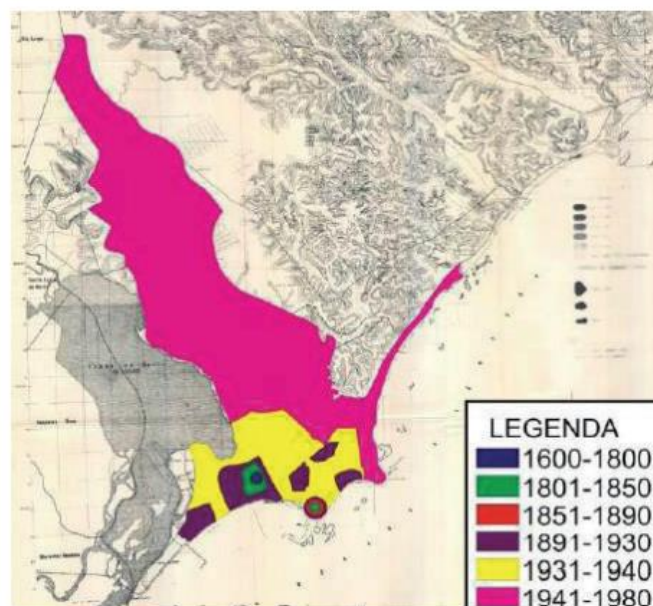


Figura 13 – Evolução da área urbana de Maceió marcada por períodos entre 1600 e 1980

Fonte: JAPIASSÚ (2015)

Entre 1941 e 1980 houve a expansão da cidade na área destacada em rosa da Figura 13, impulsionada por eventos na década de 1970 como a expansão da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e a implantação do distrito industrial em 1975. Nesta mesma década, o aumento populacional, impulsionado pela migração, intensificou-se novamente, especialmente devido ao Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) (Figura 14) (LOPES; MOTA, 2020). Nesse momento, Maceió já possuía mais de 95% de sua população total na área urbana e a ocupação da cidade se deu de maneira desordenada (NASCIMENTO *et al.*, 2016; DUARTE; ALMEIDA, 2020).

Na década de 1980 se inicia o adensamento populacional no entorno da lagoa Mundaú, área utilizada para loteamento por população de baixa renda, ligada direta ou indiretamente à pesca (JAPIASSÚ, 2015). Essa bacia lagunar abrigava recentemente cerca de 250 mil habitantes, dos quais estima-se que somente 30% tinham acesso ao sistema de tratamento de esgoto implantado (SEMURB, 2017). Circundando a lagoa Mundaú, localizam-se dez bairros que pertencem a Maceió: Rio Novo, Fernão Velho, Bebedouro, Mutange, Bom Parto, Levada, Ponta Grossa, Vergel do Lago, Trapiche da Barra e Pontal da Barra (MELO, 2010).

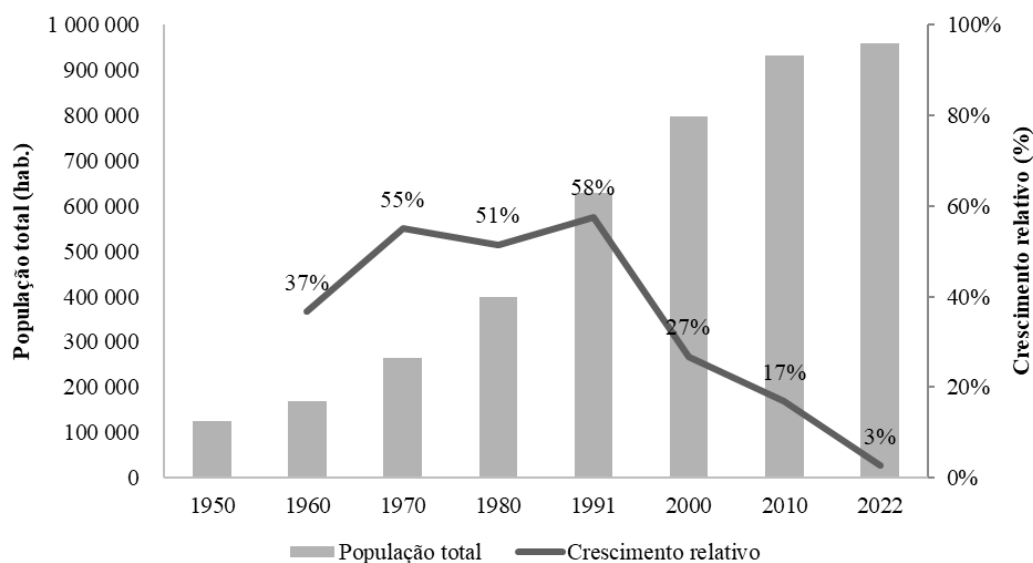


Figura 14 – População total do município de Maceió e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022

Fonte: IBGE (2024a), IBGE CIDADES (2024b)

Em 1977, foi implantada a Salgema Indústrias Químicas S.A. para exploração de sal-gema e produção de soda cáustica e cloro, na restinga do bairro de Pontal da Barra (MELO, 2010). Posteriormente em 1982, foi aterrada uma área de 202 ha para construção do Dique Estrada, com objetivo de criar uma via de escoamento de produção da Salgema e também foi construído o polo cloroquímico de Alagoas no município de Marechal Deodoro, adjacente a Maceió (Figura 15) (SILVA, 2009; MELO, 2010; DUARTE; MANHAS, 2018). Em 1981, a Salgema foi privatizada e passou a ser chamada de Trikem S/A, sendo posteriormente em 2002 incorporada pelo grupo Odebrecht-Mariani, passando a se chamar Braskem S/A (JAPIASSÚ, 2015).

Em 2018, houve um micro-terremoto de magnitude 2,4 mR, e esse abalo sísmico acarretou em subsidência de solo e fraturas em edificações. Um total de 55 mil pessoas tiveram que ser desalojadas nos bairros de Pinheiro, Bom Parto, Mutange, Bebedouro e Farol, no entorno da lagoa Mundaú. O Serviço Geológico do Brasil (SGB, antiga CPRM) averiguou um volume de vazio de 2,3 milhões m<sup>3</sup> em minas subterrâneas. Desde 2019, a extração de sal-gema pela Braskem em Maceió foi interrompida (HARTWIG *et al.*, 2023).

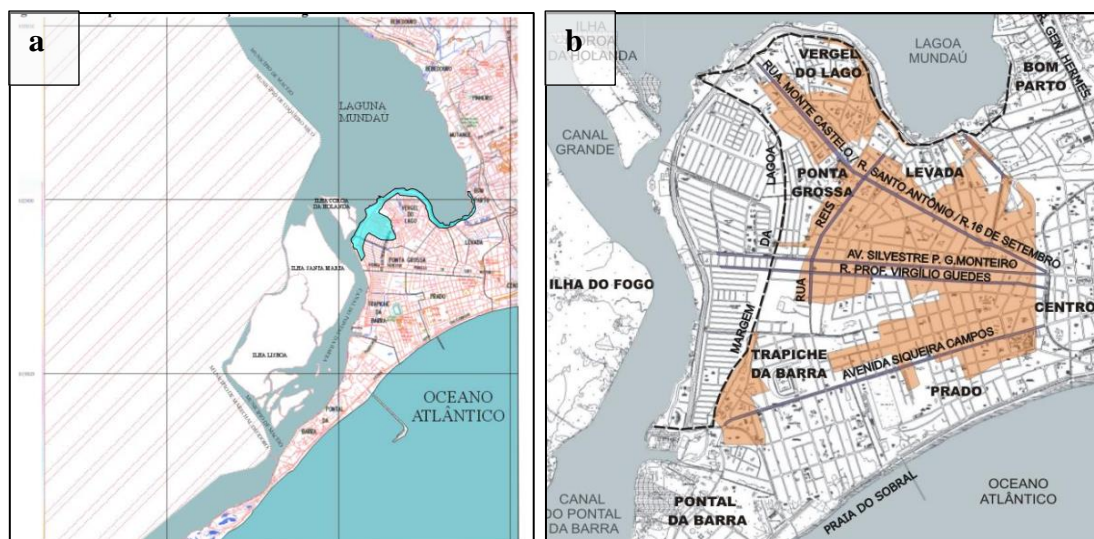


Figura 15 – a) Comparativo entre as feições morfológicas da lagoa Mundaú de 1960 e 2000, com destaque para a região azul clara que indica a área aterrada b) Orla da lagoa Mundaú na região aterrada, feições de 1960 e de 2000

Fonte: a) SMCCU (1960, 2000) *apud* Angelo (2004) b) Maceió (2000) *apud* Silva (2009)

### 3.3. ESTADO DO RIO DE JANEIRO

#### 3.3.1. Região Norte-Fluminense: Rio Paraíba do Sul

O rio Paraíba do Sul tem sua nascente no estado de São Paulo, sendo resultado da confluência dos rios Paraíba e Paraitinga. O rio passa pela fronteira entre Rio de Janeiro e Minas Gerais até entrar no estado fluminense. A foz do Rio Paraíba do Sul se localiza na região hidrográfica é a RH-IX (Baixo Paraíba do Sul e Itabapoana) e sua bacia hidrográfica ocupa 62.074 km<sup>2</sup>. O clima da região Norte Fluminense é predominantemente Aw, isto é, tropical úmido, com verão chuvoso e inverno seco (CAETANO *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Os principais usos da água do rio Paraíba do Sul são: abastecimento público, diluição de efluentes sanitários, irrigação e geração de energia hidrelétrica. Pela transposição do rio para a bacia do rio Guandu, estima-se que 64 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> sejam captados para abastecimento, sendo cerca de 75% apenas para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (CEIVAP, 2021).

Na região do Baixo Paraíba do Sul, no estado do Rio de Janeiro, o rio corta os municípios de Santo Antônio de Pádua, Aperibé, Cambuci, São Fidélis e Cardoso Moreira, Campos dos Goytacazes, São Francisco de Itabapoana e São João da Barra.

O rio passa pelo maior município da região Norte Fluminense, a cidade de Campos dos Goytacazes, a aproximadamente 36 quilômetros de distância da sua foz (Figura 16).

A cidade apresenta uma população estimada de 483.540 pessoas (IBGE CIDADES, 2024c).

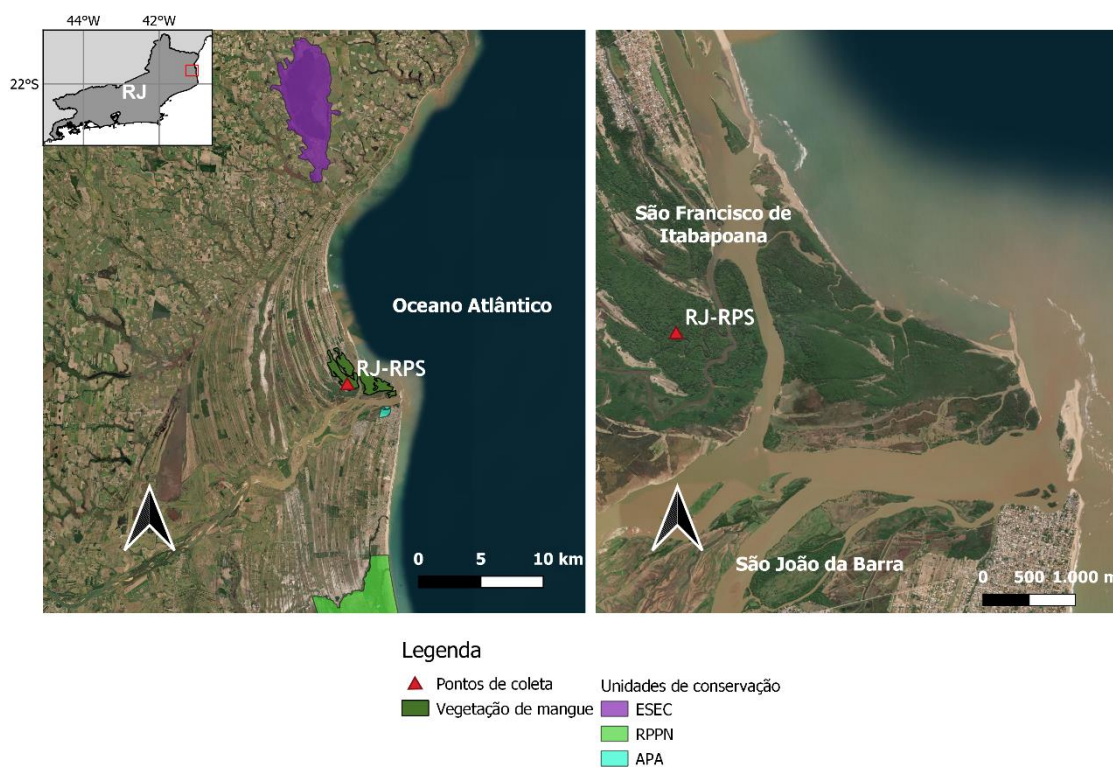


Figura 16 – Mapa da área de estudo com destaque para a região de manguezal e o ponto de coleta de testemunho na foz do rio Paraíba do Sul

Efluentes de duas ETEs (CODIN e GUARUS) presentes no município de Campos dos Goytacazes são desaguados no rio Paraíba do Sul (ANA, 2013). O rio Paraíba do Sul também recebe  $4,8 \text{ L s}^{-1}$  de esgoto *in natura* somente do município de Campos dos Goytacazes (ANA, 2013). O rio Paraíba do Sul recebe efluentes domésticos tratados e não-tratados de todas as cidades por onde passa (LOBÃO, 2019).

A estação de monitoramento da qualidade da água do INEA mais próxima da foz no rio Paraíba do Sul (estação PS441), localiza-se em Campos dos Goytacazes (INEA, 2021a). Entre os anos de 2012 e 2020, o IQA (índice de qualidade das águas) médio, cujo intervalo varia entre 0 e 100 ( $> 90$  é excelente e  $< 25$  é muito ruim), neste ponto foi de 65,30, sendo a água, então, considerada de média qualidade.

O crescimento populacional médio mais expressivo por década na cidade de Campos dos Goytacazes ocorreu entre 1950 e 1960 (Figura 17). Após este momento, o crescimento relativo decenal entre 1960 e 2010 variou de 5 a 14%. O crescimento de 14% entre 2000 e 2010 provavelmente foi impulsionado pela exploração de petróleo na Bacia

de Campos. Entre os anos de 2000 e 2010, o crescimento populacional de Campos dos Goytacazes seguiu a tendência dos outros municípios da Organização dos Municípios Produtores de Petróleo e Gás da Bacia de Campos (OMPETRO), sendo maior que o registrado na média dos outros municípios do estado e da região metropolitana do Rio de Janeiro (de SOUZA; TERRA, 2015). Isso pode ser atribuído à migração motivada pelo desenvolvimento econômico ocasionado pela indústria do petróleo.

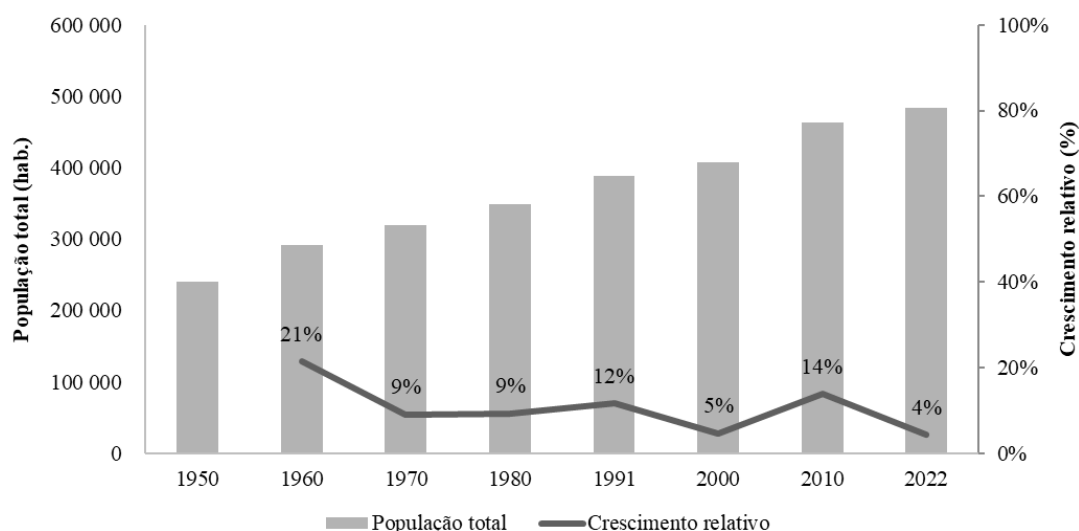


Figura 17 – População total do município de Campos dos Goytacazes e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022

Fonte: IBGE (2024a), IBGE CIDADES (2024c)

A redução no crescimento entre 2010 e 2022, pode ser consequência de oscilações no mercado de petróleo e reflexo da pandemia de Covid-19. Esse indício é corroborado ao se observar a redução na distribuição de *royalties* e, subsequente, redução nos postos de empregos formais no município de Campos dos Goytacazes a partir do ano de 2015 (SOUZA PASSOS; SILVA NETO, 2019).

A foz do rio Paraíba do Sul, está localizada na divisa entre dois municípios do estado do Rio de Janeiro: São Francisco de Itabapoana e São João da Barra, na região Norte Fluminense.

O município de São João da Barra se localiza a 334 km da capital fluminense. Sua população foi estimada no ano de 2022 em 36.573 habitantes (IBGE CIDADES, 2024d). A sede do município apresenta sistema de coleta e tratamento de esgoto atendendo o total de 28.577 pessoas no ano de 2020, o que representava 78,46% da população urbana (SNIS, 2021). No entanto, a ETE possui capacidade para tratar 20% do esgoto gerado

neste distrito, ocorrendo o lançamento *in natura* do excedente em corpos hídricos (CONSÓRCIO FATOR/ CONCREMAT / VG&P, 2019).

O município de São Francisco de Itabapoana é vizinho ao de São João da Barra e se localiza a 327 quilômetros do município do Rio de Janeiro. A população em 2022 era de 45.059 habitantes (IBGE CIDADES, 2024e) e segundo dados do SNIS não há coleta nem tratamento de esgoto no município (SNIS, 2024). No ano de 2010, a cidade estava posicionada na última colocação no ranking de esgotamento sanitário adequado entre os 92 municípios do estado do Rio de Janeiro (IBGE CIDADES, 2024e).

Na Figura 18, está representada a população total entre décadas, de 1950 a 2022, somados os habitantes dos municípios de São João da Barra e São Francisco de Itabapoana. Estão apresentados juntos pois a emancipação de São Francisco de Itabapoana ocorreu em 1995, portanto só existem dados censitários para município de 2000 em diante. Assim como em Campos dos Goytacazes, o crescimento relativo mais expressivo ocorreu entre 1950 e 1960. Após um momento de estagnação populacional entre as décadas de 1960 e 1980, observou-se um aumento de 7 a 16% a partir dos anos 1980 (Figura 18).

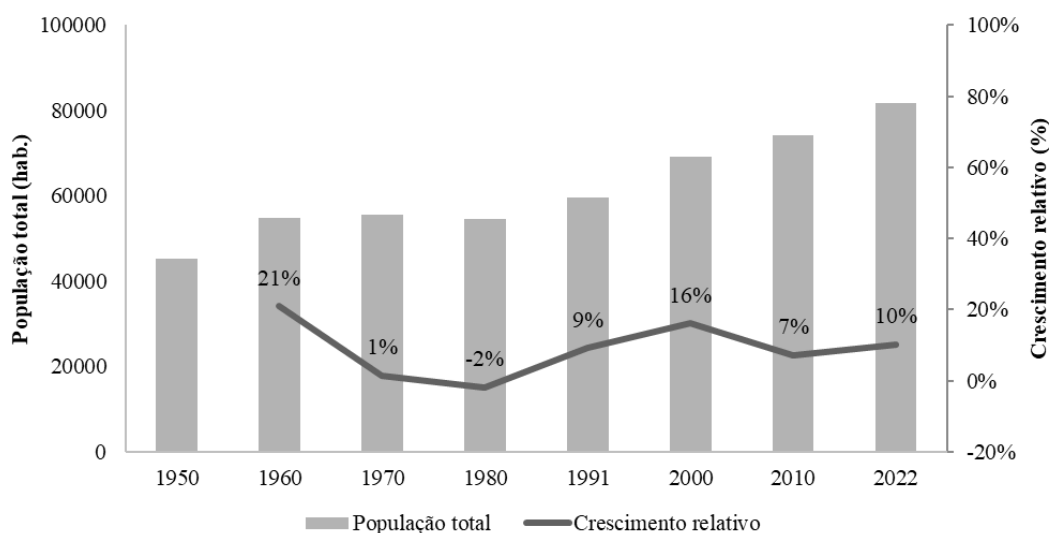


Figura 18 – População total do município de São João da Barra e São Francisco de Itabapoana juntos e seu crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022

Fonte: IBGE (2024a), IBGE CIDADES (2024e, 2024d)

São Francisco de Itabapoana se destaca entre os municípios da região por seu potencial agrícola. Sua economia é baseada principalmente na agropecuária, cultivo de cana-de-açúcar, mandioca e abacaxi, além da pesca artesanal (MOREIRA, 2023).

Historicamente, o município, de São Francisco de Itabapoana quando ainda pertencia a São João da Barra, destacou-se desde o século XIX por suas lavouras de cana-de-açúcar, um setor que recebeu um impulso significativo na década de 1970 com a implementação do Proálcool no Brasil. Além disso, a região ganhou notoriedade pelo cultivo de mandioca, estimulado pela instalação de uma fábrica de farinha de mandioca em meados do século XX (MOREIRA, 2023). Em 1995, se emancipou de São João da Barra a partir da lei estadual 2379/1995 (RIO DE JANEIRO, 1995).

### 3.3.2. Região Metropolitana – Baía de Guanabara: Rio Suruí e Rio Estrela

A baía de Guanabara (BG) está localizada no estado do Rio de Janeiro e cobre uma área de aproximadamente 380 km<sup>2</sup> resultando em um volume médio de água de 1,87.10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> e 131 km de perímetro (KJERFVE *et al.*, 1997). Ela é cercada pelos municípios: Rio de Janeiro, Duque de Caxias, Magé, Guapimirim, Itaboraí, São Gonçalo e Niterói, e é a maior baía do estado. Sua profundidade máxima é encontrada no canal principal (40 m), no entanto, 84% da baía tem profundidade menor que 10 m (FIGUEIREDO *et al.*, 2014). O clima da região é Aw, tropical com inverno seco e verão úmido, sendo a temperatura média de 25 °C (PCI, 2003).

No entorno da BG, cerca de 40% da floresta de mangue endêmica original está preservada, em grande parte por causa da criação da Área de Proteção Ambiental (APA) Guapimirim na região nordeste da baía (ALVES MARTINS *et al.*, 2020).

A BG tem sido historicamente sujeita a impactos antrópicos desde os primeiros dias da implantação da cidade do Rio de Janeiro. Esse processo começou com a exploração econômica, como a extração do pau-brasil, mas seguiu com o desmatamento de matas e florestas para obtenção de madeira e lenha como combustível, e o aterramento dos manguezais, considerados áreas insalubres (COSTA, 2015). Portanto, a exploração dos recursos econômicos da BG ocorre desde o início da colonização e se estendeu ao modelo agrário-exportador adotado pelo Brasil após a independência, em 1822 (BARRETO *et al.*, 2020).

Entretanto, os impactos ambientais na BG se intensificaram nas décadas de 1940 e 1950, com a expansão industrial. A instalação de indústrias farmacêuticas, químicas e de refinarias resultou na contaminação da baía por efluentes industriais. Além disso, o aumento populacional sem a devida infraestrutura para tratamento de esgoto levou ao

descarte inadequado de esgoto doméstico, tornando as praias internas da baía impróprias para banho e causando a eutrofização (BRITTO, 2003; ALENCAR, 2021).

As primeiras iniciativas destinadas a mitigar os impactos ambientais na BG tiveram início ainda durante o governo de Carlos Lacerda (1960-1965), com a criação da Superintendência de Urbanização e Saneamento (SURSAN). Contudo, foi com a implantação do Programa de Despoluição da baía de Guanabara (PDBG) em 1994, financiado pelo Banco Mundial e pelo *Japan Bank for International Cooperation* (JIBIC), que houve uma tentativa mais consolidada de melhorar as condições da baía (BRITTO, 2003).

Apesar dessa iniciativa, o programa acabou falhando na alocação eficiente de recursos, tornando-se uma experiência marcada por grandes gastos, poucos avanços significativos e uma limitada interação com as comunidades afetadas. Essa ineficácia comprometeu o impacto esperado do programa, resultando em poucos progressos no processo de despoluição da baía de Guanabara (BRITTO, 2003; COSTA, 2015).

Desta forma, a BG ainda se apresenta muito impactada e contaminada por diversas vias resultando em contaminação por metais, microplásticos, hidrocarbonetos e esgoto doméstico (AGUIAR *et al.*, 2016; SOARES-GOMES *et al.*, 2016; OLIVATTO *et al.*, 2019).

A BG sofre com a degradação ambiental causada pela grande urbanização nos seus arredores com condições ruins de saneamento (KCI TECHNOLOGIES, 2016). A ocupação desordenada do território e o crescimento populacional, foram determinantes para esse cenário. Além disso, a região apresenta um grande parque industrial, contando com duas refinarias, a Refinaria Duque de Caxias (REDUC) e a Refit (antiga refinaria Manguinhos). Os empreendimentos industriais são responsáveis por 20% da carga orgânica total e grande parte de substâncias tóxicas e metais que atingem a BG (LIMA, 2006; COELHO, 2007).

Os rios são transportadores de poluentes para a BG, como já foi observado por Geraldes *et al.* (GERALDES *et al.*, 2006), Potratz *et al.* (POTRATZ *et al.*, 2019) e Martins *et al.* (ALVES MARTINS *et al.*, 2020). Por exemplo, em uma amostragem de sedimento realizada em 44 pontos da BG, Martins *et al.* (*op. cit.*) constataram que os pontos próximos às fozes dos rios Suruí e Estrela apresentaram concentrações mais altas de zinco (46,32 a 102,11 mg kg<sup>-1</sup>), cádmio (0,22 a 1,27 mg kg<sup>-1</sup>) e chumbo (0,74 a 2,77 mg kg<sup>-1</sup>) em comparação com outros pontos na Baía de Guanabara.

O mapa da Figura 19 apresenta a região metropolitana ao redor da BG, com destaque para as unidades de conservação, os manguezais, e os pontos de coleta no rio Suruí e rio Estrela. Os rios Estrela e Suruí, onde as coletas de testemunhos foram realizadas, estão situados no setor central da bacia de drenagem de rios que desaguam para a BG (FIGUEIREDO *et al.*, 2014).

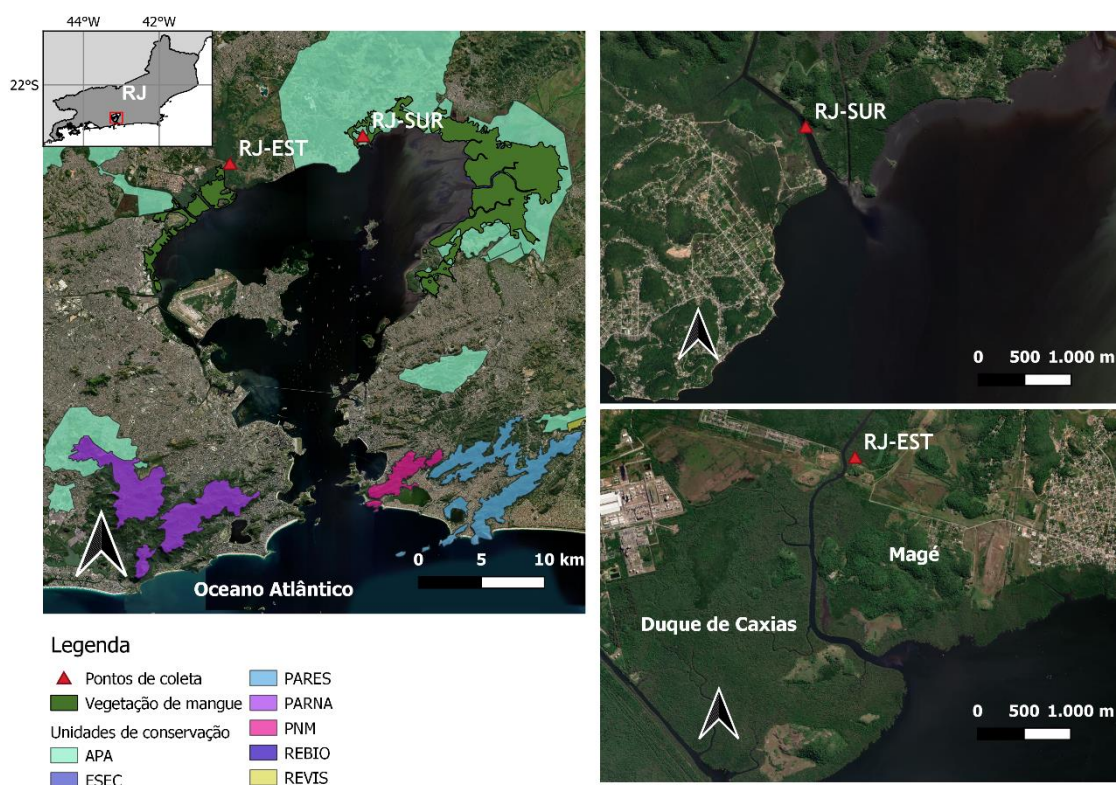


Figura 19 – Mapa da baía de Guanabara com destaque para a área de estudo onde foram coletados os testemunhos

As marés exercem influência importante na BG particularmente na região noroeste, onde ocorre estagnação da água e acúmulo de contaminantes (CARREIRA *et al.*, 2002; NETO *et al.*, 2006; MONTEIRO *et al.*, 2012; AGUIAR *et al.*, 2016; FRIES *et al.*, 2019). É nesta região da baía que desagua o rio Estrela, formado pela junção do rio Inhomirim e seu afluente Saracuruna, inserido no trecho oeste da região hidrográfica RH-V da baía de Guanabara (INEA, 2021b).

A bacia hidrográfica dos rios Estrela, Inhomirim e Saracuruna apresenta uma área de aproximadamente 35 mil hectares, e é uma das maiores bacias ao redor da BG com 348,88 km<sup>2</sup> de área de drenagem (KCI, 2016). O aporte de água doce do rio Estrela para

a baía contribui com uma vazão mínima estimada  $Q_{7,10}$  de  $1,27 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  na sua foz (INEA, 2013).

O rio Estrela cruza a Baixada Fluminense, onde há limitada drenagem, resultando num decréscimo na capacidade do corpo hídrico de transportar sedimentos. Com isso, são aportados preferencialmente partículas finas na região estuarina, formando a planície deltaica flúvio-marinha dominada pela maré, onde foi possível o estabelecimento de um manguezal (MIRANDA NETO, 2002). Na região próxima a sua foz, o rio Estrela divide dois municípios: Duque de Caxias e Magé.

Duque de Caxias, anteriormente um distrito de Nova Iguaçu, tornou-se um município independente em 1943, já contando com uma população de aproximadamente 100 mil habitantes, que foi atraída pela construção da rodovia que conectava o Rio de Janeiro à cidade de Petrópolis, posteriormente ampliada e conhecida como BR-040. Nesse período, a cidade ganhou a característica de "cidade dormitório", pois muitos de seus residentes trabalhavam no então Distrito Federal (IBGE CIDADES, 2024f).

Entre 1950 e 1965, a abertura de várias fábricas transformou Duque de Caxias em um subcentro metropolitano, resultando em um crescimento populacional de 160% entre as décadas de 1950 e 1960 (Figura 20). As principais companhias que impulsionaram esse crescimento foram a REDUC, a Fábrica Nacional de Motores (FNM), e a FABOR (COSTA, 2009).

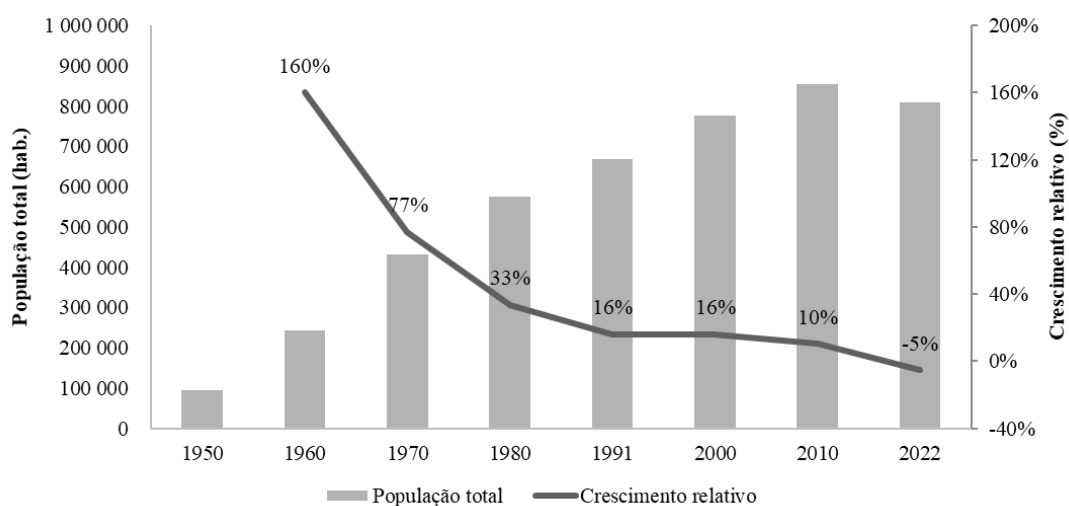


Figura 20 – População total do município de Duque de Caxias e crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022

Fonte: IBGE (2024a), IBGE CIDADES (2024g)

O município de Duque de Caxias abrange uma área de aproximadamente 467,3 km<sup>2</sup>, com 29,37% desse espaço urbanizado. De acordo com o censo de 2022, o município tem uma população estimada de 808 mil pessoas e um Índice de Desenvolvimento Humano (IDH) de 0,711, ocupando o 19º lugar entre as 92 cidades do estado do Rio de Janeiro (IBGE CIDADES, 2024g). No entanto, o sistema de saneamento básico do município apresenta deficiências: somente 44% do esgoto é coletado e apenas 7% é tratado (FIRJAN, 2017).

Os problemas de saneamento básico também afetam o ambiente local. Os rios do município monitorados pelo Instituto Estadual do Ambiente (INEA), como os rios Caboclo, Saracuruna e São João de Meriti, apresentam IQAs baixos. O rio Caboclo foi classificado como "muito ruim" (IQA entre 0 e 25), enquanto o Saracuruna e o São João de Meriti foram "ruins" (IQAs entre 25 e 50) entre 2012 e 2022 (INEA, 2022).

Ademais, o município de Duque de Caxias abriga cerca de 1376 indústrias, com destaque para os setores químico, petroquímico, metalúrgico, gás, plástico, mobiliário, têxtil e vestuário (AGEVAP; CBBG, 2022). Esses setores desempenham um papel importante na economia local, consolidando a posição de Duque de Caxias como um polo industrial na região metropolitana do Rio de Janeiro (Figura 21) (CAMAZ, 2015).

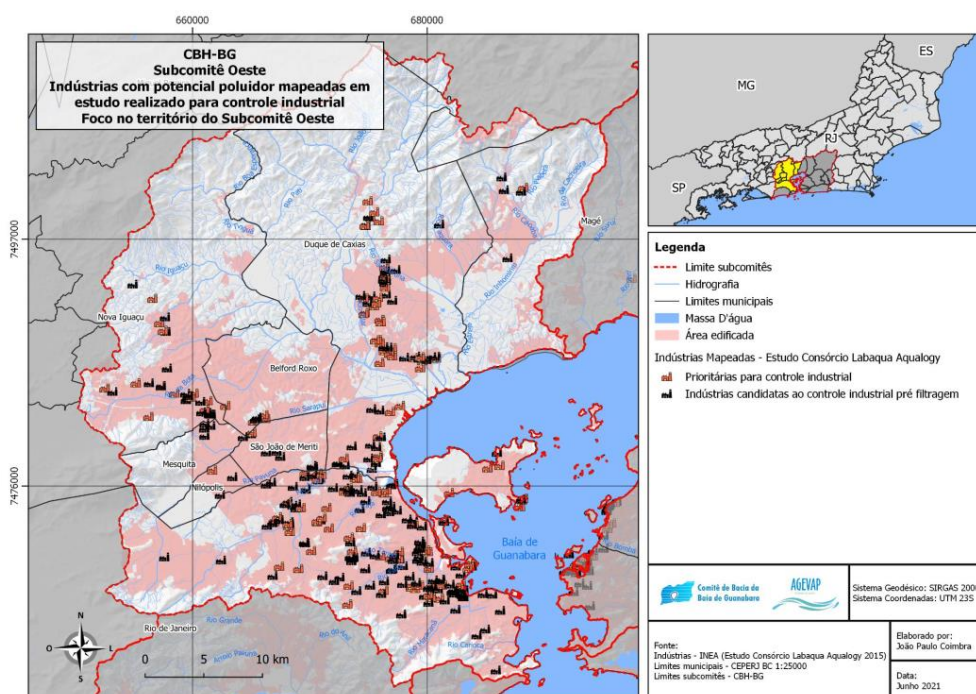


Figura 21 – Mapa com a localização de indústrias com potencial poluidor nos municípios Duque de Caxias, Nova Iguaçu, Belford Roxo, São João de Meriti, Mesquita, Nilópolis e Rio de Janeiro com foco nos territórios inseridos no Subcomitê Oeste da Bacia da Baía de Guanabara (CBH-BG)

Fonte: AGEVAP e CBBG (2022)

O rio Estrela atualmente apresenta contaminação por metais devido à recepção de efluentes industriais e domésticos, por óleo, causado por um vazamento em 2018, e por escoamento superficial (RANGEL *et al.*, 2011; DOS SANTOS; PAGNUSSAT, 2020). Além disso, a proximidade com o antigo lixão de Gramacho, que teve suas operações encerradas no ano de 2012, também pode ter contribuído para a contaminação por lixiviado na região (ABREU *et al.*, 2016).

O município de Magé apresentava em 2022 uma população estimada de 228 mil pessoas (IBGE CIDADES, 2024h). Entre as atividades econômicas de Magé, 89% correspondem a serviços, administração, defesa, educação, saúde e seguridade social (RIO DE JANEIRO, 2019; IBGE CIDADES, 2024h).

O rio Suruí está situado no distrito de Suruí do município de Magé, inserido no trecho leste da região hidrográfica RH-V da BG (INEA, 2021b). A bacia hidrográfica do rio Suruí apresenta uma área de aproximadamente 62 km<sup>2</sup> e possui extensão de 17 km (QUARESMA, 1997 *apud* ARAUJO, 2018). A montante do manguezal do rio Suruí há um adensamento populacional no distrito de mesmo nome.

O município de Magé coleta 28% do total de efluentes domésticos gerados, e não trata adequadamente o volume de efluentes gerado (AGEVAP; CBBG, 2022). O sistema de coleta de águas de Magé é misto, realizando a captação do esgoto e águas pluviais nas mesmas tubulações de PVC ou concreto. Parte da rede (cerca de 45% de sua extensão) corresponde à sub-bacia do Estrela, Inhomirim, Saracuruna, que tem como corpos hídricos receptores: ribeirão do Imbariê, rio Caiobá Mirim, córrego Timbira, rio Inhomirim, canal Imbariê e rio Estrela (MAGÉ, 2012).

Além dos efluentes domésticos, a construção do arco metropolitano e a presença da REDUC no município de Duque de Caxias são considerados duas grandes ameaças à qualidade ambiental dos manguezais presentes no território de Magé (BARRETO *et al.*, 2020)

Em 18 de janeiro de 2000 houve um vazamento de óleo combustível (óleo MF380) que atingiu alguns manguezais na porção interna da BG, dentre eles o do rio Suruí, onde foi observada alta mortalidade de árvores de mangue após o evento da contaminação (FARIAS, 2006).

A ocupação da região remonta ao século XVII, mas foi no século XIX que ela se destacou como uma rota para o escoamento do ouro produzido em Minas Gerais, especialmente após a construção da primeira estrada de ferro da América do Sul (LIMA; FERNANDES; FADEL, 2012). Após a abolição da escravatura, houve um grande

abandono de terras, e juntamente com as modificações nos cursos dos rios e os aterramentos de obras ferroviárias, causou obstruções nos rios e consequentes alagamentos por toda a Baixada Fluminense, contribuindo para o desenvolvimento da malária. O início do século XX marcou um momento de decadência para a Baixada Fluminense (FILHOTE, 2015).

Somente a partir da década de 1940 a localização do município de Magé atraiu grande migração, impulsionada pela instalação de indústrias, principalmente no setor têxtil (TCE, 2006). Ao analisar a série histórica populacional de Magé, observa-se um grande aumento relativo entre as décadas de 1960 e 1980, seguido por uma estabilização a partir dos anos 2000 (Figura 22) (IBGE, 2024b, 2024a).

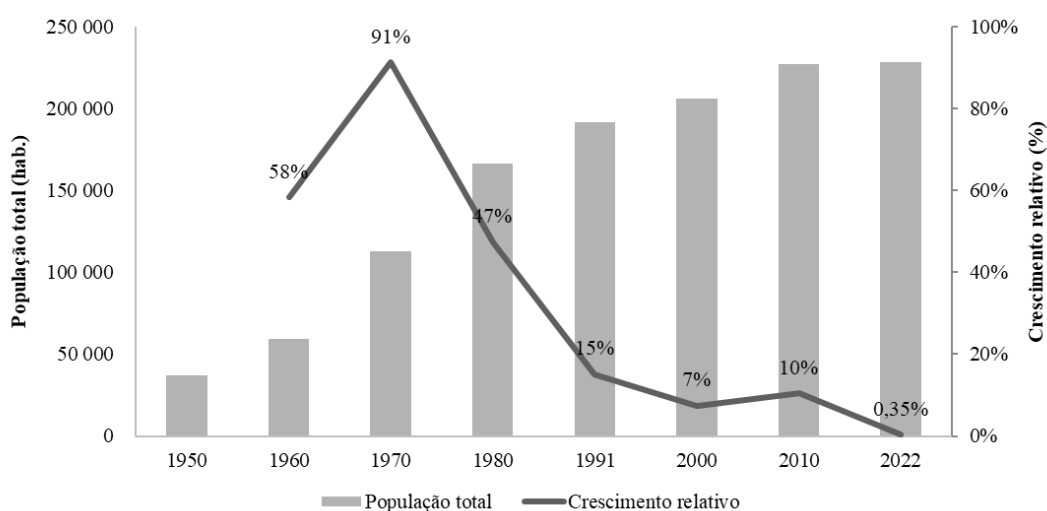


Figura 22 – População total do município de Magé e o crescimento relativo a cada década entre 1950 e 2022

Fonte: IBGE (2024a), IBGE CIDADES (2024h)

No ano de 1984, em decorrência da situação de degradação dos manguezais no entorno da BG, houve uma mobilização para preservação deste ecossistema que resultou na criação da APA de Guapimirim pelo decreto 90.225/1984 (BRASIL, 1984; ICMBIO, 2024). No ano de 2003, foi promulgada a Lei 1.624 do município de Magé, que instituiu a APA da Estrela, com uma área de aproximadamente 9,43 km<sup>2</sup> (MAGÉ, 2003, 2005). Nesta APA, são resguardados o Sambaqui do Porto de Estrela, o Sítio Arqueológico da Vila da Estrela e o Trecho da Ferrovia Mauá–Fragoso.

Magé possui dez unidades de Conservação, sendo elas: APA Estrela, APA Guapimirim, APA Petrópolis, APA Suruí, Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN) El Nagual, RPPN Querência, RPPN Campo Escoteiro Geraldo Hugo Nunes,

RPPN Barão de Mauá, Parque Nacional da Serra dos Órgãos e Parque Natural Municipal Barão de Mauá.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. COLETA DOS TESTEMUNHOS E PRÉ-TRATAMENTO

Os testemunhos de sedimento na foz do rio Paraíba do Sul (RJ) e no rio Estrela (RJ) foram coletados entre o final de 2021 e início de 2022, respectivamente. Os testemunhos coletados na foz do rio Potengi (RN), na lagoa Mundaú (AL) e no rio Suruí (RJ), foram coletados entre final de 2013 e início de 2014. Na Tabela 5, estão apresentadas mais informações sobre a localização e data de coleta de cada área. Em cada local foram coletados dois testemunhos, um para a análise geocronológica e outro para as determinações analíticas. Os testemunhos sedimentares foram coletados em tubos de inox de 7 cm de diâmetro e 1 m de comprimento.

Tabela 5 – Localização e data de coleta dos testemunhos de sedimento de manguezais estudados

<i>Estado</i>	<i>Município</i>	<i>Corpo hídrico</i>	<i>Sigla</i>	<i>Data</i>	<i>Localização</i>
<i>Rio Grande do Norte (RN)</i>	Natal	Rio Potengi	RN-NAT	28/11 a 02/12/2013	05°45'33,9"S 35°56'26,2"O
<i>Alagoas (AL)</i>	Maceió	Lagoa Mundaú	AL-MUN	23/10 a 27/10/2013	09°41'20,2"S 35°46'48,6"O
<i>Rio de Janeiro (RJ)</i>	S. Fco. de Itabapoana/ S. João da Barra	Rio Paraíba do Sul	RJ-RPS	14/11/2021	21°36'18,0"S 41°3'21,6"O
<i>Rio de Janeiro (RJ)</i>	Magé	Rio Suruí	RJ-SUR	25/04/2014	22°41'19,0"S 43°06'51,0"O
<i>Rio de Janeiro (RJ)</i>	Duque de Caxias/Magé	Rio Estrela	RJ-EST	25/03/2022	22°42'32,0"S 43°13'03,3"O

Os testemunhos foram seccionados no laboratório ou em campo. O testemunho destinado à datação foi seccionado do topo até a base a cada 2 cm. As amostras foram pesadas e levadas à estufa a 60 °C em recipientes de alumínio (pré-pesados em balança analítica), e quando secas, foram pesadas sucessivamente até chegar a peso constante.

O testemunho reservado para as determinações químicas foi seccionado desde o topo, em intervalos de 2 cm até a profundidade de 20 cm. Desta profundidade até o final do testemunho, as camadas foram seccionadas em intervalos de 5 cm. Em cada camada foi realizada a medição de Eh e pH (Figura 23).

As camadas destinadas a determinações de micropoluentes foram mantidas congeladas em freezer a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  até serem liofilizadas. Para a determinação de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e teor de finos, as camadas foram previamente levadas à estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  até obtenção de peso constante.



Figura 23 – Medição de Eh e pH de camada de testemunho de sedimento

#### 4.2. DETERMINAÇÃO DE TEOR DE FINOS, CARBONO ORGÂNICO TOTAL, NITROGÊNIO TOTAL, RAZÃO C/N, pH E Eh

O teor de finos, o COT e NT foram determinados no Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha (LAGOM) em todas as camadas dos testemunhos e são dados ainda não publicados.

O teor de finos (argila e silte) foi determinado segundo método de Suguio (1973) e Friedman e Johnson (1982). A primeira etapa objetiva retirar os sais do sedimento. Subamostras homogêneas (10 g) das camadas de sedimento foram lavadas com água destilada por três vezes consecutivas. O intervalo entre as lavagens foi de 24 h para a decantação do sedimento, e a cada vez a água com os sais foi retirada pelo processo de sifonação. Após essa etapa, o sedimento foi levado à estufa para secagem a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  até obtenção de peso constante. Depois de seco, adicionou-se o peróxido de hidrogênio em placa aquecedora para oxidação e consequente remoção da matéria orgânica presente no sedimento. O processo de lavagem com água destilada e secagem em estufa foi repetido e o sedimento foi posteriormente imerso em solução de ácido clorídrico (50%) para remoção do carbonato. Passadas mais 24 h, as amostras foram lavadas novamente, mas dessa vez por cinco vezes, e novamente secas em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  até obtenção de peso constante. Após essas etapas, as amostras foram pesadas (P1).

Em seguida as amostras foram peneiradas em peneira com malha de 0,062 (mm) com auxílio de água destilada. O material que passa pela peneira é a soma de silte e argila, e foi seco em estufa novamente a 60°C até obtenção de peso constante para depois ser pesado (P2).

O cálculo do teor de finos foi realizado pela equação 2:

$$\text{Teor de finos (\%)} = (P2/P1) \cdot 100 \quad (2)$$

As concentrações de COT e NT foram determinadas segundo o método de combustão a seco de Hedges e Sternn (1984). Cada amostra foi seca em estufa a 60 °C até a obtenção de peso constante, homogeneizada e macerada. Após essa preparação, 0,5 g foram pesadas em tubo Falcon.

Na primeira etapa eliminou-se o carbono inorgânico por ataque ácido (HCl 50%) em pH igual a 2 por 24 h em agitador rotativo para tubos (KASVI). Depois, as amostras de sedimento foram lavadas repetidas vezes com água destilada para remoção do ácido por meio de centrifugação (centrífuga DAIKI 80-2B) a 3.000 rpm por 5 minutos. A cada vez removia-se o sobrenadante e adicionava-se água destilada. As amostras foram posteriormente levadas a estufa (60 °C) até obtenção de peso constante.

Na segunda etapa, uma alíquota de 5 mg foi retirada de cada amostra descarbonatada e seca para ser pesada em cápsulas de estanho. Essas cápsulas foram inseridas diretamente no analisador elementar (Flash 2000, Thermo Scientific) para combustão da amostra a 1000 °C sob atmosfera de oxigênio puro. Os gases gerados pela combustão (CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>) são carregados por pelo gás hélio (ultrapuro) e analisados por condutividade térmica para determinação de C e N. A quantificação foi realizada por uma curva de calibração com cistina (Perkin Elmer, USA) como padrão. Por fim, as concentrações obtidas foram corrigidas pelo teor de carbonato.

### 4.3. DATAÇÃO POR <sup>210</sup>Pb E TAXA DE SEDIMENTAÇÃO

#### 4.3.1. Datação dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-SUR

A datação dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-SUR foi realizada em parceria com o Laboratório de Radioecologia e Mudanças Globais (LARAMG) da UERJ e determinadas por Araujo (2018), que analisou a distribuição temporal de

hidrocarbonetos alifáticos, policíclicos aromáticos, esteróis e triterpenos nos testemunhos mencionados acima.

Em resumo, o método seguiu as seguintes etapas:

- 1) As amostras, previamente secas a 60°C em estufa, foram maceradas e 20 g de cada uma foram acondicionadas em recipientes de plástico vedados para evitar a perda de  $^{222}\text{Rn}$ . A geometria e densidade do conjunto foram medidas meticulosamente para utilização em cálculo do parâmetro de eficiência do detector.
- 2) As amostras foram levadas ao detector de germânio hiperpuro (HPGe), modelo EG & G ORTEC da Camberra, acoplado a um espectrômetro de radiação gama de baixa energia. O detector apresentou eficiência relativa de 27,7% e resolução de 1,8 keV (largura do pico a meia altura) para a energia de 1332keV do  $^{60}\text{Co}$ . A identificação dos radionuclídeos ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{235}\text{U}$  e  $^{137}\text{Cs}$ ) foi realizada através da calibração do espectro de energia.
- 3) A calibração é realizada com energias já bem conhecidas, como a do  $^{210}\text{Pb}$  (46,5 keV). Também foi realizado o cálculo da eficiência do detector, que é dependente da energia do fóton a ser contado e da geometria de contagem (tamanho, posição e forma da amostra).
- 4) As curvas de eficiência foram geradas com auxílio do *software* Genie 2000 – *Gamma Acquisition & Analysis*, da Camberra. Com base nas curvas de eficiência, foram calculadas as atividades específicas dos radionuclídeos.
- 5) Por fim, há a contagem da emissão de raios gama dos radionuclídeos de interesse em cada amostra. Elas foram contadas individualmente por 86.400 segundos (24 h). As taxas de contagem (contagem líquida de radionuclídeo por segundo, cps) são proporcionais às atividades dos radionuclídeos, e assim calcula-se pela equação 3:

$$A(e) = \frac{N}{m \cdot \varepsilon} \quad (3)$$

onde: A(e) é a atividade específica do radionuclídeo (em Bq kg<sup>-1</sup>), N = número de contagens líquidas do radionuclídeo (cps),  $\varepsilon$  = Eficiência do detector, m= massa da amostra (g).

#### 4.3.2. Datação dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST

A datação dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST foi realizada no Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) na Universidade de São Paulo (USP). Utilizou-se a espectrometria gama de alta resolução, empregando um espectrômetro constituído de um detector de germânio hiperpuro (HPGe) (EG&G ORTEC, modelo GMX50P, resolução média de 2,0 keV para o pico de 1332,35 keV de  $^{60}\text{Co}$ ) e software MAESTRO (versão 6). O método utilizado foi descrito em detalhes por (FERREIRA *et al.*, 2015)

Para a análise, foram pesadas alíquotas de 7 a 14 g de massa seca, das camadas 0-2 até 40-42 cm. As amostras de sedimento secas foram homogeneizadas, maceradas e acondicionadas em recipientes de polietileno cilíndricos. Somente após 20 dias do preparo e acondicionamento das amostras foi realizada a contagem no espectrômetro por, aproximadamente, 20 h (70.000 s). Esta espera de 20 dias é necessária para que haja o estabelecimento do equilíbrio secular entre os radionuclídeos da série do  $^{238}\text{U}$ .

A calibração do detector é realizada diariamente com fontes calibradas de  $^{60}\text{Co}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , juntamente com a medição da radiação de fundo e a análise da eficiência de contagem, por meio da determinação dos radionuclídeos presentes em materiais de referência certificados (IAEA-326 e IAEA-327). O controle estatístico da qualidade do método foi realizado ao determinar as atividades dos nuclídeos de interesse nos materiais de referência supracitados, calculando desvios/erros entre valores esperados e determinados para os nuclídeos analisados (Tabela 6).

Tabela 6 – Análise de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$  (em  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) nos materiais de referência certificados

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

<sup>a</sup> Corrigida devido ao decaimento dos radionuclídeos nos materiais de referência.

<sup>b</sup> Valores de atividade (média ± desvio padrão).

<sup>c</sup> Valor de informação.

#### 4.3.3. Aplicação de modelos CFCS, CIC, CRS

Há três modelos mais utilizados para a determinação da geocronologia baseada em  $^{210}\text{Pb}$ : o modelo de Fluxo Constante e Sedimentação Constante (*Constant Flux, Constant Sedimentation – CFCS Model*), o modelo da Concentração Inicial Constante (*Constant Initial Concentration – CIC Model*) e o método do fluxo constante ou da taxa de aporte constante (*Constant Rate of Supply – CRS Model*). Para os três modelos, a atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso é calculada a partir da diferença entre  $^{210}\text{Pb}$  total e o  $^{210}\text{Pb}$  suportado (Equação 4). A concentração de  $^{226}\text{Ra}$  encontrada é considerada a concentração de  $^{210}\text{Pb}$  suportado, dado o equilíbrio secular entre os elementos.

$$^{210}\text{Pb}_{\text{exc}} = ^{210}\text{Pb}_{\text{total}} - ^{210}\text{Pb}_{\text{sup}} \quad (4)$$

O modelo CFCS (APPLEBY; OLDFIELD, 1992; FERREIRA *et al.*, 2015) parte da premissa de que tanto a taxa de sedimentação quanto o fluxo de  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  é constante. A equação 5 a seguir apresenta o modelo de idade para as camadas do testemunho:

$$t = \frac{z}{v} \quad (5)$$

onde:  $v$  = taxa de sedimentação;  $t$  = idade da subamostra;  $z$  = profundidade da subamostra.

O modelo CIC (ROBBINS; EDGINGTON, 1975) apresenta como premissa a atividade inicial constante de  $^{210}\text{Pb}$ . Neste modelo assume-se que o  $^{210}\text{Pb}$  não suportado não se alterou durante o processo de deposição sedimentar da camada, e é usualmente aplicado para locais em que a taxa de sedimentação foi constante durante o período estudado. Portanto, a variação de deposição de  $^{210}\text{Pb}$  é diretamente proporcional à taxa de sedimentação. Não é muito utilizado para áreas em que houve pressão antrópica, visto que nesses locais a taxa de sedimentação costuma se intensificar com o tempo (COHEN, 2003; WHITE, 2015). A equação 6 a seguir apresenta o modelo de idade para as camadas do testemunho:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{a_0}{a} \right) \quad (6)$$

onde:  $\lambda$  = constante de decaimento radioativo do  $^{210}\text{Pb}$ ;  $a_0$  = atividade inicial de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso;  $a$  = atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso da subamostra.

O modelo CRS (APPLEBY; OLDFIELD, 1978; APPLEBY, 2002) é formulado a partir da premissa de que o fluxo de  $^{210}\text{Pb}$  para o sedimento superficial é constante e não depende de variações na taxa de sedimentação. Nesse modelo, a concentração inicial varia inversamente à taxa de sedimentação. A equação 7 a seguir apresenta o modelo de idade para as camadas do testemunho:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left( \frac{A_0}{A} \right) \quad (7)$$

onde:  $\lambda$  = constante de decaimento radioativo do  $^{210}\text{Pb}$ ;  $A$  = inventário de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso do testemunho;  $A_0$  = inventário de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso do topo do testemunho até a profundidade da subamostra.

Se as taxas de sedimentação tiverem sido constantes ao longo do tempo, as diferenças entre CIC e CRS serão pequenas. Para quando houver diferenças discrepantes entre os resultados da aplicação do modelo CRS e CIC, a utilização de um marcador cronoestratigráfico é uma ferramenta necessária (APPLEBY, 2008). Quando nenhum dos modelos for aplicável, os marcadores cronoestratigráficos podem ser utilizados como referências para ajustar o modelo CRS (APPLEBY, 2008).

#### 4.4. DETERMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES POR ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A determinação de PCBs, PBDEs, PBBs, OCPs, CUPs e PCPs seguiu a metodologia de Pintado-Herrera *et al.* (2016) para sedimentos, totalizando 113 compostos e foi realizada na Universidad de Cádiz, Espanha, com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Pablo Lara Martín. O método se baseia na extração acelerada por solvente com *clean up* interno na célula e análise por GC-MS/MS. Por uma questão de disponibilidade de amostra, algumas camadas foram alternadas nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-SUR e RJ-EST, conforme apresentado na Figura 24.

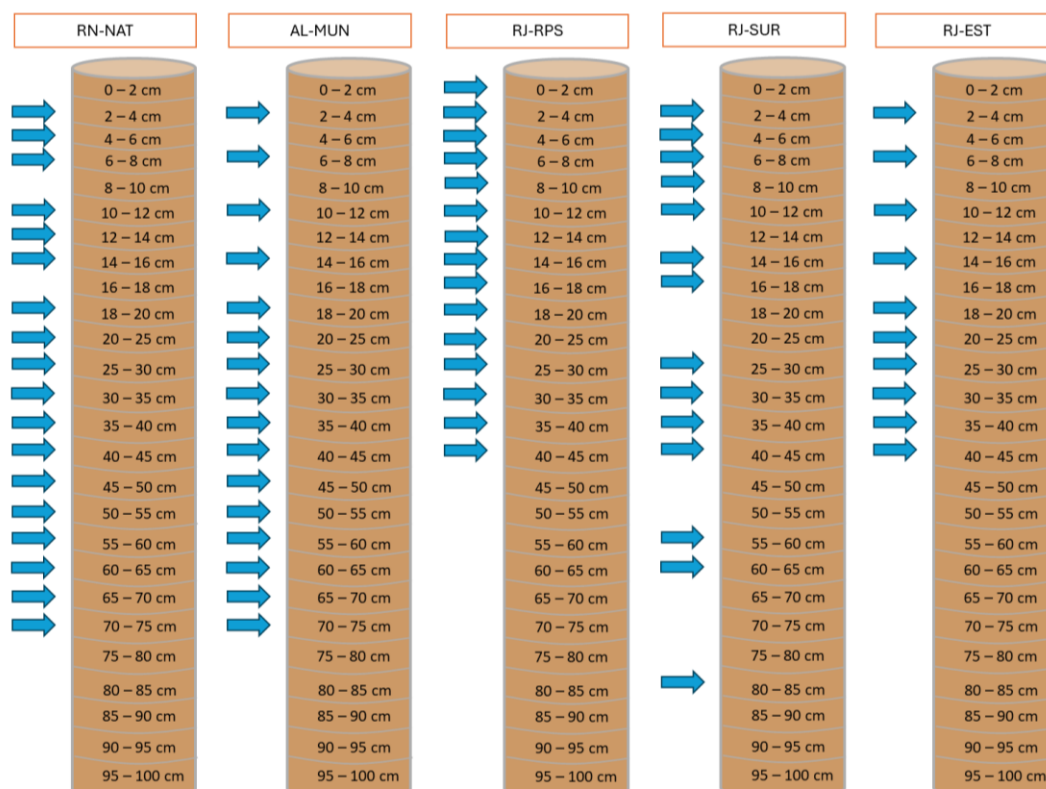


Figura 24 – Camadas de sedimento em que houve determinação de micropoluentes nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

#### 4.4.1. Reagentes e materiais

Diclorometano, acetato de etila e metanol grau HPLC foram adquiridos da empresa Sigma (Barcelona, Espanha) e a água ultrapura Milli-Q<sup>®</sup> foi obtida de sistema de filtragem da Millipore.

Padrões de BP-3, OC, *musk* xileno, *musk* cetona, *musk* moskene, TCS, metiltriclosan (MTCS), 2-hidroxibenzofenona (2-OHBP), ODPABA, HMS, EHS, EHMC, 4-MBC, e benzofenona-2,3,4,5,6-d<sub>5</sub> foram adquiridos da Sigma Aldrich (Barcelona, Espanha). Padrões de celestolida, tonalida, traseolida (ATII), pantolida, *musk* tibetene, *musk* ambrette, PBBs (1, 2, 3, 4, 7, 9, 10, 18, 26, 29, 30, 31, 38, 49, 52, 53, 80, 101, 103, 153, 155) e PBDEs (15, 28, 47, 99, 153, 154) foram adquiridos da LGC Standards (Barcelona, Espanha). Padrões de DEET, galaxolida, atrazina, pesticidas organoclorados ( $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH,  $\beta$ -HCH, heptacloro, heptacloro epóxido,  $\alpha$ -endossulfam,  $\beta$ -endossulfam, *cis*-clordano, *trans*-clordano, *p,p'*-DDT, *p,p'*-diclorodifenildicloroetano (*p,p'*-DDD), *p,p'*-diclorodifenildicloroetileno (*p,p'*-DDE),

sulfato de endossulfam, dieldrin, endrin, metoxiclor, e aldrin), etiona, parationa, clorpirifós, PCBs (52, 101 138, 153, 180 e 187), bifentrina, permetrinas, fenvaleratos, cipermetrinas e fenotrina, foram obtidas da Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemanha). Os padrões deuterados de HPAs (acenafteno-d<sub>10</sub>, criseno-d<sub>12</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub> e perileno-d<sub>12</sub>) também foram obtidos da Dr Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemanha). OTNE 1-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-2,3,8,8- tetrametil-2-naftalenil) etanona) foi obtida em Bordas Chinchurreta Destillations (Sevilla, Espanha). Triisobutilfosfato (TiBP), Tributilfosfato (TnBP), EHDPP, TPP, Dicresil fosfato (DCP I e II), Tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP), Tris(*o*-tolil) fosfato (TOTP), Tris(*m*-tolil) fosfato (TMTP), Tris(*p*-tolil) fosfato (TPCP) e TPP-d<sub>15</sub> foram adquiridos com a Chiron (Trondheim, Noruega). As soluções-estoque dos padrões foram preparadas em acetona ou metanol e armazenadas a -20°C.

A sílica (70-230 *mesh*) e o cobre foram obtidos na Sigma-Aldrich (Madri, Espanha). A ativação desses adsorventes foi realizada de acordo com procedimentos da Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*, EPA) (U.S. EPA, 1996a, 1996b). A sílica foi muflada por 10 h a 130 °C e o cobre foi ativado com ácido clorídrico concentrado (37%) e posteriormente armazenado em *n*-hexano. A terra diatomácea foi adquirida da Agilent Technologies (Madri, Espanha) e foi descontaminada com metanol e muflada (4 h a 400 °C). Filtros de centrífuga de politetrafluoroetileno (PTFE) (diâmetro do poro igual a 0,22 µm) foram adquiridos da National Scientific (Claremont, Estados Unidos).

#### 4.4.2. Extração líquida pressurizada com *clean up* dentro da célula

O primeiro método de extração de sedimentos segue o procedimento de acordo com Pintado-Herrera *et al.* (2016). Uma alíquota de 1,5 a 4 g de sedimento de cada amostra foi dopada com fluoranteno-d<sub>10</sub> (80 ng mL<sup>-1</sup>) 24 h antes da extração. Posteriormente essa alíquota foi misturada com 2 g de terra diatomácea, e inserida em células de aço inoxidável de 11 mL de volume para o Extrator Acelerado por Solvente (ASE – *Accelerated Solvent Extractor*). As células do ASE foram montadas seguindo a sequência de inserção e intercalada por filtros de celulose: primeiro foi adicionado 0,5 g de cobre ativado, depois 2 g de sílica e por último a mistura de sedimento com terra diatomácea. Dessa maneira, o *clean up* foi realizado dentro da célula através da sílica, e o cobre ativado teve a função de remover o enxofre que pode causar interferência nas

análises cromatográficas. O uso da terra diatomácea tem a finalidade de otimizar a percolação do solvente e minimizar a aglutinação das partículas (PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2016). As células preparadas foram então colocadas no equipamento ASE Dionex 350, e a extração foi conduzida em três ciclos de 5 min, utilizando diclorometano como solvente, a uma pressão de 1500 psi e a uma temperatura de 100 °C (Figura 25).

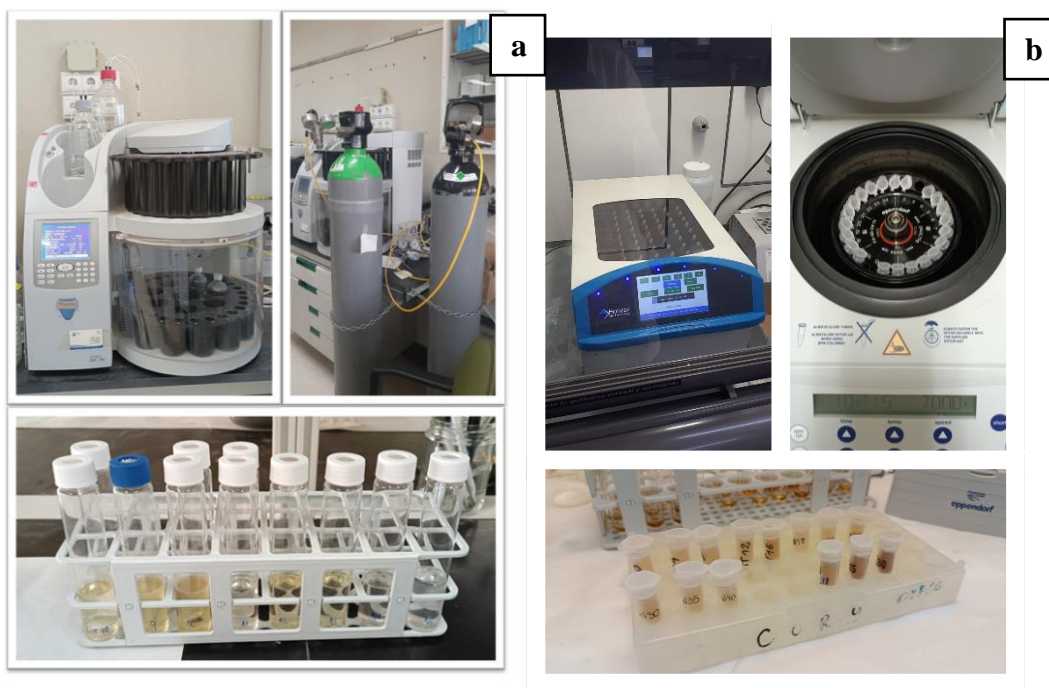


Figura 25 – (a) Primeira etapa da extração utilizando o Extrator Acelerado por Solvente Dionex 350 (b) Segunda etapa que inclui a evaporação dos extratos, ressuspensão em acetato de etila e filtração em centrífuga

Os extratos obtidos apresentavam um volume aproximado de 22 mL. Posteriormente foram retirados e evaporados até completa secagem sob fluxo de nitrogênio (Evaporador XcelVap, Horizon technology). Os extratos secos foram ressuspensos em 500  $\mu$ L de acetato de etila, e filtrados em filtros de PTFE (0,22  $\mu$ m) na centrífuga (5424 R, Eppendorf) a 7000 rpm por 10 min. Após a filtragem, foram transferidos para *vials* e armazenados a -20 °C.

#### 4.4.3. Determinação de PCBs, PBDEs, PBBs, OCPs, CUPs e PCPs por GC-MS/MS

Antes das injeções, os extratos foram dopados com padrões internos (acenafteno-d<sub>10</sub>, benzofenona-d<sub>5</sub>, criseno-d<sub>12</sub>, fenantreno-d<sub>10</sub>, trifenilfosfato-d<sub>15</sub>, perileno-d<sub>12</sub>) na concentração de 90 ng mL<sup>-1</sup>. A identificação e quantificação dos analitos foram realizadas por meio de um cromatógrafo a gás (SCION 456-GC, Bruker) acoplado a um espectrômetro de massas de triplo quadrupolo (SCION TQ, Bruker) equipado com amostrador automático CP 8400.

A coluna utilizada foi BR-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi o hélio a 1 mL min<sup>-1</sup>. A rampa de temperatura parte inicialmente de 70 °C por 3,5 min, seguida de um aumento a 25 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C, e então aumenta em uma taxa de 5 °C min<sup>-1</sup> até 320 °C, mantendo esta temperatura por 5 min. O volume de injeção foi 1 µL em modo *splitless* e o atraso de solvente foi ajustado para 4,5 min. O detector de massas foi operado em modo de monitoramento de reações múltiplas (MRM) utilizando uma fonte de ionização por elétrons (EI) (Tabela 7).

Tabela 7 – Condições das análises cromatográficas

CG (SCION 456-GC, Bruker) – MS (quadrupolo (SCION TQ da Bruker) Amostrador automático CP 8400	
Coluna	BR-5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Gás	1 ml min <sup>-1</sup> (hélio)
Volume de injeção	1 µL em modo splitless
Temperatura do forno	70 °C por 3,5 min 25 °C min <sup>-1</sup> até 180 °C (4,4 min) 5 °C min <sup>-1</sup> até 320 °C (28,0 min) <i>hold</i> por 5 minutos
Temperatura do injetor e interface	280 °C
Temperatura da fonte de íons	250 °C
Ionização	MRM (monitoramento de reações múltiplas) EI (Ionização de elétrons) Impacto de elétrons: 70 eV
Gás de colisão	Argônio a 2 mTorr

Fonte: Adaptado de Pintado-Herrera *et al.* (2016)

Sempre antes das injeções de amostras, foi realizada a injeção de curvas de calibração dos compostos em acetato de etila abrangendo a faixa de concentrações de 1 a 400 ng mL<sup>-1</sup>. A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas comparando os tempos de retenção, usando ao menos duas transições (uma para quantificação e outra para confirmação) e comparando a razão de íons dos compostos nos padrões e nas amostras (Tabela 36 – APÊNDICE A).

Todos os dados foram processados usando o software Bruker MS Workstation 8. O tipo de ruído selecionado foi a raiz quadrada média (RMS) e os limites de detecção foram calculados para o íon de quantificação (Tabela 36 – APÊNDICE A). Os limites de detecção instrumental (iLD) e de quantificação instrumental (iLQ) para cada composto-alvo foram calculados com base na relação sinal-ruído de 3 e 10, respectivamente, utilizando a solução padrão de concentração mais baixa. Os limites de detecção e quantificação do método (mLDs e mLQs, respectivamente) foram calculados dividindo o valor de iLD e iLQ pelo fator de concentração (Tabela 36 – APÊNDICE A) e serão tratados apenas como LD e LQ nesta tese.

#### 4.4.4. Controle de qualidade analítico

Todo o material utilizado foi descontaminado por meio de lavagens sucessivas com água da torneira, seguidas de água ultrapura (Milli-Q<sup>®</sup>) e etanol. Toda a vidraria, após a limpeza inicial, foi muflada por 4h30min a 450 °C para garantir a completa descontaminação. Brancos foram realizados em todos os dias de extração, utilizando apenas terra diatomácea, e todo o procedimento de extração foi conduzido da mesma forma que para as amostras de sedimento. Os valores obtidos dos brancos foram posteriormente subtraídos dos valores das amostras de testemunho. Para verificação da recuperação, as amostras foram dopadas com padrão sub-rogado fluoranteno-d<sub>10</sub> a 80 ng mL<sup>-1</sup>, e o percentual de recuperação foi de 103 ± 22 %. Adicionalmente, a cada cinco amostras injetadas, um branco de acetato de etila puro foi injetado para monitorar possíveis contaminações nas injeções. O tempo de retenção e o sinal de resposta foram avaliados para cada sequência analítica através da injeção de uma curva de calibração dos compostos antes da injeção das amostras.

#### 4.5. ATIVIDADE ESTROGÊNICA – ENSAIO YES

O ensaio *in vitro* YES foi realizado de acordo com o procedimento estabelecido no Laboratório de Engenharia Sanitária (LES) na Universidade do Estado do Rio de Janeiro (GOMES, 2020; GOMES *et al.*, 2023).

Este ensaio determina a atividade estrogênica das amostras e foi desenvolvido por Routledge e Sumpter (ROUTLEDGE; SUMPTER, 1996). A levedura *Saccharomyces cerevisiae* modificada com um receptor de estrogênio humano produz uma resposta quando esse receptor se liga a alguma substância, como explicado na Figura 7. Quando há a secreção da enzima  $\beta$ -galactosidase, ela metaboliza o substrato cromogênico CPRG, alterando a cor de amarelo para vermelho. A medida de atividade estrogênica é realizada por espectrofotometria pela absorvância a 575 nm para quantificação dessa alteração de cor. No protocolo original de Routledge e Sumpter (1996), a quantificação é feita a 540 nm, mas depois da pesquisa realizada por Gomes (2020), foi observado que em 575 nm era obtido o maior valor de absorção, sendo assim, foi o comprimento de onda adotado no laboratório.

##### 4.5.1. Reagentes e materiais

Os solventes metanol, acetona, etanol e *n*-hexano foram adquiridos da Tedia (grau HPLC) e a água ultrapura obtida por meio de sistema Milli-Q<sup>®</sup>.

Os reagentes utilizados para preparo do cultivo e análise do ensaio YES foram adquiridos da Sigma-Aldrich (pureza > 98%), com exceção do CPRG que foi obtido da Merck e os reagentes e preparo de soluções para o ensaio podem ser consultados no Anexo I em Gomes (2020).

O ensaio foi realizado em microplacas de 96 poços (K12-096) adquiridas da Kasvi, e os cartuchos utilizados na etapa da extração em fase sólida (Strata-X e Strata-SAX, 500mg/6mL) foram adquiridos da Phenomenex.

##### 4.5.2. Preparo e extração de sedimento do testemunho RJ-RPS

O ensaio YES foi realizado para doze camadas de 0 a 25 cm do testemunho de sedimento RJ-RPS seguindo a metodologia descrita em Gomes *et al.* (2023) com algumas

adaptações. O sedimento liofilizado (10 g) foi extraído por banho ultrassônico (Odontobras 1440D) de 10 min e centrifugado (Novatecnica NT810) a 1500 rpm por 5 min em 3 ciclos com 10 mL de metanol. Esse extrato combinado foi avolumado para 250 mL com água ultrapura.

Posteriormente, o extrato avolumado foi levado para a segunda etapa de extração e *clean up*, realizados por extração em fase sólida com os cartuchos Strata X e Strata-SAX, respectivamente.

O condicionamento dos cartuchos seguiu a seguinte sequência: para o Strata-SAX, foram percolados 5 mL de metanol duas vezes e 5 mL de água ultrapura duas vezes. Para o Strata-X, a percolação envolveu três vezes de 2 mL de *n*-hexano, 2 mL de acetona, três vezes 2 mL de metanol e 10 mL de água ultrapura a pH igual a 3. Após o condicionamento, os cartuchos foram acoplados ao *manifold* (Strata SAX acima do Strata X) e a amostra foi percolada a uma taxa de 3 mL min<sup>-1</sup> sob vácuo pelos cartuchos.

Depois da percolação das amostras, foi realizado o *clean up* passando 10 mL de uma solução de metanol: água ultrapura (1:9 v/v) durante 10 min pelos cartuchos Strata X. Por fim, a eluição foi realizada com 4 mL de acetona em um frasco cônico graduado. O volume é dividido em duas frações em dois *vials* de 4 mL. O primeiro *vial* com 2 mL do extrato foi então, seco com um suave fluxo de ar em vácuo e, por fim, resolubilizado em 1 mL de etanol.

#### 4.5.3. Ensaio Yeast Estrogen Screen (YES)

O ensaio foi realizado em microplacas de 96 poços em capela de fluxo laminar com materiais estéreis descartáveis ou esterilizados. Nesses poços foram inseridos o meio de análise composto por meio de cultivo, levedura e CPRG), e a amostra (GOMES, 2020).

Nas placas foi realizada uma diluição serial (fator = 2) em 12 poços de amostras concentradas e do controle positivo E2. Em cada placa havia 2 fileiras (duplicatas) de amostras, 2 fileiras de controle positivo, e 4 fileiras de controle negativo. Nas fileiras de controle negativo foi adicionado 10 µL de etanol absoluto (grau HPLC) e 200 µL do meio de análise. Nas fileiras de amostra foram inseridos 10 µL de cada diluição da amostra e 200 µL do meio de análise. Nas fileiras do controle positivo E2, foram inseridos 10 µL de cada diluição de E2 (controle positivo) e 200 µL do meio de análise (GOMES, 2020).

Logo após, as placas foram agitadas por 2 min em agitadora (marca IKA, modelo MS-3) e posteriormente incubadas a 30 °C em estufa (Nova Ética 410) por 72 h. Após

esse tempo de incubação, as placas tiveram as leituras de absorvância determinadas nos comprimentos de onda 575 e 620 nm com o espectrofotômetro leitor de microplacas VersaMax (Molecular Devices). O comprimento de onda de 620 nm mede a turbidez (crescimento celular) (GOMES, 2020) e a absorvância é corrigida a partir da equação 8:

$$Abs_{corr} amostra = Abs_{575} amostra - (Abs_{620} amostra - Abs_{620} controle negativo) \quad (8)$$

As curvas de dose-resposta foram realizadas com auxílio do software *Origin® 6.0* (OriginLab) traçando absorvâncias médias corrigidas das amostras vs. concentrações em escala logarítmica.

O EQ-E2 foi obtido pela interpolação entre curva dose-resposta do controle E2 e das amostras, através de modelo logístico (GOMES, 2020):

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (x_0/x)^p} + A_2 \quad (9)$$

onde:  $A_1$  e  $A_2$  são os valores máximo e mínimo da curva E2 ajustada,  $x_0$  é CE50 para E2,  $p$  é a inclinação da curva sigmoideal e  $(x,y)$  é o par ordenado de uma concentração na amostra e a sua resposta de absorvância corrigida (GOMES, 2020).

Por fim, o resultado de EQ-E2 foi expresso pela equação 10:

$$EQ - E2 = \frac{y.FD}{FC} \quad (10)$$

onde:  $y$  é a menor absorvância que elucidou uma resposta agonista,  $FD$  é o fator de diluição, e  $FC$  é o fator de concentração.

A partir da leitura da absorvância a 620 nm, o crescimento das células foi quantificado. Essa leitura pode representar a citotoxicidade causada pela amostra ambiental, que é a inibição do crescimento celular:

$$Citotoxicidade = 1 - \left( \frac{Abs_{620} amostra}{Abs_{620} controle negativo} \right) \quad (11)$$

A avaliação de atividade antiestrogênica foi realizada seguindo o mesmo método utilizado no ensaio YES, com um passo adicional: a adição de estradiol (E2) em todos os

poços da amostra, resultando em uma concentração final de 27,24 ng L<sup>-1</sup>. Esse procedimento permite avaliar qualitativamente a redução da atividade estrogênica esperada (GOMES, 2020).

#### 4.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Foi realizada uma Análise de Componentes Principais (ACP) após a padronização dos dados para os somatórios das concentrações de cada classe de contaminantes ( $\Sigma$ PCBs,  $\Sigma$ PBDEs,  $\Sigma$ OCPs,  $\Sigma$ OPEs,  $\Sigma$ PCPs,  $\Sigma$ filtros UV,  $\Sigma$ fragrâncias) para cada testemunho separadamente.

Para avaliação da relação entre as classes de contaminantes e as variáveis profundidade, COT, NT e teor de finos, foi realizada a correlação de Spearman para cada testemunho separadamente.

Os gráficos, figuras de correlação e ACP foram gerados com auxílio do software R (R CORE TEAM, 2024), com uso dos pacotes tidypaleo, ggplot2, factoextra e FactoMineR (LÊ; JOSSE; HUSSON, 2008; WICKHAM, 2016; KASSAMBARA; MUNDT, 2020; DUNNINGTON *et al.*, 2022).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. DATAÇÃO POR $^{210}\text{Pb}$ DOS TESTEMUNHOS RJ-RPS E RJ-EST

As atividades de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$ ) foram determinadas em 18 camadas dos testemunhos RJ-EST e RJ-RPS no LAQIMAR (USP) (Tabela 37 e Tabela 38 – APÊNDICE B). A determinação das atividades mínimas detectáveis (AMDs) dos elementos foi realizada para o  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , resultando em valores de 11,06, 9,53 e  $0,14 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectivamente.

As concentrações de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso e os modelos CFCS, CIC e CRS foram aplicados para obtenção das idades das camadas e cálculo da taxa de sedimentação. Na Figura 26 estão apresentados os perfis de atividade de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  ao longo dos testemunhos.

Em RJ-RPS, os valores de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso variaram entre  $-27,62$  e  $33,02 \text{ Bq kg}^{-1}$ . Observa-se que, em algumas camadas do testemunho, o valor de  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  foi inferior ao de  $^{226}\text{Ra}$ , gerando valores negativos de  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$ . Os valores de atividade de  $^{137}\text{Cs}$  auxiliam na escolha do melhor modelo, funcionando como marcadores do maior *fallout* do elemento que ocorreu em 1963. Neste testemunho, o  $^{137}\text{Cs}$  apresentou seu maior valor na camada de 27 cm (Figura 26).

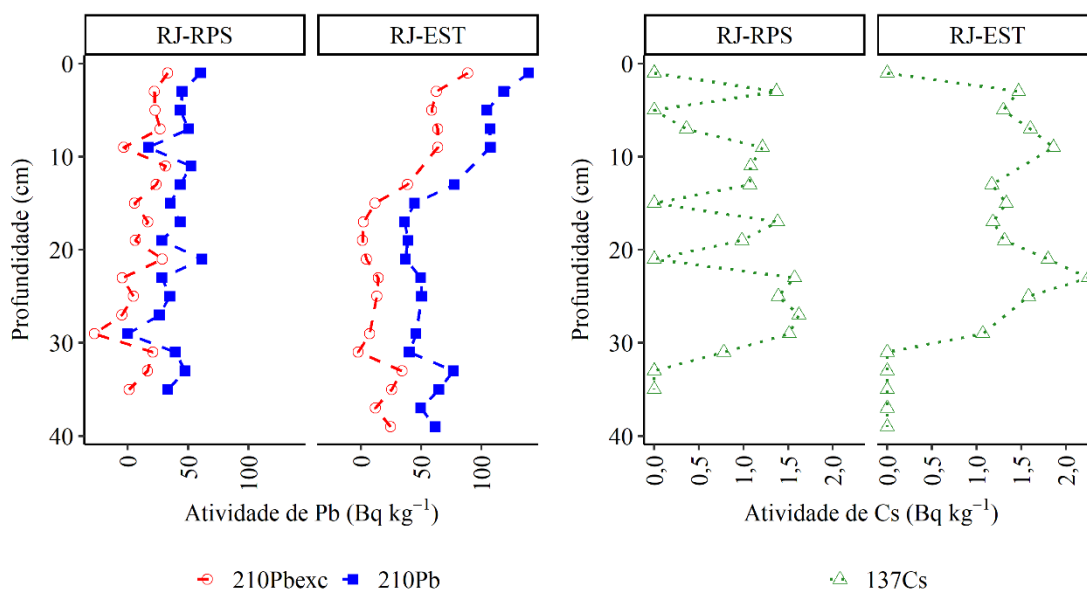


Figura 26 – Atividades de  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  e  $^{210}\text{Pb}_{\text{total}}$  à esquerda e atividade de  $^{137}\text{Cs}$  à direita no perfil vertical dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST

O modelo CFCS não foi aplicado pois a atividade de  $^{210}\text{Pb}$  não apresentou decaimento em direção à base do testemunho, logo os dados não atendiam à premissa de fluxo constante e aporte constante de  $^{210}\text{Pb}$ . Aplicando-se os modelos CIC e CRS, foram obtidas as idades aproximadas para as camadas (Tabela 39 – APÊNDICE B). Embora ambos os modelos pudessem ser validados, o modelo CRS foi o escolhido com base na sua premissa e utilização. Segundo este modelo, a taxa de sedimentação média obtida é de  $0,60 \text{ cm ano}^{-1}$ , com um aumento contínuo na taxa de sedimentação, especialmente entre os anos 1990 e 2000, seguido por um declínio entre 2000 e 2010 (Figura 27).

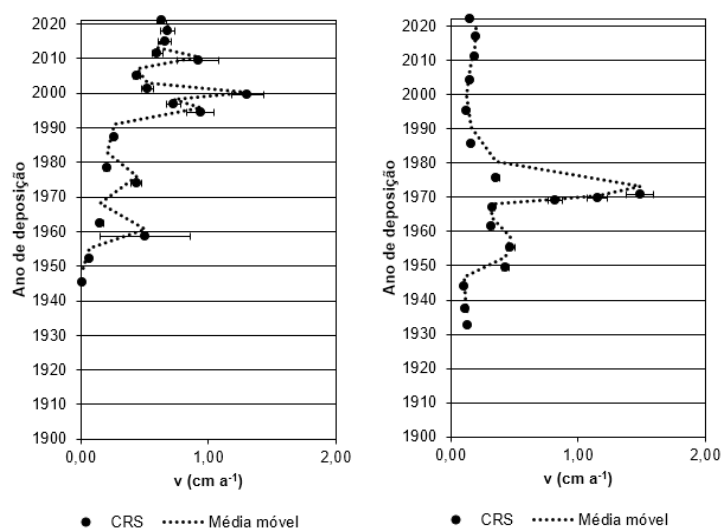


Figura 27 – Perfil vertical da taxa de sedimentação (em  $\text{cm ano}^{-1}$ ) do modelo CRS (RJ-RPS à esquerda e RJ-EST à direita)

Em RJ-EST os valores de  $^{210}\text{Pb}$  em excesso variaram entre  $-2,42$  e  $88,62 \text{ Bq kg}^{-1}$ . No caso de RJ-EST, a camada que apresentou maior atividade de  $^{137}\text{Cs}$  foi em 23 cm. A partir desses dados, foram aplicados os modelos CFCS, CIC e CRS, e os modelos de idade estão apresentados na Tabela 40 (APÊNDICE B). Assim como para o testemunho RJ-RPS, ambos os modelos CIC e CRS poderiam ser validados pela datação coerente com os perfis de  $^{137}\text{Cs}$  em RJ-EST. A partir do modelo CRS, a taxa de sedimentação média obtida foi de  $0,40 \text{ cm ano}^{-1}$ , e é possível observar um aumento na taxa de sedimentação entre os anos 1960 e 1970 (Figura 27).

A atividade de  $^{137}\text{Cs}$  para a camada correspondente ao ano de 1963, em ambos os testemunhos, esteve dentro da faixa de variação ( $\sim 1$  a  $6,1 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) encontrada em ambientes sedimentares brasileiros (SANDERS *et al.*, 2012). No entanto, não houve testes nucleares no Hemisfério Sul na década de 1960 e portanto, o pico de  $^{137}\text{Cs}$  referente

a década de 1960 pode ser pouco preciso. O modelo CRS foi escolhido para os testemunhos RJ-EST e RJ-RPS com base na utilização desse modelo em trabalhos anteriores para ambientes que sofrem pressão antrópica e a sedimentação é intensificada (CANTWELL *et al.*, 2010; ARAUJO, 2018; KARAGEORGIS *et al.*, 2020; AMORIM, 2023).

Em um estudo realizado por Godoy e colaboradores com  $^{210}\text{Pb}$  em ponto situado na BG próximo à foz do rio Estrela, foi determinada uma taxa de sedimentação de 1,3 cm ano<sup>-1</sup> nas camadas mais superficiais (0 – 43 cm) (GODOY *et al.*, 1998). Esse dado corrobora o resultado encontrado para o rio Estrela, onde há um pico na taxa de sedimentação entre os anos 1960 e 1980, ultrapassando 1 cm ano<sup>-1</sup>.

Na Tabela 8 estão apresentadas as geocronologias utilizadas para os testemunhos RJ-RPS e RJ-EST.

Tabela 8 – Datação dos testemunhos RJ-EST e RJ-RPS baseado no decaimento de  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$  com a aplicação do modelo CRS. Os números destacados em negrito correspondem às camadas que apresentaram pico de  $^{137}\text{Cs}$ .

Profundidade (cm)	RJ-RPS	RJ-EST
1	2021 ± 0	2022
3	2018 ± 0	2017 ± 0
5	2015 ± 0	2011 ± 1
7	2012 ± 1	2004 ± 1
9	2009 ± 2	1995 ± 2
11	2005 ± 1	
13	2001 ± 2	1986 ± 2
15	2000 ± 2	1975 ± 3
17	1997 ± 2	1971 ± 4
19	1995 ± 3	1970 ± 4
21	1987 ± 2	1969 ± 4
<b>23</b>	1978 ± 5	<b>1967 ± 3</b>
25	1974 ± 4	1962 ± 4
<b>27</b>	<b>1963 ± 7</b>	
29	1959 ± 4	1955 ± 5
31	1952 ± 6	1949 ± 5
33	1945 ± 6	1944 ± 4
35	1939 ± 9	1937 ± 5
37		1933 ± 5
39		1928 ± 5

As taxas de sedimentação de 0,40 cm ano<sup>-1</sup> (1939 – 2021) e 0,60 cm ano<sup>-1</sup> (1928 – 2022) em RJ-RPS e RJ-EST, respectivamente, são próximas às encontradas em outros manguezais como do rio Tavares, em Florianópolis (SC) (0,49 a 0,89 cm ano<sup>-1</sup>), da baía

de Moreton, na Austrália (0,16 a 0,71 cm ano<sup>-1</sup>) e inferiores às de outros manguezais como os do rio Potengi, em Natal (RN) (1,35 a 1,98 cm ano<sup>-1</sup>), do rio Suruí no Rio de Janeiro (RJ) (1,56 a 2,24 cm ano<sup>-1</sup>), e de Can Gio, no Vietnã (2,9 cm ano<sup>-1</sup>) (MORELLI *et al.*, 2012; ARAUJO, 2018; COSTA-BÖDDEKER *et al.*, 2020).

Os resultados de datação para RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR estão apresentados na Figura 28. Os valores de <sup>210</sup>Pb total e <sup>210</sup>Pb em excesso apresentaram variação de 37,34 a 356,31 e 9,02 a 196,98 Bq kg<sup>-1</sup>, respectivamente (ARAUJO, 2018) (Tabela 49 – ANEXO A). O cálculo geocronológico foi realizado utilizando o modelo de datação CRS. As informações mais detalhadas estão apresentadas em Araujo (2018).

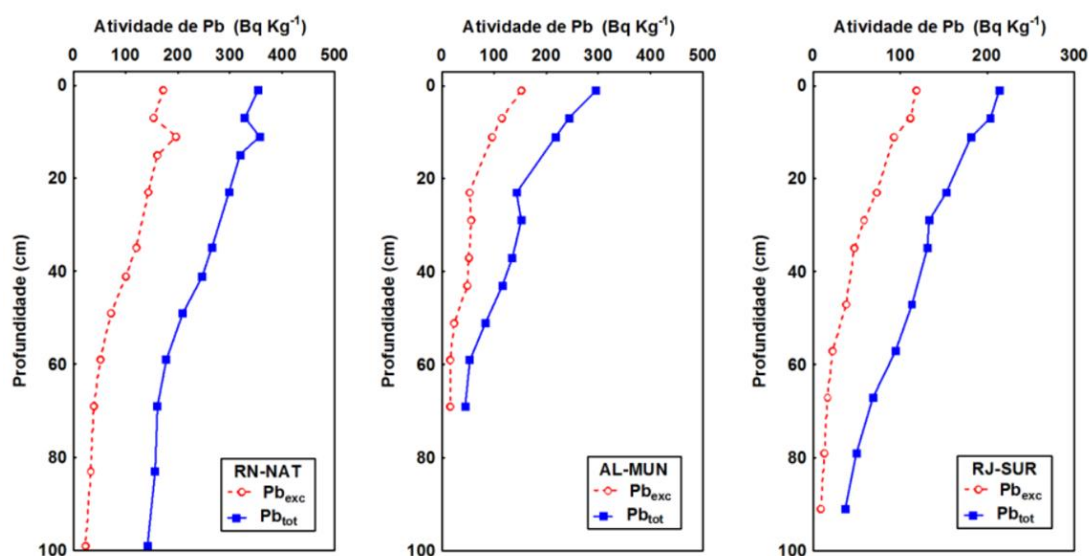


Figura 28 – Atividades de <sup>210</sup>Pb (em Bq kg<sup>-1</sup>) nos testemunhos de manguezais RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR

Fonte: Araujo (2018)

## 5.2. TEOR DE FINOS, CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO TOTAIS, RAZÃO C/N

Os dados referentes à caracterização das camadas dos testemunhos, quanto ao pH, Eh, nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e teor de finos de RJ-RPS e RJ-EST estão apresentados nas Tabelas Tabela 41 e Tabela 42 (APÊNDICE C) e de RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR nas Tabelas 50, 51 e 52 (ANEXO B). O resumo com a média, mediana, valores máximos, mínimos e desvio padrão (DP) se encontram na Tabela 9.

Os testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR já foram estudados pelo grupo de pesquisa do LAGOM (UERJ), e COT, NT e teor de finos foram apresentados na tese de

Araujo (2018). Os resultados para estes parâmetros estão apresentados nas Figura 29 a 31.

Tabela 9 – Caracterização dos testemunhos quanto a pH, Eh, COT, NT e teor de finos

<i>RN-NAT<sup>a</sup></i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>N (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>COT (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C/N</i>	<i>COT(%)</i>	<i>NT(%)</i>	<i>Teor de finos (%)</i>
<i>Média</i>	7,08	-61,43	1,61	47,16	33,40	4,72	0,16	60,54
<i>Mediana</i>	6,99	-111,60	1,54	43,57	33,39	4,36	0,16	57,97
<i>Máximo</i>	7,47	187,70	2,77	99,04	43,40	9,90	0,28	80,15
<i>Mínimo</i>	6,81	-148,20	0,99	18,00	19,43	1,80	0,10	45,10
<i>DP</i>	0,22	107,79	0,41	18,13	6,25	1,81	0,04	9,28
<i>AL-MUN<sup>a</sup></i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>N (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>COT (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C/N</i>	<i>COT(%)</i>	<i>NT(%)</i>	<i>Teor de finos (%)</i>
<i>Média</i>	5,65	162,32	2,24	54,16	27,41	5,42	0,22	83,57
<i>Mediana</i>	5,69	175,40	2,22	53,98	29,21	5,40	0,22	86,96
<i>Máximo</i>	6,19	266,00	3,21	101,97	39,88	10,20	0,32	93,51
<i>Mínimo</i>	5,18	19,90	1,61	25,21	14,07	2,52	0,16	63,78
<i>DP</i>	0,20	62,05	0,38	22,63	7,96	2,26	0,04	7,81
<i>RJ-RPS<sup>b</sup></i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>N (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>COT (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C/N</i>	<i>COT(%)</i>	<i>NT(%)</i>	<i>Teor de finos (%)</i>
<i>Média</i>	6,88	-203,08	2,39	44,26	19,59	4,43	0,24	52,76
<i>Mediana</i>	6,96	-207,80	2,06	44,36	21,18	4,44	0,21	57,32
<i>Máximo</i>	7,07	-14,50	5,15	151,86	34,37	15,19	0,52	68,88
<i>Mínimo</i>	6,25	-355,40	1,08	7,46	6,96	0,75	0,11	33,08
<i>DP</i>	0,20	92,97	1,03	31,46	7,19	3,15	0,10	10,76
<i>RJ-SUR<sup>a</sup></i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>N (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>COT (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C/N</i>	<i>COT(%)</i>	<i>NT(%)</i>	<i>Teor de finos (%)</i>
<i>Média</i>	6,68	-143,63	1,42	34,45	27,04	3,45	0,14	83,86
<i>Mediana</i>	6,68	-133,75	1,37	34,10	27,97	3,41	0,14	84,91
<i>Máximo</i>	6,96	-50,80	2,43	69,62	39,90	6,96	0,24	96,17
<i>Mínimo</i>	6,52	-304,90	0,66	10,91	14,62	1,09	0,07	70,23
<i>DP</i>	0,09	63,76	0,39	15,13	5,74	1,51	0,04	7,42
<i>RJ-EST<sup>b</sup></i>	<i>pH</i>	<i>Eh (mV)</i>	<i>N (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>COT (mg g<sup>-1</sup>)</i>	<i>C/N</i>	<i>COT(%)</i>	<i>NT(%)</i>	<i>Teor de finos (%)</i>
<i>Média</i>	6,88	-270,90	1,68	30,43	19,78	3,04	0,17	-
<i>Mediana</i>	6,86	-285,85	1,51	24,87	18,75	2,49	0,15	-
<i>Máximo</i>	7,43	-169,90	3,22	77,58	28,29	7,76	0,32	-
<i>Mínimo</i>	6,05	-309,60	0,80	8,40	12,25	0,84	0,08	-
<i>DP</i>	0,23	39,32	0,72	18,73	4,40	1,87	0,07	-

<sup>a</sup> dados obtidos de Araujo (2018), <sup>b</sup>LAGOM, dados não publicados, DP: Desvio-padrão

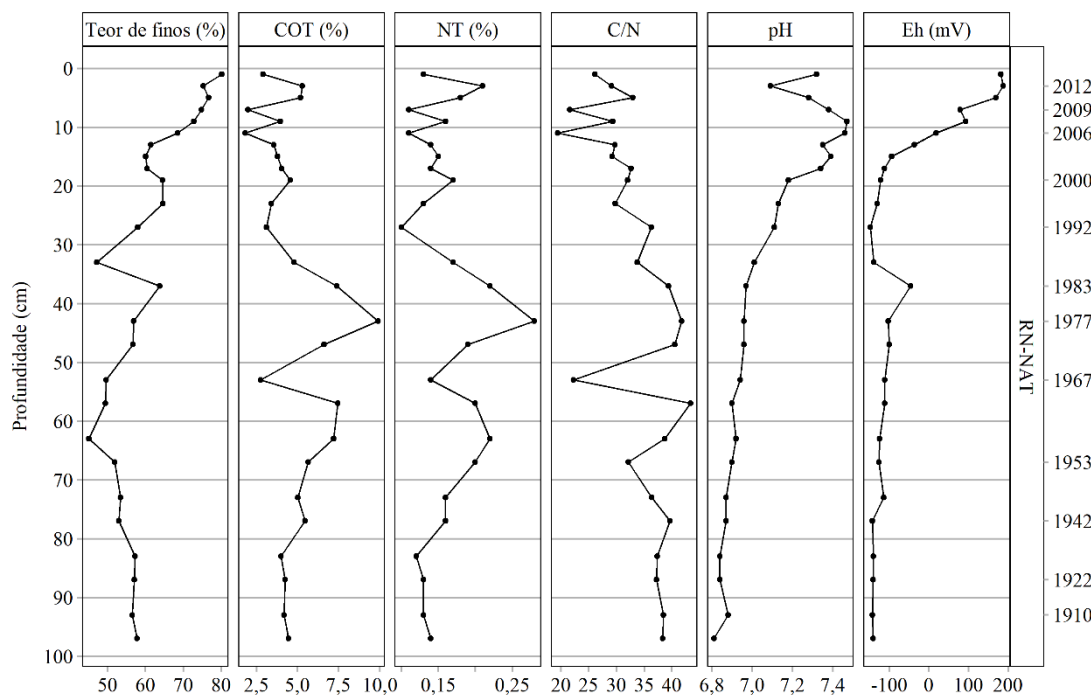


Figura 29 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RN-NAT. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito

Fonte: Adaptado de Araujo (2018)

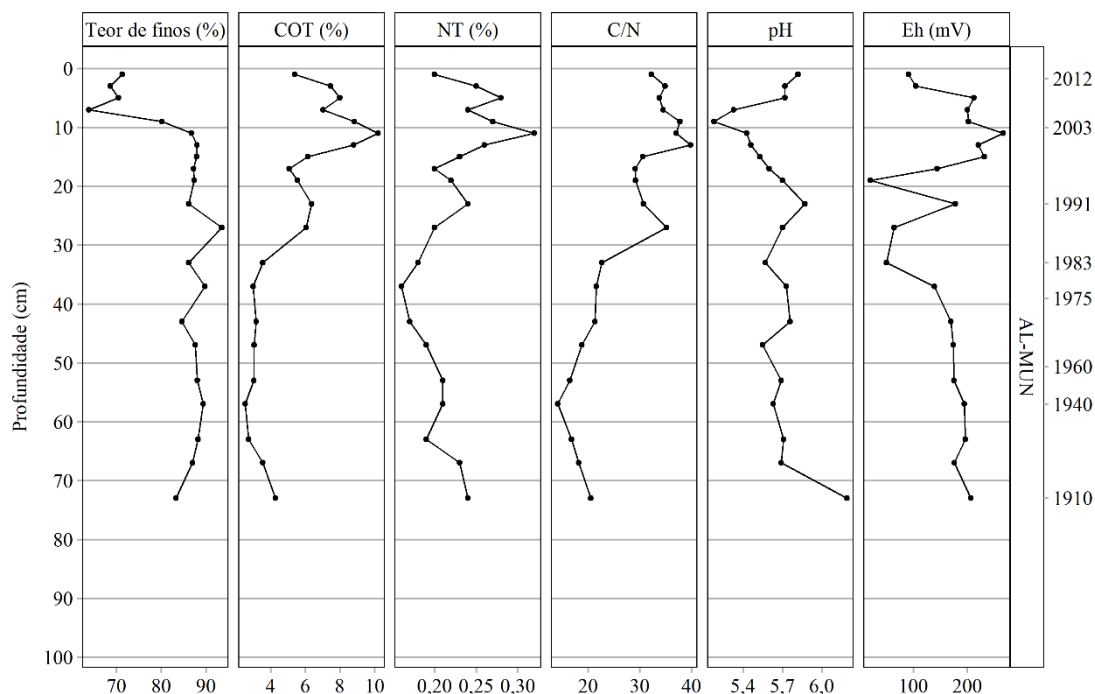


Figura 30 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho AL-MUN. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito

Fonte: Adaptado de Araujo (2018)

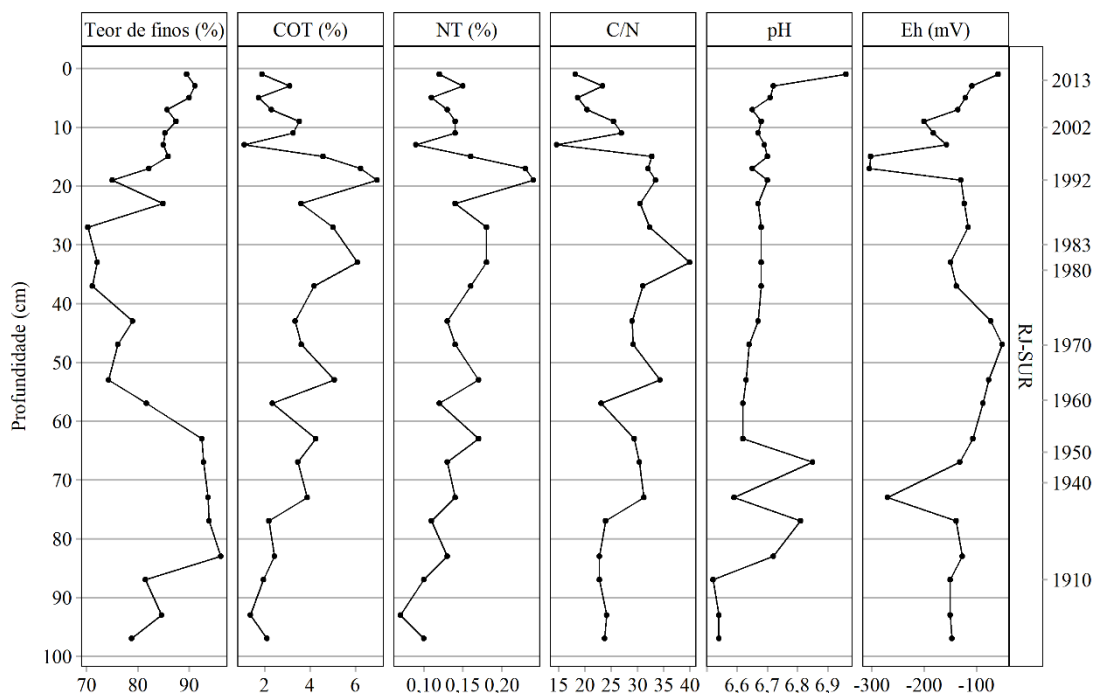


Figura 31 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-SUR. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito

Fonte: Adaptado de Araujo (2018)

Os dados apresentados de RJ-RPS e RJ-EST são dados determinados pelo LAGOM, ainda não publicados (Figura 32 e Figura 33).

Em RJ-RPS, as concentrações de COT variaram entre 0,75 e 15,19% ( $4,43 \pm 3,15\%$ ), e em RJ-EST entre 0,84 e 7,76% ( $3,04 \pm 1,87\%$ ). A faixa encontrada nos manguezais da foz do Potengi (RN) ( $4,7 \pm 1,8\%$ ), lagoa Mundaú (AL) ( $5,4 \pm 2,3\%$ ) e rio Suruí (RJ) ( $3,4 \pm 1,5\%$ ) esteve entre 1,09 e 10,20%.

Em relação à granulometria, o teor de finos (silte + argila) variou ao longo do testemunho entre 33 e 69% ( $53 \pm 10\%$ ) em RJ-RPS. Em RJ-EST não foi possível determinar o teor de finos. O testemunho RJ-RPS é o que apresenta maior contribuição de fração grosseira dos sedimentos dentre os cinco estudados. Entre 40 e 20 cm, há um declínio no teor de finos, seguido de um aumento entre 20 cm e o topo do testemunho. A granulometria é mais fina de forma geral nas camadas acima de 40 cm, em comparação com as mais profundas, sendo a partir da década de 1990 que a granulometria se torna mais fina.

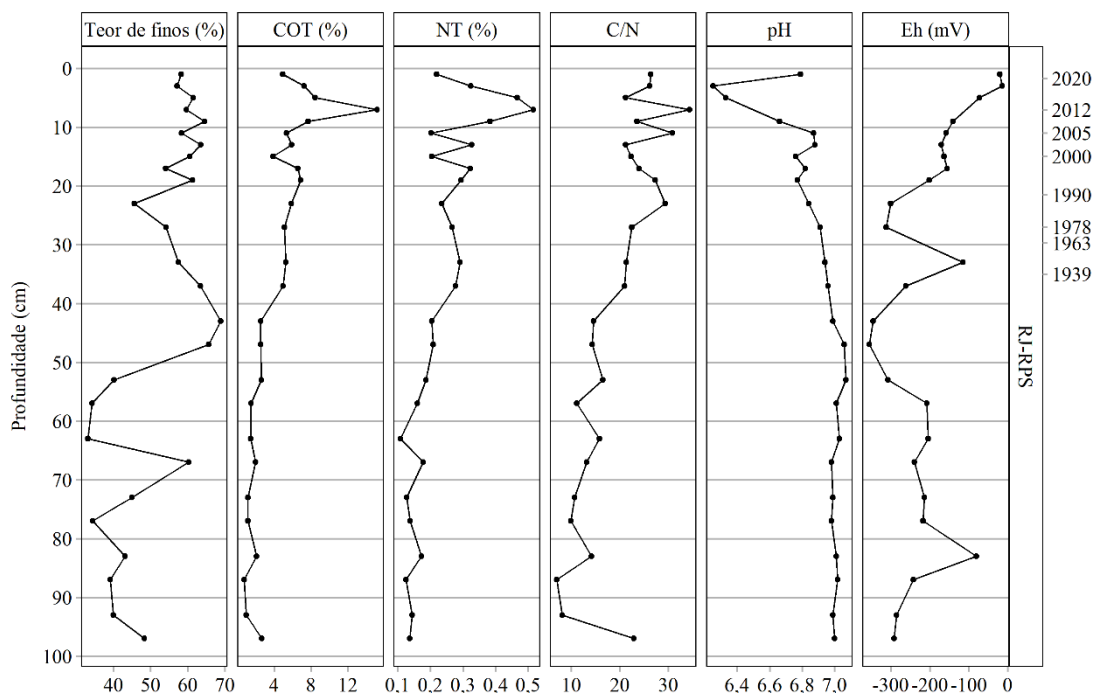


Figura 32– Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-RPS. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito

Fonte: LAGOM (dados não publicados)

Os manguezais de AL-MUN e RJ-SUR apresentaram granulometria mais fina, com teores de finos variando de 63 a 93% ( $83 \pm 8\%$ ), e 70 a 96% ( $85 \pm 7\%$ ), respectivamente. O manguezal RN-NAT, assim como RJ-RPS, apresentou granulometria relativamente mais grosseira, de 45 a 80% ( $60 \pm 9\%$ ).

As maiores variações de pH e Eh em RJ-RPS e RJ-EST ocorreram nos primeiros 25 cm (Figura 32 e Figura 33), assim como foi observado por Araujo (2018) nos testemunhos coletados em RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR (Figura 29 a Figura 31). O perfil de Eh em RJ-RPS apresentou caráter redutor ( $-203 \pm 93$  mV) e pH próximo a neutralidade entre 40 e 100 cm, se tornando ácido nas camadas superiores, chegando a um mínimo igual a 6,25. O testemunho RJ-EST, apresentou caráter redutor ( $-270,9 \pm 39$  mV) e pH levemente ácido ( $6,88 \pm 0,23$ ).

Como observado por Araujo (2018), os testemunhos RN-NAT e RJ-SUR apresentam um perfil de aumento de COT na década de 1970, seguido por um declínio, de forma similar ao observado em RJ-EST (Figura 33). Em RJ-RPS, as concentrações de COT aumentam gradativamente desde antes de 1930, atingem um pico em 2012, e posteriormente declinam até 2021 (Figura 32). Em AL-MUN, há um aumento de COT a

partir do final dos anos 1980, coincidente com alterações morfológicas na orla da lagoa Mundaú, derivadas da criação de uma zona industrial próxima à lagoa e o aumento da urbanização na região (SILVA, 2009; MELO, 2010). Posteriormente, observa-se uma redução nos teores de COT entre 2002 e 2013.

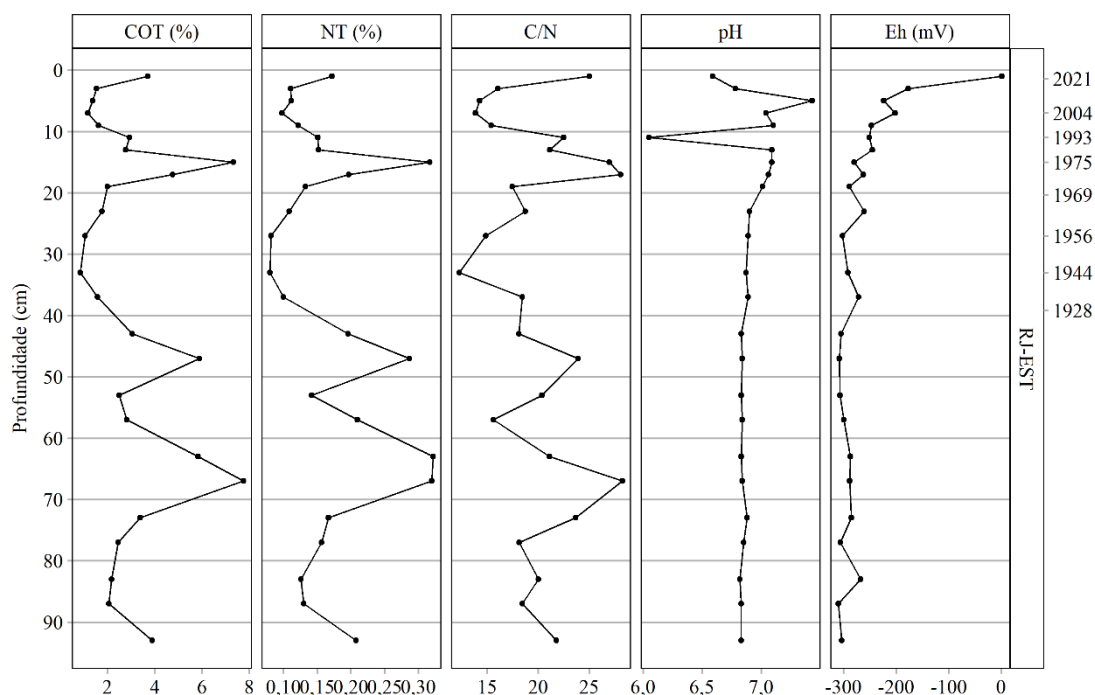


Figura 33 – Carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-EST. A profundidade se encontra no eixo esquerdo e a geocronologia no eixo direito

Fonte: LAGOM (dados não publicados)

Os valores de NT variaram entre 0,11 a 0,52% em RJ-RPS e 0,08 a 0,32% em RJ-EST. Houve correlação positiva ( $r > 0,9$ ,  $p < 0,05$ ) entre COT e NT em ambos os testemunhos, confirmando a natureza predominantemente orgânica do nitrogênio, o que possibilitou o uso da razão C/N para análise de fontes de matéria orgânica (Figura 34).

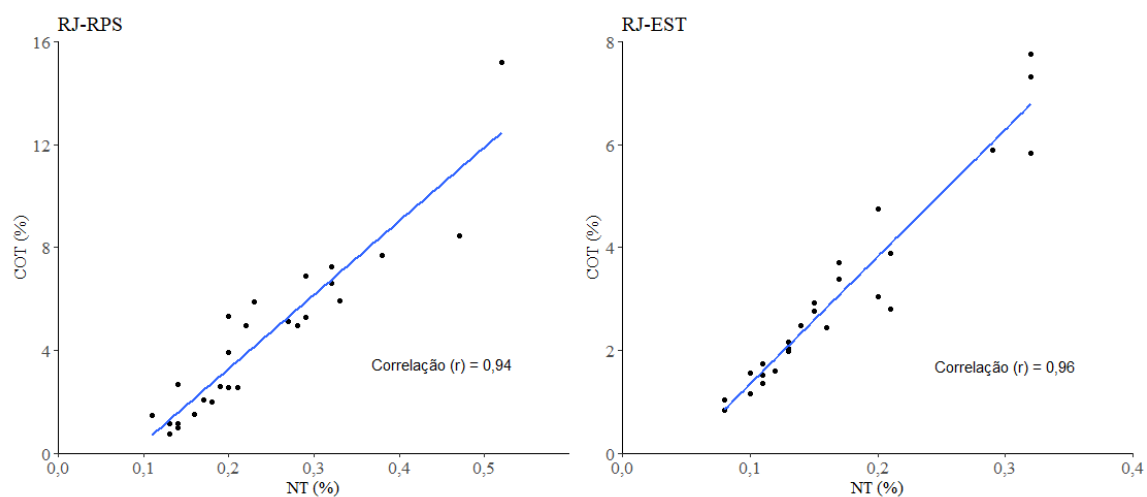


Figura 34 – Relação linear entre NT (%) e COT (%) nos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST

Em RJ-EST, a razão C/N variou entre 12,25 e 28,30 ( $19,78 \pm 4,40$ ). Segundo Meyers (1994) e Lamb, Wilson e Leng (2006), valores de C/N superiores a 12 são característicos da matéria orgânica terrestre, podendo ser originada pela biossíntese de vegetais C3 ou C4 a depender dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . Valores da razão C/N entre 10 e 20 indicam possível mistura de fontes terrestres e aquáticas, e valores abaixo de 10 indicam matéria orgânica de origem marinha (Figura 35) (MEYERS, *op. cit.*; LAMB; WILSON; LENG, *op. cit.*).

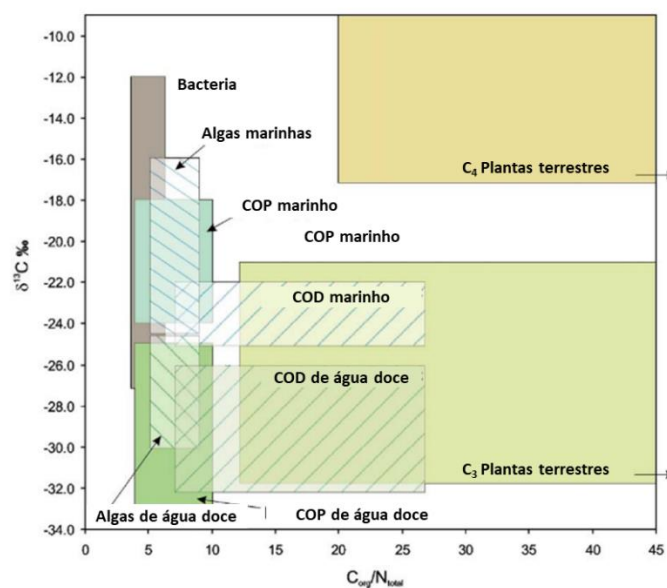


Figura 35 – Valores típicos de  $\delta^{13}\text{C}$  e C/N para os aportes orgânicos em ambientes costeiros.

Fonte: Adaptado de Lamb, Wilson e Leng (2006)

A razão C/N variou entre 19,43 e 43,40 em RN-NAT, entre 14,07 e 39,88 em AL-MUN, entre 6,96 e 34,37 em RJ-RPS, entre 14,62 e 39,90 em RJ-SUR, e entre 12,25 e 28,29 em RJ-EST (Figura 36). Comparando os valores médios da razão C/N em RJ-RPS e RJ-EST com valores médios em outros manguezais na costa brasileira estudados por Araujo (2018), os valores encontrados estão entre os mais baixos, relativos aos manguezais de Florianópolis e São Caetano de Odivelas (13,1 a 16,6) e os mais altos, relativos aos manguezais de Natal, Maceió, Caravelas e Suruí (27,0 a 33,0).

Observa-se que em RJ-RPS a razão C/N apresenta valores representativos de matéria orgânica de origem terrestre a partir dos anos 1940. A razão volta a declinar entre 1987 e 2001, e depois apresenta aumento até o topo do testemunho em 2021. Em RJ-EST, o perfil de C/N oscila entre 15 e 25, indicando uma variação entre a mistura de fontes marinhas e terrestres originadas pelo próprio manguezal. Ao longo dos dois perfis as contribuições são principalmente por mistura de fontes terrestres e marinhas.

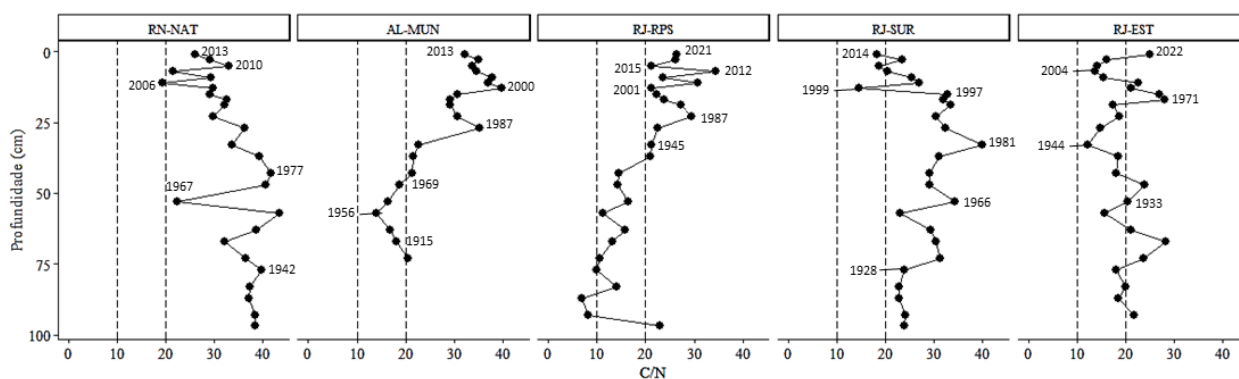


Figura 36 – Perfil C/N por profundidade nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST com destaque para os anos em que houve alteração aparente na composição da matéria orgânica

### 5.3. POPs – PCBs, OCPs, PBDEs, PBBs

Foram determinados os poluentes orgânicos persistentes de 4 diferentes categorias ( $\Sigma_{16}$ OCPs,  $\Sigma_6$ PCBs,  $\Sigma_5$ PBDEs e  $\Sigma_{16}$ PBBs) nos cinco testemunhos estudados (Figura 37) e os resultados estão detalhados nas Tabelas 43 e 44 (APÊNDICE E). É importante destacar que nenhuma dessas substâncias é produzida no Brasil há cerca de 40 anos, e algumas nunca foram produzidas no país.

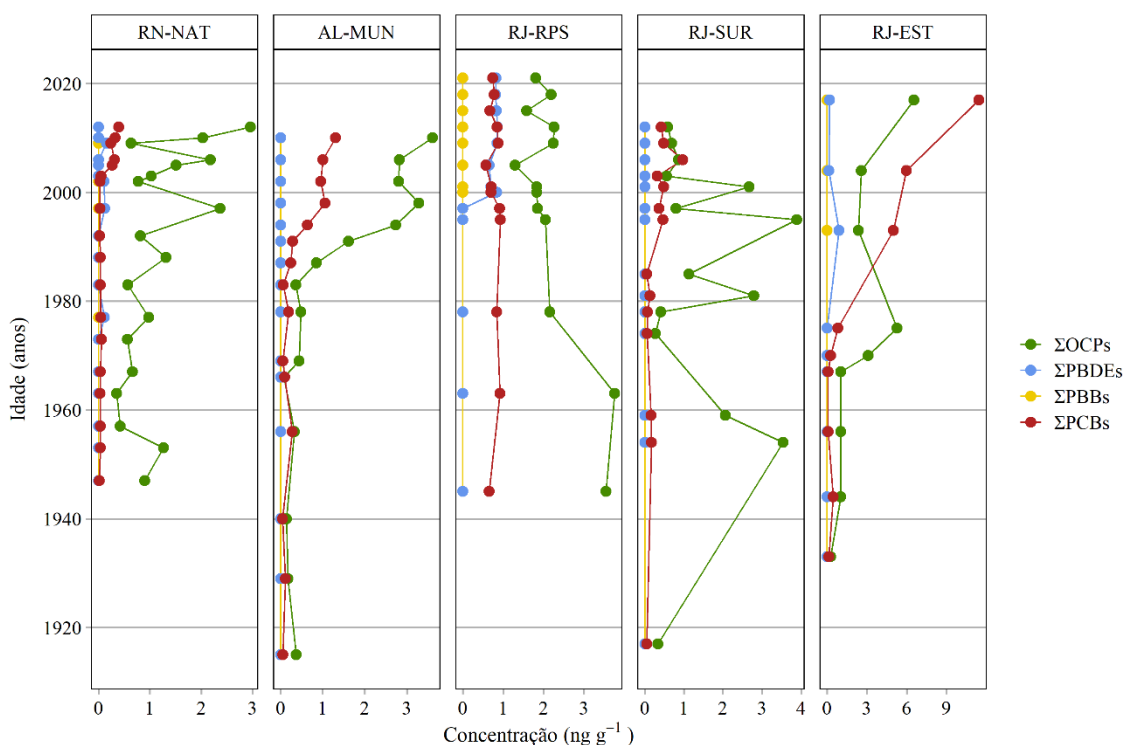


Figura 37 – Perfil das concentrações de contaminantes orgânicos regulamentados nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

### 5.3.1. Pesticidas organoclorados

A faixa de concentração de  $\Sigma_{16}$ OCPs por testemunho foi de 0,35 a 2,95, 0,08 a 3,61, 1,30 a 3,76, 0,27 a 3,89 e 0,27 a 6,55  $\text{ng g}^{-1}$  em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 10). Em RJ-EST foi observada a concentração de  $\Sigma_{16}$ OCPs mais alta em todo o estudo, igual a 6,55  $\text{ng g}^{-1}$  (2-4 cm, 2017).

Tabela 10 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de pesticidas organoclorados nos testemunhos estudados (em  $\text{ng g}^{-1}$ )

		$\beta$ - endossulfam	cis- Clordano	$\gamma$ -HCH	Metoxiclor	<i>p,p'</i> - DDD	<i>p,p'</i> - DDE	<i>p,p'</i> - DDT	$\Sigma$ OCPs
RN- NAT	Mín	<LD	<LD	0,28	<LD	<LD	0,05	<LD	0,35
	Máx	0,70	<LD	2,01	<LD	0,25	0,58	0,94	2,95
	Med	n.c.	n.c.	0,61	n.c.	0,16	0,19	n.c.	0,94
	Freq	6%	0%	100%	0%	67%	100%	6%	100%
AL- MUN	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08
	Máx	<LD	0,19	1,30	<LD	0,68	1,90	<LD	3,61
	Med	n.c.	n.c.	0,31	n.c.	0,08	0,26	<LD	0,46
	Freq	0%	7%	60%	0%	53%	100%	0%	100%
RJ- RPS	Mín	<LD	<LD	0,45	<LD	0,23	0,37	<LD	1,30
	Máx	<LD	0,09	1,22	<LD	1,44	1,11	0,26	3,76

		$\beta$ - endossulfam	<i>cis</i> - Clordano	$\gamma$ -HCH	Metoxiclor	<i>p,p'</i> - DDD	<i>p,p'</i> - DDE	<i>p,p'</i> - DDT	$\Sigma$ OCPs
	Med	n.c.	n.c.	0,88	n.c.	0,38	0,66	0,18	2,05
	Freq	0%	15%	100%	0%	100%	100%	92%	100%
RJ- SUR	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,06	<LD	0,27
	Máx	1,80	<LD	0,49	0,71	0,78	1,50	1,95	3,89
	Med	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,80	n.c.	0,86
	Freq	14%	0%	43%	7%	36%	100%	7%	100%
RJ- EST	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,27
	Máx	<LD	<LD	4,44	<LD	0,59	3,57	<LD	6,55
	Med	n.c.	n.c.	0,96	n.c.	0,10	0,21	n.c.	1,90
	Freq	0%	0%	78%	0%	44%	89%	0%	100%
Total	Freq	4%	4%	75%	1%	61%	99%	20%	100%

Mín: mínimo, Máx: máximo, Med: mediana, Freq: frequência, n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção.

Os organoclorados mais frequentemente detectados nas amostras de sedimento dos cinco testemunhos foram os metabólitos do DDT (*p,p'*-DDE e *p,p'*-DDD), e o  $\gamma$ -HCH com 99, 61 e 75% de ocorrências no total de amostras, respectivamente (Tabela 10). Além destes, foram encontrados *cis*-clordano,  $\beta$ -endossulfam, metoxiclor, e *p,p'*-DDT. Não foram detectados  $\alpha$ -endossulfam, *cis*-nonacloro, endrin, heptacloro,  $\alpha$ -HCH, *trans*-nonacloro e *trans*-clordano nos testemunhos analisados neste estudo. Na Tabela 11 estão apresentados os pesticidas organoclorados determinados no presente trabalho e suas características físico-químicas.

Tabela 11 – OCPs estudados, suas fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ) e massas moleculares

Substância	Fórmula molecular	Log $K_{ow}$	MM ( $g\ mol^{-1}$ )
$\alpha$ -endossulfam	$C_9H_6Cl_6O_3S$	3,6	406,9
$\alpha$ -HCH	$C_6H_6Cl_6$	3,8	290,8
$\beta$ -endossulfam	$C_9H_6Cl_6O_3S$	3,8	406,9
<i>cis</i> -Clordano	$C_{10}H_6Cl_8$	6,2	409,8
<i>cis</i> -Nonacloro	$C_{10}H_5Cl_9$	6,2	444,2
<i>p,p'</i> -DDD	$C_{14}H_{10}Cl_4$	6,0	320,0
<i>p,p'</i> -DDE	$C_{14}H_8Cl_4$	6,5	318,0
<i>p,p'</i> -DDT	$C_{14}H_9Cl_5$	6,9	345,5
Endrin	$C_{12}H_8Cl_6O$	5,2	380,9
$\gamma$ -HCH	$C_6H_6Cl_6$	3,7	290,8
Heptacloro	$C_{10}H_5Cl_7$	6,1	373,3
Heptacloro epóxido	$C_{10}H_5Cl_7O$	5,4	389,3

<i>Substância</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log K<sub>ow</sub></i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>
<i>Metoxiclor</i>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	5,1	345,6
<i>Sulfato de endossulfam</i>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	3,7	422,9
<i>trans-Clordano</i>	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>	4,9	409,8
<i>trans-Nonacoloro</i>	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub>	6,2	444,2

MM: Massa molecular

Fonte: PUBCHEM (2024)

Alguns desses compostos não detectados, como o endrin e o heptacloro, foram historicamente utilizados em cultivos agrícolas no Brasil (MMA, 2015a). O endrin era aplicado em culturas, como algodão, milho e soja, mas foi proibido em 1985 (MMA, 2015a). O heptacloro, por sua vez, era utilizado em cultivos de arroz, milho, cana-de-açúcar e bananas, sendo banido da agricultura em 1985 e, posteriormente, em 2022 para o uso como preservante de madeira (MMA, 2015a). O  $\alpha$ -HCH não possui registro de uso intencional no Brasil, mas estava presente em formulações sintéticas, como por exemplo na “pasta BHC<sup>1</sup>”. Na Cidade dos Meninos (Duque de Caxias), por exemplo, sabe-se que o  $\gamma$ -HCH era fabricado e utilizado como inseticida, e os outros isômeros eram dispostos como rejeito na fábrica (OLIVEIRA, 2008).

No Brasil, o uso de pesticidas organoclorados se iniciou em 1946 em campanhas fitossanitárias para controle de pragas na agricultura, utilizando DDT,  $\gamma$ -HCH e parationa (MMA, 2015a). Este primeiro uso coincide com as determinações realizadas nos testemunhos sedimentares estudados, nos quais o DDT, seus metabólitos e o lindano começam a ser detectados de maneira mais expressiva entre as décadas de 1940 e 1950 em todos os testemunhos (Figura 39 e Figura 42).

Os resultados sobre OCPs corroboram o relatado no relatório do MMA (2015) onde está descrito que a produção de organoclorados na década de 1960 se baseava principalmente em lindano e DDT. Lindano, DDD, DDE e DDT foram encontrados em todos os testemunhos e apresentaram as maiores concentrações dentre os  $\Sigma_{16}$ OCPs analisados. Além disso, os dados obtidos sobre produção, importação e exportação indicam que os OCPs mais utilizados no Brasil foram o lindano, o DDT e o endossulfam (MMA, 2015a). Na América do Sul, de uma forma geral, os mais utilizados foram o DDT e o endossulfam (GIRONES *et al.*, 2020)

<sup>1</sup> BHC é um nome utilizado muitas vezes para se referir ao HCH. BHC (*benzene hexachloride*) é, na verdade, hexaclorobenzeno (sigla HCB em português), e o HCH (*hexachlorocyclohexane*) é o hexaclorociclohexano (OLIVEIRA, 2008).

Os perfis de  $\Sigma_{16}$ OCPs nos testemunhos analisados estão apresentados na Figura 37. Em RJ-SUR e RJ-RPS, a tendência temporal de  $\Sigma_{16}$ OCPs encontrada foi similar ao verificado em outras regiões do mundo (NEVES *et al.*, 2018; COMBI *et al.*, 2020; THAM *et al.*, 2020; DING *et al.*, 2023), isto é, um aumento e maiores concentrações entre as décadas de 1940 e 1970, seguido por um declínio coincidente com as legislações que proibiram a fabricação e comércio dessas substâncias.

Essa tendência descrita acima não foi observada nos testemunhos coletados em RN-NAT, AL-MUN e RJ-EST. Nesses três testemunhos há um aumento na concentração de OCPs a partir dos anos 1970, com variações locais específicas (Figura 37). Em RN-NAT, há um aumento contínuo entre a década de 1960 até os anos 2010. Destaca-se dois momentos de declínio mais pronunciado, entre 1997 e 2000, e entre 2006 e 2009. Em AL-MUN há um aumento entre a década de 1980 e 2010, e a correlação de  $\Sigma_{16}$ OCPs com COT é elevada ( $r = 0,9$ ,  $p < 0,05$ ) (Figura 75 – APÊNDICE D). Já em RJ-EST há também uma tendência de aumento entre os anos 1970 e 2010, com uma aparente redução entre a década de 1970 e 1990. Neste testemunho observa-se uma inversão entre a predominância de pesticidas organoclorados e PCBs na década de 1970, que pode ser representativo de uma mudança marcante no uso da terra, coincidindo com a instalação e operação de indústrias nas proximidades do rio Estrela (Figura 37).

Essa tendência de aumento de OCPs após 1980 também foi observada no rio Colorado (México), rio Eure (França), no rio Panyang e na baía Deep (China) (QIU *et al.*, 2009; LUGO-IBARRA *et al.*, 2011; DENG *et al.*, 2021; GARDES *et al.*, 2021). Esses trabalhos atribuem essa tendência à erosão de solos, que carregam os OCPs para rios e estuários, causada por mudanças no uso da terra, ou por uso recente do pesticida dicofol.

Quando a distribuição recente dos OCPs está relacionada principalmente às concentrações de DDTs (DDT, DDE e DDD), esta pode ser atribuída ao uso recente de dicofol como fonte de DDTs. O dicofol é um pesticida estruturalmente análogo ao DDT e contém esta substância em sua formulação, tendo sido utilizado principalmente em cultivos de algodão, cítricos e maçã. A produção de dicofol no Brasil foi interrompida em 2012, e a proibição de uso em 2015, embora importações tenham sido registradas até 2020 (MMA, 2023). Portanto o dicofol poderia ser uma fonte de aporte recente de DDT para o ambiente no Brasil (OLIVEIRA *et al.*, 2016; CAVALCANTE, 2020; GIRONES *et al.*, 2020; MMA, 2023). Além disso, as vendas internas no Brasil entre 2009 e 2020, revelam que Alagoas é um dos estados onde houve comercialização do dicofol (MMA, 2023)

(Figura 38). Isso torna a lagoa Mundaú um dos locais passíveis de contaminação recente por DDT causada pelo uso do dicofol.

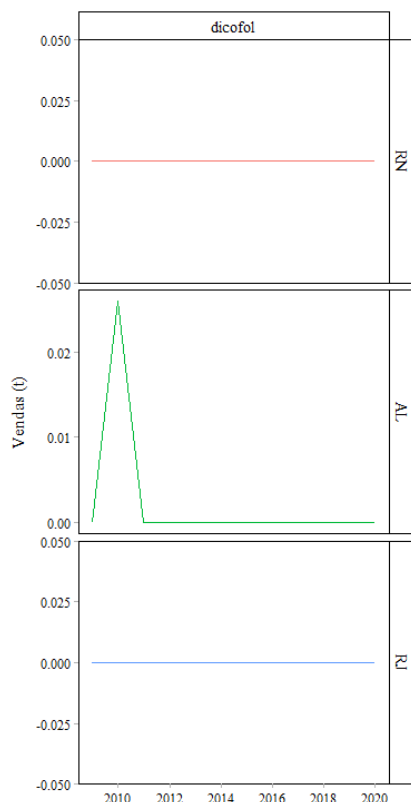


Figura 38 – Vendas anuais (em t) de dicofol nos estados de RN, AL e RJ entre 2009 e 2020

Fonte: IBAMA (2024)

É possível realizar essa distinção entre fontes de DDT provenientes do uso de DDT ou de dicofol por meio da razão  $o,p'$ -DDT/ $p,p'$ -DDT. Esta razão varia entre 0,2 e 0,3 na formulação técnica de DDT e é aproximadamente 7,0 em dicofol (WANG *et al.*, 2013). Como os isômeros  $o,p'$ -DDT,  $o,p'$ -DDE e  $o,p'$ -DDE não foram analisados no presente trabalho, não poderá ser realizada essa distinção de fontes.

Na Figura 39 estão apresentados os perfis da série de  $p,p'$ -DDTs nos testemunhos analisados. O  $p,p'$ -DDD e o  $p,p'$ -DDE são metabólitos do DDT, produzidos a partir de volatilização, fotólise e biotransformação por organismos do DDT no ambiente (AISLABIE; RICHARDS; BOUL, 1997).

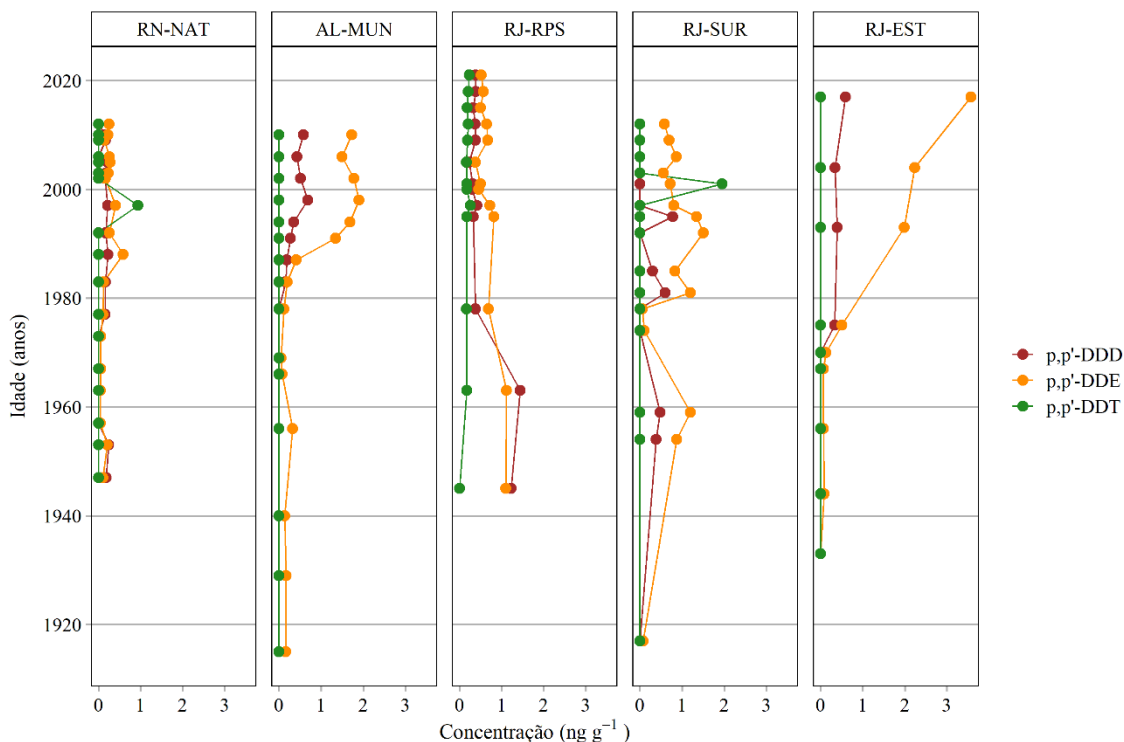


Figura 39 – Perfil das concentrações da série de  $p,p'$ -DDTs nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

A razão  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE é utilizada como um indicativo de ambiente anaeróbico ou aeróbico de deposição, visto que cada um é um metabólito preferencial de acordo com as características do ambiente (AISLABIE; RICHARDS; BOUL, 1997; COMBI *et al.*, 2020). Se o resultado da razão for menor que 1,0 indica que a degradação oxidativa é a principal via, e maior que 1,0 indica um ambiente redutor.

Os resultados da razão  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE foram inferiores a 1,0 em AL-MUN, RJ-SUR e RJ-EST. Em AL-MUN, a razão  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE coincidiu com o potencial redox positivo em todo o testemunho (19,90 a 266,0 mV, Figura 40). Diferentemente, RJ-SUR e RJ-EST apresentaram faixas de -304,9 a -50,8 mV e -309,6 a -169,9 mV, respectivamente, indicando variações no caráter oxidativo ao longo do tempo, ou o aporte dos metabólitos por erosão de solos ao longo do rio.

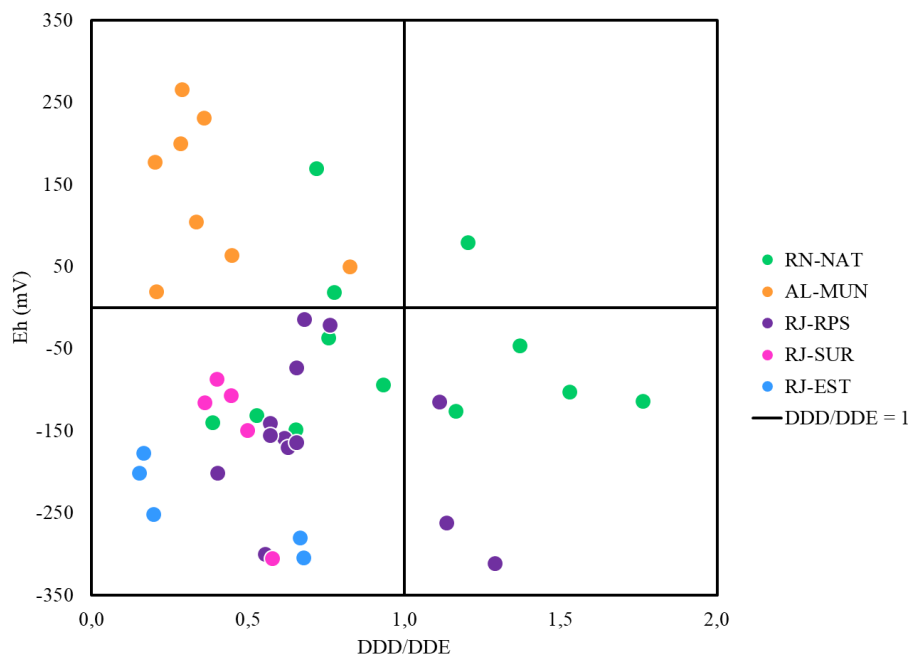


Figura 40 – Razão  $p,p'$ -DDD/ $p,p'$ -DDE por potencial redox (Eh, em mV) nas camadas dos testemunhos

Em 2001, foi analisada a concentração de DDTs e HCHs totais em sedimentos superficiais do Complexo Mundaú-Manguaba, e foram encontradas concentrações na faixa de <LD a  $1,46 \text{ ng g}^{-1}$  e <LD a  $2,2 \text{ ng g}^{-1}$ , respectivamente (SANTOS *et al.*, 2001 *apud* TANIGUCHI, 2001). Os dados encontrados em AL-MUN no presente trabalho ( $p,p'$ -DDTs:  $0,05$  a  $2,58 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $\gamma$ -HCH:  $0,22$  a  $1,30 \text{ ng g}^{-1}$ ) são similares a essa faixa. Há um relato de vazamento de organoclorados em 1995 na lagoa Mundaú, mas não foi possível correlacionar esse evento com as concentrações encontradas no perfil sedimentar (ANGELO, 2004).

A Figura 41 apresenta os perfis de  $\Sigma$ DDTs com destaque para os marcos temporais de proibições no Brasil. Após a proibição de uso de DDT em campanhas de saúde pública em 1998 houve diminuição nas concentrações de DDTs nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR. Apenas em RJ-EST há uma tendência de aumento das concentrações de DDTs mesmo após todos os marcos temporais de banimento no Brasil.

Em RJ-RPS, as concentrações de  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDE, e  $p,p'$ -DDT variaram entre  $0,23$  e  $1,43 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $0,37$  e  $1,11 \text{ ng g}^{-1}$  e <LD e  $0,26 \text{ ng g}^{-1}$ , respectivamente. Em Campos dos Goytacazes, a maior cidade próxima da foz do rio Paraíba do Sul, foram encontrados os DDTs acima do limite permitido em água para consumo em amostragens feitas entre 2014 e 2017 (AGÊNCIA PÚBLICA, 2024), demonstrando contaminação na região. Em 1998, foram encontradas concentrações de lindano e DDT em sedimentos

marinhos na foz do rio Paraíba do Sul, nas faixas de 0,02 a 0,07 ng g<sup>-1</sup> e 0,2 a 0,5 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente, similar às faixas encontradas no presente trabalho (TANIGUCHI, 2001).

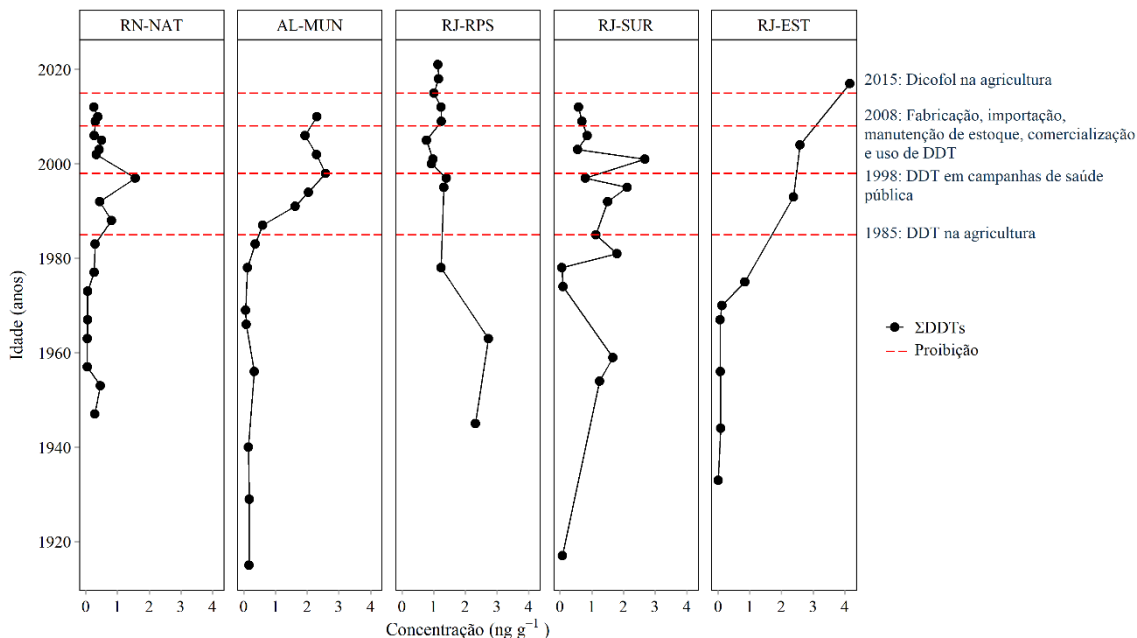


Figura 41 – Perfil de somatório da concentração de p'p-DDD, p'p-DDE e p'p-DDT nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST. Linhas pontilhadas vermelhas representam anos com restrições ou proibições de uso do DDT e dicofol. 1985: Proibição na agricultura, 1998: Proibição em campanhas de saúde pública, 2008: Proibição da fabricação, importação, manutenção de estoque, comercialização e uso, 2015: Proibição do uso de dicofol na agricultura

No testemunho coletado no rio Suruí, na baía de Guanabara, RJ-SUR, observa-se um pico de concentração de DDTs na década de 1950, e um aumento entre a década de 1980 e os anos 2000. Em 1947, na Baixada Fluminense, foi realizada a primeira campanha na América Latina com uso de DDT em domicílios urbanos e periurbanos para combate à malária (RIBEIRO, 2011), período que coincide ao primeiro aumento da concentração de DDT no sedimento.

Comparando com outros trabalhos, as faixas de concentração do DDT e de seus produtos de degradação encontradas no presente trabalho são inferiores a locais como a baía de Guajará (PA) (NEVES *et al.*, 2018), APA Guapimirim e rio Iguazu (RJ) (SOUZA *et al.*, 2008), e similares às encontradas nos testemunhos da baía de Sepetiba (RJ) (AMORIM, 2023) e baía de Guaratuba (PR) (COMBI *et al.*, 2013a) (Tabela 12).

Tabela 12 – Concentração de DDTs em sedimentos de ecossistemas costeiros (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substância</i>	<i>Amostragem</i>	<i>Referência</i>
<i>Baía de Guajará, PA (Brasil)</i>	<0,03– 26,29	ΣDDTs <sup>a</sup>	Testemunho de sedimento	Neves <i>et al.</i> (2018)
<i>Guapimirim, RJ (Brasil)</i>	2,66	ΣDDTs <sup>a</sup>	Sedimento superficial	Souza <i>et al.</i> (2008)
<i>Duque de Caxias, RJ (Brasil)</i>	10,28 – 20,16	ΣDDTs <sup>a</sup>	Sedimento superficial	Souza <i>et al.</i> (2008)
<i>Baía de Sepetiba, RJ (Brasil)</i>	<MLQ – 0,28	ΣDDTs <sup>a</sup>	Testemunho de sedimento	Amorim (2023)
<i>Baía de Guaratuba, PR (Brasil)</i>	<LQ – 0,19	ΣDDTs <sup>b</sup>	Testemunho de sedimento	Combi <i>et al.</i> (2013a)
<i>Baía de Guaratuba, PR (Brasil)</i>	<LQ – 0,49	ΣDDTs <sup>b</sup>	Sedimento superficial	Combi <i>et al.</i> (2013a)
<i>Estuário Wouri (Camarões)</i>	0,1 – 0,5	ΣDDTs <sup>a</sup>	Sedimento superficial	Mbusnum <i>et al.</i> (2020)
<i>Mar Adriático (países costeiros: Albânia, Montenegro, Bósnia-Herzegovina, Croácia, Eslovênia, Itália)</i>	0,1 – 2,5	ΣDDTs <sup>a</sup>	Testemunho de sedimento	Combi <i>et al.</i> (2016b)

<sup>a</sup> somatório de *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD e *p,p'*-DDT

<sup>b</sup> somatório de *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT e *p,p'*-DDT

Na Figura 42 estão apresentados os perfis de β-endossulfam, *cis*-clordano, γ-HCH e metoxiclor nos testemunhos. O β-endossulfam apenas foi detectado em RN-NAT e RJ-SUR (frequência: 6 e 14% das amostras, respectivamente), metoxiclor só foi detectado em concentração maior que o limite de detecção em RJ-SUR (7% das amostras) e o *cis*-clordano apenas em AL-MUN e RJ-RPS (7% e 15%, respectivamente).

A presença de *cis*-clordano pode estar relacionada ao cultivo de cana-de-açúcar nas regiões do entorno de AL-MUN e RJ-RPS, e/ou de algodão em AL-MUN (MMA, 2015b). Mesmo após a proibição de seu uso, foram importadas 15,4 toneladas de clordano entre 1989 e 1996, porém a destinação e o uso desses carregamentos não foram documentados (MMA, 2015b).

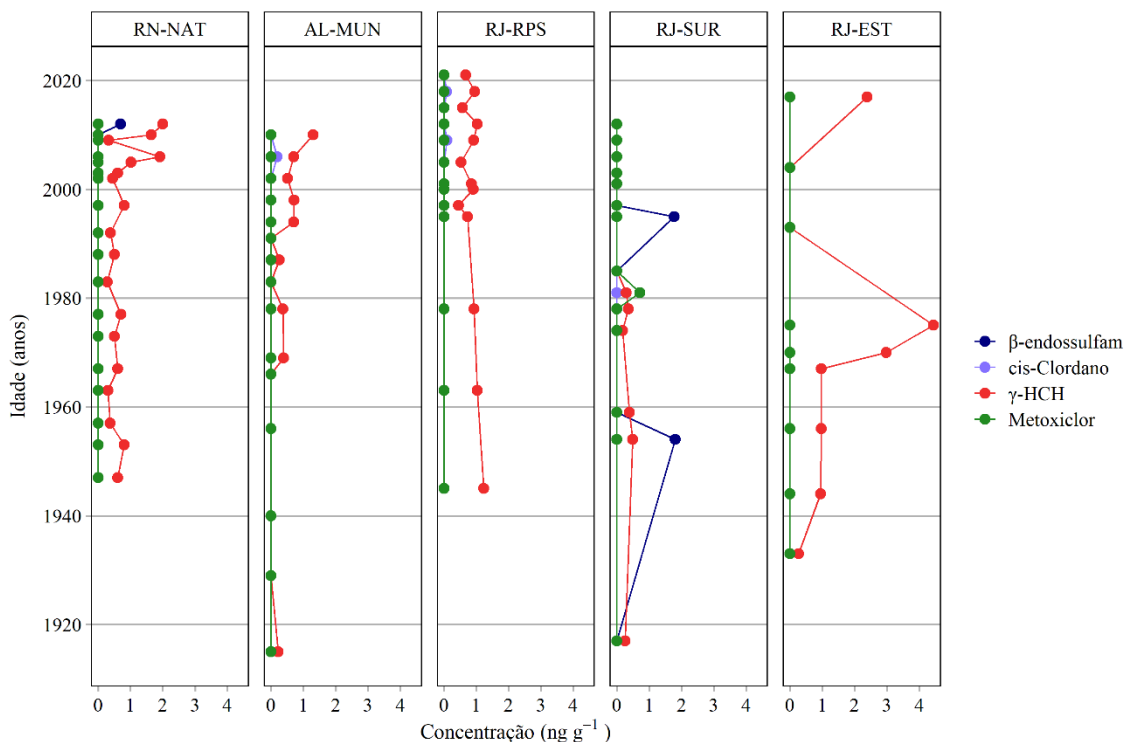


Figura 42 – Perfil das concentrações de  $\beta$ -endossulfam, *cis*-clordano,  $\gamma$ -HCH e metoxiclor nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

O endossulfam era empregado no cultivo de algodão, cacau, café, cana de açúcar e soja, além do uso para controle de formigas. Foi proibido no Brasil em 2009, sendo o último ano de vendas em 2010, com banimento concluído em 2014 (MMA, 2015a; IBAMA, 2024). Não foram encontradas ocorrências de  $\beta$ -endossulfam após esse período em nenhum dos testemunhos. Os picos de  $\beta$ -endossulfam e metoxiclor no início dos anos 1980 e meados de 1990, coincidem com os picos de DDE nos mesmos períodos em RJ-SUR.

Não foram encontrados dados sobre a produção, importação e exportação do metoxiclor e nem informações sobre o uso no Brasil no NIP (MMA, 2015a, 2023). Em jornais publicados no Rio de Janeiro, disponíveis na Hemeroteca Digital da Biblioteca Nacional, foram encontradas reportagens entre as décadas de 1950 e 1980 com propagandas e reportagens mencionando e/ou recomendando o uso do metoxiclor para controle de pragas domésticas, na agricultura e pecuária (“É hora [...]”, 1962; “Môscas [...]”, 1969; “Como controlar [...]”, 1975).

O lindano ( $\gamma$ -HCH) esteve presente nos testemunhos estudados variando entre 0,28 – 2,01 ng g<sup>-1</sup>, <LD – 1,30 ng g<sup>-1</sup>, 0,45 – 1,22 ng g<sup>-1</sup>, <LD – 0,49 ng g<sup>-1</sup> e <LD – 4,44 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente.

As concentrações mais altas de lindano em RJ-EST, em comparação com os outros testemunhos analisados, pode ser relacionada ao histórico de contaminação dessa substância na Cidade dos Meninos, em Duque de Caxias. Quando a fábrica de HCH foi abandonada em 1961, os resíduos eram compostos principalmente por isômeros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\delta$ , que eram formados na reação de síntese. A formulação produzida, era composta por 14 a 15% de  $\gamma$ -HCH em sua composição (OLIVEIRA, 1994; OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Em 1989, a contaminação foi constatada oficialmente e a antiga FEEMA, órgão estadual de meio ambiente do estado do Rio de Janeiro, retirou cerca de 40 toneladas de lindano, estocando na REDUC. Em 1995, uma empresa privada do setor de agrotóxicos realizou uma tentativa de remediação, aplicando óxido de cálcio no solo contaminado, na expectativa de degradação a triclorobenzenos. A tentativa foi falha e apenas aumentou a área de contaminação (OLIVEIRA *et al.*, 2003; OLIVEIRA, 2008). O valor máximo encontrado de  $\gamma$ -HCH em solo na região foi de  $191 \mu\text{g g}^{-1}$  entre 1992 e 1994, e  $140 \mu\text{g g}^{-1}$  em 1997 (OLIVEIRA, 1994; OLIVEIRA *et al.*, 2003).

Entre 2001 e 2003, foram identificadas três zonas de contaminação ao redor da área principal da fábrica abandonada na Cidade dos Meninos, sendo as mais afetadas a área da fábrica desativada e a estrada da Camboaba, pois sua construção (4 km de extensão) foi realizada com aterramento de solo contaminado. A concentração média de lindano e DDT foi de 116,1 e  $188,3 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, na área da fábrica. No solo da estrada, a concentração de DDT variou entre 8 e  $88,9 \mu\text{g g}^{-1}$  (BRILHANTE; FRANCO, 2007; SOLIVO, 2022).

Comparando com outros trabalhos, a faixa de concentração de lindano em RJ-EST foi similar à encontrada na APA Guapimirim e no rio Iguazu (RJ), e inferior à encontrada na baía de Guajará (PA) (Tabela 13). A concentração de metoxiclor e  $\beta$ -endossulfam em RJ-SUR e RN-NAT foi próxima a encontrada na baía de Sepetiba em sedimento superficial. Em testemunhos da mesma baía, as concentrações foram inferiores ao mLQ. A concentração de *cis*-clordano em AL-MUN também esteve similar às encontradas na baía de Guaratuba (PR) (Tabela 13).

Tabela 13 – Concentração de clordano, endossulfam, HCH e metoxiclor em sedimentos de ecossistemas costeiros (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substância</i>	<i>Amostragem</i>	<i>Referência</i>
<i>Baía de Guajará, PA (Brasil)</i>	<0,03 – 72,67	$\Sigma$ HCHs <sup>a</sup>	Testemunho de sedimento	Neves <i>et al.</i> (2018)
<i>Guapimirim, RJ (Brasil)</i>	0,64	$\gamma$ -HCH	Sedimento superficial	Souza <i>et al.</i> (2008)
<i>Duque de Caxias, RJ (Brasil)</i>	0,67 – 2,04	$\gamma$ -HCH	Sedimento superficial	Souza <i>et al.</i> (2008)
<i>Baía de Sepetiba, RJ (Brasil)</i>	0,05 – 0,13	$\beta$ - HCH	Testemunho de sedimento	Amorim (2023)
<i>Baía de Sepetiba, RJ (Brasil)</i>	0,05 – 0,21	Metoxiclor	Sedimento superficial	Amorim (2023)
<i>Baía de Sepetiba, RJ (Brasil)</i>	0,14 – 0,33	$\Sigma$ endossulfam <sup>b</sup>	Sedimento superficial	Amorim (2023)
<i>Baía de Guaratuba, PR (Brasil)</i>	<LQ – 0,6	Clordanos <sup>c</sup>	Testemunho de sedimento	Combi <i>et al.</i> (2013a)
<i>Baía de Guaratuba, PR (Brasil)</i>	<LQ – 0,29	Clordanos <sup>c</sup>	Sedimento superficial	Combi <i>et al.</i> (2013a)
<i>Estuário Wouri (Camarões)</i>	0,4 – 3,1	$\Sigma$ HCHs <sup>a</sup>	Sedimento superficial	Mbusnum <i>et al.</i> (2020)

<sup>a</sup> somatório de  $\alpha$ -HCH,  $\delta$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, <sup>b</sup> isômeros I, II, sulfato de endossulfam, <sup>c</sup>  $\alpha$ -clordano,  $\gamma$ -clordano, oxiclordano

Em 2015, o MMA publicou o Plano Nacional de Implementação Brasil – Convenção de Estocolmo, onde listou as quantidades produzidas, importadas e exportadas de alguns organoclorados (Tabela 14) (MMA, 2015a). Os organoclorados

mais produzidos e importados no Brasil foram em ordem crescente o lindano, o endossulfam e o DDT.

Tabela 14 – Produção, importação e exportação de organoclorados no Brasil

<i>Substância</i>	<i>Período</i>	<i>Produção (t)</i>	<i>Importação (t)</i>	<i>Exportação (t)</i>
<i>Clordano</i>	1989 e 1996	-	0,02	-
	Total	0	0	0
<i>DDT</i>	1959 e 1982	75.500	-	-
	1959 a 1975	-	31.300	-
	1989 e 1991	-	3.200	-
	2001	-	7	-
	Total	75.500	34.507	0
<i>Endossulfam</i>	1962 e 1982	-	6.600	-
	1997 e 2011	-	26.700	-
	2008	14.650	1.845	1.012
	2009	11.967	1.209	0,13
	2010	21.534	1100	-
	Total	48.151	37.454	1.012
<i>Endrin</i>	1961 e 1982	-	10.600	-
	Total	0	10.600	0
<i>Heptacloro</i>	1961 e 1982	-	4.700	-
	1989 a 2003	-	1.700	-
	Total	0	6.400	0
<i>Lindano</i>	1955 e 1982	18.400	6.500	-
	1961 e 1982	-	900	-
	1996 a 2003	-	600	-
	2005 a 2006	-	64	-
	Total	18.400	8.064	0

Fonte: Adaptado de MMA (2015a)

Os estoques de pesticidas organoclorados destinados adequadamente nos estados das áreas de estudo estão listados na Tabela 15 segundo o levantamento realizado pelo MMA (2015c). A incineração de lindano no RJ, realizada entre 2000 e 2002, coincide com a ausência de lindano nos testemunhos do RJ desse período (Figura 42).

Tabela 15 – Quantidade de pesticidas organoclorados destinados entre 1998 e 2012 nos estados do AL, RJ e RN

<i>Estado</i>	<i>Substância</i>	<i>Quantidade</i>	<i>Destinação</i>
<i>Rio de Janeiro</i>	Lindano	35.680 kg	Incinerados pela FUNASA entre 1998 e 2000
	Não identificados	14.640 kg	inpEV retirou e deu destinação final entre 2005 e 2011 em parceria com órgãos públicos
<i>Rio Grande do Norte</i>	Não identificados	5740 kg	inpEV retirou e deu destinação final entre 2005 e 2011 em parceria com órgãos públicos
<i>Alagoas</i>	DDT	1388 kg	Incinerados pela FUNASA entre 1998 e 2000

FUNASA: Fundação Nacional de Saúde, inpEV: Instituto Nacional de Processamento de Embalagens Vazias

Fonte: Adaptado de MMA (2015c)

Em 2015 foi realizado um inventário de áreas contaminadas por POPs no Brasil, mas não foram obtidos dados específicos para Alagoas e Rio Grande do Norte. No estado do Rio de Janeiro foram identificadas 16 áreas contaminadas, das quais sete estão localizadas na cidade do Rio de Janeiro, três em Duque de Caxias, duas em Volta Redonda, e uma em cada um dos seguintes municípios: Belford Roxo, Itatiaia, Mesquita e Queimados. Próximo ao local de coleta do testemunho RJ-EST, em um raio de 15 km, encontram-se as três áreas contaminadas no município de Duque de Caxias, incluindo a já mencionada Cidade dos Meninos (Tabela 16).

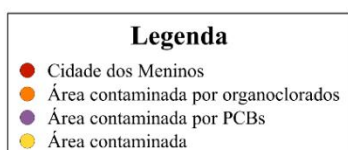
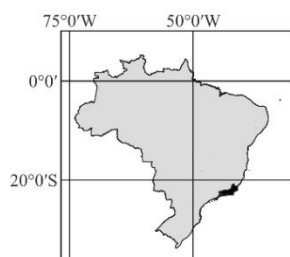
Segundo relatório atualizado do MMA (2023), houve um estudo preliminar com o objetivo de identificar estoques remanescentes de lindano na Cidade dos Meninos e não foram encontrados resíduos no local. Na Figura 43 estão apresentadas áreas contaminadas no município de Duque de Caxias no ano de 2018 (INEA, 2024).

Tabela 16 – Áreas contaminadas por POPs em Duque de Caxias

<i>Endereço/Local</i>	<i>Empresa</i>	<i>Atividade</i>	<i>Fonte de contaminação</i>	<i>Meios impactados</i>	<i>POPs</i>
<i>Estrada Camboaba</i>	União	Resíduo	Descarte – disposição	Solo superficial, subsolo, águas subterrâneas, ar	HCH
<i>Av. Almeida Garret, nº 250, Chácara Rio Petrópolis</i>	Contecom de Teresópolis– Consultoria Técnica de Comércio Ltda.	Indústria	Produção	Águas Subterrâneas	OCPs (N.I.)
<i>Cidade dos Meninos, Rodovia Rio-Petrópolis – Av. Presidente Kennedy, Km 12</i>	Ministério da Saúde – Instituto de Malariologia	Indústria	Produção – Armazenagem – Residencial	Solo superficial, subsolo, águas subterrâneas, ar	HCH

N.I.: não identificado

Fonte: MMA (2015d)



Fonte: INEA (2024)

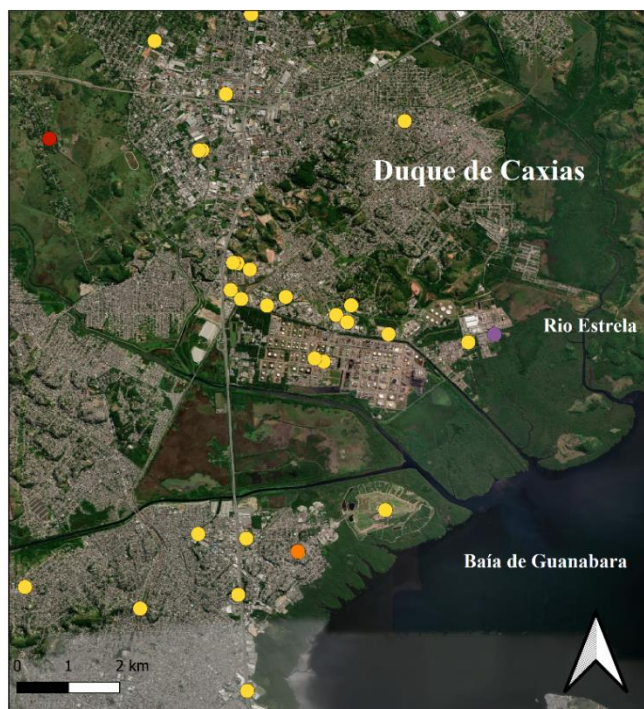


Figura 43 – Mapa de áreas contaminadas por organoclorados, PCBs e outros contaminantes nas adjacências do ponto de coleta RJ-EST no município de Duque de Caxias (RJ), com destaque para a localização da Cidade dos Meninos.

Em relação à Resolução Conama 454 (CONAMA, 2012) e às DQS da NOAA (BUCHMAN, 2008), o nível 1 da Conama é correspondente ao “limiar abaixo do qual há menor probabilidade de efeitos adversos à biota”, semelhante ao TEL (*Threshold Effects Level* – nível limite de efeitos), enquanto o nível 2 é correspondente ao “limiar acima do qual há maior probabilidade de efeitos adversos à biota” assim como o PEL (*Probable Effects Level* – nível provável de efeitos).

A concentração de lindano nos testemunhos estudados foi superior ao nível 2 (0,99 ng g<sup>-1</sup>) e PEL em ao menos uma camada em todos os testemunhos, exceto RJ-SUR. A concentração esteve acima de 0,99 ng g<sup>-1</sup> em camadas recentes, das décadas de 2000 e 2010 (entre 2 e 14 cm a depender do testemunho), mas também em camadas mais profundas em RJ-EST (14-16 e 18-20 cm) e RJ-RPS (25-30 e 30-35 cm). As concentrações de clordano estiveram abaixo do nível 1 (2,26 ng g<sup>-1</sup>) em todas as amostras, não demonstrando serem preocupantes em relação à sua toxicidade. As concentrações de DDD foram superiores ao nível 1 e ao TEL (1,22 ng g<sup>-1</sup>) em pelo menos uma camada de RJ-RPS enquanto as concentrações de DDE excederam esses limites (2,07 ng g<sup>-1</sup>) em RJ-EST, e as de DDT (1,19 ng g<sup>-1</sup>) em RJ-SUR.

### 5.3.2. Bifenilas policloradas

A faixa de concentração de  $\Sigma_6$ PCBs (somatório de PCBs 52, 101, 138, 153, 180 e 187) por testemunho foi de 0,02 a 0,39, 0,05 a 1,30, 0,57 a 0,93, 0,05 a 0,97 e 0,08 a 11,42 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 17). Assim como para OCPs, em RJ-EST foi observada a concentração de  $\Sigma_6$ PCBs mais alta, com 11,42 ng g<sup>-1</sup> (2-4 cm, 2017). Em todos os testemunhos, o  $\Sigma_6$ PCBs esteve abaixo de 2 ng g<sup>-1</sup>, com exceção do testemunho RJ-EST.

Os PCBs foram detectados em todos os testemunhos ao longo do tempo. Destaca-se a presença destes compostos em 1917 no RJ-SUR e em 1915 em AL-MUN, anteriormente ao seu uso comercial, que iniciou em 1929 (Figura 37). A detecção de PCBs em camadas anteriores a 1929 já foi reportada em outros trabalhos e discute-se a possibilidade de ser causada por migração pós-deposicional, principalmente de PCBs menos clorados (ZOU *et al.*, 2019).

Tabela 17 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção concentrações dos PCBs nos testemunhos estudados (em ng g<sup>-1</sup>)

		<i>PCB-52</i>	<i>PCB-101</i>	<i>PCB-138</i>	<i>PCB-153</i>	<i>PCB-180</i>	<i>PCB-187</i>	$\Sigma$ <i>PCBs</i>
<i>RN-NAT</i>	Mín	0,01	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02
	Máx	0,13	0,09	0,07	0,10	<LD	<LD	0,39
	Med	0,02	0,01	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,04
	Freq	100%	100%	28%	28%	0%	0%	100%
<i>AL-MUN</i>	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
	Máx	0,27	0,27	0,26	0,31	0,15	0,24	1,30
	Med	0,06	0,06	0,05	0,04	n.c.	n.c.	0,22
	Freq	80%	87%	67%	53%	13%	27%	100%
<i>RJ-RPS</i>	Mín	<LD	0,09	0,07	0,15	0,14	0,12	0,57
	Máx	<LD	0,13	0,17	0,22	0,24	0,19	0,93
	Med	n.c.	0,11	0,12	0,18	0,19	0,16	0,76
	Freq	0%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
<i>RJ-SUR</i>	Mín	0,03	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,05
	Máx	0,13	0,14	0,35	0,18	0,10	0,07	0,97
	Med	0,07	0,06	0,10	0,06	0,02	n.c.	0,32
	Freq	100%	100%	71%	64%	50%	43%	100%
<i>RJ-EST</i>	Mín	0,05	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08
	Máx	0,83	1,68	3,64	2,07	2,23	0,97	11,42
	Med	0,22	0,09	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,39
	Freq	100%	100%	44%	44%	44%	44%	100%
<i>Total</i>	Freq	77%	97%	61%	57%	38%	39%	100%

Mín: mínimo, Máx: máximo, Med: mediana, Freq: frequência, n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção.

Os PCBs mais frequentes nos cinco testemunhos foram os congêneres 52, 101 e 138 com 77, 97 e 61% de ocorrência no total de amostras, sendo representantes dos grupos tetra, penta e hexaclorobifenilas, respectivamente (Tabela 18).

Tabela 18 – PCBs congêneres estudados, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água (log K<sub>ow</sub>), massas moleculares, grupo homólogo e número de isômeros correspondentes

<i>Substância</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log K<sub>ow</sub>*</i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Grupo Homólogo</i>	<i>Número de isômeros no grupo homólogo</i>
<i>PCB 52</i>	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	5,8	292,0	tetraclorobifenila	42
<i>PCB 101</i>	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	7,0	326,4	pentaclorobifenila	46
<i>PCB 138</i>	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	6,9	360,9	hexaclorobifenila	42
<i>PCB 153</i>	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	7,3	360,9	hexaclorobifenila	42
<i>PCB 180</i>	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	7,2	395,3	heptaclorobifenila	24
<i>PCB 187</i>	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	8,3	395,3	heptaclorobifenila	24

\*Calculado com K<sub>OW</sub>WIN; MM: Massa molecular

Fonte: Adaptado de Yogui, Leonel e Combi (2019), PUBCHEM (2024)

Comparando com outros testemunhos coletados em manguezais ou baías, as concentrações encontradas no presente trabalho são comparáveis às encontradas na baía de Sepetiba (RJ) (AMORIM, 2023), baía de Guajará (PA) (NEVES *et al.*, 2018), baía de Guaratuba (PR) (COMBI *et al.*, 2013a) e no mar Adriático (COMBI *et al.*, 2016b) (Tabela 19). Vale destacar que no presente trabalho foram determinados menos congêneres, principalmente comparado a Neves *et al.* (2018) e Combi *et al.* (2013a) que determinaram 51 congêneres. As altas concentrações encontradas na baía Escravos (IWEGBUE *et al.*, 2020) e na baía Augusta (ROMANO *et al.*, 2021) estão relacionados a exploração de petróleo e a uma planta industrial de cloro-álcali, respectivamente (Tabela 19).

Tabela 19 – Concentração de PCBs em sedimentos de ecossistemas costeiros (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Congêneres</i>	<i>n<sup>o</sup>*</i>	<i>Amostragem</i>	<i>Referência</i>
<i>Baía de Guajará, PA (Brasil)</i>	0,05 – 4,58	8, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 56, 60, 66, 70, 74, 77, 81, 87, 95, 97, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 132, 138, 141, 149, 151, 153, 156, 157, 158, 167, 169, 170, 174, 177, 180, 183, 187, 189, 194, 195, 199, 203, 206, 209	51	Testemunho de sedimento	Neves <i>et al.</i> (2018)
<i>Guapimirim, RJ (Brasil)</i>	17,83	28, 52, 101, 118, 153, 138, 180	7	Sedimento superficial	Souza <i>et al.</i> (2008)
<i>Duque de Caxias, RJ (Brasil)</i>	34,4 – 184,2	28, 52, 101, 118, 153, 138, 180	7	Sedimento superficial	Souza <i>et al.</i> (2008)
<i>Baía de Sepetiba, RJ (Brasil)</i>	<MLQ – 2,99	28, 52, 101, 118, 138, 153, e 180	7	Testemunho de sedimento	Amorim (2023)
<i>Baía de Guaratuba, PR (Brasil)</i>	0,19 – 0,52	8, 18, 31, 28, 33, 52, 49, 44, 74, 70, 66/95, 56/60, 101, 99, 97, 81/87, 110/77, 151, 123/149, 118, 114, 153, 132, 105, 141, 138, 158, 126, 187, 183, 128, 167, 174, 177, 156, 157, 180, 169, 170, 201, 203, 189, 195, 194, 206, 209	51	Testemunho de sedimento	Combi <i>et al.</i> (2013a)
<i>Baía de Guaratuba, PR (Brasil)</i>	n.d. – 6,06	8, 18, 31, 28, 33, 52, 49, 44, 74, 70, 66/95, 56/60, 101, 99, 97, 81/87, 110/77, 151, 123/149, 118, 114, 153, 132, 105, 141, 138, 158, 126, 187, 183, 128, 167, 174, 177, 156, 157, 180, 169, 170, 201, 203, 189, 195, 194, 206, 209	51	Sedimento superficial	Combi <i>et al.</i> (2013a)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Congêneres</i>	<i>n<sup>o</sup>*</i>	<i>Amostragem</i>	<i>Referência</i>
<i>Baía Escravos (Nigéria)</i>	226 – 31.900	8, 18, 28, 44, 52, 60, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 185, 189, 195, 206, 209	28	Sedimento superficial	<i>Iwegbue et al. (2020)</i>
<i>Estuário Wouri (Camarões)</i>	1,7 – 31,6	28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	7	Sedimento superficial	<i>Mbusnum et al. (2020)</i>
<i>Mar Adriático (países costeiros: Albânia, Montenegro, Bósnia-Herzegovina, Croácia, Eslovênia, Itália)</i>	<LD – 9,0	8, 18, 28, 52, 44, 66, 101, 81, 77, 123, 118, 114, 153, 105, 138, 126, 187, 128, 167, 156, 157, 180, 169, 170, 189, 195, 206, 209	28	Testemunho de sedimento	<i>Combi et al. (2016b)</i>
<i>Baía Augusta (Itália)</i>	0,0001 – 22.988	28, 52, 77, 81, 101, 105, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 180, 189, 209	21	Testemunho de sedimento	<i>Romano et al. (2021)</i>

\*número de congêneres, n.d.: não detectado, LD: Limite de detecção, MLQ: Limite de quantificação do método

Em perfis sedimentares é comum observar um perfil de “sino” das concentrações de PCBs ao longo do tempo, que traduz o aumento do uso de PCBs e, posteriormente, um declínio das concentrações no sedimento com o banimento dessas substâncias (NEVES *et al.*, 2018; ROMANO *et al.*, 2021). O momento que ocorre o declínio das concentrações, pode variar bastante em diferentes localidades, sendo observado em meados dos anos 2000 na baía Cienfuegos (Cuba) (CARR *et al.*, 2023), nos anos 1990 em Belém (PA) (NEVES *et al.*, 2018), nas baías de Paranaguá e Guaratuba (PR) (COMBI *et al.*, 2013b, 2013a), entre os anos 1970/80 na baía de Jobos (Porto Rico) (ALEGRIA *et al.*, 2016) e no mar Adriático (COMBI *et al.*, 2020). Esse perfil em forma de “sino” não foi observado nos testemunhos estudados pelo presente trabalho (Figura 37), que se assemelham aos encontrados na baía de Sepetiba (RJ) (AMORIM, 2023), em que há um aumento recente dessas substâncias, causando preocupação ambiental.

A composição de  $\sum$ PCBs entre os testemunhos foi variada, com similaridades entre os testemunhos coletados na baía de Guanabara (RJ-EST e RJ-SUR: predomínio de hexa-PCBs), e entre os do Nordeste (RN-NAT e AL-MUN: predomínio de tetra e penta-PCBs) (Figura 44). RN-NAT foi o único testemunho em que não houve ocorrência dos PCBs 180 e 187, e em RJ-RPS o PCB-52 esteve ausente. Essas distinções podem

significar diferença entre formulações mais utilizadas nas regiões, como também podem ser causadas pelo comportamento e transporte desses contaminantes no ambiente (ALEGRIA *et al.*, 2016).

Nos testemunhos RN-NAT e AL-MUN foi observado que pentaclorobifenilas e hexaclorobifenilas foram os grupos de congêneres mais representativos, de forma similar ao encontrado na baía de Guajará (PA) (NEVES *et al.*, 2018) (Figura 44).

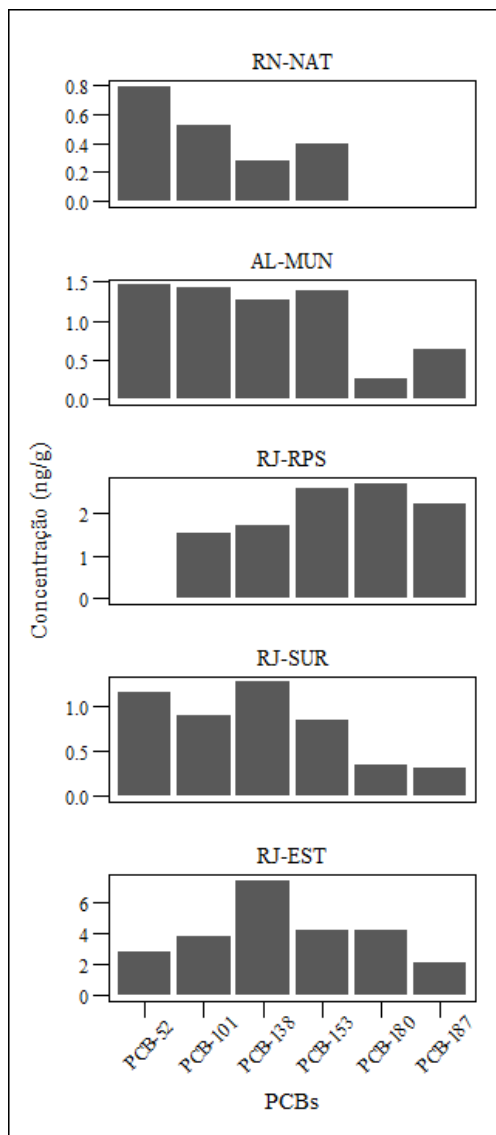


Figura 44 – Composição de somatório de PCBs nos testemunhos estudados

Em RJ-RPS, houve predominância de hexa e heptaclorobifenilas. Este resultado é comparável aos resultados obtidos em Atafona, distrito de São João da Barra (RJ), em que Taniguchi (2001) determinou PCBs (18, 44, 52, 101, 105, 118, 128, 138, 149, 153, 180, 187, 195, 206) em sedimentos marinhos e a distribuição dos congêneres apresentou

similaridade com uma mistura das formulações Aroclor 1254 e 1260. Congêneres como 101, 138, 153 se destacam na formulação Aroclor 1254, enquanto 118, 138, 180 e 187 se destacam na mistura Aroclor 1260 (TANIGUCHI, *op. cit.*). De modo semelhante, no presente trabalho, em RJ-RPS as maiores concentrações foram relativas aos PCBs 153, 180 e 187.

Souza e colaboradores (2008) determinaram a concentração de sete PCBs (28, 52, 101, 118, 153, 138 e 180) em sedimento superficial de manguezal próximo ao rio Iguaçu e na APA Guapimirim, ambos situados na baía de Guanabara, em 2004. Os congêneres 118, 153, 138 e 180 foram os principais contribuintes. Comparando com os resultados obtidos no rio Estrela, os principais congêneres também foram 138, 153 e 180.

Nas camadas mais profundas, PCBs menos clorados como 52 e 101 foram predominantes, apesar de apresentarem meia vida mais curta que os PCBs com maior número de átomos de cloro na estrutura (MMA, 2015d, 2023). O início da detecção de PCBs mais clorados nos sedimentos varia entre os testemunhos. Em RN-NAT iniciou-se a partir de 2005, enquanto em AL-MUN, a presença foi detectada a partir de 1956 e posteriormente a partir de 1994 é observada a ocorrência de hepta-PCBs neste testemunho (Figura 45).

O testemunho RJ-RPS apresenta um perfil homogêneo de congêneres, sem presença de PCB-52, possivelmente devido à distância das fontes industriais e/ou volatilização/degradação durante o transporte. A concentração de PCBs mais clorados em camadas mais profundas pode estar relacionado à bioturbação e, portanto, mistura de camadas.

Em RJ-SUR, os PCBs mais clorados aparecem nos anos 1950, com a composição de hexa e heptaclorobifenilas presentes a partir de 1985 (Figura 45). Em RJ-EST, próximo ao distrito industrial de Campos Elíseos em Duque de Caxias, observa-se uma mudança de composição relativa dos PCBs entre 1970 e 1975. As camadas pós-1970 mantiveram a mesma composição de PCBs, com maior contribuição de congêneres mais clorados (Figura 45).

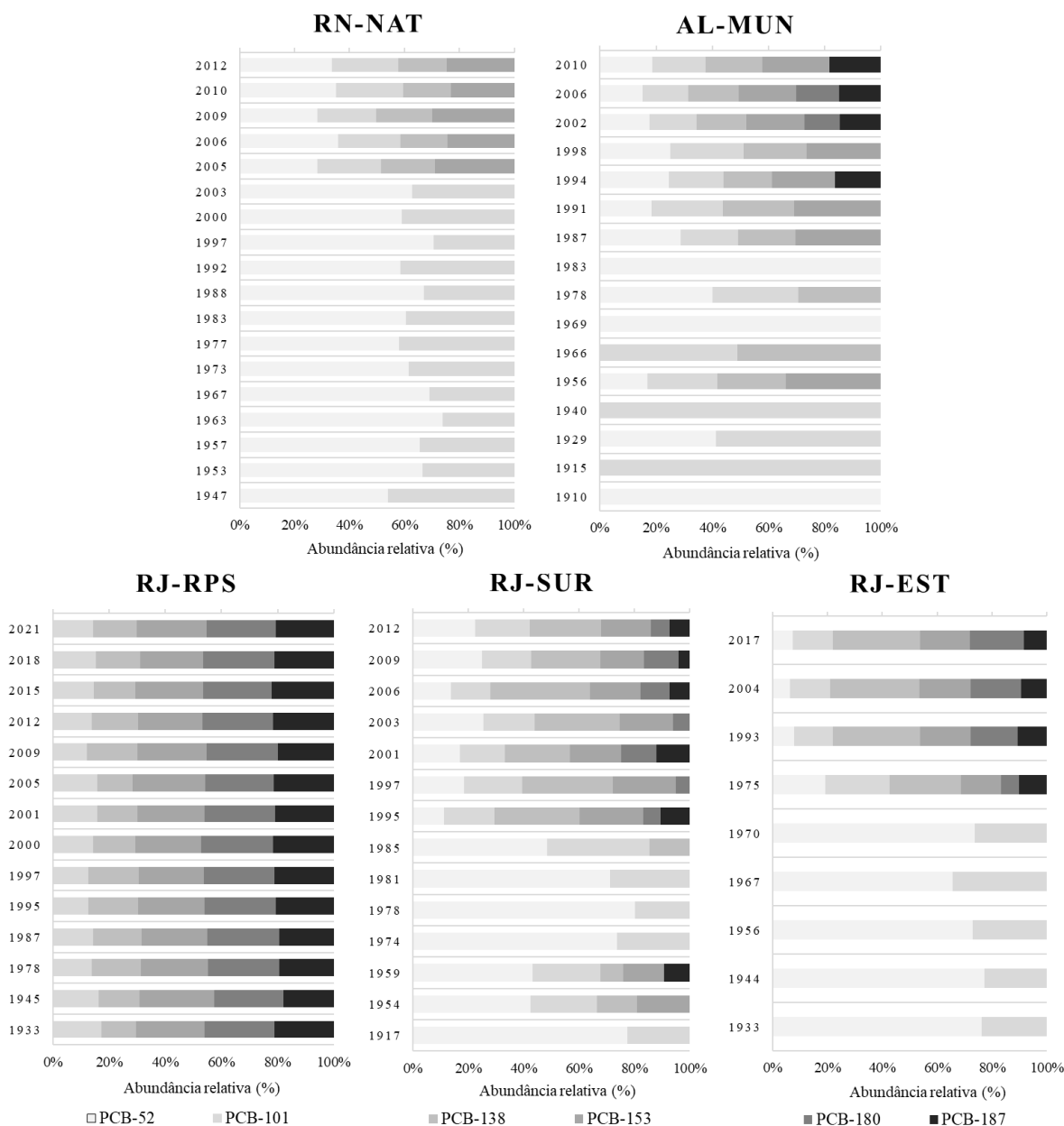


Figura 45 – Abundância relativa de PCBs congêneres nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

Não há registros de produção de PCBs no Brasil (MMA, 2015a). É difícil realizar correlação das concentrações encontradas de PCBs nos testemunhos com os dados obtidos de quantidades utilizadas de PCBs no país, ainda mais depois da proibição em 1981. Estima-se que cerca de 80% do total de PCBs utilizados no país sejam encontrados no setor elétrico (MMA, *op. cit.*).

Dados sobre a importação, estoques de PCBs, óleo contaminado por PCBs, entre outras informações importantes são escassas no Brasil. Inventário realizado em 2015 estimou que havia no Brasil 3,5 mil m<sup>3</sup> de óleo contaminado por PCB. Em 2023, houve

atualização do NIP pelo MMA, mas o inventário de PCBs não foi atualizado. Estima-se que há ainda 15.455 toneladas de óleo contaminado a serem destinados adequadamente antes de 2028 (MMA, 2023).

No inventário realizado em 2015 sobre estoques de PCB remanescentes nos estados, o estado do Rio de Janeiro declarou apresentar 47,7 m<sup>3</sup> de PCB, o Rio Grande do Norte declarou não haver estoques e Alagoas não forneceu informação (MMA, 2015a).

Dos 47 m<sup>3</sup> declarados pelo estado do Rio de Janeiro, 0,80 m<sup>3</sup> estavam localizados no município de Duque de Caxias, 22 m<sup>3</sup> de PCBs em Belford Roxo, e 11 m<sup>3</sup> no Rio de Janeiro, localizações próximas ao testemunho RJ-EST. No estado do Rio Grande do Norte, a única cidade que declarou apresentar equipamentos com PCBs fora de uso foi Mossoró, porém não foi informado o volume estocado de PCBs e esta cidade se localiza a 250 km de Natal. Esses dados corroboram os resultados de concentrações encontradas em RN-NAT e RJ-EST. No testemunho coletado no Rio Estrela, na Baía de Guanabara, foram determinadas as maiores concentrações, enquanto as concentrações no testemunho de Natal foram das mais baixas entre os cinco testemunhos estudados neste trabalho.

Em AL-MUN e RJ-EST há uma tendência de aumento das concentrações de PCBs a partir do final dos anos 1980 e nos anos 1970, respectivamente, provavelmente associada à proximidade de áreas industriais e o uso de equipamentos e material contaminado com PCBs mesmo após a proibição. AL-MUN, foi o único dos cinco locais que o  $\Sigma_6$ PCBs apresentou forte correlação com COT ( $r = 0,8$ ,  $p < 0,05$ ) (Figura 75 – APÊNDICE D), indicando que a deposição dessas substâncias pode estar relacionada com alterações ambientais, como foi observado na baía de Sepetiba (GRIPP, 2023). Há uma concomitância entre o aterramento e construção do Dique Estrada, a criação do pólo cloroquímico e aumento da concentração de PCBs.

O somatório de PCBs estudado (PCBs 52, 101, 138, 153, 180 e 187) não corresponde exatamente ao somatório utilizado nas DQS da Conama 454 e da NOAA que é a soma de PCBs 28, 52, 101, 118, 138, 153 e 180. Apesar disso, vale comentar que as concentrações do  $\Sigma_6$ PCBs nos testemunhos estudados foram inferiores ao nível 1 e ao TEL (22,7 ng g<sup>-1</sup>), variando entre 0,02 e 11,42 ng g<sup>-1</sup>, e 92% das amostras apresentou  $\Sigma_6$ PCBs inferior a 1 ng g<sup>-1</sup> (BUCHMAN, 2008; CONAMA, 2012).

### 5.3.3. Éteres difenílicos polibromados

O  $\Sigma_5$ PBDEs foi detectado nos testemunhos RN-NAT, RJ-RPS e RJ-EST e em concentrações abaixo de  $0,91 \text{ ng g}^{-1}$  (Tabela 20). O congênera mais frequente em RN-NAT e RJ-EST foi o PBDE-47, com 28 e 30%, respectivamente, enquanto em RJ-RPS foi o PBDE-153 em 57% das amostras. PBDE 28 e 154 não foram detectados em concentrações superiores ao limite de detecção.

Tabela 20 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de PBDEs nos testemunhos estudados (em  $\text{ng g}^{-1}$ )

		PBDE 47	PBDE 99	PBDE 153	$\Sigma$ PBDEs
<i>RN-NAT</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	0,16	<LD	<LD	0,16
	Mediana	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	Frequência	28%	0%	0%	28%
<i>AL-MUN</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Mediana	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	Frequência	0%	0%	0%	0%
<i>RJ-RPS</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	0,20	<LD	0,86	0,86
	Mediana	n.c.	n.c.	0,64	0,68
	Frequência	7%	0%	57%	62%
<i>RJ-SUR</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Mediana	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	Frequência	0%	0%	0%	0%
<i>RJ-EST</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	0,21	0,69	<LD	0,91
	Mediana	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	Frequência	30%	10%	0%	33%
<i>Total</i>	Frequência	12%	1%	12%	22%

n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção

Na Tabela 21 estão apresentados os PBDEs determinados, e os grupos homólogos os quais representam.

Tabela 21 – PBDEs determinados no presente trabalho, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e grupo homólogo

<i>Substância</i>	<i>Fórmula Molecular</i>	<i>Log <math>K_{ow}</math>*</i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Grupos homólogos</i>
<i>PBDE 28</i>	$C_{12}H_7Br_3O$	5,9	406,9	TriBDE
<i>PBDE 47</i>	$C_{12}H_6Br_4O$	6,8	485,8	TetraBDE
<i>PBDE 99</i>	$C_{12}H_5Br_5O$	8,2	564,7	PentaBDE
<i>PBDE 153</i>	$C_{12}H_4Br_6O$	9,1	643,6	HexaBDE
<i>PBDE 154</i>	$C_{12}H_4Br_6O$	9,1	643,6	HexaBDE

\*Calculado com K<sub>ow</sub>WIN, MM: Massa molecular

Fonte: PUBCHEM (2024)

A composição de PBDEs pode indicar o tipo de formulação mais utilizada e seus principais usos. A mistura *c*-penta-BDE, que é composta principalmente dos BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-54, é mais aplicada em móveis, enquanto as misturas octa e deca-BDE são mais utilizadas em fabricação de polímeros e eletrônicos (Tabela 22) (FERRARI, 2016).

Tabela 22 – Composição em PBDEs congêneres em misturas comerciais (*c*-)

<i>Mistura comercial</i>	<i>Componentes principais</i>	<i>Componentes secundários</i>
<i>c-penta-BDE</i>	tetra-BDE e penta-BDE	hexa-BDE
<i>c-octa-BDE</i>	hepta-BDE e octa-BDE	hexa-BDE, nona-BDE e deca-BDE
<i>c-deca-BDE</i>	deca-BDE	nona-BDE

Fonte: Adaptado de U.S. EPA (2009)

Em revisão sistemática realizada no NIP (2023), foi observado que o congêneres mais frequente e com maiores concentrações em amostras bióticas no Brasil é o BDE-47, seguido pelo BDE-99 (MMA, 2023). A mesma revisão também constatou que o BDE-47 é o principal congêneres encontrado em amostras de sedimentos. Essa observação sugere que a lixiviação dessas substâncias de objetos descartados incorretamente no ambiente pode ser uma fonte de contaminação difusa (MMA, *op. cit.*).

No presente trabalho, BDE-99 foi detectado apenas em uma camada do testemunho RJ-EST (10-12 cm, ~1993). A frequência de BDE-47 em RJ-EST e RN-NAT indica a utilização de formulações contendo penta-BDE nessas regiões, e deve ser oriundo possivelmente do descarte inadequado de resíduos em rios ou manguezais (FERRARI, 2016; MMA, 2023; BURGOS MELO *et al.*, 2024).

Em RJ-RPS, a ocorrência de BDE-153 nas camadas superficiais pode representar o uso de octa-BDE nessa região. No entanto, considerando que essa foz está distante de centros urbanos, com a cidade de porte médio mais próxima a 36 km de distância, sugere-se que a ocorrência seja decorrente de deposição atmosférica.

Em pesquisa realizada em Sorocaba (SP), foram analisados 159 itens retirados de aterros ou cooperativas, com foco nos BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154 e BDE-183. As maiores concentrações de BDE-47 e BDE-99 foram encontradas em itens da categoria "Display e Miscelâneas" (computadores, rádios, equipamentos de áudio, televisores, reprodutores de mídia digital, consoles de jogos, etc). Já para o PBDE-153, as maiores concentrações foram encontradas em itens de "Display e Miscelâneas" e "TI e Equipamentos de Telecomunicações" (monitores, notebooks, impressoras, calculadoras, telefones sem fio, celulares, tablets, etc.). Esse trabalho indica possíveis fontes de PBDEs oriundas da lixiviação desses componentes eletrônicos descartados no meio ambiente (BURGOS MELO *et al.*, 2024).

Em trabalho realizado na lagoa do Saibro (SP), foram encontradas concentrações de PBDEs em sedimento variando entre 4,03 e 5,38 ng g<sup>-1</sup> (média 3,65 ng g<sup>-1</sup>) em sedimento superficial. A principal contribuição foi de BDE-47 e BDE-99, com seis congêneres (BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-85, BDE-99, BDE-100) detectados dentre nove analisados (BDE-154, BDE-153 e BDE-138 não foram encontrados) (FERRARI, 2016). Essas observações corroboram com a presença de BDE-47 nos sedimentos analisados no presente trabalho, embora em concentrações mais baixas que as do estudo de Ferrari (2016).

Na baía de Cienfuegos, em Cuba, foram determinadas concentrações do  $\Sigma_{14}$ PBDEs em testemunho de sedimento variando entre 0,16 a 0,77 ng g<sup>-1</sup> entre 1990 e 2015 (CARR *et al.*, 2023). Não foi observada tendência temporal, em função, segundo os autores, da natureza difusa de contaminação. Esse resultado é similar ao encontrado no presente trabalho. Os principais contribuintes foram tetra (47, 66, 71), penta (85, 99, 100) e deca-BDEs (209) (CARR *et al.*, *op. cit.*).

#### 5.3.4. Bifenilas polibromadas

PBBs, como mencionado anteriormente, tiveram um curto período de produção no mundo, e não há registro de importação e produção de PBBs no Brasil (MMA, 2015a). Isso é refletido nos resultados dos testemunhos estudados, pois não houve presença dessas

substâncias ( $\Sigma_{16}$ PBBs). Também não foi encontrada ocorrência de PBBs no Brasil, em água ou sedimento, na literatura. Em biota foram encontrados em toninhas (*Pontoporia blainvillei*) no litoral brasileiro, entre os estados de Espírito Santo e Rio Grande do Sul em 58% dos indivíduos do estudo, inclusive no estado do RJ, variando entre <LQ e 57,33 ng g<sup>-1</sup> (n = 53) (ALONSO *et al.*, 2012).

PBBs, como mencionado anteriormente, tiveram um curto período de produção no mundo, e não há registro de importação e produção de PBBs no Brasil (MMA, 2015a). Isso é refletido nos resultados dos testemunhos estudados, pois não houve presença dessas substâncias ( $\Sigma_{16}$ PBBs). Também não foi encontrada ocorrência de PBBs no Brasil, em água ou sedimento, na literatura. Em biota foram encontrados em toninhas (*Pontoporia blainvillei*) no litoral brasileiro, entre os estados de Espírito Santo e Rio Grande do Sul em 58% dos indivíduos do estudo, inclusive no estado do RJ, variando entre <LQ e 57,33 ng g<sup>-1</sup> (n=53) (ALONSO *et al.*, 2012). Cabe ressaltar que é provável que as toninhas não migrem e tendam a se manter em faixas espaciais restritas (BASSOI *et al.*, 2020).

#### 5.4. CONTAMINANTES EMERGENTES

Foram determinados os contaminantes orgânicos emergentes de 3 diferentes categorias ( $\Sigma_{11}$ CUPs,  $\Sigma_{12}$ OPEs e  $\Sigma_{23}$ PCPs) nos cinco testemunhos estudados (Figura 46) e os resultados estão detalhados nas Tabelas 45 a 48 (APÊNDICE E). Observa-se que, de forma geral, o aumento na concentração dos contaminantes emergentes se inicia entre as décadas de 1970 e 1980 nos testemunhos RJ-SUR e RJ-EST, enquanto em RJ-RPS, RN-NAT e AL-MUN, o aumento nas concentrações se dá principalmente entre anos 1990 e 2000 (Figura 46).

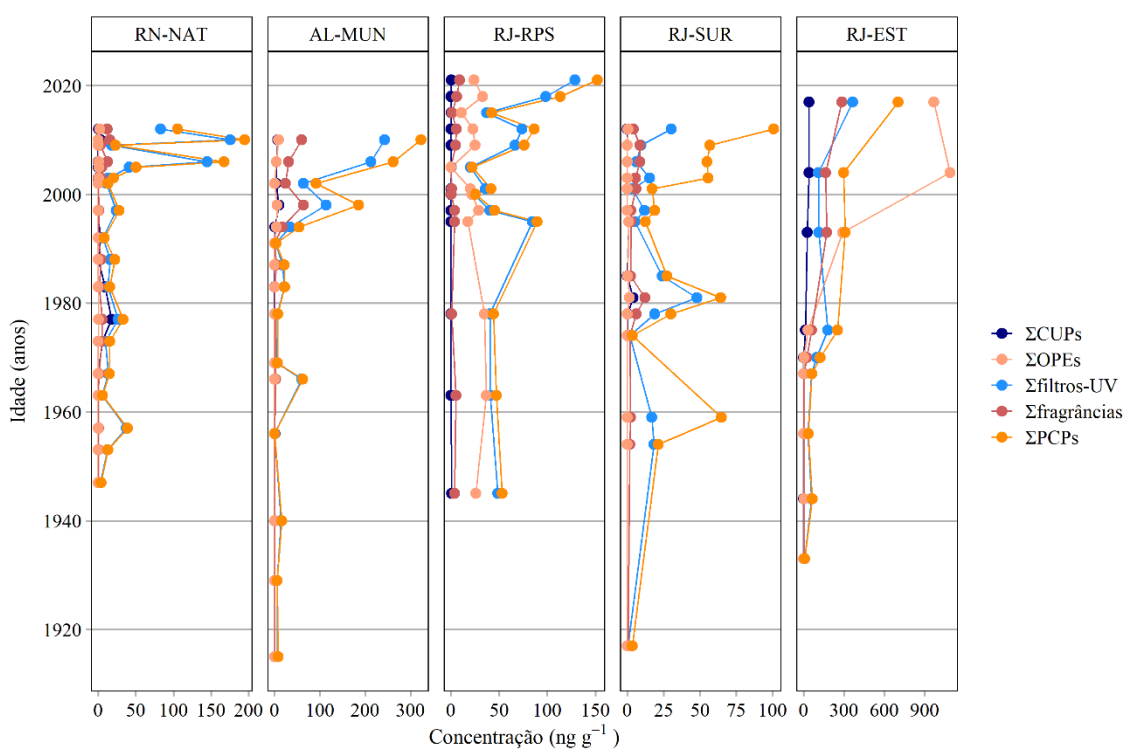


Figura 46 – Perfil das concentrações de contaminantes orgânicos emergentes nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

##### 5.4.1. Pesticidas de uso atual

O  $\Sigma_{11}$ CUPs determinado nos testemunhos inclui uma triazina, três organofosforados, e sete piretróides (Tabela 23).

Tabela 23 – CUPs determinados no presente trabalho, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e grupo químicos correspondentes

<i>Substância</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log <math>K_{ow}</math></i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Grupo químico</i>
<i>Atrazina</i>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	2,6	215,7	Triazinas
<i>Bifentrina</i>	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	6,0	422,9	Piretróides
<i>Cipermetrina (I, II, III, IV)</i>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	6,6	416,3	Piretróides
<i>Clorpirifós</i>	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	4,9	350,6	Organofosforados
<i>Etiona</i>	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	5,0	384,5	Organofosforados
<i>Fenotrina</i>	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	6,2	350,4	Piretróides
<i>Fenvalerato a</i>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	6,2	419,9	Piretróides
<i>Fenvalerato b</i>	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	6,2	419,9	Piretróides
<i>Parationa</i>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> PS	3,8	291,3	Organofosforados
<i>cis-Permetrina</i>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5	391,3	Piretróides
<i>trans-Permetrina</i>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5	391,3	Piretróides

MM: Massa molecular

Fonte: CHEMSPIDER (2024), PUBCHEM (2024)

A faixa de concentração de  $\Sigma_{11}$ CUPs por testemunho foi de <LD a 17,13, <LD a 9,40, <LD a 0,59, <LD a 4,08 e 0,16 a 41,35 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 24). Apenas os pesticidas cujas concentrações são superiores ao limite de detecção em pelo menos um testemunho foram apresentados na Tabela 24.

Os pesticidas de uso atual que mais frequentemente foram determinados nas amostras de sedimento (>20%) nos cinco testemunhos, foram cipermetrina, clorpirifós, *cis*-permetrina e *trans*-permetrina (Tabela 24). Além destes, a fenotrina também foi detectada, correspondendo a 1% do total de amostras. Dentre os 11 CUPs, atrazina, bifentrina, etiona, fenvalerato (a e b), e parationa não foram detectados em nenhum testemunho.

Tabela 24 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de pesticidas de uso atual nos testemunhos (em ng g<sup>-1</sup>)

	<i>Cipermetrina</i>	<i>Clorpirifós</i>	<i>Fenotrina</i>	<i>cis-Permetrina</i>	<i>trans-Permetrina</i>	$\Sigma$ CUPs	
<i>RN-NAT</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
	Máximo	<LD	0,13	2,32	9,26	8,47	17,13
	Mediana	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
	Frequência	0%	6%	6%	22%	33%	44%
	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	

		<i>Cipermetrina</i>	<i>Clorpirifós</i>	<i>Fenotrina</i>	<i>cis-Permetrina</i>	<i>trans-Permetrina</i>	$\Sigma$ CUPs
<i>AL-MUN</i>	Máximo	<LD	1,59	<LD	5,04	2,77	9,40
	Mediana	n.c.	0,19	n.c.	n.c.	n.c.	0,19
	Frequência	0%	53%	0%	27%	27%	53%
<i>RJ-RPS</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	<LD	0,19	<LD	0,59	<LD	0,59
	Mediana	n.c.	0,16	n.c.	n.c.	n.c.	0,17
	Frequência	0%	77%	0%	8%	0%	85%
<i>RJ-SUR</i>	Mínimo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máximo	<LD	0,14	<LD	1,71	2,37	4,08
	Mediana	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,19
	Frequência	0%	7%	0%	7%	14%	21%
<i>RJ-EST</i>	Mínimo	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	0,16
	Máximo	17,67	0,19	<LD	23,02	7,92	41,35
	Mediana	n.c.	0,18	n.c.	n.c.	n.c.	0,19
	Frequência	44%	100%	0%	44%	44%	100%
<i>Total</i>	Frequência	23%	42%	1%	20%	23%	59%

n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção,  $\Sigma$ CUPs: somatório de atrazina, bifentrina, cipermetrina, clorpirifós, etiona, fenotrina, fenvalerato (a e b), parationa, *cis* e *trans*-permetrina.

Na Figura 47 estão apresentados os perfis de concentração de pesticidas atuais encontrados nos cinco testemunhos estudados.

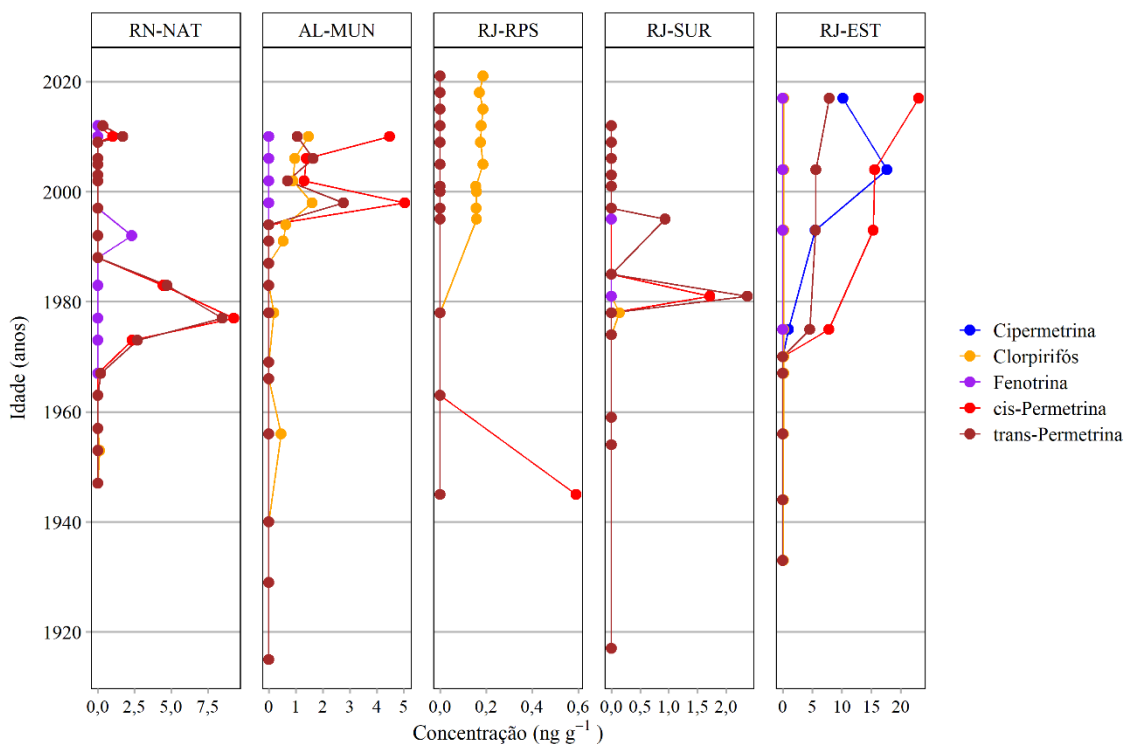


Figura 47 – Perfil das concentrações de pesticidas de uso atual nas amostras dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

Em RN-NAT, foram observados picos de permetrinas nas décadas de 1970 e 2010, e fenotrina nos anos 1990. Houve correlação entre as concentrações determinadas dos isômeros *cis* e *trans*-permetrina ( $r = 0,9, p < 0,05$ ), que também apresentaram correlação significativa com COT ( $r \geq 0,5, p < 0,05$ ), sugerindo que a tendência temporal da presença destes pesticidas seguiu a tendência de acúmulo de COT no sedimento. Essas correlações podem denotar origem comum dos compostos analisados, assim como podem ser justificadas pela lipofilicidade dessas substâncias.

Em AL-MUN, a concentração de pesticidas, especialmente de *cis*- e *trans*-permetrina, apresentou um aumento a partir dos anos 1990. Observou-se correlação significativa ( $r = 0,7, p < 0,05$ ) entre COT e  $\Sigma$ CUPs neste testemunho. Entre os pares de correlação, destacam-se as correlações observadas entre os isômeros *cis* e *trans* da permetrina ( $r = 0,9, p < 0,05$ ), bem como entre clorpirifós e permetrina (*cis* e *trans*) ( $r = 0,8, p < 0,05$ ).

Em RJ-RPS e RJ-SUR apenas a permetrina (*cis* e *trans*) e o clorpirifós foram detectados. A permetrina se destaca em dois picos em RJ-SUR, um nos anos 1980 e outro nos anos 1990. Em contrapartida em RJ-EST, há uma tendência de aumento das concentrações de piretróides a partir dos anos 1970. Nesse testemunho, houve forte correlação entre os isômeros *cis* e *trans* da permetrina ( $r = 0,9, p < 0,05$ ), e entre cipermetrina e permetrina ( $r = 0,9, p < 0,05$ ).

Conforme mencionado na revisão de literatura, alguns desses pesticidas de uso atual podem ser classificados como “agrotóxicos urbanos” (AgUs), por serem empregados como domissanitários, em contextos domiciliares e “peridomiciliares”, empregados na capina química, em jardinagem e em campanhas de saúde pública (CAVALCANTE, 2020). O principal grupo químico utilizado como AgUs no Brasil é o dos piretróides, seguidos pelos organofosforados e carbamatos (CAVALCANTE, *op. cit.*).

Historicamente, os piretróides têm sido empregados como pesticidas domissanitários, principalmente no controle de vetores de doenças como malária e dengue (OBARA, 2010; CAVALCANTE, 2020; MMA, 2023). Não foram encontradas séries históricas de comercialização dos CUPs para municípios ou bacias estudadas, apenas para os estados. Também não foi possível verificar a principal fonte dos pesticidas, como foi realizado no estudo dos rios Cocó e Ceará (CE), onde foi observado que as fontes de cipermetrina e malationa eram oriundas de controle de pragas em venda livre, por empresas e em campanhas de saúde pública (DUAVÍ *et al.*, 2015).

A série histórica de comercialização de pesticidas no Brasil se inicia no ano de 2009 com boletins anuais (IBAMA, 2024). Como três dos cinco testemunhos estudados no presente trabalho foram coletados entre 2013 e 2014, foi difícil traçar possíveis correlações entre o total de vendas e as concentrações encontradas nas amostras. Ainda assim, os dados serão apresentados para contextualizar os resultados.

A atrazina é um herbicida do grupo de triazinas que é frequentemente encontrado em água superficial no Brasil (BROVINI *et al.*, 2023). No país, é um dos pesticidas mais utilizados, figurando entre os dez mais vendidos entre os anos de 2009 e 2022 (IBAMA, 2024). É empregada principalmente em culturas de cana-de-açúcar, milho e soja (BROVINI *et al.*, 2023; ANVISA, 2024a).

Os dados de vendas anuais de atrazina estão apresentados na Figura 48. No Rio de Janeiro, as vendas de atrazina variaram de 0,15 a 20,70 t entre 2009 e 2018, e o estoque foi retornado à indústria entre 2019 e 2020. Em relação a RN e AL, houve um pico de vendas em 2012 no Rio Grande do Norte, e 2013-2014 em Alagoas.

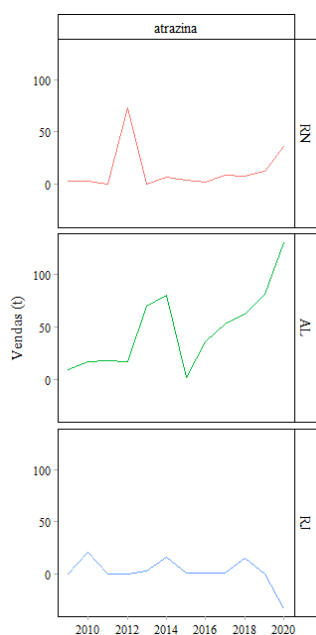


Figura 48 – Vendas anuais (em t) de atrazina nos estados RN, AL e RJ entre 2009 e 2020. Valores negativos representam estoques retornados à indústria.

Fonte: IBAMA (2024)

A atrazina não foi encontrada nos testemunhos, isso pode ser relacionado com a sua baixa lipofilicidade, que resulta na maior ocorrência da substância em águas superficiais do que em sedimentos. Apesar dessa característica, era esperado detectar concentrações de atrazina nos testemunhos RJ-RPS e AL-MUN, considerando sua proximidade com regiões de cultivo de cana-de-açúcar.

Não foram encontrados dados específicos de uso ou venda para a região hidrográfica do Complexo Lagunar Mundaú-Manguaba. No entanto, Azevedo *et al.* (2010) detectaram atrazina no material particulado em suspensão na lagoa Mundaú, mas não na fração dissolvida e nem em sedimentos superficiais (AZEVEDO *et al.*, 2010). Uma das conclusões discutidas foi a possibilidade da atrazina ser degradada nos solos, antes de chegar à lagoa, ou ainda, ser eficientemente degradada na própria lagoa, o que corrobora os resultados encontrados no presente trabalho.

Na Figura 49 estão apresentados os dados de vendas anuais dos pesticidas organofosforados clorpirifós e parationa entre 2009 e 2020 nos estados RN, AL e RJ. Etiona e parationa, que são acaricidas e inseticidas, não foram encontradas nos testemunhos. No período entre 2009 e 2020 a etiona não foi comercializada em RN, AL e RJ (Figura 49). A parationa, por sua vez, foi proibida no Brasil em 2016 após uma reavaliação toxicológica (ANVISA, 2015). Era utilizada em culturas de algodão e soja, mas foi pouco comercializada em AL e RN, entre 2009 e 2016, conforme pode ser observado na Figura 49.

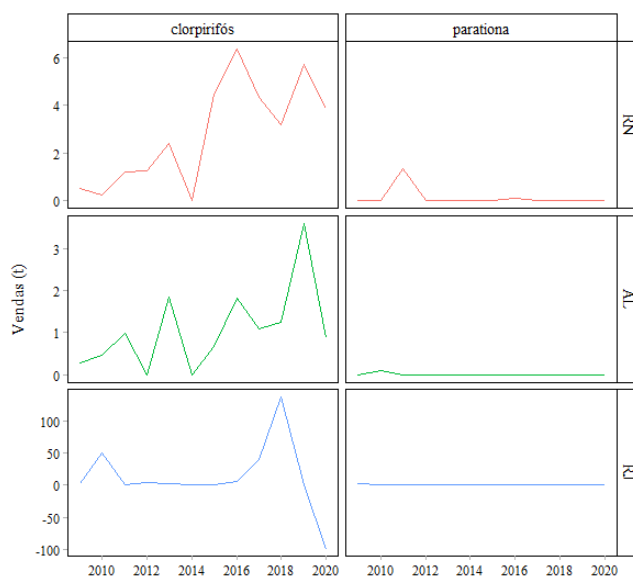


Figura 49 – Vendas anuais (em t) dos pesticidas organofosforados clorpirifós e parationa em nos estados RN, AL e RJ entre 2009 e 2020. Valores negativos representam estoques retornados à indústria.

Fonte: IBAMA (2024)

Entre os três pesticidas organofosforados estudados, o clorpirifós foi o mais comercializado em RN, AL e RJ, com o maior volume de vendas registrado no estado do Rio de Janeiro, seguido por Rio Grande do Norte e Alagoas. O clorpirifós é um inseticida, formicida e acaricida, utilizado em culturas de algodão, café, milho, soja, entre outros

(ANVISA, 2024b). Ademais, está autorizado para uso não agrícola no controle de formigas e como preservante de madeira (ANVISA, 2024b).

Clorpirifós foi detectado em todos os testemunhos analisados, sendo o pesticida atual mais frequente dentre os estudados. As concentrações mais altas foram encontradas nas camadas mais superficiais de AL-MUN, com valores de até 1,59 ng g<sup>-1</sup>. No sul da China, também foi o pesticida mais frequente em dois testemunhos, um localizado em área urbana e outro em área agrícola (SUN *et al.*, 2016). Clorpirifós foi encontrado em concentrações mais altas em sedimento superficial no estuário Santa Maria, nos EUA (SMALLING *et al.*, 2013) e em sedimento superficial e testemunho na China (SUN *et al.*, 2016; PINTADO-HERRERA *et al.*, 2017) (Tabela 25).

Tabela 25 – Concentração de bifentrina, cipermetrina, clorpirifós e permetrina em sedimentos superficiais e testemunho de sedimentos (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substâncias</i>	<i>Amostragem</i>	<i>Referência</i>
<i>Estuário Timonha- Ubatuba (Brasil)</i>	32,5 – 696,6	Σpesticidas <sup>a</sup>	Sedimento superficial	Santos <i>et al.</i> (2019)
<i>Rio Ceará, CE (Brasil)</i>	45,67 – 134,57 nd nd nd	Cipermetrina Permetrina Clorpirifós Bifentrina	Sedimento superficial	Duaví <i>et al.</i> (2015)
<i>Rio Cocó, CE (Brasil)</i>	6,68 – 38,04 nd nd nd	Cipermetrina Permetrina Clorpirifós Bifentrina	Sedimento superficial	Duaví <i>et al.</i> (2015)
<i>Estuário Santa Maria (EUA)</i>	n.d. – 1,5 n.d. – 23,1 n.d. – 2,4	Bifentrina Clorpirifós Permetrina	Sedimento superficial	Smalling <i>et al.</i> (2013)
<i>Canais em Guangzhou (China)</i>	18 – 130 20,4 – 132	Cipermetrina Permetrina	Sedimento superficial	Yi <i>et al.</i> (2015)
<i>Estuário do rio Pearl (China)</i>	<LD – 4,9 <LD – 4,5	Bifentrina Clorpirifós	Sedimento superficial	Pintado-Herrera <i>et al.</i> (2017)
<i>Região costeira do Atacama (rios, estuários e baías) (Chile)</i>	n.d. – 0,44 n.d. – 0,60	Permetrina ( <i>cis</i> e <i>trans</i> ) Fenotrina	Sedimento superficial	Tovar-Salvador <i>et al.</i> (2023)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substâncias</i>	<i>Amostragem</i>	<i>Referência</i>
<i>Rio em Longyan (China)</i>	<LD – 2,14 n.d. – 11,6 0,65 – 13,3 n.d. – 0,06 0,68 – 21,3	Bifentrina Cipermetrina Clorpirifós Etiona Permetrina	Testemunho de sedimentos	Sun <i>et al.</i> (2016)
<i>Rio em Guangzhou (China)</i>	n.d. – 0,89 n.d. – 10,5 0,55 – 5,74 n.d. – 0,07 n.d. – 13,7	Bifentrina Cipermetrina Clorpirifós Etiona Permetrina	Testemunho de sedimentos	Sun <i>et al.</i> (2016)

<sup>a</sup> Σpesticidas: somatório de deltametrina, cipermetrina, ciflutrina, permetrina, bifentrina, clorpirifós, malationa, parationa metílica, propanil, carbofurano, n.d.: não detectado

Na Figura 50 estão apresentados os dados de vendas dos pesticidas piretróides bifentrina, cipermetrina e permetrina. Não foram encontrados dados sobre a comercialização de fenvalerato e fenotrina no Brasil entre 2009 e 2022, mas eles são permitidos para uso domissanitário (ANVISA, 2024c, d). A fenotrina é um inseticida e foi encontrada apenas em algumas camadas de RN-NAT (Tabela 24). O fenvalerato é um inseticida e acaricida e não foi encontrado em nenhum testemunho

A bifentrina é um inseticida, formicida e acaricida utilizado em 104 cultivos, dentre eles, algodão, abacaxi, cana de açúcar e café, e também é permitido para uso domissanitário (ANVISA, 2024e). Apesar do amplo uso em cultivos, não é muito comercializada nos estados estudados e não foi encontrado em nenhum dos testemunhos analisados (Tabela 24 e Figura 50).

A cipermetrina e a permetrina são inseticidas e formicidas utilizados em cultivos como algodão, café, milho e tomate (ANVISA, 2024f, g). Também são utilizados como preservantes de madeira, no controle de formigas e como domissanitário por venda livre, e por entidades especializadas e em campanhas de saúde pública. Dentre os cinco testemunhos, a cipermetrina só foi detectada em RJ-EST, a partir dos anos 1970.

O uso domissanitário da permetrina, principalmente em campanhas de saúde pública coincide com picos específicos nos testemunhos. Por exemplo, em 2010 e 2011, houve picos de vendas de permetrina no Rio Grande do Norte e em Alagoas (Figura 50), coincidentes com o registro de maiores concentrações dessas substâncias nos testemunhos RN-NAT e AL-MUN (Figura 47).

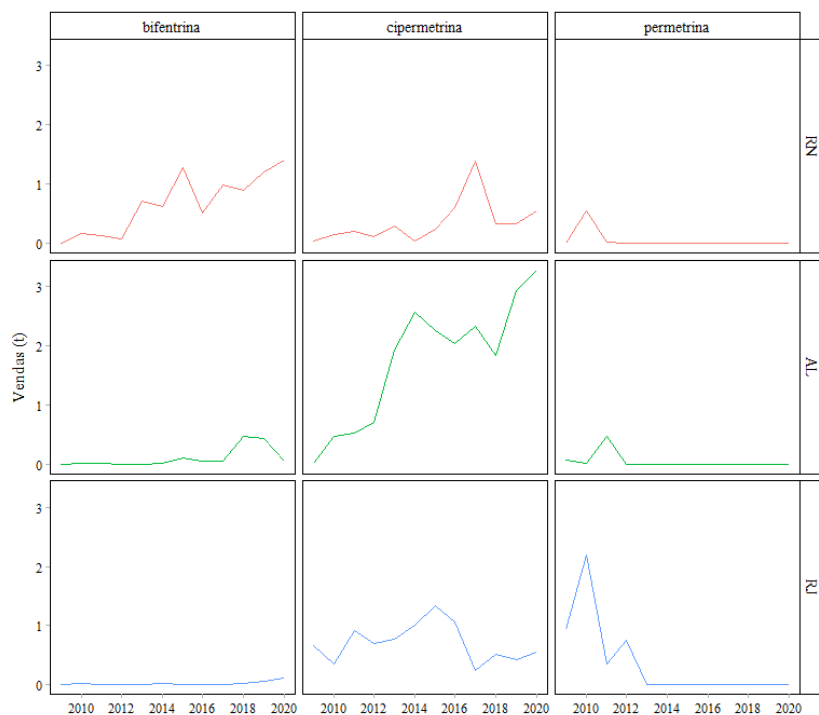


Figura 50 – Vendas anuais (em t) dos pesticidas piretróides bifentrina, cipermetrina e permetrina em nos estados RN, AL e RJ entre 2009 e 2020.

Fonte: IBAMA (2024)

Em RN-NAT, RJ-RPS e RJ-SUR observa-se que as permetrinas parecem ter sido utilizadas no passado para controle de vetores. A dengue estava controlada no Brasil até 1976, quando houve a reintrodução do *Aedes aegypti* no país, e, a partir de então, foram lançados programas de erradicação e controle deste vetor (MACIEL; SIQUEIRA JR; MARTELLI, 2008). Essa reintrodução foi resultado das transformações ambientais e sociais decorrentes da urbanização acelerada na década de 1970, além de falhas na vigilância epidemiológica (BRAGA; VALLE, 2007). A dengue se dispersou principalmente nos estados do Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte (TAUIL, 2002; BRAGA; VALLE, 2007; MACIEL; SIQUEIRA JR; MARTELLI, 2008). Estes surtos podem estar relacionados aos picos de concentração de permetrina entre 1970 e 1980 no testemunho coletado em Natal, e no início dos anos 1980 e 1990 em RJ-SUR.

Tendências recentes distintas foram observadas em relação ao perfil de concentração da permetrina nos testemunhos coletados em AL-MUN e RJ-EST. Em AL-MUN, percebe-se uma tendência recente de aumento nas concentrações de permetrina, possivelmente associada aos surtos de dengue, especialmente o ocorrido em 2010 (SILVA *et al.*, 2021b). Em contraste, em RJ-EST, verifica-se um aumento nas

concentrações de permetrina a partir dos anos 1970 (Figura 47), o que não corresponde aos dados de vendas, que indicam ausência de comercialização desde 2013 (Figura 50).

A concentração de permetrina variou nos testemunhos estudados entre <LD a 30,9 ng g<sup>-1</sup>, que são níveis superiores às encontradas no estuário Santa Maria (EUA) (SMALLING *et al.*, 2013) e na região do Atacama (TOVAR-SALVADOR *et al.*, 2023), e inferiores aos determinados em canais em Guangzhou, na China (YI *et al.*, 2015) (Tabela 25).

Comparando a concentração de  $\Sigma$ OCPs e  $\Sigma$ CUPs nos testemunhos, são observados padrões distintos entre esses somatórios (Figura 51). A concentração de  $\Sigma$ OCPs é superior à de pesticidas atuais nas camadas superficiais de RN-NAT, RJ-RPS e RJ-SUR. Esse resultado é diferente do esperado, pois essas substâncias foram banidas do Brasil até a década de 1990 (com exceção do endossulfam, banido em 2009). Esperava-se, portanto, uma substituição do uso das substâncias banidas pelos compostos de uso atual, o que não foi verificado nos testemunhos de Natal, do rio Paraíba do Sul e do Suruí, este último localizado na baía de Guanabara.

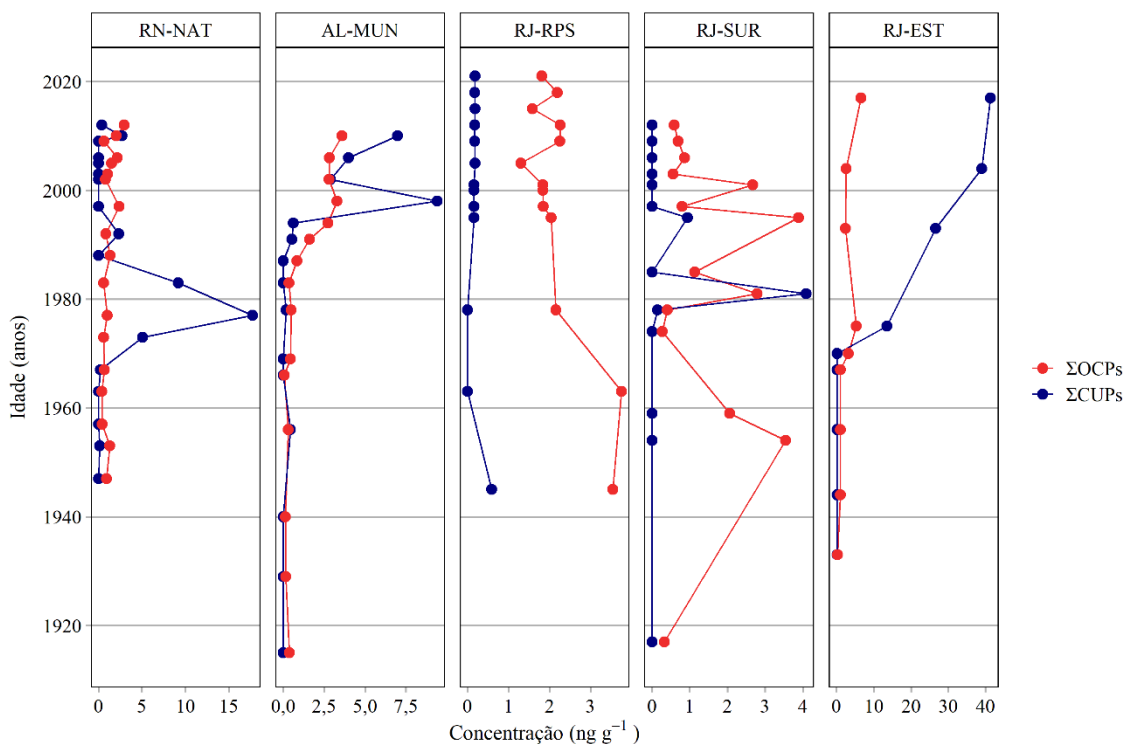


Figura 51 – Perfil das concentrações de pesticidas organoclorados e pesticidas de uso atual nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

A concentração de  $\Sigma$ CUPs se torna superior à de  $\Sigma$ OCPs a partir dos anos 1970 em RJ-EST e dos anos 1990 em AL-MUN e houve correlação ( $r \geq 0,8$ ,  $p < 0,05$ ) entre as concentrações desses somatórios em ambos os testemunhos (Figura 75 e Figura 78 – APÊNDICE D).

É observada uma inversão do predomínio dos CUPs sobre os OCPs pontualmente nos anos 1970 e 1980 nos testemunhos RN-NAT e RJ-SUR. Isso pode ter ocorrido possivelmente em resposta à alta de casos de dengue nesses locais, como foi mencionado anteriormente, e também pela substituição de organoclorados por pesticidas piretróides e organofosforados (SUN *et al.*, 2016). O uso do DDT para combate de vetores da malária foi substituído por piretróides, principalmente pela cipermetrina em campanhas de saúde pública, e pela permetrina para tratamento químico em casas (MMA, 2023).

#### 5.4.2. Ésteres organofosforados

O  $\Sigma_{12}$ OPEs foi determinado nos testemunhos, e consiste em 2 di-OPEs e 10 tri-OPEs (Tabela 26).

Tabela 26 – OPEs e suas siglas, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e classes correspondentes

<i>Substância</i>	<i>Sigla</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log <math>K_{ow}</math></i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Classe</i>	<i>tri / di-OPEs</i>
<i>Difenil cresil fosfato (isômeros I e II)</i>	DCP I e II	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> P	5,2	340,3	OPEs-aril	di-OPEs
<i>2-etil-hexildifenilfosfato</i>	EHDPP; EHDP	C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	5,7	362,4	OPEs-aril	tri-OPEs
<i>Tris(2-cloroetil) fosfato</i>	TCEP	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	1,8	285,5	OPEs-Cl	tri-OPEs
<i>Tris(2-cloroisopropil) fosfato</i>	TCPP	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	2,6	327,6	OPEs-Cl	tri-OPEs
<i>Tris(2-etilhexil) fosfato</i>	TEHP	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> O <sub>4</sub> P	9,5	434,6	OPEs-alquil	tri-OPEs
<i>Tris(m-tolil) fosfato</i>	TMTP; TMCP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	6,3	368,4	OPEs-aril	tri-OPEs
<i>Tris(o-tolil) fosfato</i>	TOTP; TOCP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	6,3	368,4	OPEs-aril	tri-OPEs
<i>Tris(p-tolil) fosfato</i>	TPCP; TpTP	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> P	6,3	368,3	OPEs-aril	tri-OPEs

<i>Substância</i>	<i>Sigla</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log K<sub>ow</sub></i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>Classe</i>	<i>tri / di-OPEs</i>
<i>Trifenilfosfato</i>	TPP; TPhP	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> P	4,7	326,2	OPEs-aril	tri-OPEs
<i>Triisobutilfosfato</i>	TiBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	3,7	266,3	OPEs-alquil	tri-OPEs
<i>Tributilfosfato</i>	TnBP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	4,0	266,3	OPEs-alquil	tri-OPEs

MM: Massa molecular

Fonte: CHEMSPIDER (2024), CHEMSRC (2024), DRUGBANK (2021), PUBCHEM (2024)

A faixa de concentração de  $\Sigma_{12}$ OPEs por local foi de <LD a 2,33, <LD a 8,80, <LD a 36,8, <LD a 1,39 e 0,16 a 1.088,9 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 27). Em RJ-EST foram observadas as maiores concentrações de  $\Sigma_{12}$ OPEs, com valor máximo de 1088,9 ng g<sup>-1</sup>, principalmente devido às altas concentrações de TEHP, que variaram entre <LD e 1.074,4 ng g<sup>-1</sup>.

Os OPEs mais frequentes (>35%) nas amostras de sedimento dos cinco testemunhos foram, nessa ordem: TiBP > TCPP > TEHP > TPP (Tabela 27). Além destes, foram também detectados:  $\Sigma$ DCP, EHDPP, TCEP, TMTP, TPCP e TnBP. Dentre os 12 OPEs, apenas TOTP não foi detectado em nenhum testemunho.

A composição dos OPEs pode indicar o uso predominante dessas substâncias. Os OPEs-Cl, como TCPP e TCEP, são principalmente utilizados como retardantes de chama, enquanto os OPEs não clorados, como TnBP, EHDPP e TPP, são principalmente utilizados como plastificantes e aditivos (MARKLUND; ANDERSSON; HAGLUND, 2003; WANG *et al.*, 2017).

Di-OPEs podem ser indicadores de degradação de tri-OPEs no ambiente ou produção não-intencional em indústrias (WANG *et al.*, 2024). No presente trabalho, os isômeros de DCP foram encontrados apenas nas camadas superficiais de RJ-RPS. Como são metabólitos de TMTP, TPCP e TOTP que também apresentaram baixa frequência de ocorrência nos testemunhos, os DCPs também não foram detectados na maioria das amostras.

Tabela 27 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de OPEs nos testemunhos estudados (em ng g<sup>-1</sup>)

Local		$\Sigma$ DCP	EHDPP	TCEP	TCPP	TEHP	TMTP	TPCP	TPP	TiBP	TnBP	$\Sigma$ OPEs
RN-NAT	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	<LD	0,18	<LD	0,43	1,18	0,24	<LD	0,33	0,39	0,92	2,33
	Med	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,24	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,47
	Freq	0%	11%	0%	28%	72%	11%	0%	28%	33%	17%	94%
AL-MUN	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	<LD	1,26	0,01	3,17	<LD	2,78	0,74	2,77	1,78	0,88	8,80
	Med	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,21
	Freq	0%	33%	13%	47%	0%	7%	7%	40%	40%	27%	80%
RJ-RPS	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	0,99	3,72	1,87	22,8	<LD	0,36	<LD	16,55	2,27	11,02	36,8
	Med	n.c.	0,05	0,37	11,9	n.c.	n.c.	n.c.	1,59	0,72	4,86	24,8
	Freq	15%	54%	77%	92%	0%	15%	0%	77%	85%	92%	92%
RJ-SUR	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	<LD	<LD	<LD	0,51	0,86	<LD	<LD	0,08	1,30	0,45	1,39
	Med	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,37	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	0,46
	Freq	0%	7%	0%	14%	71%	0%	0%	7%	29%	7%	79%
RJ-EST	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16
	Máx	<LD	15,17	<LD	6,98	1074,4	<LD	<LD	1,39	5,82	1,95	1088,9
	Med	n.c.	0,97	n.c.	0,35	0,52	n.c.	n.c.	0,02	0,22	n.c.	1,80
	Freq	0%	78%	0%	56%	67%	0%	0%	67%	78%	33%	100%
Total	Freq	3%	30%	14%	45%	42%	7%	1%	38%	48%	33%	87%

Mín: mínimo, Máx: máximo, Med: mediana, Freq: frequência, n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção,  $\Sigma$ DCP= DCP I + II,  $\Sigma$ OPEs: somatório de difenil-cresil fosfato (isômeros I e II), 2-etil-hexildifenilfosfato, *tris*(2-cloroetil) fosfato, *tris*(2-cloroisopropil) fosfato, *tris*(2-etilhexil) fosfato, *tris*(*m*-tolil) fosfato, *tris*(*o*-tolil) fosfato, *tris*(*p*-tolil) fosfato, trifenilfosfato, triisobutilfosfato e tributilfosfato

Em RN-NAT, OPEs-alkil é a classe que apresenta maior abundância relativa ao longo de todo testemunho, representada principalmente pelo TEHP (Figura 52). Nas camadas próximas ao topo, verifica-se um aumento significativo na composição de OPEs-aril e OPEs-Cl, atribuído à maior presença de TnBP e TCPP, respectivamente. Os TPP e TnBP apresentaram correlação significativa ( $p < 0,05$ ) com teor de sedimentos finos com coeficiente de correlação igual a 0,7 e 0,45, respectivamente, sugerindo que a tendência temporal dessas substâncias é impactada pela granulometria mais fina, enquanto TiBP apresentou correlação significativa ( $r = 0,6$ ,  $p < 0,05$ ) com COT. Pares de OPEs que apresentaram correlações ( $r \geq 0,7$ ,  $p < 0,05$ ) fortes e significativas foram: TCPP com TPP e TPP com TnBP que estiveram presentes principalmente em camadas a partir de 2005 apontando possível fonte comum.

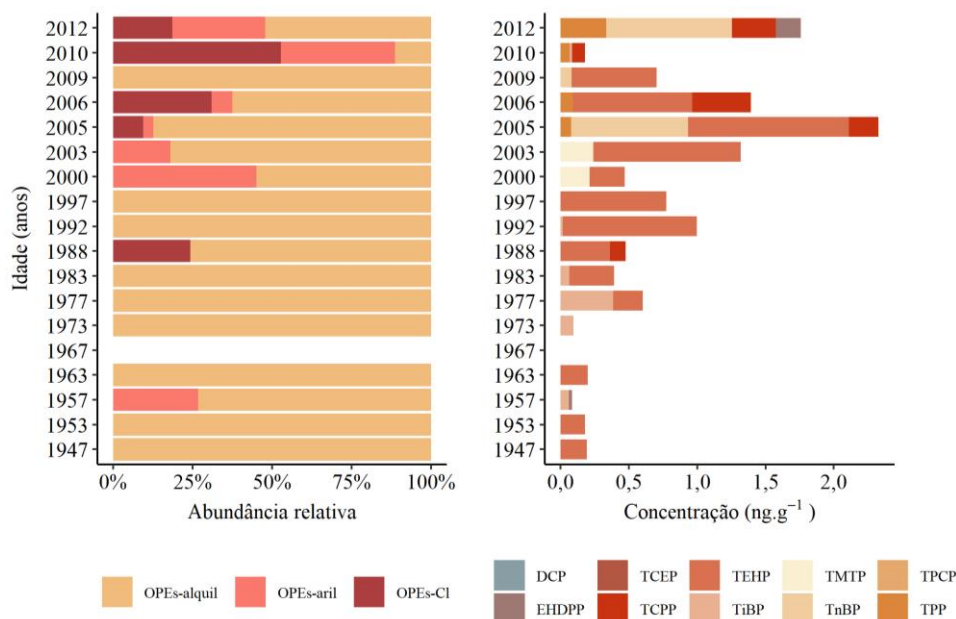


Figura 52 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual de OPEs em RN-NAT

Em AL-MUN, as concentrações de OPEs são mais baixas que  $1 \text{ ng g}^{-1}$  até meados dos anos 1990 (Figura 53). A partir do final dos anos 1970 há um predomínio das classes OPEs-aril e OPEs-Cl, compostos principalmente por EHDPP, TiBP e TCPP. O TPP é o OPE de maior concentração da classe OPEs-alquil. Ele é um dos contaminantes indicador de resíduo *e-waste*, pois é muito utilizado em computadores e cabos elétricos feitos de PVC (MARKLUND; ANDERSSON; HAGLUND, 2003; LIU *et al.*, 2023). A entrada de OPEs-Cl no testemunho coincide com o início do desenvolvimento industrial cloroquímico na região.

Pares de OPEs que apresentaram correlações ( $r \geq 0,7$ ,  $p < 0,05$ ) foram: TCPP com TPP, EHDPP com TPP, EHDPP com TCPP e TiBP com TnBP. Os TPP e TCPP apresentaram correlação positiva ( $r \geq 0,5$ ,  $p < 0,05$ ) com COT. É possível que essas duas substâncias sejam provenientes das mesmas fontes e possuam fontes diferentes de TiBP, TnBP e EHDPP. Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2022) correlacionaram as concentrações de EHDPP e TnBP com emissões de veículos e navegação.

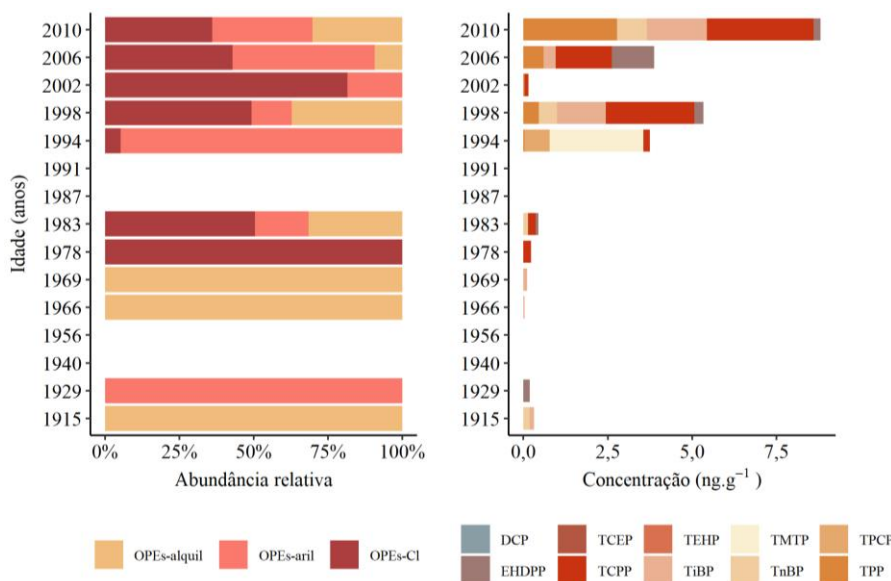


Figura 53 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em AL-MUN

Em RJ-RPS, há uma predominância de OPEs-Cl até os anos 2000, alcançando até 75% de abundância relativa (Figura 54). Uma das fontes de entrada de OPEs para o ambiente é a deposição atmosférica, pois são compostos semi-voláteis (CHEN *et al.*, 2022). O  $\Sigma$ OPEs apresentou correlação negativa ( $r = -0,7$ ,  $p < 0,05$ ) com teor de finos (Figura 76 – APÊNDICE D). Pode indicar que estão mais relacionados com a fração grosseira que alcança a foz do estuário. A partir dos anos 2000 há uma tendência de redução na contribuição de OPEs-Cl, possivelmente decorrente do aumento no uso de outros tipos de OPEs. Pares de OPEs que apresentaram correlações ( $r \geq 0,6$ ,  $p < 0,05$ ) foram: TiBP com TnBP, TCEP com TCPP e TPP com DCP.

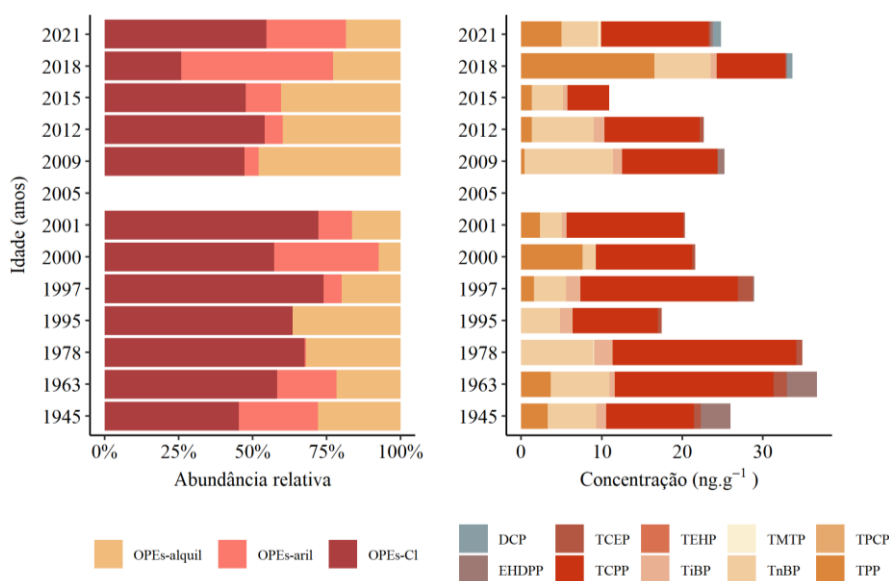


Figura 54 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em RJ-RPS

O testemunho RJ-SUR apresentou as concentrações mais baixas de OPEs dentre os cinco testemunhos (Figura 55). As maiores concentrações estão presentes entre as décadas de 1980 e 1990, compostas principalmente por TiBP e TEHP, sendo o TEHP o mais frequente, com 71%, seguido pelo TiBP, com 29%. O  $\Sigma$ OPEs e o TEHP apresentaram correlação ( $r \geq 0,5$ ,  $p < 0,05$ ) com COT (Figura 77 – APÊNDICE D). Além disso, o TEHP apresentou uma forte correlação com o teor de finos ( $r = 0,9$ ,  $p < 0,05$ ), indicando que desempenha um papel importante da deposição dessa substância.

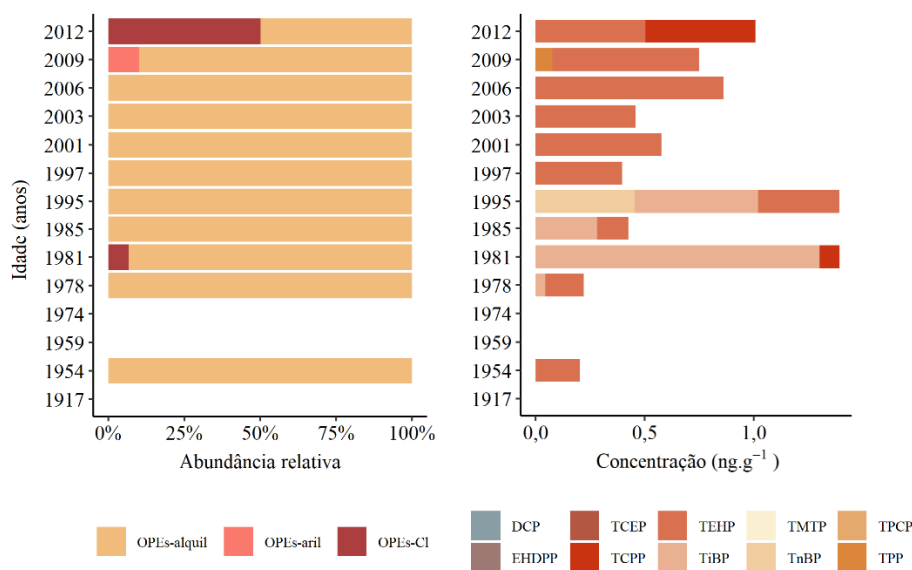


Figura 55 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em RJ-SUR

Em RJ-EST, foram detectados o EHDPP, TCPP, TEHP, TPP, TiBP e o TnBP, assim como em RJ-SUR, exceto pelo EHDPP. Os mais frequentes foram representantes das três classes, o TiBP com 78%, EHDPP com 78%, e TEHP com 67%. A partir da década de 1970 TEHP surge no testemunho com aproximadamente  $20 \text{ ng g}^{-1}$ , e as concentrações se destacam nas camadas superficiais com concentrações entre  $273$  e  $1074 \text{ ng g}^{-1}$ , muito acima do encontrado nos outros quatro testemunhos. Esse aumento coincide com a industrialização da região marcada pelo crescimento industrial com a criação do polo petroquímico entre a década de 1970 e 1980 e com o polo gás-químico em 2005, além do início das operações do antigo lixão de Gramacho (RODRIGUES, 2017; SILVEIRA; RIBEIRO, 2017). Altas concentrações de TEHP ( $\sim 550 \text{ ng g}^{-1}$ ) foram encontradas em região industrializada nas baías de Meiliang e Gonghu (Lago Taihu, China) em sedimentos superficiais e em testemunhos (YE *et al.*, 2021). No zoom do

gráfico à direita, observa-se que a partir dos anos 1970 também houve um aumento de TCPP e EHDPP (Figura 56). Pares de OPEs que apresentaram fortes correlações ( $r \geq 0,9$ ,  $p < 0,05$ ): TCPP com TEHP, TEHP com TPP, TCPP com TPP, EHDPP com TEHP, e EHDPP com TPP, o que indica fontes similares de TCPP, TEHP, TPP e EHDPP, que aparentam ser originadas das atividades industriais próximas.

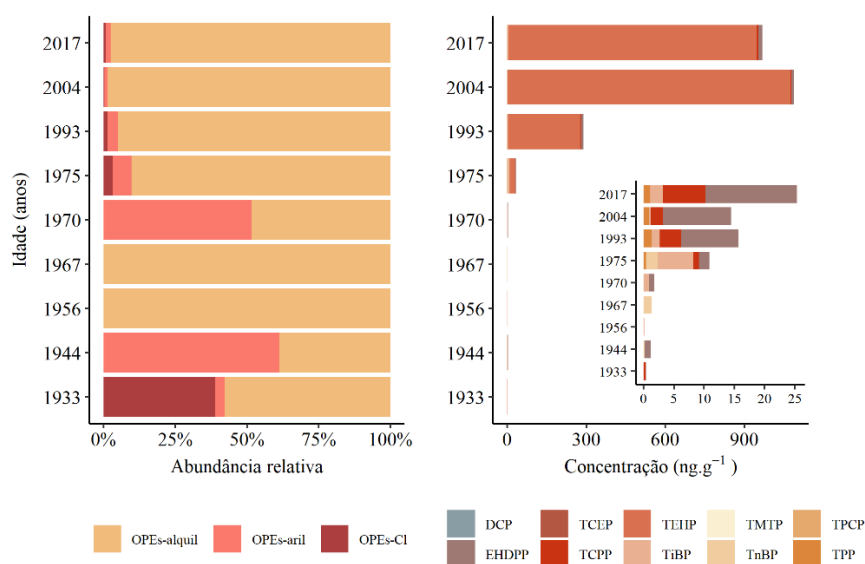


Figura 56 – Abundância relativa das classes de OPEs e concentração individual em RJ-EST, com destaque para as concentrações abaixo de 25 ng g<sup>-1</sup> dentro do gráfico à direita

Estudos pretéritos mostram uma tendência de substituição do uso de TCEP por TCPP devido aos seus efeitos ecotoxicológicos (REEMTSMA *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2019). No presente trabalho isso não foi observado. TCEP foi detectado apenas em AL-MUN e RJ-RPS em concentrações entre <LD e 1,87 ng g<sup>-1</sup>. Em outros estudos, TCEP foi detectado em concentrações mais altas, como no mar de Bohai (China) variando entre n.d. – 14,5 ng g<sup>-1</sup> (LIAO; KIM; KANNAN, 2020), e em Palos Verdes (EUA) variando entre n.d. – 17 ng g<sup>-1</sup> (LI *et al.*, 2019) (Tabela 28).

Há uma grande variedade de OPEs e os as pesquisas ainda apresentam uma grande variabilidade em relação a escolha de quais e quantos compostos devem ser monitorados. Na Tabela 28 estão apresentadas as faixas de concentração do somatório de OPEs em trabalhos realizados em testemunhos de sedimento em ecossistemas costeiros. Nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR as concentrações foram inferiores aos demais trabalhos. RJ-RPS apresentou uma faixa de concentração similar ao lago Michigan, nos EUA, e estuário do rio Liao, na China (CAO *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2023)

(Tabela 28). RJ-EST apresentou concentrações tão altas quanto às reportadas na plataforma continental de Palos Verdes (EUA) e baía de Cienfuegos (Cuba) (LI *et al.*, 2019; CARR *et al.*, 2023).

Tabela 28 – Concentração de OPEs em testemunho de sedimentos (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração do somatório (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>OPEs individuais</i>	<i>n<sup>o</sup></i>	<i>Referência</i>
<i>Baía de Laizhou (China)</i>	11,2 – 102	TnBP, TCEP, TCPP, TDCPP, TPP, EHDPP, TEHP, e TCP	8	Wang <i>et al.</i> (2017)
<i>Lago Michigan (EUA)</i>	0,6 – 41,36	TMP, TEP, TPrP, TiBP, TnBP, TBOEP, TEHP, TPhP, DCP, TMTP, EHDPP, TCEP, TCPP, TDCPP	14	Cao <i>et al.</i> (2017)
<i>Plataforma continental de Palos Verdes (EUA)</i>	0,68 – 1064	TMPP, TEP, TCEP, TEHP, TiBP, TnBP, TPP, TBOEP, TCIPP <sup>1</sup> , TDCPP, BBOEP, BDCIPP	12 <sup>a</sup>	Li <i>et al.</i> (2019)
<i>Mar de Bohai e Mar da China Oriental (China)</i>	8,58 – 169	TMPP, TPP, TEP, TnBP, TiBP, TPrP, TCEP, TCPP, TDCPP, TBOEP, TDBPP, TBPhP, EHDPP, PBDPP	14	Liao, Kim e Kannan (2020)
<i>Lago Taihu (China)</i>	30,09 – 332,32	TEP, TPrP, TnBP, TBOEP, TEHP, TCEP, TCPP, TDCPP, TPP, EHDPP, TCP	11	Zhang <i>et al.</i> (2022)
<i>Estuário do rio Liao (China)</i>	0,45 – 27,0	TEP, TPrP, TiBP, TNBP, TEHP, TBOEP, TCEP, TCPP, TDCPP, TPP, EHDPP, TCP, TPPO	13	Luo <i>et al.</i> (2023)
<i>Baía de Cienfuegos (Cuba)</i>	88,1 – 1280	TPrP, TiBP, TnBP, TCEP, ΣTCIPP, TDCPP, TPP, TBOEP, EHDPP, TEHP, ΣTMPP	17	Carr <i>et al.</i> (2023)
<i>Rio Lian (China)</i>	36,6 – 53000	TMP, TEP, TiPP, TnPP, TiBP, TnBP, TBOEP, TEHP, THP, TEHP, THP, TMP, TEP, TPP, EHDP, DCP, RDP, TOCP, TPCP, TMTP, IDPP, BPADP, TXP, TCEP, TCPP, TCIPP <sup>1</sup> , TCIPP <sup>2</sup> , V <sub>6</sub> , TDBPP	25	Liu <i>et al.</i> (2023)

<sup>a</sup> inclui dois metabólitos

BBOEP: Bis(2-butoxietyl) fosfato, BPADP: Bisfenol-A bis(difenil fosfato), BDCIPP: Bis(1,3-dicloro-2-propyl) fosfato, DCP: Difenil cresil fosfato, IDPP: Isodecil difenil fosfato, PBDPP: *p,p'*-1,3-fenileno *p,p,p',p'*-tetrafenil éster fosfato, RDP: Resorcinol bis(difenil) fosfato, TBOEP: Tris(2-butoxietyl) fosfato, TBPhP: Tris(4-butylfenil) fosfato, TCP: Tricresil fosfato, TCEP: Tris(2-cloroetyl) fosfato, TCIPP<sup>1</sup>: Tris(2,3-dicloro-*n*-propil) fosfato, TCIPP<sup>2</sup>: Tris(3-cloropropil) fosfato, TCPP: Tris(1-cloro-2-propil) fosfato, TDBPP: Tris(2,3- dibromopropil) fosfato, TDCPP: Tris(1,3-dicloroisopropil) fosfato, TEHP:

Tris(2-etilhexil) fosfato, TEP: Trietil fosfato, THP: Trietil fosfato, TiPP: Triisopropil fosfato, TMP: Trimetil fosfato, TMTP: *Tris(m-tolil)* fosfato, TMPP: Tris metilfenil fosfato, TnPP: Tri-*n*-propil fosfato, TOCP: *Tris(o-tolil)* fosfato, TPCP: *Tris(p-tolil)* fosfato/Trifenil cresil fosfato, TPP: Trifenilfosfato, TPPO: Óxido de trifenilfosfina, TPrP: Tri-*n*-propil fosfato, ΣTCIPP: 4 isômeros, ΣTMPP: mistura de isômeros, TXP: Tris(3,5-xilenil) fosfato, V6: 2,2-bis(clorometil)propileno-bis(bis(2-cloroetil) fosfato)

#### 5.4.3. Produtos de cuidado pessoal

O Σ<sub>23</sub>PCPs foi determinado nos testemunhos, e inclui Σ<sub>8</sub>filtros UV, Σ<sub>12</sub>fragrâncias e outros 3 PCPs (Tabela 29 e 32). A faixa de concentração de PCPs por testemunho foi de 3,68 a 194,77, 0,01 a 323,28, 15,77 a 152,2, 3,40 a 100,8 e 7,53 a 701,5 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 30).

##### 5.4.3.1. Filtros UV

Os filtros UV determinados no presente trabalho são pertencentes a seis subclasses diferentes e junto com DEET, TCS e MTCS estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 29 – PCPs e suas classes, nomenclaturas INCI, subclasses, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água (log  $K_{ow}$ ), massas moleculares e concentração máxima permitida em cosméticos no Brasil

<i>Substância</i>	<i>Classe</i>	<i>Nomenclatura INCI<sup>a</sup></i>	<i>Subclasse</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log K<sub>ow</sub></i>	<i>MM (g mol<sup>-1</sup>)</i>	<i>CMP</i>
<i>2-OHBP</i>		-	Benzofenonas	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	3,5	198,2	-
<i>4-MBC</i>		4-methyl benzylidene camphor	Derivados de cânfora	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	5,9	254,4	4%
<i>Benzofenona 3 (BP-3); Oxibenzona</i>		Benzophenone-3	Benzofenonas	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	3,8	228,2	10%
<i>EHMC</i>		Cinoxate	Cinamatos	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	5,8	290,4	10%
<i>Octisalato (EHS)</i>	Filtros UV	Ethylhexyl salicylate	Salicilatos	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	5,7	182,2	10%
<i>Homosalato (HMS)</i>		Homosalate	Salicilatos	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	6,2	262,3	15%
<i>Octocrileno (OC)</i>		Octocrylene	Derivados do crileno	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	6,9	361,5	10% <sup>c</sup>
<i>ODPABA<sup>b</sup></i>		Ethylhexyl dimethyl paba	Derivados do ácido p-amino benzoico	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	5,7	277,4	8%
<i>DEET</i>	Repelente	Diethyl toluamide	-	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	2,0	191,3	10% <sup>d</sup> >30% <sup>e</sup>

Substância	Classe	Nomenclatura INCI <sup>a</sup>	Subclasse	Fórmula molecular	Log K <sub>ow</sub>	MM (g mol <sup>-1</sup> )	CMP
Triclosan (TCS)	Antimicrobiano	Triclosan	-	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,8	289,5	0,3% <sup>f</sup>
	- conservante						0,2% <sup>g</sup>
Metiltriclosan (MTCS)	Antimicrobiano	-	-	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	5,1	303,6	-
	- produto de degradação						-

MM: Massa molecular; CMP: Concentração máxima permitida em cosméticos no Brasil (ANVISA, 2013, 2022), <sup>a</sup> INTERNACIONAL NOMENCLATURE OF COSMETIC INGREDIENTS (Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos em português), <sup>b</sup> ODPABA é sinônimo de 4-dimetilaminobenzoato de 2-etilhexila (*ethylhexyl dimethyl PABA*, em inglês) e octil dimetil PABA em algumas publicações (HUANG *et al.*, 2021; NASEM, 2022), <sup>c</sup> expresso como ácido, <sup>d</sup> permitido para crianças de dois a doze anos de idade, <sup>e</sup> permitido para pessoas com idade superior a doze anos de idade, <sup>f</sup> permitido em dentifrícios, sabonetes, desodorantes e outros cosméticos, <sup>g</sup> permitido em enxaguatórios bucais

Fonte: ANVISA (2013, 2022), PUBCHEM (2024)

A faixa de concentração do Σ<sub>8</sub>filtros UV por testemunho foi de 3,06 a 175,4, 0,01 a 242,4, 14,19 a 128,9, 0,61 a 47,97 e 7,04 a 363,6 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 29). Em RJ-EST foi observada a maior concentração de Σ<sub>8</sub>filtros UV, principalmente pelas contribuições de HMS e OC.

Tabela 30 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de filtros UV, DEET, MTCS e TCS nos testemunhos estudados (em ng g<sup>-1</sup>)

Local		2-OHBP	BP-3	EHMC	EHS	HMS	OC	Σ <sub>8</sub> filtros UV	DEET	MTCS	TCS	ΣPCPs
RN-NAT	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,06	0,31	<LD	<LD	3,68
	Máx	1,82	2,47	3,37	41,02	73,4	58,0	175,4	9,41	0,07	0,79	194,8
	Med	n.c.	0,38	0,60	4,31	4,92	5,22	14,46	1,82	n.c.	n.c.	21,15
	Freq	22%	89%	94%	89%	89%	94%	100%	100%	11%	28%	100%
AL-MUN	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	0,01
	Máx	2,64	152,1	2,00	27,17	50,07	54,0	242,4	15,12	0,44	8,47	323,3
	Med	n.c.	8,76	0,22	3,26	1,15	0,59	17,24	0,19	n.c.	0,73	21,79
	Freq	27%	100%	60%	87%	87%	53%	100%	67%	7%	87%	100%
RJ-RPS	Mín	0,05	1,22	0,45	3,34	5,18	1,13	14,19	<LD	<LD	0,03	15,77
	Máx	5,76	5,36	10,70	22,42	30,17	74,23	128,9	12,40	0,13	2,57	152,2
	Med	3,65	2,40	1,67	10,52	13,69	12,13	40,67	1,67	0,06	0,86	46,31
	Freq	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	69%	54%	100%	100%
RJ-SUR	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,61	<LD	<LD	<LD	3,40
	Máx	18,23	4,66	1,36	10,47	12,94	20,30	47,97	60,30	<LD	6,52	100,8
	Med	1,35	1,41	0,23	1,07	2,49	0,55	15,44	2,46	n.c.	2,45	27,18
	Freq	64%	71%	71%	79%	93%	50%	100%	100%	0%	71%	100%
RJ-EST	Mín	1,03	<LD	0,11	0,76	<LD	<LD	7,04	0,19	<LD	<LD	7,53
	Máx	37,16	2,85	5,34	61,10	99,92	174,6	363,6	18,42	0,16	34,55	701,5
	Med	15,26	0,58	1,50	6,99	24,99	15,48	96,2	1,59	0,10	0,53	123,7

<i>Local</i>	<i>2-OHBP</i>	<i>BP-3</i>	<i>EHMC</i>	<i>EHS</i>	<i>HMS</i>	<i>OC</i>	$\Sigma$ <i>filtros UV</i>	<i>DEET</i>	<i>MTCS</i>	<i>TCS</i>	$\Sigma$ <i>PCPs</i>	
Freq	100%	56%	100%	100%	78%	89%	100%	100%	56%	56%	100%	
<i>Total</i>	Freq	52%	83%	84%	88%	90%	77%	99%	84%	22%	67%	99%

Mín: mínimo, Máx: máximo, Med: mediana, Freq: frequência, n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção,  $\Sigma$ PCPs: Somatório de concentrações de filtros UV, DEET, TCS, MTCS e fragrâncias.

Os filtros UV podem chegar aos ecossistemas costeiros por efluentes domésticos, industriais ou diretamente de pessoas que usaram protetor solar ou outros cosméticos e entram em contato com a água e o sedimento (GIOKAS; SALVADOR; CHISVERT, 2007). Por sua característica lipofílica tendem a adsorver em sedimento e matéria orgânica e já foram encontrados em rios, baías, praias e manguezais (HE *et al.*, 2019; MITCHELMORE *et al.*, 2019; CABALLERO-GALLARDO *et al.*, 2021; CHAVES *et al.*, 2023).

Dos oito filtros UV, seis foram encontrados em todos os cinco testemunhos. Destacam-se BP-3, EHMC, EHS e HMS como os filtros UV mais frequentes, presentes em mais de 80% dos testemunhos, na seguinte ordem: HMS > EHS > EHMC > BP-3 (Tabela 30). O 4-MBC e o ODPABA não foram detectados em nenhum dos testemunhos.

Embora não esteja entre os quatro filtros UV mais frequentes, o OC figura entre as maiores concentrações, variando de <LD a 174,6 ng g<sup>-1</sup> (Tabela 30). O OC é muito utilizado como filtro-UV, e também é empregado como estabilizador de outros filtros UV em formulações. Além do seu uso e volume de produção, sua característica lipofílica, baixa biodegradabilidade, fotoestabilidade, e persistência, resultam em sua ampla ocorrência em sedimentos (GAGO-FERRERO; DÍAZ-CRUZ; BARCELÓ, 2011; BURY *et al.*, 2018; NASEM, 2022). Ele também foi detectado em concentrações similares às encontradas no rio Iguaçu (PR) (MIZUKAWA *et al.*, 2017), onde a contaminação é principalmente atribuída a efluentes domésticos, e no estuário do rio Pearl, na China (PINTADO-HERRERA *et al.*, 2017), onde essas concentrações foram mais relacionadas ao aporte direto de filtros UV por atividades recreacionais, do que indireto causada por efluentes.

Na Figura 57 estão apresentados os perfis de filtros UV encontrados nos testemunhos.

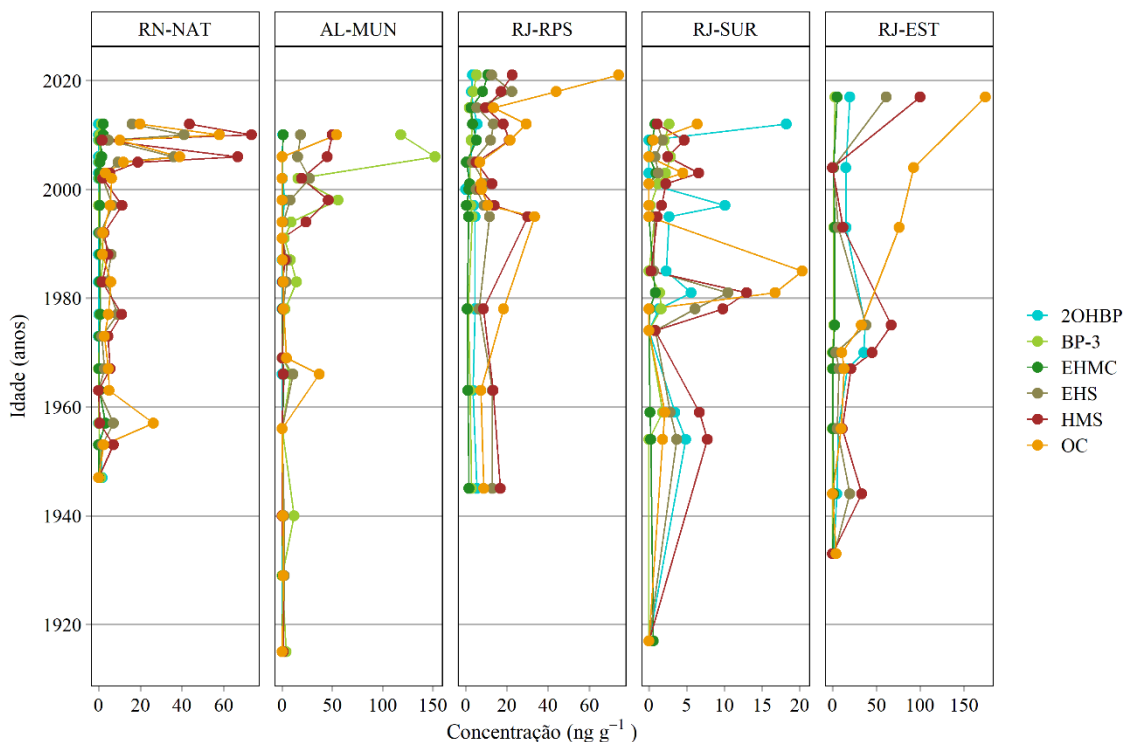


Figura 57 – Perfil das concentrações de filtros UV nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.

Em RN-NAT, a concentração de filtros UV aumenta a partir do final dos anos 2000, principalmente pelo aumento de três substâncias: EHS, HMS e OC. Houve correlação acima de 0,5 ( $p < 0,05$ ) entre esses três filtros UV e teor de sedimentos finos nesse testemunho. O EHS, EHMC e OC apresentaram correlações estatisticamente significativas entre si ( $r \geq 0,7$ ,  $p < 0,05$ ), que indica que podem apresentar fontes similares.

Os testemunhos RN-NAT e AL-MUN foram coletados em cidades onde o potencial turístico de “sol e praia” é explorado, principalmente atrelado ao uso recreativo da zona costeira (VASCONCELOS; ARAUJO; RAMOS, 2016; COSTA, 2018). Essa atividade pode aumentar a concentração de filtros UV em efluentes domésticos, que podem atingir os manguezais estudados (Figura 58). Isso é observado ao comparar as tendências temporais da concentração de filtros UV e o fluxo de turistas em Natal e Maceió. O aumento na concentração de filtros UV coincide com o aumento no fluxo turístico na cidade de Natal, que foi compilado por Costa (2018) (Figura 58). Entre 1987 e 2010 foi observado um aumento de quase 5 vezes, passando de aproximadamente 110 mil para 550 mil turistas (COSTA, *op. cit.*). Tendência acentuada é observada em AL-MUN onde o número de turistas saltou de aproximadamente 500 mil em 1997 para 1,3

milhão de turistas em 2010, coincidindo também com o aumento nas concentrações de filtros UV (Figura 58).

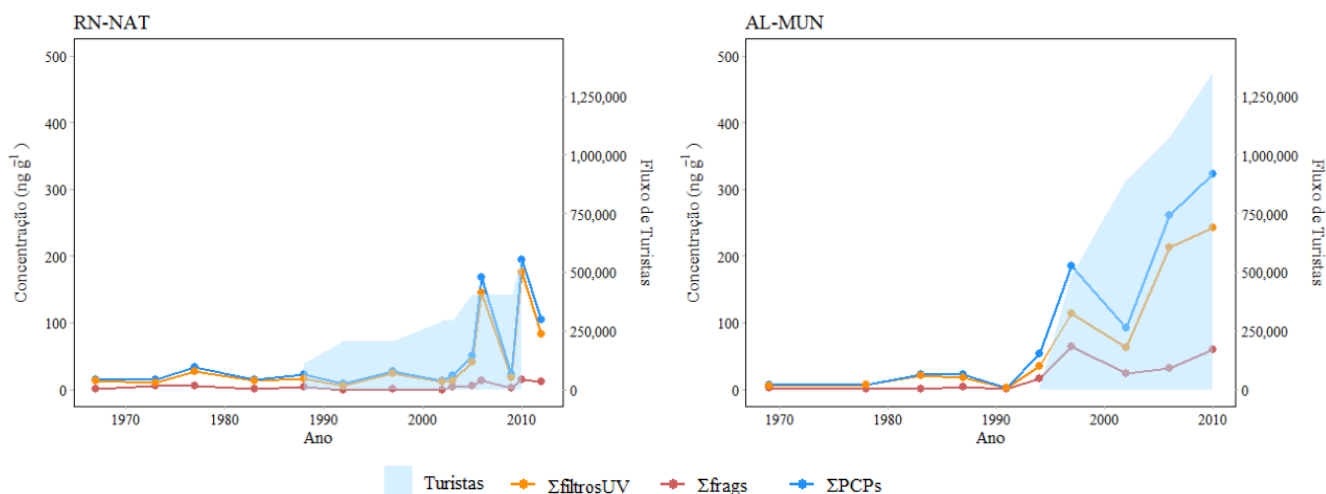


Figura 58 – Fluxo de turistas em Natal e Maceió no eixo vertical à direita e concentração de somatório de PCPs, fragrâncias e filtros UV no eixo vertical à esquerda entre 1967 e 2012

Fonte: Cruz (1995), EMPROTUR/RN (1994) e IBGE (2017) *apud* Costa (2018), Alagoas (s.d.) *apud* Vasconcelos *et al.* (2019)

Em AL-MUN, a concentração de filtros UV aumenta a partir do final dos anos 1990, com o aumento de BP-3 e HMS. O testemunho AL-MUN destaca-se por apresentar as concentrações mais altas de BP-3 dentre os cinco testemunhos, variando entre  $<LD$  e  $152,1 \text{ ng g}^{-1}$ , que são maiores do que no sistema estuarino Santos-São Vicente (SP), local onde há degradação ambiental por aportes de efluentes domésticos e industriais, e o valor máximo encontrado foi  $102,7 \text{ ng g}^{-1}$ . Em outros locais as concentrações em sedimentos foram ainda mais baixas como nos rios Anil e Bacanga (MA) (n.d. –  $17 \text{ ng g}^{-1}$ ), em praias do Havaí (EUA) ( $<LD - 4,3 \text{ ng g}^{-1}$ ), e na baía de Chesapeake (EUA) ( $6,9 - 10,8 \text{ ng g}^{-1}$ ) (Tabela 31).

Tabela 31 – Concentração de filtros UV, DEET, TCS e MTCS em sedimentos superficiais (em  $\text{ng g}^{-1}$ )

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substâncias</i>	<i>Referência</i>
<i>Rio Iguaçu, PR (Brasil)</i>	$<LQ$ $<LQ - 67,2$ $<LQ - 129,6$ $<LQ - 160,8$ $<LQ$	4-MBC BP-3 EHMC OC ODPABA	Mizukawa <i>et al.</i> (2017)
<i>Sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP (Brasil)</i>	n.d. – $102,7$	BP-3	Chaves <i>et al.</i> (2023)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substâncias</i>	<i>Referência</i>
<i>Rio Anil e rio Bacanga, MA (Brasil)</i>	n.d. – 17 n.d. – 137	BP-3 TCS	Chaves <i>et al.</i> (2020)
<i>Ciénaga Grande de Santa Marta (Colômbia)</i>	<0,22 – 52,83 <0,02 – 15,06	4MBC HMS	Caballero-Gallardo <i>et al.</i> (2021)
<i>Baía de Cartagena (Colômbia)</i>	<0,22 <0,02 – 19,27	4MBC HMS	Caballero-Gallardo <i>et al.</i> (2021)
<i>Praias de Ka'a'awa e Waikiki, e baía de Kaneohe, Havaí (EUA)</i>	<LQ – 4,3 <LQ – 38,5 <LQ – 19,8	BP-3 HMS OC	Mitchelmore <i>et al.</i> (2019)
<i>Baía de Cheasapeake (EUA)</i>	6,9 – 10,8 3,3 – 6,5 20 – 74,2 0,2 – 1,3	BP-3 EHMC HMS OC	He <i>et al.</i> (2019)
<i>Bacia dos rios Abu Ali, El-Bared e El-Kebir (Líbano)</i>	12 – 304	ΣUV (EHMC, OC, ODPABA)	Amine <i>et al.</i> (2012)
<i>Bacia do rio Ebro (Espanha)</i>	n.d. – 27 n.d. – 2400	EHMC OC	Gago-Ferrero <i>et al.</i> (2011)
<i>Região costeira andaluza (Espanha)</i>	0,45 – 1,5 <LQ – 26,2 2,3 – 6,8 0,73 – 25,1	BP-3 EHMC EHS OC	Pintado-Herrera <i>et al.</i> (2016)
<i>Estuário do rio Pearl (China)</i>	<LD – 30,1 <LD – 13,7 <LD – 10,7 <LD – 105,2	EHMC EHS HMS OC	Pintado-Herrera <i>et al.</i> (2017)
<i>Bacia da baía Marina (Singapura)</i>	0,01 – 0,17	MTCS	Wang e Kelly (2017)
<i>Estuários na área metropolitana de Jakarta (Indonésia)</i>	n.d. – 600	DEET	Dsikowitzky <i>et al.</i> (2020)

n.d.: não detectado, LD: Limite de detecção, LQ: Limite de Quantificação

Assim como em AL-MUN, em RJ-RPS a concentração de filtros UV aumenta a partir dos anos 1990, e as principais contribuições são de HMS e OC. O manguezal na foz do rio Paraíba do Sul, além das diferentes fontes de contaminação previamente mencionadas que alcançam a foz, está localizado próximo a praias turísticas, como Atafona e Grussaí, em São João da Barra (FICAGNA; COSTA, 2013). Além disso, é

observado um aumento no crescimento relativo da população dos municípios de São João da Barra e São Francisco do Itabapoana a partir dos anos 1990 (Figura 18).

Em RJ-SUR e RJ-EST, a concentração de filtros UV aumenta a partir do final dos anos 1970, principalmente pelas contribuições de EHS, HMS e OC. Em RJ-SUR, observa-se uma redução na concentração de filtros UV entre os anos 1990 e 2000, seguida por um aumento no início dos anos 2010. Essa tendência de redução de filtros UV a partir dos anos 1980 em RJ-SUR pode ser reflexo da criação da APA Guapimirim em 1984. Em RJ-EST, o OC aumenta continuamente e apresenta a maior concentração dentre os filtros UV ao longo de quase todo o testemunho.

As maiores concentrações de DEET foram encontradas em RJ-SUR atingindo 60 ng g<sup>-1</sup> (Figura 59). Nos outros testemunhos a concentração máxima foi próxima de 18 ng g<sup>-1</sup>. Em AL-MUN, RJ-RPS e RJ-SUR há uma tendência de aumento contínuo a partir dos anos 2000 (Figura 59). Apesar de não apresentar característica lipofílica, o acúmulo dessa substância em manguezais pode ser atribuída a baixa taxa de degradação anaeróbica (CONKLE; GAN; ANDERSON, 2012). Porém, as concentrações encontradas em RJ-SUR foram 10 vezes menores do que em estuários localizados na região metropolitana de Jakarta na Indonésia (DSIKOWITZKY *et al.*, 2020) (Tabela 31).

O TCS é um antimicrobiano, utilizado como indicador de contaminação por esgoto, e foi encontrado na faixa de <LD a 34,55 ng g<sup>-1</sup> (Tabela 30). O seu primeiro registro varia bastante entre os testemunhos (Figura 60). Em RN-NAT, ela foi observada a partir dos anos 2000; em AL-MUN e RJ-RPS, principalmente a partir dos anos 1990; e em RJ-SUR e RJ-EST, a partir dos anos 1970. As concentrações mais altas foram encontradas em AL-MUN, RJ-SUR e RJ-EST.

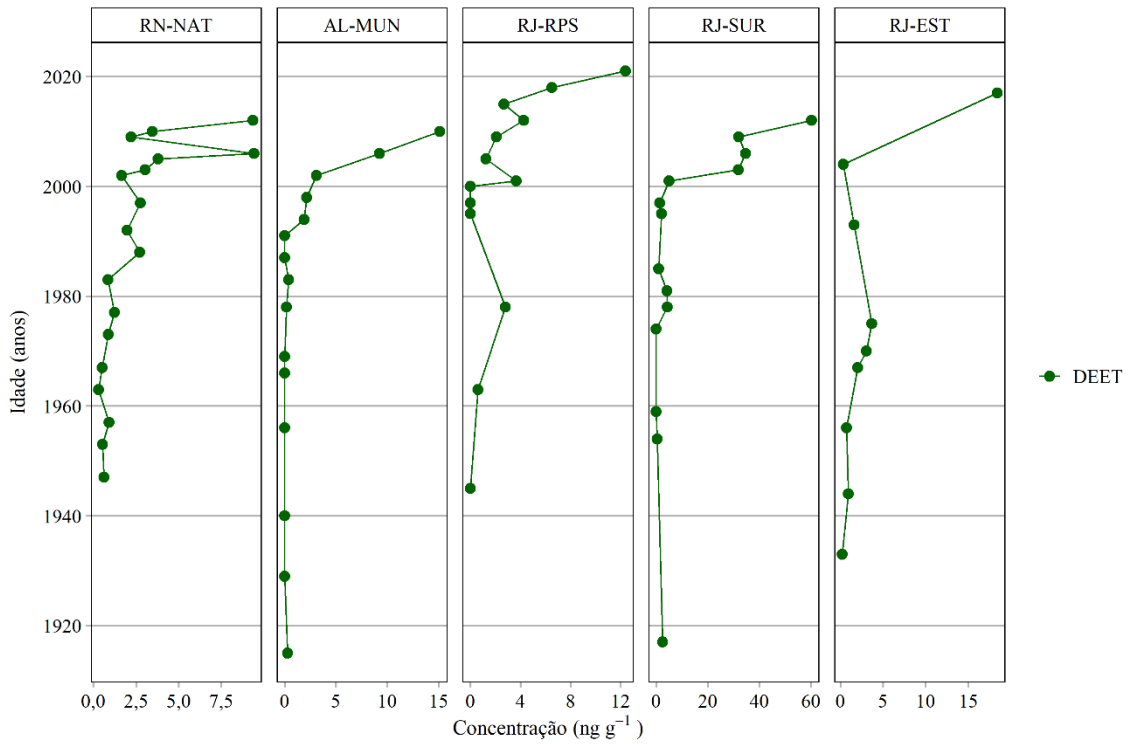


Figura 59 – Perfil das concentrações de DEET nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

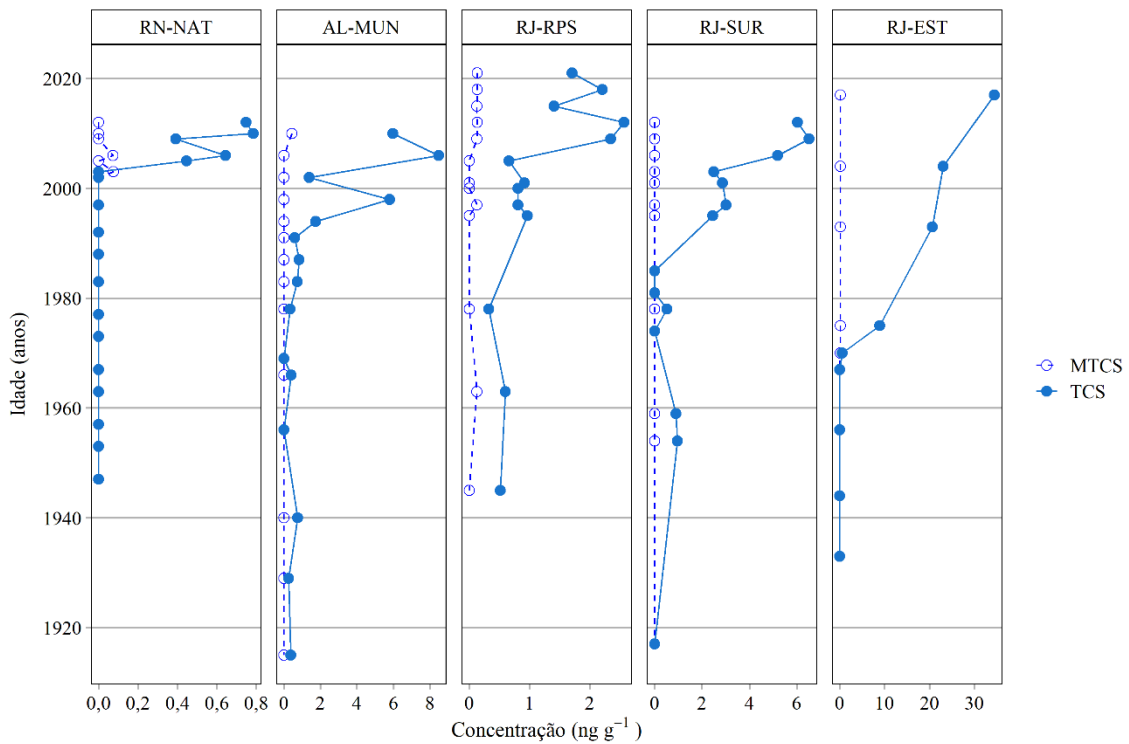


Figura 60 – Perfil das concentrações de TCS e MTCS nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

O seu metabólito, o MTCS, é um indicador de degradação do TCS, e foi encontrado na faixa de <LD e  $0,44 \text{ ng g}^{-1}$  (Tabela 30). É comum que a concentração de MTCS seja inferior a de TCS em matrizes ambientais (BAYEN *et al.*, 2019). Bayen *et al.* (*op. cit.*) encontraram concentrações de MTCS na faixa de <0,04 a  $10 \text{ ng g}^{-1}$  em sedimentos superficiais de manguezais em Cingapura, valores superiores aos encontrados no presente trabalho. Eles atribuem as concentrações relativamente altas a uma possível metilação de TCS em MTCS nos sedimentos de manguezais.

O cálculo da razão  $\text{MTCS}/(\text{TCS}+\text{MTCS})$  fornece um indicativo da contribuição de esgoto bruto e tratado (WANG; KELLY, 2017). A composição relativa do MTCS vs. a concentração de TCS no presente trabalho está apresentada na Figura 61. Observa-se que no presente trabalho, as contribuições relativas de MTCS superiores a 4% foram encontradas principalmente nos testemunhos RJ-RPS e RN-NAT, em camadas de testemunho de sedimento onde a concentração de TCS foi inferior a  $10 \text{ ng g}^{-1}$ .

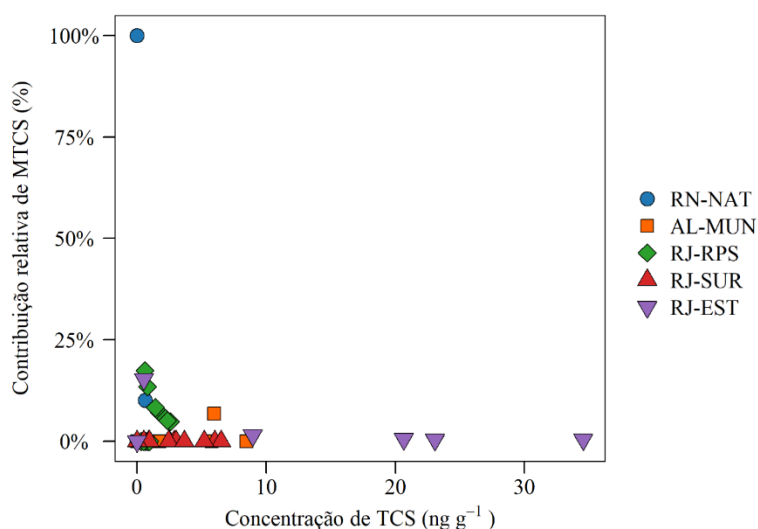


Figura 61 – Contribuição relativa de MTCS (%) por concentração de TCS (em  $\text{ng g}^{-1}$ ) em sedimentos dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

Alguns trabalhos em sedimento superficial obtiveram os seguintes resultados para a razão  $\text{MTCS}/(\text{TCS}+\text{MTCS})$ :  $14,1 \pm 3,4\%$ , em manguezais em Cingapura (BAYEN *et al.*, 2019), entre 12,2 e 57,1% em rios na Espanha (PINTADO-HERRERA; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2014), e  $0,3 \pm 0,1\%$  em uma baía em Cingapura (WANG; KELLY, 2017). Comparativamente, a degradação de TCS em AL-MUN, RJ-SUR e RJ-EST é mínima.

### 5.4.3.2. Fragrâncias

Na Tabela 32 estão apresentadas as 12 fragrâncias determinadas no presente trabalho, suas características e as classes às quais pertencem.

Tabela 32 – Fragrâncias determinadas no presente estudo, fórmulas moleculares, coeficientes de partição octanol-água ( $\log K_{ow}$ ), massas moleculares e classes

<i>Substância</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Log <math>K_{ow}</math></i>	<i>MM</i> ( <i>g mol<sup>-1</sup></i> )	<i>Classe</i>
<i>Cashmeran</i>	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	4,5	206,3	Almíscares policíclicos
<i>Celestolida</i>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	5,7	244,4	Almíscares policíclicos
<i>Galaxolida</i>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	5,9	258,4	Almíscares policíclicos
<i>Musk ambrette</i>	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,7	268,3	Nitro-almíscares
<i>Musk cetona</i>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,8	294,3	Nitro-almíscares
<i>Musk moskene</i>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,8	278,3	Nitro-almíscares
<i>Musk tibetene</i>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5,9	266,3	Nitro-almíscares
<i>Musk xileno</i>	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	4,9	297,3	Nitro-almíscares
<i>OTNE</i>	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O	5,6	234,4	Almíscares policíclicos
<i>Pantolida</i>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	5,8	244,4	Almíscares policíclicos
<i>Tonalida</i>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	5,4–5,7	258,4	Almíscares policíclicos
<i>Traseolida</i>	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O	8,1	258,4	Almíscares policíclicos

MM: Massa molecular

Fonte: CHEMSPIDER (2024), PUBCHEM (2024)

A faixa de concentração de  $\Sigma_{12}$ fragrâncias por testemunho foi de <LD a 15,16, <LD a 63,9, <LD a 9,04, 0,52 a 13,50 e 0,30 a 284,8 ng g<sup>-1</sup> em RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST, respectivamente (Tabela 33). Em RJ-EST foi observada a maior concentração do somatório de fragrâncias (284,8 ng g<sup>-1</sup>), sendo a galaxolida a maior contribuição desse total (199,2 ng g<sup>-1</sup>). Não foram detectadas cashmeran, musk moskene, musk xileno, pantolida e traseolida em nenhum dos testemunhos analisados.

As fragrâncias que mais frequentemente foram detectadas nas amostras de sedimento (> 50% de ocorrência) dos cinco testemunhos foram a galaxolida, OTNE e tonalida (Tabela 33). A alta frequência e altas concentrações de galaxolida e tonalida encontradas nas amostras são atribuídas às suas características lipofílicas e persistentes e, também, por serem duas fragrâncias produzidas em grande volume nos Estados Unidos e União Européia (PECK; LINEBAUGH; HORNBuckle, 2006; XIE *et al.*, 2007).

Tabela 33 – Faixa de concentração, mediana e frequência de detecção de fragrâncias policíclicas e nitro-almíscares nos testemunhos estudados (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>		<i>celestolida</i>	<i>galaxolida</i>	<i>OTNE</i>	<i>tonalida</i>	<i>musk ambrette</i>	<i>musk cetona</i>	<i>musk tibetene</i>	$\Sigma$ <i>frags</i>
<i>RN-NAT</i>	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	0,12	7,31	5,76	2,22	<LD	0,62	<LD	15,16
	Med	n.c.	0,75	1,42	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	2,21
	Freq	6%	67%	72%	44%	0%	44%	0%	83%
<i>AL-MUN</i>	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	0,18	19,2	42,5	4,32	<LD	1,46	2,75	63,9
	Med	n.c.	0,24	1,28	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	1,83
	Freq	13%	53%	73%	40%	0%	20%	20%	87%
<i>RJ-RPS</i>	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	Máx	<LD	5,40	<LD	2,88	<LD	0,86	<LD	9,04
	Med	n.c.	1,77	n.c.	1,26	n.c.	n.c.	n.c.	3,79
	Freq	0%	92%	0%	92%	0%	46%	0%	92%
<i>RJ-SUR</i>	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,52
	Máx	<LD	3,57	9,01	1,55	<LD	0,52	<LD	13,50
	Med	n.c.	0,41	2,80	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	4,27
	Freq	0%	79%	93%	21%	0%	29%	0%	100%.
<i>RJ-EST</i>	Mín	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30
	Máx	<LD	199,2	58,1	27,4	1,52	0,97	<LD	284,8
	Med	n.c.	3,88	7,24	2,50	0,48	0,16	n.c.	23,77
	Freq	0%	89%	56%	89%	67%	44%	0%	100%
<i>Total</i>	Freq	4%	74%	61%	54%	9%	36%	4%	91%.

Mín: mínimo, Máx: máximo, Med: mediana, Freq: frequência, n.c.: não calculado devido à ausência de valores suficientes acima de LQ, LD: Limite de detecção, frags: fragrâncias.

Nas Figuras 61 e 62 estão apresentados os perfis de concentração das fragrâncias policíclicas e nitro. Observa-se que, em geral, as concentrações de fragrâncias policíclicas aumentam a partir das décadas de 1950 e 1960, período em que muitas delas começaram a ser utilizadas (galaxolida: 1965, cashmeran: 1957) apresentando uma tendência de aumento até as camadas mais superficiais. Esse aumento é mais expressivo em AL-MUN e em RJ-EST.

Em RN-NAT, observa-se um pico na concentração de fragrâncias durante as décadas de 1970 e 1980 (Figura 62), coincidindo com a chegada de grandes grupos no setor têxtil e de confecções no estado do Rio Grande do Norte (SILVA, 2014). Em 1970, houve a implantação de um polo industrial têxtil e de confecções na região da capital do estado e seu entorno (SILVA, *op. cit.*). É possível que a industrialização desse setor tenha intensificado o uso de fragrâncias policíclicas, por se fixarem facilmente a tecidos (TEIXEIRA, 2015a).

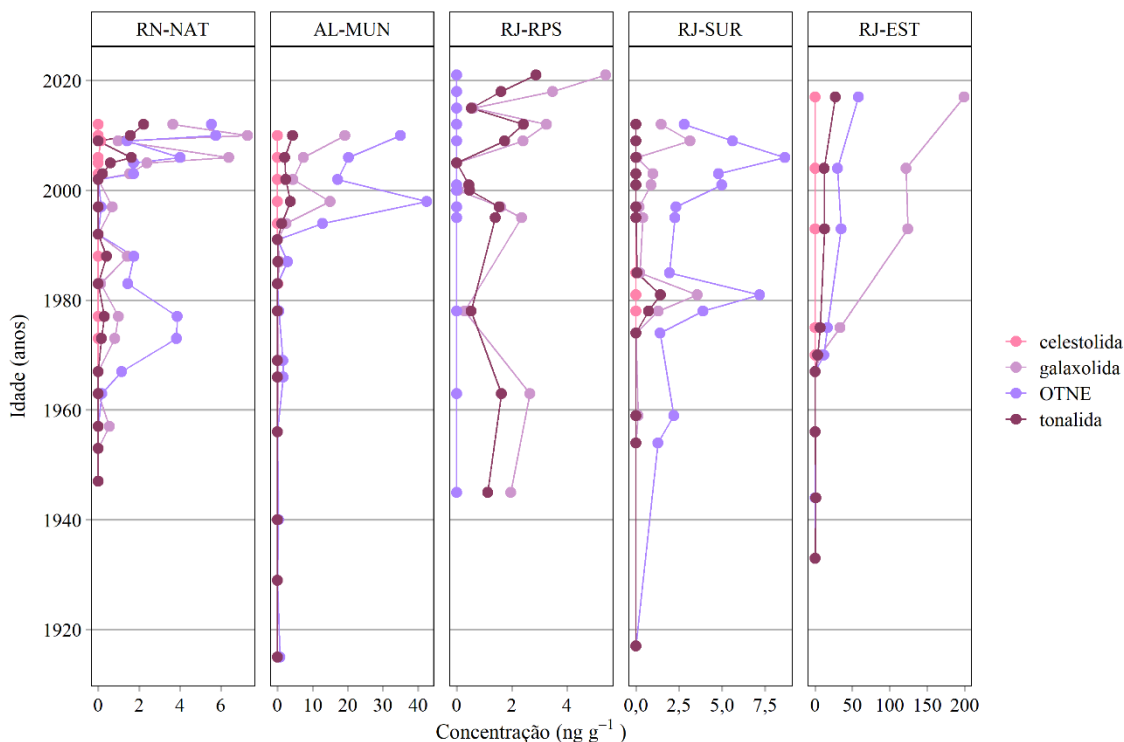


Figura 62 – Perfil das concentrações de fragrâncias almíscares policíclicas nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

Os resultados do presente estudo coincidem com aqueles obtidos por Araujo (2018), que constatou uma intensificação da contribuição de matéria orgânica antrópica e fecal a partir de 1995 em Natal. Assim, é possível que os picos de fragrâncias nas décadas de 1970 e 1980, anteriores ao maior incremento da poluição fecal, que também não foram observados em outros PCPs, estejam relacionados a fontes industriais e não a esgoto doméstico, como parece ocorrer a partir dos anos 2000.

Em AL-MUN, além de se observar concentrações expressivas de fragrâncias policíclicas, é o testemunho que apresenta concentrações mais altas nas camadas superficiais dos *musks* cetona e tibetene (Figura 63). Essas concentrações foram superiores às encontradas em sedimento superficial na baía de São Francisco (EUA) (RUBINFELD; LUTHY, 2008), e na baía Marina (Cingapura) (WANG; KELLY, 2017) (Tabela 34). Já a concentração de OTNE foi equiparável à encontrada na baía de Cartagena, na Colômbia, que variou entre  $<0,03$  e  $45,37 \text{ ng g}^{-1}$  (CABALLERO-GALLARDO *et al.*, 2021). As fragrâncias tonalida, galaxolida e OTNE apresentaram correlação ( $r \geq 0,6$ ,  $p < 0,05$ ) com COT em AL-MUN. A partir dos anos 1990 há um aumento nas concentrações de fragrâncias policíclicas e nitro-almíscares, especialmente galaxolida e OTNE. Também foi observado por Araujo (2018), que a contribuição de

matéria orgânica antrópica se dá a partir dos anos 1990, condizente com a tendência observada nas fragrâncias no presente estudo.

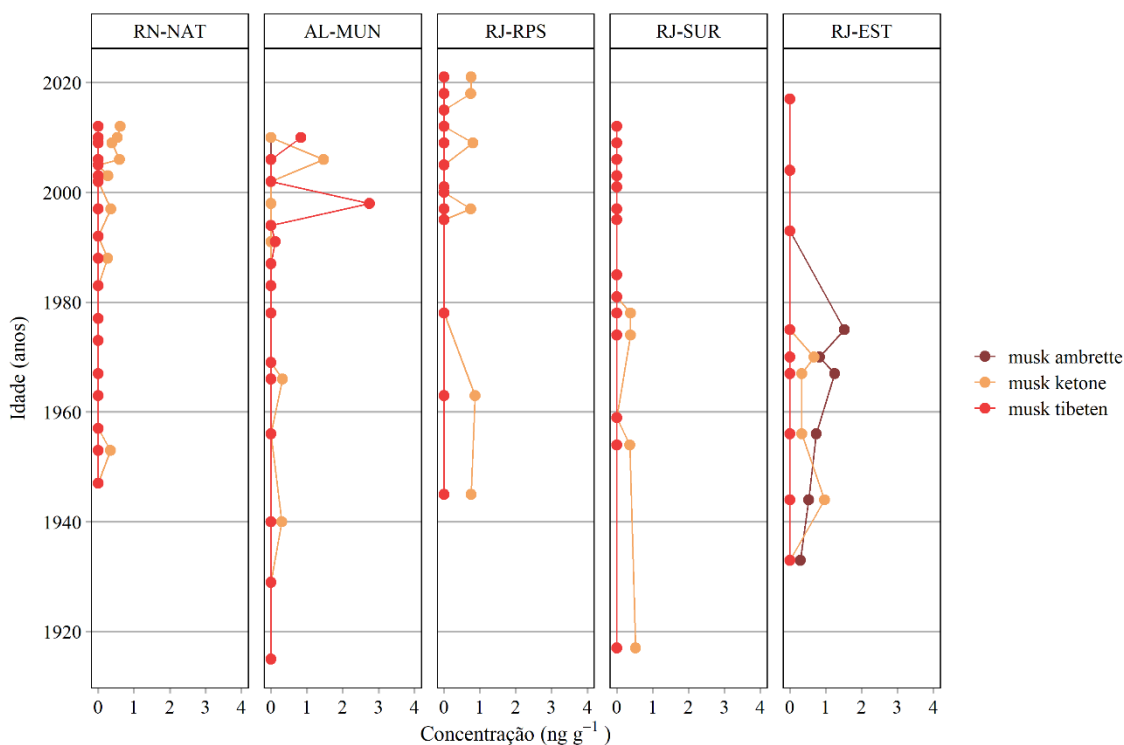


Figura 63 – Perfil das concentrações de fragrâncias nitro-almíscares nos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

Em RJ-RPS, há um pico nos anos 1990 nas concentrações de fragrâncias e tendência de aumento a partir dos anos 2010, especialmente das galaxolida e tonalida. Diferente dos outros testemunhos, OTNE não foi observada em RJ-RPS.

De modo geral, fragrâncias nitro-almíscares não foram observadas nos testemunhos da região metropolitana do Rio de Janeiro (RJ-SUR e RJ-EST) a partir dos anos 1980. Em RJ-SUR, foram observados dois picos de concentração das fragrâncias policíclicas (Figura 62). As concentrações aumentaram a partir dos anos 1970, declinaram entre os anos 1980 e 1990, e aumentaram novamente entre os anos 1990 e 2000, principalmente para galaxolida e OTNE. Essa redução nas concentrações no final dos anos 1990 coincide com a redução de contribuição fecal e antrópica em RJ-SUR observada por Araujo (2018), e que volta a aumentar nos anos 2000. Neste testemunho, a tonalida foi a única fragrância que apresentou correlação positiva e significativa com o COT ( $r = 0,5, p < 0,05$ ). Em relação ao teor de finos, houve correlação significativa ( $r = 0,5, p < 0,05$ ) com a galaxolida e o OTNE.

Em RJ-EST, há um aumento a partir dos anos 1970, nas concentrações de fragrâncias policíclicas, principalmente de galaxolida e OTNE, alcançando 199,2 e 58,1 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. Esse nível de concentração de galaxolida foi superior ao encontrado na baía Marina, em Cingapura, próxima a uma área altamente urbanizada e que recebe aportes de efluentes industriais e domésticos, onde encontraram concentrações variando entre 10,9 e 108 ng g<sup>-1</sup> (WANG; KELLY, 2017). Esse resultado também foi superior ao encontrado na baía de Todos os Santos (BA), no Brasil, com concentrações entre 2,39 e 52,5 ng g<sup>-1</sup> (BERETTA *et al.*, 2014; SOTÃO NETO *et al.*, 2020). Na bacia do rio North (China), foi encontrada a maior concentração (818 ng g<sup>-1</sup>) de galaxolida, (Tabela 34).

Tabela 34 – Concentração de fragrâncias em sedimentos superficiais (em ng g<sup>-1</sup>)

<i>Local</i>	<i>Faixa de concentração (ng g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Substância</i>	<i>Referência</i>
<i>Baía de Todos os Santos, BA (Brasil)</i>	3,57 – 27,5 <0,25 – 13,23	galaxolida tonalida	Sotão Neto <i>et al.</i> (2020)
<i>Baía de Todos os Santos, BA (Brasil)</i>	2,39 – 52,5 2,81 – 27,9	galaxolida tonalida	Beretta <i>et al.</i> (2014)
<i>Ciénaga Grande de Santa Marta (Colômbia)</i>	0,29 – 22,15 <0,03 – 8,05 <0,12	galaxolida OTNE tonalida	Caballero-Gallardo <i>et al.</i> (2021)
<i>Baía de Cartagena (Colômbia)</i>	<0,013– 6,59 <0,03 – 45,37 <0,12 – 2,25	galaxolida OTNE tonalida	Caballero-Gallardo <i>et al.</i> (2021)
<i>Baía de São Francisco (EUA)</i>	0,04 – 0,07 0,06 – 0,09	musk xileno musk cetona	Rubinfeld e Luthy (2008)
<i>Bacia da baía Marina (Cingapura)</i>	10,9 – 108 0,08 – 0,72 <LD – 6,83 <LD – 0,42	galaxolida musk cetona musk xileno musk tibetene	Wang e Kelly (2017)
<i>Mar Amarelo e Mar Leste Chinês (China)</i>	1,0 – 9,0 1,1 – 32,8	galaxolida tonalida	Hua <i>et al.</i> (2022)
<i>Bacia do rio North (China)</i>	4,10 – 818 1,21 – 731	galaxolida tonalida	Zhang <i>et al.</i> (2020)

## 5.5. ENSAIO DE ATIVIDADE ESTROGÊNICA

Foram avaliadas as atividades estrogênica e antiestrogênica através do bioensaio *in vitro* YES apenas para as camadas do testemunho RJ-RPS. Os resultados estão compilados na Tabela 35 e os gráficos apresentados na Figura 79 (APÊNDICE F).

O testemunho do rio Paraíba do Sul apresentou atividade estrogênica apenas na camada de 2-4 cm (~ 2018), resultando no equivalente estradiol (Eq-E2) de 0,09 ng g<sup>-1</sup>. Esse valor é similar ao encontrado na praia de Juruuba e na área portuária de Niterói (RJ) ambos na baía de Guanabara, que variou entre 0,1 e 0,3 ng g<sup>-1</sup> de Eq-E2 (SANTOS *et al.*, 2024).

Tabela 35 – Atividade estrogênica (em ng g<sup>-1</sup> Eq-E2) e atividade antiestrogênica (+/-) nas camadas do testemunho RJ-RPS

Ano	Profundidade (cm)	Atividade estrogênica (ng g <sup>-1</sup> Eq-E2)	Atividade antiestrogênica	Citotoxicidade (%)
2021	0-2	<LD	+	0%
2018	2-4	0,09 ± 0,01	+	0%
2015	4-6	<LD	+	0%
2012	6-8	<LD	+	0%
2009	8-10	<LD	-	0%
2005	10-12	<LD	+	0%
2001	12-14	<LD	-	13%
2000	14-16	n.a.	n.a.	n.a.
1997	16-18	<LD	+	0%
1995	18-20	<LD	-	0%
1978	20-25	<LD	+	0%
1963	25-30	<LD	+	0%

n.a.: não analisado, LD = 0,002 ng g<sup>-1</sup>

O ensaio de atividade antiestrogênica é realizado como um complemento ao ensaio de atividade estrogênica, que pode apresentar falsos-negativos ou respostas subavaliadas, decorrentes da atividade antagonista de substâncias presentes na amostra (GOMES, 2020). Esse ensaio apresentou resultados qualitativos de que existem substâncias antiestrogênicas em 67% das camadas do testemunho (Tabela 35). Isso significa que, nessas camadas, estas substâncias possam ter mascarado o efeito das substâncias estrogênicas, como um efeito das misturas de substâncias em sedimento.

Pela análise cromatográfica, 38 compostos foram identificados e quantificados nesse testemunho. Entre esses, destacam-se o TPP, o OC e os PCBs 138, 153, 180 e 187 como substâncias antiestrogênicas (PLÍŠKOVÁ *et al.*, 2005; KUNZ; FENT, 2006; LI *et al.*, 2020). O TCPP e TCEP não induzem atividade estrogênica ou antiestrogênica (FÖLLMANN; WOBER, 2006), enquanto galaxolida e *p,p'*-DDD são substâncias estrogênicas (KLOTZ; BECKMAN, 1996; GOMEZ *et al.*, 2005). O HMS, BP-3 e outros filtros UV podem apresentar tanto atividade estrogênica quanto antiestrogênica, sendo esta última mais frequente (KUNZ; FENT, 2006). No entanto, não foi possível determinar quais substâncias causaram o efeito antiestrogênico observado e qual foi o seu efeito em mistura.

O ensaio YES já foi realizado para amostras de sedimento superficial, e um dos desafios reportados até então haviam sido a atividade antiestrogênica e a citotoxicidade para medição de atividade estrogênica (SANTOS, 2017; GOMES *et al.*, 2023). A citotoxicidade não foi um problema nas análises, que apresentou 13% de inibição do crescimento da levedura apenas em uma camada (12-14 cm). Existe também a possibilidade de que os efeitos antiestrogênicos sejam causados pela interação com a matéria orgânica, conforme observado por Argolo (2022), que verificou que o ácido húmico atuou como antagonista aparente, subestimando a atividade estrogênica medida no ensaio (ARGOLO, 2022).

Como mencionado na seção 3.7, esta é a primeira avaliação de atividade estrogênica em testemunho de sedimento utilizando o bioensaio YES que se tem conhecimento. Outros trabalhos com testemunho utilizaram o bioensaio com células MVLN e o ER $\alpha$ -CALUX para avaliação de atividade estrogênica (KANNAN *et al.*, 2000; HASHIMOTO *et al.*, 2005b; KOH *et al.*, 2006; THOMAS *et al.*, 2022).

É importante investigar o efeito da matéria orgânica em testemunhos de sedimento como antagonista no ensaio YES. Adicionalmente, mais estudos são necessários para compreender o efeito das misturas dessas substâncias nos resultados obtidos.

## 5.6. PANORAMA HISTÓRICO DA CONTAMINAÇÃO

Anteriormente, os resultados foram apresentados por classe de contaminantes. Nessa seção, serão discutidos os resultados para os testemunhos analisados, correlacionando com os fatos históricos, com auxílio dos perfis e da análise de componentes principais (ACP) por testemunho, identificando predominância de contribuições por período. Foi decidido realizar ACP para cada testemunho uma vez que os locais amostrados possuem características hidrológicas, geológicas, históricas, climáticas e de uso da terra distintas.

Na foz do rio Potengi, em Natal (Figura 64), a cidade recebeu impulso para o crescimento na Segunda Guerra Mundial, quando foram construídas bases militares da Força Aérea, Marinha e Exército, contribuindo para a expansão de setores da economia local (COSTA, 2018). Até a década de 1990, há o último salto de crescimento populacional (Figura 10) e a taxa de urbanização da cidade atingiu 100% (ARAÚJO, 2018). Apesar da expansão no fluxo turístico em Natal ser reportada a partir dos anos 1980, devido principalmente à construção da Via Costeira (MARTINS; FILHO; FREIRE, 2010; COSTA, 2018), só é observada elevação nas concentrações de PCPs no testemunho nos anos 2000 (Figura 64). Esse cenário pode ter sido acentuado não só pelo fluxo turístico, mas também pelo aumento da carga de efluentes domésticos causada pelo aumento populacional em conjunto com o baixo índice de esgotamento sanitário adequado no município.

Até os anos 2000, não há registro de contaminação expressiva pelos compostos estudados no testemunho RN-NAT, com exceção dos pesticidas de uso atual, que apresentam um pico nos anos 1980, aparentemente relacionado a campanhas de saúde pública para controle do vetor da dengue (TAUIL, 2002; BRAGA; VALLE, 2007; MACIEL; SIQUEIRA JR; MARTELLI, 2008).

A partir dos anos 2000, com o crescimento da população, o aumento do fluxo turístico, da urbanização, e a expansão no setor de serviços e industrial, observa-se um aumento na concentração de PCPs no testemunho RN-NAT. Araujo (2018) verificou que o aumento de fontes fecais na composição da matéria orgânica neste testemunho se dá antes, a partir dos anos 1990. Contaminantes como PCBs e OPEs marcam a utilização recente desses compostos pela indústria, mas fica evidente que a contaminação por efluentes domésticos ou aporte direto de PCPs é predominante nas camadas recentes do testemunho RN-NAT.

A ACP explica 71,3% da variabilidade dos dados, entre a PC1 que explica 56,0% e a PC2 15,3% (Figura 65). A PC1 separou os contaminantes CUPs e PBDEs dos demais, dividindo contaminantes com tendência a aumento recente e contaminantes que não apresentam essa tendência. A PC2 separou PCPs de PCBs, OCPs e OPEs, e pode ser indicativo de separação entre fontes de contaminação domésticas e industriais. Há uma proximidade entre as variáveis PCBs e OCPs, devido ao registro de seu uso pretérito desde as décadas de 1940 e 1950, e suas maiores concentrações nas camadas mais recentes, apesar do seu banimento (Figura 64). Pela divisão das componentes principais, as camadas mais contaminadas por PCPs, PCBs, OCPs e OPEs, estão entre 2005 e 2012 nos quadrantes do lado direito. As camadas localizadas no quadrante superior esquerdo, apresentam contaminação por CUPs ou PBDEs, além de menores níveis de contaminação pelas demais substâncias. No quadrante inferior esquerdo estão situadas as camadas menos contaminadas por todos os contaminantes estudados. Destaca-se a presença das camadas relativas a 2003 e 2009 no quadrante esquerdo quando há declínio na concentração de POPs, PCPs e OPEs em camadas mais recentes.

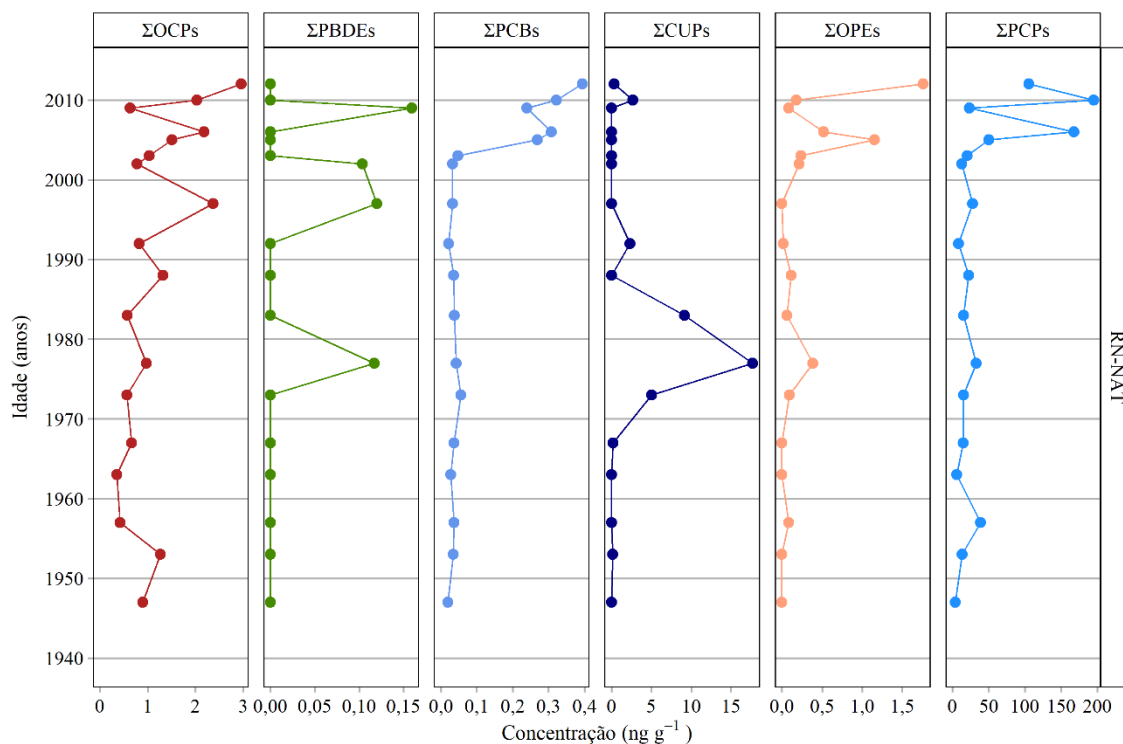


Figura 64 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RN-NAT

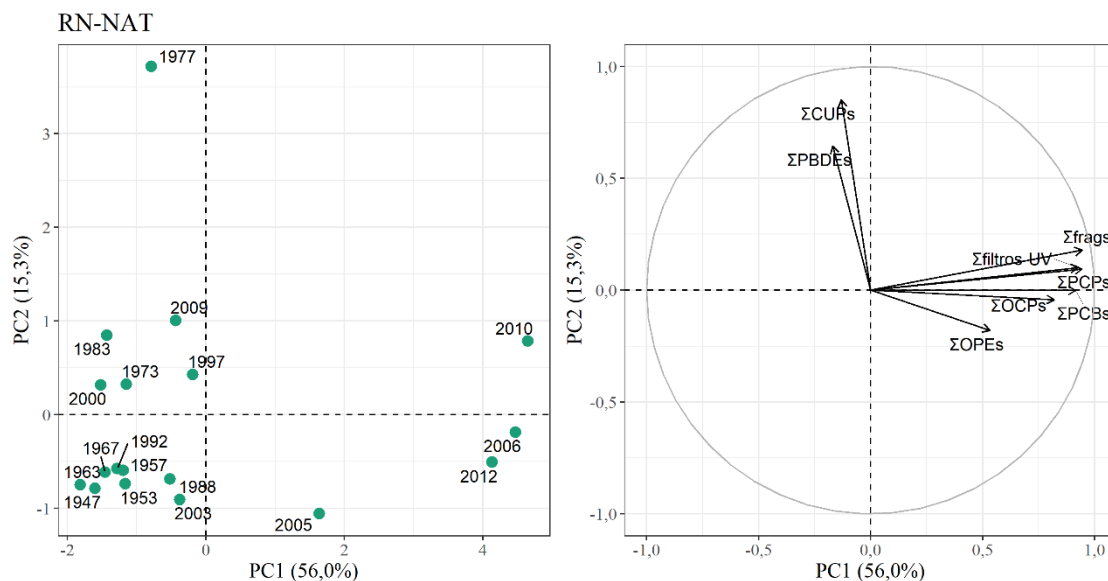


Figura 65 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RN-NAT. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis.

Em Alagoas, entre as décadas de 1950 e 1960, houve expansão do cultivo da cana de açúcar, se sobrepondo ao cultivo de algodão e à indústria têxtil. Até então, essas atividades exerciam grande influência na urbanização e no crescimento das cidades alagoanas onde predominavam (LOPES; MOTA, 2020). No testemunho, observa-se um pequeno aumento de OCPs, PCBs e CUPs nesse mesmo período (Figura 66).

A partir dos anos 1970, as mudanças no desenvolvimento regional são mais intensas. Há um aumento populacional relacionado à mecanização da indústria sucroalcooleira, impulsionada pelo Pró-Álcool, que reduziu a oferta de empregos na zona rural do estado de Alagoas causando a migração do interior para a capital (MELO, 2010). Em 1977, a indústria Salgema, que posteriormente veio a se tornar Braskem, inicia suas operações em Maceió. A empresa inicialmente começou suas operações de extração do sal-gema para produção de cloro e soda, com o objetivo de fornecer matéria-prima para a cadeia produtiva química e plástica (BARROS FILHO, 2022).

Na década de 1980, a lagoa Mundaú sofre pressão antrópica causada pelas alterações morfológicas resultantes do aterramento para construção do Dique Estrada em 1982, pelo adensamento da população no entorno da lagoa e pela instalação do Pólo Cloroquímico de Alagoas (JAPIASSÚ, 2015). Essas alterações são observadas no aumento de concentrações de OCPs e PCBs, que apresentam forte correlação com COT ( $r > 0,8$ ,  $p < 0,05$ ) neste mesmo período (Figura 75 – APÊNDICE D).

A ACP realizada para os contaminantes em AL-MUN mostra que a PC1 explica 88,5% da variância dos dados, enquanto a PC2 explica 5,6%, totalizando 94,1%. Como todos os contaminantes estão localizados nos quadrantes do lado direito, pode-se interpretar que a componente principal 1 divide as camadas entre mais e menos contaminadas. A partir da ACP observa-se que desde meados dos anos 1990 há maior contribuição de contaminantes no testemunho (Figura 67). Esse resultado corrobora o que foi encontrado por Araujo (2018), que verificou que a matéria orgânica se tornou predominantemente antrópica e de origem petrogênica e fecal a partir dos anos 1990.

A PC2 separou dois grupos de contaminantes, no quadrante superior: PCPs, filtros UV e OPEs, e no quadrante inferior: OCPs, PCBs, CUPs e fragrâncias. Esse agrupamento das variáveis filtros UV, PCPs e OPEs, que também estão correlacionadas ( $r > 0,6$ ,  $p < 0,05$ ) (Figura 75 – APÊNDICE D), sugere uma possível origem industrial destes compostos. Estas classes de substâncias podem ser utilizadas na produção de PVC (BUI *et al.*, 2016; BEKELE *et al.*, 2021), um dos produtos do complexo cloroquímico (SILVA, 2009; SANTOS, 2021). Também podem apresentar fontes de efluentes domésticos e resíduos sólidos dispostos na lagoa Mundaú. Assim como em RN-NAT, a classe de contaminantes majoritária foi a de PCPs.

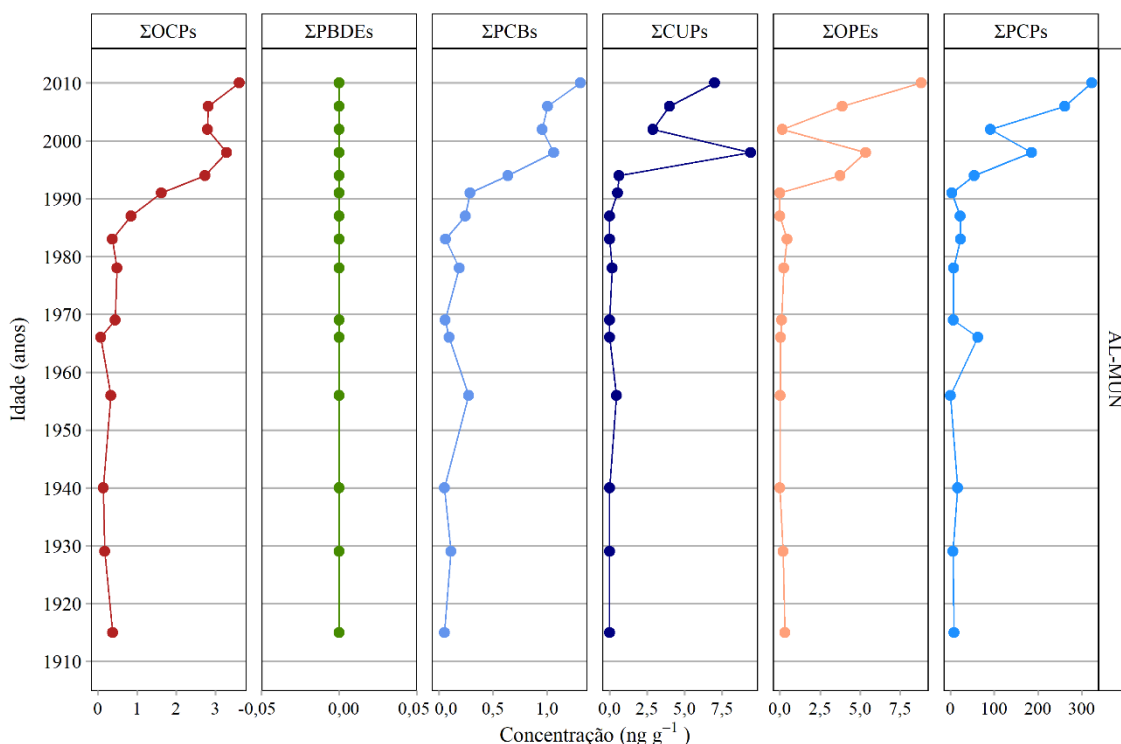


Figura 66 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em AL-MUN

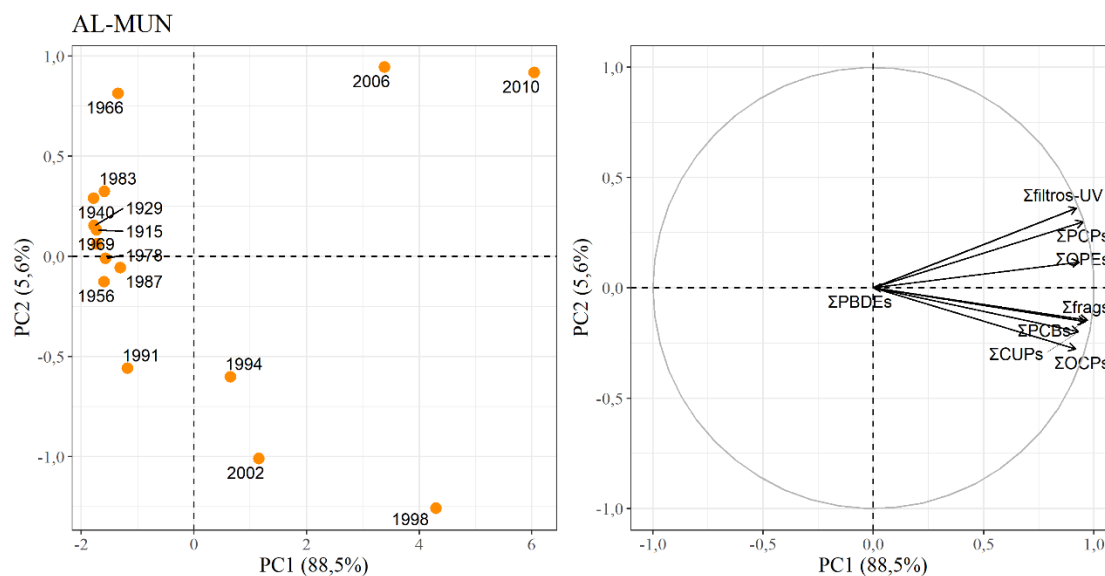


Figura 67 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentos e emergentes por classe em AL-MUN. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis.

Na foz do rio Paraíba do Sul, os perfis de contaminantes se apresentam de forma distinta dos outros testemunhos estudados, que são próximos ou localizados em grandes cidades. Por atravessar três estados e dezenas de municípios, o rio Paraíba do Sul recebe um grande aporte de substâncias provenientes de fontes de contaminação pontuais e difusas. Além disso, o rio passou por várias alterações de natureza antrópica, como represas e mudanças no seu curso, que podem influenciar na sua vazão e taxa de sedimentação, além de receber forte influência marinha (ANTHONY, 2015; VASCONCELOS, 2016).

A indústria sucroalcooleira, que era o principal motor da economia na região no início do século XX, passou por uma estagnação seguida de decadência entre os anos 1940 e 70 (PESSÔA, 2017). No final da década de 1970, há início das atividades da indústria do petróleo na região Norte-Fluminense com o começo da exploração e produção na Bacia de Campos (PESSÔA, *op. cit.*). Já o período entre 2000 e 2010 é caracterizado como apogeu da exploração na Bacia de Campos (PESSÔA, *op. cit.*). No testemunho RJ-RPS há uma tendência de aumento de PCPs e OPEs ( $r = 0,7, p < 0,05$ ) a partir dos anos 2000 (Figura 68). Desde as décadas de 1950 e 1960 há ocorrência de OCPs, PCBs, CUPs e OPEs. A contaminação predominante nas últimas décadas foi causada pelos contaminantes emergentes OPEs e PCPs.

Na ACP (Figura 69), foi observado que PC1 explica 41,8% da variância dos dados. A PC2 foi mais representativa que anteriormente em RN-NAT e AL-MUN,

explicando 28,0%. Juntos, os fatores explicam 69,8% da variância total. A PC1 separou PBDEs e CUPs dos demais contaminantes, assim como em RN-NAT. A PC2 separou no lado direito, no quadrante superior PCPs e no quadrante inferior PCBs, OCPs e OPEs. Observa-se na Figura 68 a diferença de tendências temporais entre essas classes de contaminantes no testemunho RJ-RPS.

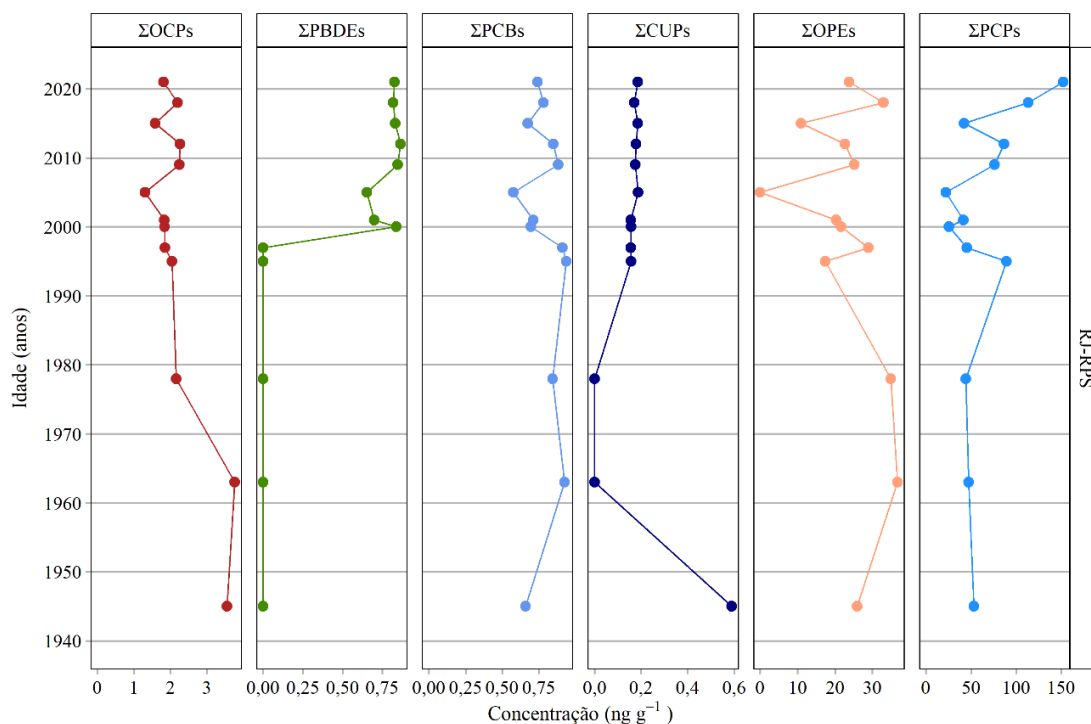


Figura 68 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RJ-RPS

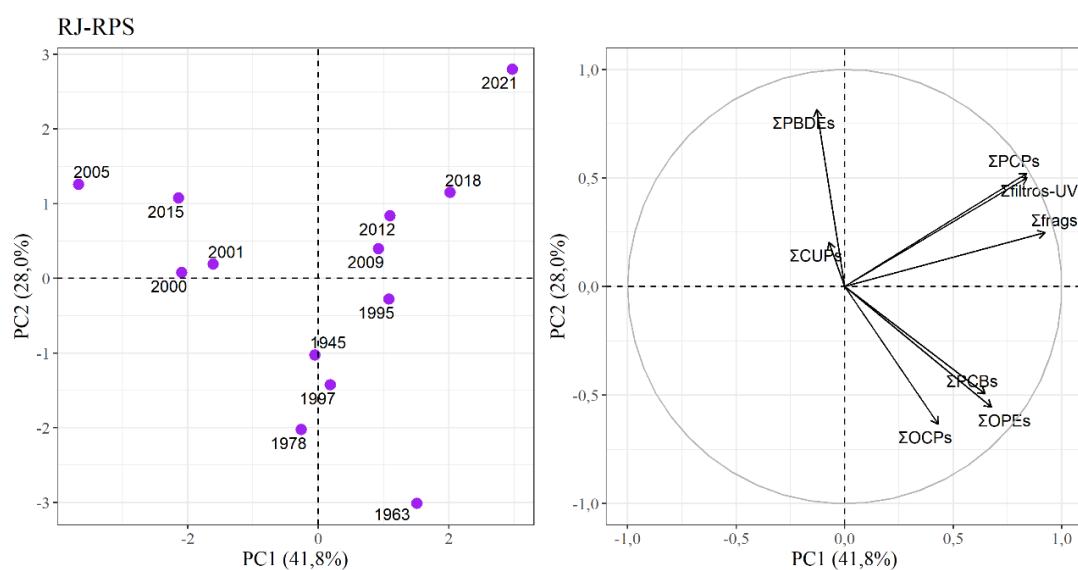


Figura 69 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RJ-RPS. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis.

Na região metropolitana do Rio de Janeiro, foram observados resultados muito diferentes entre os testemunhos, um localizado na região noroeste, coletado no manguezal do rio Estrela, e outro na região nordeste, no manguezal do rio Suruí, ambos no fundo da baía de Guanabara (Figura 19). Nesta baía, desde as décadas de 1940 e 1950, há impactos ambientais causados pela instalação de indústrias na região (BRITTO, 2003; ALENCAR, 2021). Esses impactos foram observados por Araujo (2018), que identificou a assinatura de matéria orgânica antrópica desde a década de 1930 em RJ-SUR (ARAUJO, 2018).

RJ-SUR assim como em RJ-RPS apresenta uma diminuição na contaminação de OCPs a partir de meados dos anos 1990 (Figura 70). Os compostos OCPs e CUPs apresentaram uma tendência de redução a partir dos anos 1980. O que pode estar relacionado com a criação da APA Guapimirim em 1984. No entanto, foi observado um aumento de PCPs a partir dos anos 1970. Resultado similar foi observado por Araujo (2018), que constatou um aumento da contribuição de matéria orgânica de fontes antrópicas a partir da década de 1980. Esse resultado é corroborado pelo alto percentual de esgoto que não é coletado no município de Magé.

Apesar do testemunho ter sido coletado no fundo da baía de Guanabara, uma área sujeita a diversas fontes de contaminação, as concentrações dos contaminantes encontradas foram baixas, com exceção de PCPs. Este resultado pode ser atribuído à ausência de fontes significativas desses contaminantes na proximidade do ponto de coleta ou à degradação ao longo do tempo. Na ACP (Figura 71), a PC1 explicou 42,9% da variância dos dados, enquanto a PC2 explicou 25,9%, totalizando 68,8% da variância total. Todos os contaminantes estão localizados no lado direito da PC1, indicando que houve uma separação entre camadas mais e menos contaminadas nessa componente. Na PC2, OCPs, CUPs e filtros UV estão agrupados no quadrante superior e PCBs, PCPs, OPEs e fragrâncias estão no quadrante inferior. Esse é o único testemunho em que PCPs se separam de filtros UV, por causa das altas concentrações de DEET encontradas, comparadas às de filtros UV.

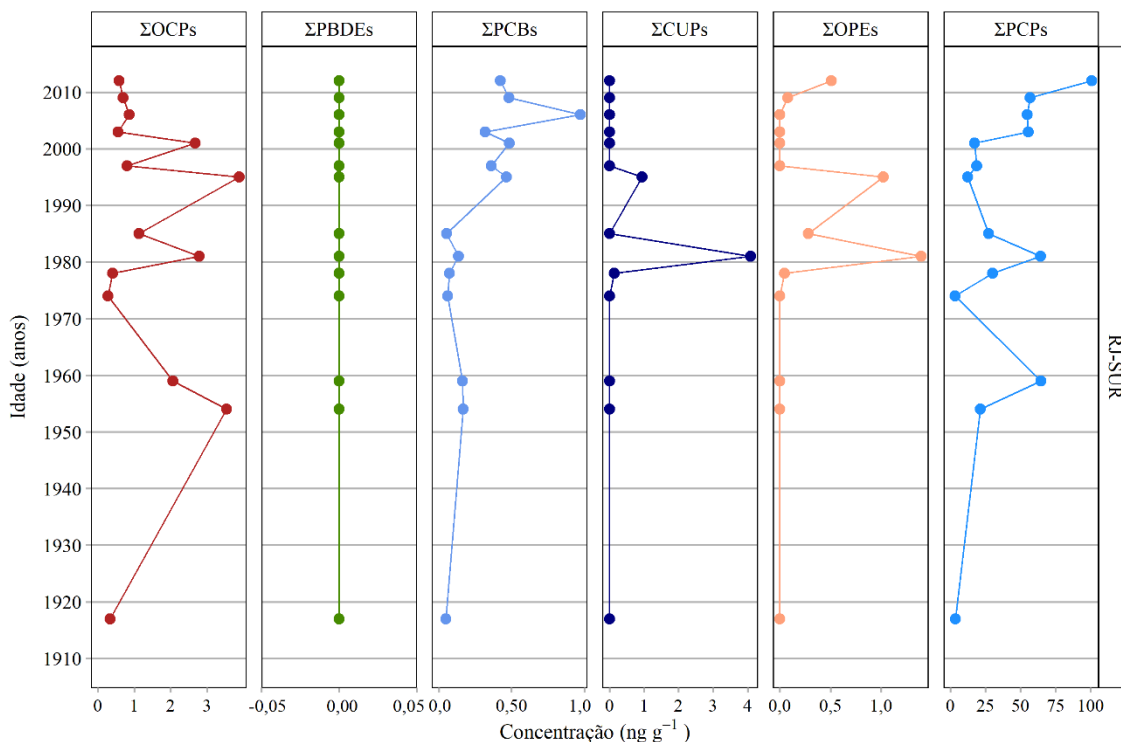


Figura 70 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RJ-SUR

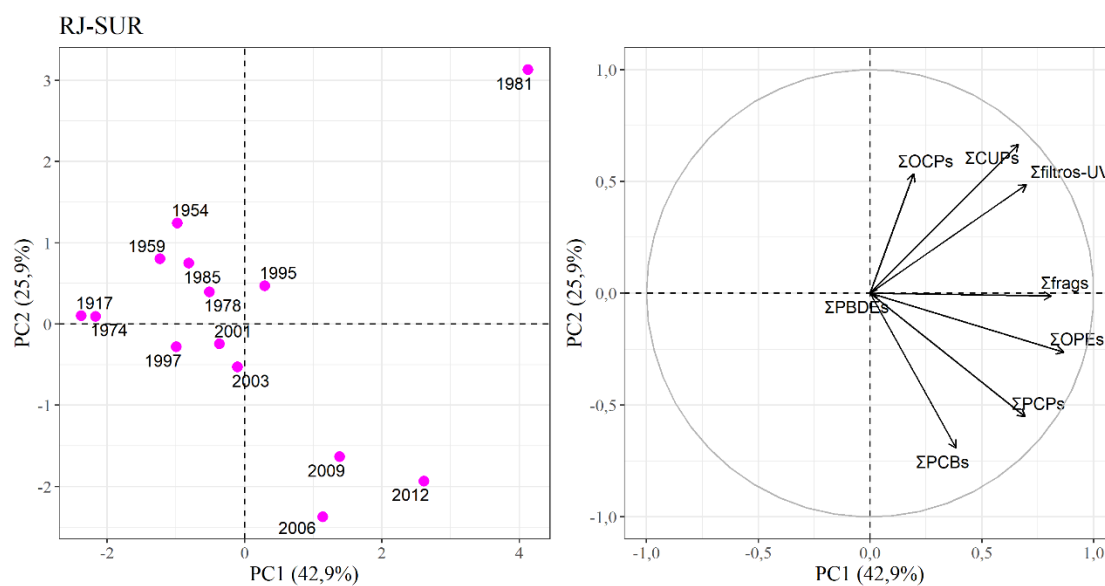


Figura 71 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicada ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RJ-SUR. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis.

Em Duque de Caxias, município limítrofe ao rio Estrela, os saltos de crescimento populacional foram maiores que em Magé. A população que era de aproximadamente 100 mil habitante em 1943, já se encontrava por volta de 450 mil em 1970. Na década de

1940, inicia-se a instalação de indústrias na região, sendo a FNM (Fábrica Nacional de Motores) uma das principais, instalada em 1942.

Na década de 1960, ocorrem dois eventos históricos importantes para o município: o abandono da fábrica de organoclorados na Cidade dos Meninos e a instalação da REDUC.

Com a instalação da REDUC em 1961, seguida pela FABOR em 1962, foi sendo desenvolvido o Pólo Petroquímico no entorno da baía de Guanabara (COSTA, 2009). Observa-se o aumento da concentração de OCPs na década de 1970. Nessa década também há o aumento de concentração de todas as classes de substâncias estudadas, coincidindo com a urbanização e industrialização do município (Figura 72 e Figura 73). A instalação do aterro de Gramacho em 1978 também pode ter contribuído para esse aumento. Em 2005 foi implantado o Pólo Gás-Químico e o setor industrial segue em crescimento no município, que hoje conta com 1376 indústrias (AGEVAP; CBBG, 2022).

As maiores concentrações encontradas no testemunho RJ-EST são da classe de OPEs e PCPs. As duas classes apresentam aumentos abruptos, sendo OPEs entre os anos 1990 e 2000, e PCPs entre os anos 2000 e 2010. Novamente foi observada a presença de contaminantes regulamentados nas camadas mais recentes.

A ACP (Figura 73) explicou um total de 90,9% da variabilidade dos dados, sendo 77,4% pela PC1 e 13,5% pela PC2. Todos os contaminantes estão localizados no lado direito da PC1, indicando que houve uma separação entre camadas mais e menos contaminadas nessa componente, assim como em AL-MUN e RJ-SUR. Na PC2, os quadrantes são separados entre PBDEs, CUPs, OPEs, fragrâncias e PCBs no quadrante superior, sugerindo fontes industriais e PCPs, filtros UV e OCPs no quadrante inferior, sugerindo fontes de contaminação domésticas e *runoff* superficial. As camadas apresentam maior contribuição de contaminantes a partir do ano de 1975.

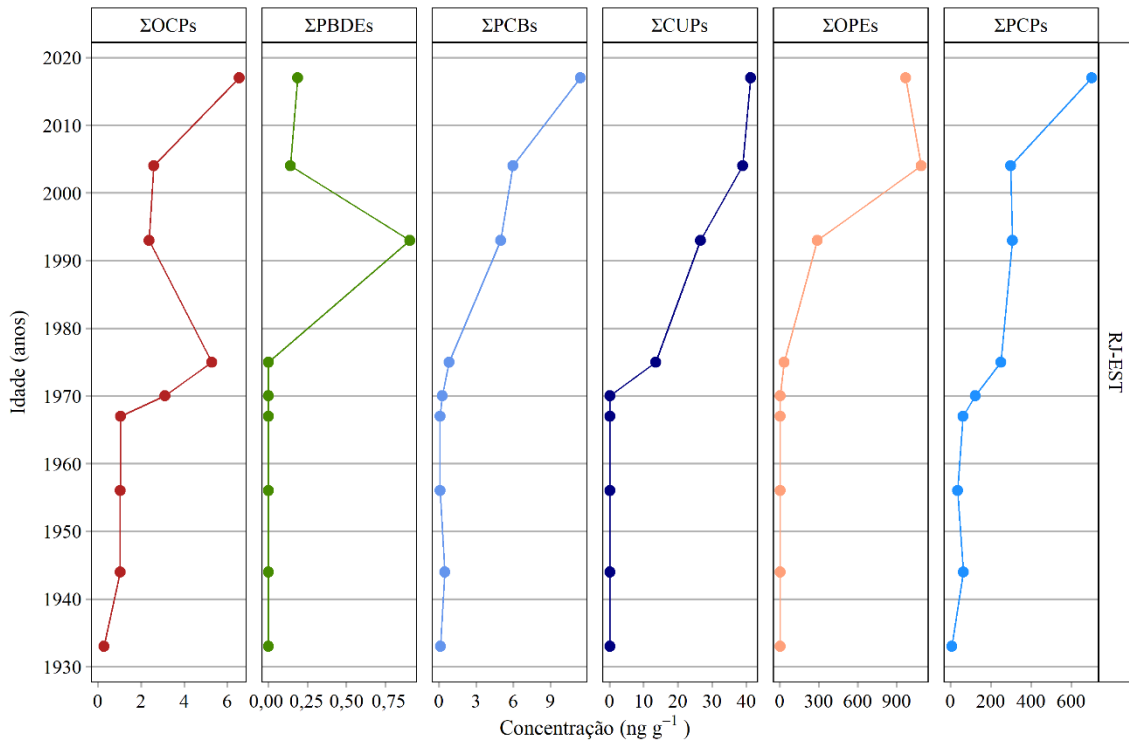


Figura 72 – Perfil das concentrações dos somatórios de contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes nos testemunhos em RJ-EST

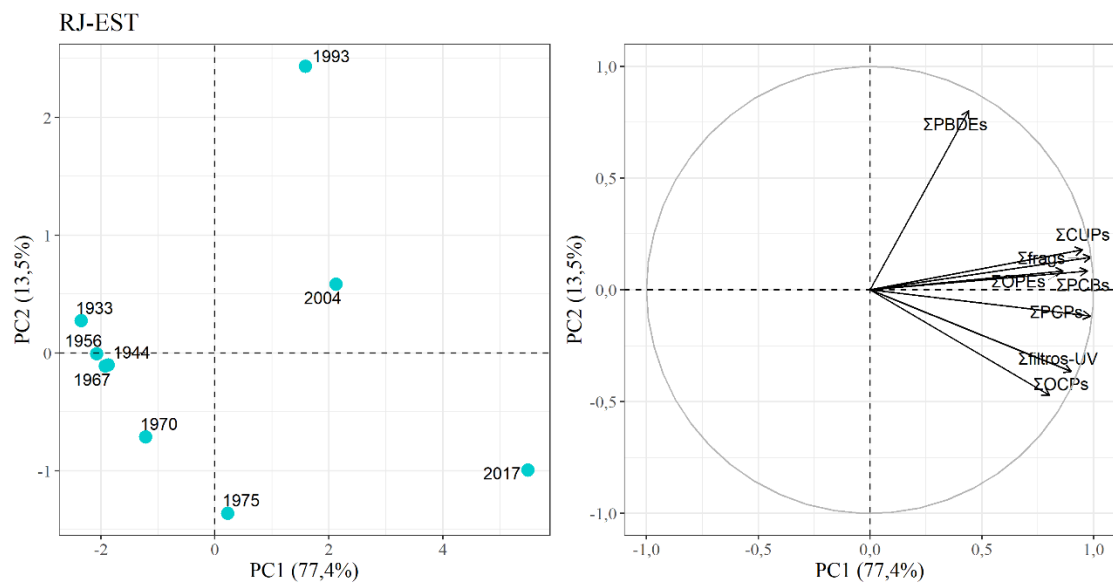


Figura 73 – Gráfico do resultado da Análise de Componentes Principais aplicado ao somatório de contaminantes regulamentados e emergentes por classe em RJ-EST. À esquerda, o gráfico de pontuações das amostras e à direita as cargas fatoriais das variáveis.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho de Tese foram identificados e quantificados contaminantes orgânicos regulamentados e emergentes em testemunhos de sedimento de cinco manguezais da costa brasileira. Foram discutidas as possíveis fontes e tendências temporais de PCBs, OCPs, PBDEs, CUPs, OPEs e PCPs.

Em relação aos contaminantes regulamentados, os resultados de OCPs, PCBs e PBDEs variaram entre 0,27 a 6,55 ng g<sup>-1</sup>, 0,02 a 11,42 ng g<sup>-1</sup>, e <LD a 0,91 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. PBBs não foram detectados em concentração superior ao limite de detecção.

Foi observada uma distinção temporal entre os PCBs menos e mais clorados. Os PCBs mais clorados parecem indicar a existência de fontes próximas, como é observado nas camadas mais recentes dos manguezais da lagoa Mundaú, foz do rio Paraíba do Sul, rio Suruí e rio Estrela. No estado do Rio de Janeiro, os congêneres mais clorados foram detectados nas camadas relativas às décadas de 1940 e 1950, enquanto em Maceió aparecem na década de 1990.

As concentrações mais altas de PCBs e OCPs encontradas no manguezal do rio Estrela, em comparação com outros testemunhos, corroboram os dados inventariados desses contaminantes, embora haja limitações nas informações disponíveis. Além disso, observa-se que, apesar do banimento, há contaminação recente e crescente de alguns desses compostos, possivelmente devido à erosão ou uso de estoques e equipamentos antigos. No que diz respeito à série de DDTs, apenas no manguezal do rio Estrela há uma tendência recente de aumento. O manguezal do rio Potengi, localizado na cidade de Natal, no Rio Grande do Norte, é o menos contaminado dentre os cinco estudados, em relação aos contaminantes regulamentados.

Em relação aos contaminantes emergentes, as concentrações de CUPs, OPEs e PCPs variaram entre <LD e 41,35 ng g<sup>-1</sup>, <LD e 1088,9 ng g<sup>-1</sup>, e 0,01 e 701,5 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente.

O manguezal do rio Suruí foi o menos contaminado pelos compostos emergentes, possivelmente devido à menor influência de efluentes domésticos e industriais em comparação com os outros manguezais estudados, além de sua proximidade com a Área de Proteção Ambiental (APA) de Guapimirim.

As concentrações dos pesticidas de uso atual foram baixas e a presença de piretróides parece estar mais associada ao uso domissanitário do que ao uso agrícola destes compostos, especialmente para o controle do vetor da dengue.

Na foz do rio Estrela, há uma mudança nas concentrações na década de 1970 para todos os grupos de contaminantes estudados, exceto PBDEs e OPEs. A alta concentração de OPEs no manguezal do rio Estrela parece estar associada à industrialização da região e ao início das operações do antigo lixão de Gramacho (RODRIGUES, 2017; SILVEIRA; RIBEIRO, 2017).

Os testemunhos da foz do rio Potengi e da lagoa Mundaú, coletados em cidades com turismo de "sol e praia", apresentaram um incremento na concentração de filtros UV que coincide com o aumento do fluxo turístico nas cidades de Natal e Maceió. A atividade turística aumenta o uso de filtros UV na região, e a ausência ou baixo índice de tratamento de efluentes domésticos aumenta a probabilidade de que essas substâncias alcancem os manguezais.

A concentração de PCPs coincidiu com o aumento da contaminação fecal verificado em estudo já realizado com os mesmos testemunhos, sugerindo que a fonte de PCPs nos testemunhos de Potengi, Mundaú e Suruí seja por efluentes domésticos. As altas concentrações de PCPs em todos os testemunhos reforça a ausência ou ineficiência de tratamento de efluentes domésticos, necessário para preservação dos ecossistemas costeiros.

Em futuras pesquisas recomenda-se aprofundar em ferramentas que permitam discriminar as fontes de filtros UV em ambientes que recebem aportes diversos, como o aporte direto, efluentes domésticos ou efluentes industriais, visando uma melhor compreensão acerca das fontes desses contaminantes.

O manguezal do rio Estrela, entre os estudados, em função da sua proximidade com grandes centros urbanos, é o mais sujeito a diferentes tipos de fontes de contaminação, como indústrias, esgoto não-tratado, aterro sanitário, áreas contaminadas, o que reflete no testemunho coletado. É o local que apresenta as maiores concentrações de todas as classes de contaminantes estudados. Assim como o testemunho coletado na lagoa Mundaú (AL), que também está localizada próxima a centro urbano e polo industrial e apresentou níveis de contaminação relativamente elevados.

No rio Paraíba do Sul, o ensaio de atividade estrogênica resultou em 0,09 ng g<sup>-1</sup> de Eq-E2 somente na camada de 2-4 cm do testemunho. O ensaio de atividade antiestrogênica revelou a presença de substâncias antiestrogênicas em 67% das camadas

do testemunho, possivelmente mascarando o efeito das substâncias estrogênicas devido à interação entre suas misturas no sedimento, ou à interação com a matéria orgânica.

O presente trabalho forneceu uma comparação entre o processo histórico de urbanização entre manguezais de regiões metropolitanas de uma capital no Sudeste e de duas capitais do Nordeste do Brasil, apresentando dados inéditos sobre a contaminação histórica por ésteres organofosforados e PCPs, e a importância de investigar a presença desses compostos que fornecem informações sobre fontes de contaminação e auxiliam na compreensão do desenvolvimento de um local.

Um próximo passo importante é a realização de análise de risco ecológico com base nas concentrações de contaminantes determinadas nos sedimentos para compreender os riscos que esses compostos impõem aos organismos que vivem associados ao sedimento. A ocorrência de certos contaminantes nos testemunhos mesmo após sua proibição ressalta a possibilidade de uso ilegal, destacando a necessidade de maior fiscalização.

Diante do exposto, os resultados desta Tese destacam a necessidade de monitoramento contínuo de contaminantes emergentes em manguezais, especialmente PCPs, que apresentaram as concentrações mais altas em todos os testemunhos. Além disso, os resultados poderão fornecer subsídios para estudos adicionais sobre a avaliação da contaminação ambiental em sedimentos de manguezais da costa brasileira. Ademais, também é importante a criação de políticas públicas para regulamentação do lançamento desses compostos no ambiente e diretrizes de qualidade de sedimento que indiquem concentrações seguras desses contaminantes emergentes nos sedimentos.

## 7. REFERÊNCIAS

ABIHPEC. PANORAMA DO SETOR 2024. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-24>>. Acesso em: 13 maio. 2024a.

ABIHPEC. PANORAMA DO SETOR 2011. Disponível em: <[https://pub.flowpaper.com/docs/http://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2010/11/Microsoft-Word-Panorama-do-setor-2010-2011-14\\_04\\_2011.pdf](https://pub.flowpaper.com/docs/http://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2010/11/Microsoft-Word-Panorama-do-setor-2010-2011-14_04_2011.pdf)>. Acesso em: 12 maio. 2024b.

ABIHPEC. PANORAMA DO SETOR 2013. Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-jan-2014>>. Acesso em: 12 maio. 2024c.

ABIHPEC. PANORAMA DO SETOR 2016. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/PANOMARA-DO-SETOR-2016.pdf>>. Acesso em: 12 maio. 2024d.

ABRAMOWICZ, D. A. Aerobic and anaerobic PCB biodegradation in the environment. *Environmental Health Perspectives*, v. 103, n. SUPPL. 5, p. 97–99, 1995.

ABRASCO. Dossiê ABRASCO: Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. São Paulo: Expressão Popular, 2015.

ABREU, I. M. et al. Ecological risk evaluation of sediment metals in a tropical Euthrophic Bay, Guanabara Bay, Southeast Atlantic. *Marine Pollution Bulletin*, v. 109, n. 1, p. 435–445, 2016.

AGÊNCIA PÚBLICA. Por trás do alimento. Disponível em: <<https://portrasdoalimento.info/agrotoxico-na-agua>>. Acesso em: 4 abr. 2024.

AGEVAP; CBBG. RELATÓRIOS DE TERRITORIALIDADE HÍDRICA PARA OS SUBCOMITÊS DA RH-V Subcomitê Oeste. Disponível em: <<https://comitebaiadeguanabara.org.br/wp-content/uploads/2022/09/Relatório-de-Territorialidade-Subcomitê-Oeste-Atualizado-01.07.2022.pdf>>.

AGUIAR, V. M. de C. et al. Ecological risks of trace metals in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil: An index analysis approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 133, p. 306–315, nov. 2016.

AI, S.; CHEN, X.; ZHOU, Y. Critical review on organophosphate esters in water environment : Occurrence , health hazards and removal technologies. v. 343, n. December 2023, 2024.

AISLABIE, J. M.; RICHARDS, N. K.; BOUL, H. L. Microbial degradation of DDT and its residues—A review. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, v. 40, n. 2, p. 269–282, 1997.

ALAMER, M.; DARBRE, P. D. Effects of exposure to six chemical ultraviolet filters commonly used in personal care products on motility of MCF-7 and MDA-MB-231 human breast cancer cells in vitro. *Journal of Applied Toxicology*, v. 38, n. 2, p. 148–159, fev. 2018.

ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016.

ALEGRIA, H. et al. Historical sediment record and levels of PCBs in sediments and mangroves of Jobos Bay, Puerto Rico. *Science of the Total Environment*, v. 573, p. 1003–1009, 2016.

ALEMU I, J. B. et al. Identifying spatial patterns and interactions among multiple ecosystem services in an urban mangrove landscape. *Ecological Indicators*, v. 121, p. 107042, fev. 2021.

ALENCAR, E. Baía de Guanabara: descaso e resistência. 2. ed. Rio de Janeiro: Mórula : Fundação Heinrich Böll, 2021.

ALONGI, D. M. *The Energetics of Mangrove Forests*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.

ALONGI, D. M. Carbon cycling and storage in mangrove forests. *Annual Review of Marine Science*, v. 6, n. January 2014, p. 195–219, 2014.

ALONSO, M. B. et al. Natural and anthropogenically-produced brominated compounds in endemic dolphins from Western South Atlantic: Another risk to a vulnerable species. *Environmental Pollution*, v. 170, p. 152–160, nov. 2012.

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

AMINE, H. et al. UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 11, p. 2435–2442, 2012.

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. 2018. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

AMORIM, L. G. B. Desenvolvimento de método multiresíduo em GC-MS / MS e lógica Fuzzy no estudo de PAHs , PCBs , PBDEs e pesticidas organoclorados e sua aplicação em sistemas costeiros do Brasil. 2023. Tese (Doutorado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

ANA. ATLAS ESGOTOS: Despoluição de Bacias Hidrográficas. Disponível em: <atlasesgotos.ana.gov.br>. Acesso em: 10 jan. 2022.

ANDERSEN, H. R. et al. Pyrethroids and developmental neurotoxicity - A critical review of epidemiological studies and supporting mechanistic evidence. *Environmental Research*, v. 214, n. February, 2022.

ANGELO, C. A. T. A Expansão Urbana de Maceió e seus Reflexos Ambientais na Laguna Mundaú. 2004. Dissertação (Mestrado em Gestão e Políticas Ambientais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

ANTHONY, E. J. Wave influence in the construction, shaping and destruction of river deltas: A review. *Marine Geology*, v. 361, p. 53–78, mar. 2015.

ANVISA. Resolução Da Diretoria Colegiada - RDC no 19, de 10 de abril de 2013. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a concessão de registro de produtos cosméticos repelentes de insetos e dá outras providências. . 2013.

ANVISA. Resolução Da Diretoria Colegiada - RDC no 56, de 11 de dezembro de 2015. Dispõe sobre regulamento técnico para o ingrediente ativo Parationa metflica em decorrência da reavaliação toxicológica. . 2015.

ANVISA. Resolução Da Diretoria Colegiada - RDC no 600, de 9 de fevereiro de 2022. Dispõe sobre a lista de filtros ultravioletas permitidos para produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e internaliza a Resolução GMC MERCOSUL no 44/2015... . 2022.

ANVISA. Resolução Da Diretoria Colegiada n° 806, de 3 de agosto de 2023. Altera a Resolução de Diretoria Colegiada - RDC No 530, de 4 de agosto de 2021, para fins de internalização da Resolução GMC MERCOSUL no 35/22. . 2023.

ANVISA. Monografia da atrazina. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024a.

ANVISA. Monografia do clorpirifós. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024b.

ANVISA. Monografia do fenvalerato. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024c.

ANVISA. Monografia da fenotrina. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024d.

ANVISA. Monografia da bifentrina. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024e.

ANVISA. Monografia da cipermetrina. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024f.

ANVISA. Monografia da permetrina. Disponível em: <<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias>>. Acesso em: 1 maio. 2024g.

APPLEBY, P. G. Chronostratigraphic techniques in recent sediments. In: LAST, W. M.; SMOL, J. P. (Ed.). *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. Nova Iorque: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2002. p. 560.

APPLEBY, P. G. Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: A review. *Holocene*, v. 18, n. 1, p. 83–93, 2008.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena*, v. 5, n. 1, p. 1–8, 1978.

APPLEBY, P. G.; OLDFIELD, F. Application of Lead-210 to sedimentation studies. In: IVANOVICH, M.; HARMON, R. S. (Ed.). *Uranium-series disequilibrium*. Nova Iorque: Oxford Science, 1992. p. 731–778.

ARAGÃO, J. S. Toxicidade do efluente de uma fazenda de cultivo de camarão marinho *Litopenaeus vannamei* e do metabissulfito de sódio em juvenis de *Mysidopsis juniae*. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

ARAÚJO, M. F. de. Planejamento Territorial Do Rio Grande Do Norte As desigualdades socioespaciais em ação. 2013. Dissertação (Pós-Graduação em Geografia Humana) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

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. 2018. Tese (Doutorado em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

ARAÚJO, M. P. et al. Fecal sterols as sewage contamination indicators in Brazilian mangroves. *Marine Pollution Bulletin*, v. 165, n. February, p. 1, 2021.

ARGOLO, A. dos S. Influência da matéria orgânica e da interação de estrogênios na quantificação de atividade estrogênica em matrizes ambientais. 2022. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

ARIAS-ORTIZ, A. et al. Reviews and syntheses: <sup>210</sup>Pb-derived sediment and carbon accumulation rates in vegetated coastal ecosystems - Setting the record straight. *Biogeosciences*, v. 15, n. 22, p. 6791–6818, 2018.

ASMUS, C. I. R. F. et al. Assessment of human health risk from organochlorine pesticide residues in Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brazil. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 24, n. 4, p. 755–766, abr. 2008.

AZEVEDO, D. A. et al. Triazines in the tropical lagoon system of Mundaú-Manguaba, NE-Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 21, n. 6, p. 1096–1105, 2010.

BALMER, J. E. et al. Levels and trends of current-use pesticides (CUPs) in the arctic: An updated review, 2010–2018. *Emerging Contaminants*, v. 5, p. 70–88, 2019.

BAPTISTA FILHO, L. S. et al. Sources of Pollutants in the Northern/Northeast Area of Guanabara Bay (Se, Brazil) Since the Late Nineteenth Century Using Lead Isotopes and Metal Concentrations. *Journal of Sedimentary Environments*, v. 4, n. 3, p. 332–349, 2019.

BARBIER, E. B.; ACREMAN, M.; KNOWLER, D. Economic valuation of wetlands: A guide for policy makers and planners. Ramsar Convention Bureau, Gland, Switzerland., v. 26, n. 2 Suppl, p. 143, 1997.

BARRETO, A. D. et al. Relações Socioambientais Nas Áreas De Manguezais Na Cidade De Magé No Estado Do Rio De Janeiro. *Revista Augustus*, v. 25, n. 50, p. 92–110, mar. 2020.

BARROS FILHO, J. R. G. de. Análise Sobre Os Impactos Da Atividade Extrativa Mineral De Sal-Gema Em Maceió/AL. 2022. Dissertação (Pós- Graduação em Geografia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2022.

BASSOI, M. et al. Oceanographic processes driving the feeding ecology of franciscana dolphin off Southern Brazilian coast. *Continental Shelf Research*, v. 201, n. December 2018, p. 104124, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.csr.2020.104124>>.

BAYEN, S. et al. Partitioning and Bioaccumulation of Legacy and Emerging Hydrophobic Organic Chemicals in Mangrove Ecosystems. *Environmental Science and Technology*, v. 53, n. 5, p. 2549–2558, 2019.

BEKELE, T. G. et al. A review of environmental occurrence, analysis, bioaccumulation, and toxicity of organophosphate esters. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 36, p. 49507–49528, set. 2021.

BERETTA, M. et al. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in marine sediments in the Todos os Santos Bay and the north coast of Salvador, Bahia, Brazil. *Journal of Soils and Sediments*, v. 14, n. 7, p. 1278–1286, jul. 2014.

BIAŁK-BIELIŃSKA, A. et al. Selected analytical challenges in the determination of pharmaceuticals in drinking/marine waters and soil/sediment samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 121, p. 271–296, 2016.

BIEL-MAESO, M.; CORADA-FERNÁNDEZ, C.; LARA-MARTÍN, P. A. Removal of personal care products (PCPs) in wastewater and sludge treatment and their occurrence in receiving soils. *Water Research*, v. 150, p. 129–139, 2019.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651–666, jun. 2007.

BIRNBAUM, L. S.; STASKAL, D. F. Brominated flame retardants: Cause for concern? *Environmental Health Perspectives*, v. 112, n. 1, p. 9–17, 2004.

BRAGA, I. A.; VALLE, D. *Aedes aegypti*: histórico do controle no Brasil\* *Aedes aegypti*: History of Control in Brazil. *Epidemiologia e Serviços de Saúde* 2007, v. 16, n. 2, p. 113–118, 2007.

BRASIL. Portaria Interministerial. no 19, de 29/01/1981. Proíbe, em todo o território Nacional, a implantação de processos que tenham como finalidade principal a produção de bifenil policlorados - PCB's. 1981.

BRASIL. Decreto 4074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a uti. . 2002, p. 1–11.

BRASIL. Lei no 11.936, de 14 de maio de 2009. Proíbe a fabricação, a importação, a exportação, a manutenção em estoque, a comercialização e o uso de diclorodifeniltricloreto (DDT) e dá outras providências. . 2009.

BRILHANTE, O.; FRANCO, R. Avaliação da contaminação e identificação das rotas ambientais de exposição ao HCH, ao DDT e aos metais na Cidade dos Meninos, Amapá, Figueiras e Pilar, área metropolitana do Rio de Janeiro. *Cadernos de Saúde Coletiva*, v. 15, n. 1, p. 55–78, 2007.

BRITTO, A. L. Implantação de infra-estrutura de saneamento na Região Metropolitana do Rio de Janeiro: uma avaliação das ações do Programa de Despoluição da Baía de Guanabara. *Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais*, v. 5, n. 1, p. 63, maio 2003.

BROVINI, E. M. et al. Glyphosate concentrations in global freshwaters: are aquatic organisms at risk? *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, n. 43, p. 60635–60648, 2021.

BROVINI, E. M. et al. Occurrence and environmental risk assessment of 22 pesticides in Brazilian freshwaters. *Aquatic Toxicology*, v. 260, n. March, p. 106566, jul. 2023.

BUCHMAN, M. F. Screening Quick Reference Tables - Squirts. NOAA, v. 49, n. 6, p. 34, 2008.

BUI, T. T. et al. Human exposure, hazard and risk of alternative plasticizers to phthalate esters. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 451–467, 2016.

BULL, E. G. Influência da carcinicultura em um estuário tropical sob diferentes condições de despesca. 2019. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Sanitária) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

BURGOS MELO, H. D. et al. Concentrations and legislative aspects of PBDEs in plastic of waste electrical and electronic equipment in Brazil. *Science of The Total Environment*, v. 906, n. September 2023, p. 167349, jan. 2024.

BURY, D. et al. Determination of Urinary Metabolites of the Emerging UV Filter Octocrylene by Online-SPE-LC-MS/MS. *Analytical Chemistry*, v. 90, n. 1, p. 944–951, jan. 2018.

CABALLERO-GALLARDO, K. et al. Emerging contaminants and priority substances in marine sediments from Cartagena Bay and the Grand Marsh of Santa Marta (Ramsar site), Colombia. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 193, n. 9, 2021.

CAETANO, L. C. S. et al. Efeito do número de ramos produtivos sobre o desenvolvimento da área foliar e produtividade da figueira. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 27, n. 3, p. 426–429, 2005.

CALLE, P. et al. Mercury assessment, macrobenthos diversity and environmental quality conditions in the Salado Estuary (Gulf of Guayaquil, Ecuador) impacted by anthropogenic influences. *Marine Pollution Bulletin*, v. 136, n. March, p. 365–373, 2018.

CAMAZ, F. R. Duque de Caxias-Rio de Janeiro: contradições entre crescimento econômico e desenvolvimento social. *Espaço e Economia*, n. 7, dez. 2015.

CANTWELL, M. G. et al. Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: Evidence of preservation and accumulation. *Chemosphere*, v. 78, n. 4, p. 347–352, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.021>>.

CAO, D. et al. Organophosphate Esters in Sediment of the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 3, p. 1441–1449, fev. 2017.

CAO, H. et al. Field Investigation into Wave Attenuation in the Mangrove Environment of the South China Sea Coast. *Journal of Coastal Research*, v. 322, n. 6, p. 1417–1427, nov. 2016.

CARR, B. et al. Trends of legacy and emerging organic contaminants in a sediment core from Cienfuegos Bay, Cuba, from 1990 to 2015. *Chemosphere*, v. 328, n. March, 2023.

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

CAVALCANTE, R. M. et al. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments. *Journal of Environmental Management*, v. 91, n. 2, p. 328–335, nov. 2009.

CAVALCANTE, R. M. (ed.). *Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

CEIVAP. Dados geoambientais. Disponível em: <<https://www.ceivap.org.br/dados-gerais>>. Acesso em: 26 nov. 2021.

CHAVES, M. de J. S. et al. Pharmaceuticals and personal care products in a Brazilian wetland of international importance: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the Total Environment*, v. 734, p. 139374, 2020.

CHAVES, M. J. S. et al. Emerging Contaminants in Sediments as Markers of Anthropogenic Inputs in Santos Estuarine System: Analytical Method and Occurrence Data. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 34, n. 2, p. 276–286, 2023.

CHEMSPIDER. Chemspider. Disponível em: <<https://www.chemspider.com/>>. Acesso em: 15 jun. 2024.

CHEMSRC. ChemSrc. Disponível em: <<https://www.chemsrc.com/en/>>. Acesso em: 15 jun. 2024.

CHEN, Z. et al. Sources , behaviors , transformations , and environmental risks of organophosphate esters in the coastal environment : A review. *Marine Pollution Bulletin*, v. 180, n. May, p. 113779, 2022.

CHENEY, C. L. et al. Determining the effects of past gold mining using a sediment palaeotoxicity model. *Science of the Total Environment*, v. 718, p. 137308, 2020.

CHOO, G.; OH, J. E. Seasonal occurrence and removal of organophosphate esters in conventional and advanced drinking water treatment plants. *Water Research*, v. 186, p. 1–6, 2020.

COELHO, V. O Acidente com Óleo Ascarel no Rio Paraíba do Sul. Relatório Técnico Feema 06/241. 1990. Rio de Janeiro: Fundação Estadual de Engenharia e Meio-Ambiente, 1990.

COELHO, V. Baía de Guanabara: Uma história de agressão ambiental. Rio de Janeiro: Casa da Palavra, 2007.

COHEN, A. S. Paleolimnology: The History and Evolution of Lake Systems. Nova Iorque: Oxford University Press, Inc., 2003.

COMBI, T. et al. Spatial distribution and historical input of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from a subtropical estuary (Guaratuba Bay, SW Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*, v. 70, n. 1–2, p. 247–252, 2013a.

COMBI, T. et al. Sources and temporal patterns of polychlorinated biphenyls around a large south american grain-shipping port (paranaguá estuarine system, Brazil). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 64, n. 4, p. 573–582, 2013b.

COMBI, T. et al. Distribution and fate of legacy and emerging contaminants along the Adriatic Sea: A comparative study. *Environmental Pollution*, v. 218, p. 1055–1064, 2016a.

COMBI, T. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the western Adriatic Sea: Sources, historical trends and inventories. *Science of the Total Environment*, v. 562, p. 580–587, 2016b.

COMBI, T. et al. Historical sedimentary deposition and flux of PAHs, PCBs and DDTs in sediment cores from the western Adriatic Sea. *Chemosphere*, v. 241, p. 125029, fev. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653519322684>>.

COMO controlar insetos caseiros. *A Gazeta da Pharmacia*, 1975.

CONAMA. Resolução CONAMA N° 357, De 17 De Março De 2005 (Retificada). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. n. 204, p. 36, 2005.

CONAMA. RESOLUÇÃO CONAMA no 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. 2008.

CONAMA. Resolução CONAMA n°420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substânc. 2009.

CONAMA. Resolução CONAMA no 454, 1o de novembro, 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. . 2012.

CONKLE, J. L.; GAN, J.; ANDERSON, M. A. Degradation and sorption of commonly detected PPCPs in wetland sediments under aerobic and anaerobic conditions. *Journal of Soils and Sediments*, v. 12, n. 7, p. 1164–1173, 2012.

CONSÓRCIO FATOR/ CONCREMAT / VG&P. Estudos Técnicos E Planejamento Para A Universalização Do Abastecimento De Água E Esgotamento Sanitário - Município De São João Da Barra. 2019. 2019. Disponível em: <[http://www.rj.gov.br/consultapublica/documentos/Grupo\\_4\\_-\\_Planos\\_Municipais\\_de\\_Saneamento/Planejamento\\_Universalizacao\\_-\\_Sao\\_Joao\\_da\\_Barra.pdf](http://www.rj.gov.br/consultapublica/documentos/Grupo_4_-_Planos_Municipais_de_Saneamento/Planejamento_Universalizacao_-_Sao_Joao_da_Barra.pdf)>.

CONTAMINATED SITE CLEAN-UP INFORMATION. Polychlorinated Biphenyls (PCBs).

CORCELLAS, C.; ELJARRAT, E.; BARCELÓ, D. First report of pyrethroid bioaccumulation in wild river fish: A case study in Iberian river basins (Spain). *Environment International*, v. 75, p. 110–116, 2015.

CORCHO-ALVARADO, J. A. et al. Dating young Holocene coastal sediments in tropical regions: Use of fallout <sup>239,240</sup>Pu as alternative chronostratigraphic marker. *Quaternary Geochronology*, v. 22, p. 1–10, 2014.

COSTA-BÖDDEKER, S. et al. Heavy metal pollution in a reforested mangrove ecosystem (Can Gio Biosphere Reserve, Southern Vietnam): Effects of natural and

anthropogenic stressors over a thirty-year history. *Science of the Total Environment*, v. 716, 2020.

COSTA, H. A. da. Turismo e Território-Rede: Um estudo sobre o destino NATAL/RN. 2018. Natal, 2018. Disponível em: <<http://repo.iain-tulungagung.ac.id/5510/5/BAB2.pd>>.

COSTA, M. A. M. Da lama ao caos: um estuário chamado Baía de Guanabara. *Cadernos Metr pole*, v. 17, n. 33, p. 15–39, maio 2015. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2236-99962015000100015&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2236-99962015000100015&lng=pt&tlng=pt)>.

COSTA, P. A. Duque de Caxias (RJ) - de cidade dormitório   cidade do refino do petróleo: um estudo econ mico-político, do início dos anos 1950 ao início dos anos 1970. 2009. Tese (Doutorado em História) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2009.

CREASER, C. S.; FERNANDES, A. R. Background levels of polychlorinated biphenyls in British soils. *Chemosphere*, v. 15, n. 4, p. 499–508, jan. 1986.

CRUZ, R. de C. A. da. Turismo e Impacto em Ambientes Costeiros: Projeto Parque das Dunas Via Costeira, Natal (RN). 1995. Disserta o (Mestrado em Geografia), Geografia Humana, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

DAI, X. et al. Accumulation of quaternary ammonium compounds as emerging contaminants in sediments collected from the Pearl River Estuary, China and Tokyo Bay, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, v. 136, n. September, p. 276–281, 2018.

DAUGHTON, C. G.; TERNES, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, v. 107, n. SUPPL. 6, p. 907–938, 1999.

DCEE. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). Disponível em: <<https://exposomics.duke.edu/services/pbdes>>. Acesso em: 10 maio. 2024.

DE ALMEIDA, E. V. et al. First assessment of trace metal concentration in mangrove crab eggs and other tissues, SE Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, n. 7, 2016.

DENG, Q. et al. Sedimentary evolution of PAHs, POPs and ECs: Historical sedimentary deposition and evolution of persistent and emerging organic pollutants in sediments in a typical karstic river basin. *Science of the Total Environment*, v. 773, p. 144765, 2021.

DESMET, M. et al. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Science of The Total Environment*, v. 433, p. 189–197, set. 2012.

DI GREGORIO, D. E. et al. <sup>210</sup>Pb dating of sediments in a heavily contaminated drainage channel to the La Plata estuary in Buenos Aires, Argentina. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 65, n. 1, p. 126–130, 2007.

DIAS, G. D. C.; TANAKA, F. C.; MALMONGE, L. F. Efeitos Das Contaminações De Corpos Hídricos Oriundos Da Atividade Industrial E Agricultura. *Revista Augustus*, v. 24, n. 48, p. 117–133, 2019.

DING, Y. et al. Sedimentary records of persistent organic pollutants (OCPs and PCBs) in Ngoring Lake, the central Tibetan Plateau, China: Impacts of westerly atmospheric transport and cryospheric melting. *Science of the Total Environment*, v. 891, n. May, p. 164655, 2023.

DONATO, D. C. et al. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics. *Nature Geoscience*, v. 4, n. 5, p. 293–297, 2011.

DOS SANTOS, L. K.; PAGNUSSAT, A. Relação entre acidentes ambientais e o preço das ações: estudo de caso na Petrobrás S/A. *Revista Científica da Ajes*, v. 9, n. 18, p. 165–185, 2020.

DRUGBANK. Drugbank. Disponível em: <<https://go.drugbank.com>>. Acesso em: 28 out. 2021.

DSIKOWITZKY, L. et al. Analysis and environmental risk assessment of priority and emerging organic pollutants in sediments from the tropical coastal megacity Jakarta, Indonesia. *Regional Studies in Marine Science*, v. 34, p. 101021, 2020.

DUARTE, A. G.; ALMEIDA, E. M. A. Fragmentos Da Memória: a Evolução Urbana Nos 200 Anos De História Em Maceió, Alagoas. *Temas da Diversidade: Experiências e Práticas de Pesquisa*, p. 334–347, 2020.

DUARTE, R. de O.; MANHAS, A. C. B. da S. A Laguna Mundaú no contexto urbano de Maceió a partir da implantação da Salgema Indústria Químicas S.A. 70a Reunião Anual da SBPC, v. 02, n. 02, p. 1–3, 2018.

DUAVÍ, W. C. et al. Contamination of aquatic environments by “Urban Pesticides”: The case of Cocó and Ceará Rivers, Fortaleza - Ceará, Brazil. *Química Nova*, v. 38, n. 5, p. 622–630, 2015. Disponível em: <[https://quimicanova.sbq.org.br/audiencia\\_pdf.asp?aid2=6221&nomeArquivo=v38n5a04.pdf](https://quimicanova.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=6221&nomeArquivo=v38n5a04.pdf)>.

DUNNINGTON, D. W. et al. tidypaleo : Visualizing Paleoenvironmental Archives Using ggplot2. *Journal of Statistical Software*, v. 101, n. 7, 2022.

É HORA de alerta contra a lagarta. *Orientação Técnica. Correio da Manhã (RJ)*, 1962.

EGANHOUSE, R. P. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, Copyright, Advisory Board, Foreword. Orlando: American Chemical Society, 1997. v. 8

ELLISON, J. C. Long-term retrospection on mangrove development using sediment cores and pollen analysis: A review. *Aquatic Botany*, v. 89, n. 2, p. 93–104, 2008.

EQS DOSSIER. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and dioxin-like polychlorinated biphenyls (dl-PCBs). Prepared by the sub-group on review of the priority substances list (under Working Group E of the Common Implementation

ESTRADA, G. C. D. et al. Analysis of the structural variability of mangrove forests through the physiographic types approach. *Aquatic Botany*, v. 111, p. 135–143, 2013.

FAO. FAOSTAT. Disponível em: <<https://www.fao.org/faostat/en>>. Acesso em: 5 dez. 2021.

FARIAS, C. de O. Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. 2006. Tese (Pós-Graduação em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FARIAS, C. O. et al. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. *Organic Geochemistry*, v. 39, n. 3, p. 289–307, 2008.

FENSKE, M. et al. An environmentally relevant concentration of estrogen induces arrest of male gonad development in zebrafish, *Danio rerio*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 24, n. 5, p. 1088–1098, 2005.

FERRARI, R. S. Quantificação de PBDEs em amostras de sedimentos de Ribeirão Preto e avaliação da toxicidade do BDE-209 em células HepG2 sob influência de indução autofágica. 2016. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

FERREIRA, P. A. de L. et al. Statistical validation of the model of diffusion-convection (MDC) of  $^{137}\text{Cs}$  for the assessment of recent sedimentation rates in coastal systems. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 303, n. 3, p. 2059–2071, 2015.

FICAGNA, A. C.; COSTA, V. C. da. Análise do impacto ambiental em áreas de potencial turístico na zona costeira do município de São João Da Barra (RJ). *OLAM – Ciência & Tecnologia*, v. 1, n. 1, p. 204–227, 2013.

FIGUEIREDO, A. G. et al. Linked variations in sediment accumulation rates and sea-level in Guanabara Bay, Brazil, over the last 6000years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 415, p. 83–90, dez. 2014.

FILHOTE, M. I. D. F. Avaliação Da Percepção De Risco À Saúde De Uma População Residente Em Área Contaminada Nos Anos De 2001 e 2015. 2015. Tese (Pós-Graduação em Saúde Coletiva) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

FILIZOLA, H. F. et al. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 37, n. 5, p. 659–667, maio 2002.

FIRJAN. Saneamento no estado do Rio de Janeiro - Cobertura e oportunidades de investimento. Nota Técnica. 2017. Disponível em: <<https://www.firjan.com.br/lumis/portal/file/fileDownload.jsp?fileId=2C908A8F5FFF1747016>>.

FÖLLMANN, W.; WOBBER, J. Investigation of cytotoxic, genotoxic, mutagenic, and estrogenic effects of the flame retardants tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP) and tris-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP) in vitro. *Toxicology Letters*, v. 161, n. 2, p. 124–134, fev. 2006.

FRIEDMAN, G. M.; JOHNSON, K. G. *Exercises in Sedimentology*. New York: Wiley, 1982. v. 50

FRIES, A. S. et al. Guanabara Bay ecosystem health report card: Science, management, and governance implications. *Regional Studies in Marine Science*, v. 25, p. 100474, 2019.

FROEHNER, S. et al. Occurrence of selected estrogens in mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 64, n. 1, p. 75–79, 2012.

FUSI, M. et al. Ecological status and sources of anthropogenic contaminants in mangroves of the Wouri River Estuary (Cameroon). *Marine Pollution Bulletin*, v. 109, n. 2, p. 723–733, 2016.

GAGO-FERRERO, P.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. Fast pressurized liquid extraction with in-cell purification and analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of UV filters and their degradation products in sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 400, n. 7, p. 2195–2204, 2011.

GAN, H. et al. Selected trace metals (As, Cd and Hg) distribution and contamination in the coastal wetland sediment of the northern Beibu Gulf, South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 66, n. 1–2, p. 252–258, 2013.

GARDES, T. et al. Historical and post-ban releases of organochlorine pesticides recorded in sediment deposits in an agricultural watershed, France. *Environmental Pollution*, v. 288, n. May, p. 117769, 2021.

GAUTSCHI, M.; BAJGROWICZ, J. A.; KRAFT, P. *Fragrance Chemistry-Milestones and Perspectives*. *Flavours And Fragrances*, v. 55, n. 5, p. 379–387, 2001.

GERALDES, M. C. et al. Pb isotope signatures of sediments from Guanabara Bay, SE Brazil: Evidence for multiple anthropogenic sources. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 88, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 384–388, 2006.

GERBERSDORF, S. U. et al. Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats - Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management. *Environment International*, v. 79, p. 85–105, 2015.

GEVAO, B. et al. Temporal trend of polychlorinated biphenyls contamination in the northwestern Arabian Gulf – Evidence from sediment records. *Marine Pollution Bulletin*, v. 174, p. 113265, jan. 2022.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 695–706, jun. 2007.

GIOKAS, D. L.; SALVADOR, A.; CHISVERT, A. UV filters: From sunscreens to human body and the environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 360–374, 2007.

GIRONES, L. et al. Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Residual Organochlorine Pesticides (OCPs) in South American Marine Environments. *Current Environmental Health Reports*, v. 7, n. 2, p. 147–160, jun. 2020.

GIRONES, L. et al. Persistent organic pollutants (POPs) in coastal wetlands: A review of their occurrences, toxic effects, and biogeochemical cycling. *Marine Pollution Bulletin*, v. 172, n. January, p. 112864, nov. 2021.

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

GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*, v. 44, n. 4, p. 323–330, ago. 2000.

GOMES, F. de C. et al. Geochronology of anthropogenic radionuclides in Ribeira Bay sediments, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 102, n. 9, p. 871–876, set. 2011.

GOMES, G. Avaliação dos fatores de interferência no ensaio in vitro Yeast Estrogen Screen (YES) para análise de estrogénicidade em amostras ambientais. 2020. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

GOMES, G. et al. Interferences in the yeast estrogen screen ( YES ) assay for evaluation of estrogenicity in environmental samples, chemical mixtures, and individual substances. *Toxicology in Vitro*, v. 88, 2023.

GOMEZ, E. et al. Estrogenic Activity of Cosmetic Components in Reporter Cell Lines: Parabens, UV Screens, and Musks. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, v. 68, n. 4, p. 239–251, jan. 2005.

GONÇALVES, R. A. Estudo da variação temporal e espacial de metais tóxicos em sedimentos da Baía da Sepetiba , RJ , Brasil. 2018. Tese (Doutorado em Química), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2018.

GÖTZ, C. W. et al. Targeting aquatic microcontaminants for monitoring: Exposure categorization and application to the Swiss situation. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 17, n. 2, p. 341–354, 2010.

GOUIN, T. et al. Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants. *Environmental Pollution*, v. 128, n. 1–2, p. 139–148, 2004.

GUIDA, Y. de S. Contaminação atmosférica por pesticidas semivoláteis em duas unidades de conservação montanas no estado do Rio de Janeiro. 2016. Dissertação (Mestrado em Biofísica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

HARATSARIS, V. M. PCBs e DDTs em grânulos de plástico depositados em praias do litoral paulista. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Oceanografia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

HARBISON, P. Mangrove muds-A sink and a source for trace metals. *Marine Pollution Bulletin*, v. 17, n. 6, p. 246–250, 1986.

HARMON, R. S. Geochronology—Introduction and Overview. In: *Encyclopedia of Geology*. 2. ed. Elsevier, 2021. p. 1–12.

HARTWIG, M. E. et al. The significance of geological structures on the subsidence phenomenon at the Maceió salt dissolution field (Brazil). *Acta Geotechnica*, v. 18, n. 10, p. 5551–5573, 2023.

HASHIMOTO, S. et al. Horizontal and vertical distribution of estrogenic activities in sediments and waters from Tokyo Bay, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 48, n. 2, p. 209–216, 2005a.

HASHIMOTO, S. et al. Horizontal and vertical distribution of estrogenic activities in sediments and waters from Tokyo Bay, Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 48, n. 2, p. 209–216, 2005b.

HE, K. et al. Occurrence of antibiotics, estrogenic hormones, and UV-filters in water, sediment, and oyster tissue from the Chesapeake Bay. *Science of the Total Environment*, v. 650, p. 3101–3109, 2019.

HUA, Y. et al. Occurrence of synthetic musks in the sediment-seawater system of the Yellow Sea and East China Sea during wet and dry seasons. *Science of the Total Environment*, v. 833, n. April, p. 155164, 2022.

HUANG, Y. et al. Risks of organic UV filters: a review of environmental and human health concern studies. *Science of the Total Environment*, v. 755, p. 142486, 2021.

IBAMA. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 5 maio. 2024.

IBGE. Pesquisa de serviços de hospedagem : 2016 / IBGE, Coordenação de Serviços e Comércio. - Rio de Janeiro : IBGE,. .

IBGE. Estatísticas do século XX. Disponível em: <<https://seculoxx.ibge.gov.br/populacionais-sociais-politicas-e-culturais/busca-por-temas/populacao.html>>. Acesso em: 20 abr. 2024a.

IBGE. Censo - Séries históricas - Magé. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/mage/pesquisa/43/0?tipo=grafico>>. Acesso em: 25 abr. 2024b.

IBGE CIDADES. Panorama de Natal. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rn/natal/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024a.

IBGE CIDADES. Panorama de Maceió. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/al/maceio/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024b.

IBGE CIDADES. Panorama de Campos dos Goytacazes. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/campos-dos-goytacazes/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024c.

IBGE CIDADES. Panorama de São João da Barra. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/sao-joao-da-barra/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024d.

IBGE CIDADES. Panorama de São Francisco de Itabapoana. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/sao-francisco-de-itabapoana/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024e.

IBGE CIDADES. História de Duque de Caxias. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/duque-de-caxias/historico>>. Acesso em: 20 abr. 2024f.

IBGE CIDADES. Panorama de Duque de Caxias. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/duque-de-caxias/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024g.

IBGE CIDADES. Panorama de Magé. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/mage/panorama>>. Acesso em: 20 abr. 2024h.

ICMBIO. Atlas dos Manguezais do Brasil. Disponível em: <[http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/manguezais/atlas\\_dos\\_manguezais\\_do\\_brasil.pdf](http://www.icmbio.gov.br/portal/images/stories/manguezais/atlas_dos_manguezais_do_brasil.pdf)>. Acesso em: 20 abr. 2024.

ICMBIO. A História da APA de Guapi-Mirim e a Criação da ESEC da Guanabara. Disponível em: <<https://www.icmbio.gov.br/apaguapimirim/04/01/17>>. Acesso em: 17 abr. 2024.

IGARN. Instituto de Gestão de Águas Rio Grande do Norte. Disponível em: <<http://adcon.rn.gov.br/ACERVO/IGARN/doc/DOC000000000028911.PDF>>. Acesso em: 17 abr. 2024.

INCA. Agrotóxicos: causas e prevenção. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxicos>>. Acesso em: 10 jan. 2022.

INEA. RT-07 - Estudos de Avaliação da Intrusão Salina. Plano Estadual de Recursos Hídricos do Estado do Rio de Janeiro, v. Revisão 1, n. Fevereiro de 2013, p. 79, 2013.

INEA. BOLETIM CONSOLIDADO DE QUALIDADE DAS ÁGUAS DA REGIÃO HIDROGRÁFICA IX - BAIXO PARAÍBA DO SUL E ITABAPOANA. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2021/01/Consolidado-2020-RH-IX.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2021a.

INEA. ATLAS DA REGIÃO HIDROGRÁFICA V Baía de Guanabara e Sistemas Lagunares de Maricá e Jacarepaguá. Comitê de Bacia da Baía de Guanabara, v. I, p. 229, 2021b. Disponível em: <[http://www.comitebaiadeguanabara.org.br/wp-content/uploads/2021/03/Atlas\\_CBH-BG.pdf](http://www.comitebaiadeguanabara.org.br/wp-content/uploads/2021/03/Atlas_CBH-BG.pdf)>.

INEA. IQANSF Médio Período Consolidado 2012/2022. Disponível em: <<https://www.inea.rj.gov.br/wp-content/uploads/2023/02/INEA-IQA-Média-ERJ-2012-2022.pdf>>.

INEA. Licenciamento e Monitoramento - Metadados e Downloads. Cadastro de Áreas Contaminadas 5a edição. Disponível em: <<https://geoportal.inea.rj.gov.br/portal/apps/experiencebuilder/experience/?id=a163860e90514e6688719df20fec024a>>. Acesso em: 15 ago. 2024.

IWEGBUE, C. M. A. et al. Spatial characteristics and risk assessment of polychlorinated biphenyls in surficial sediments around crude oil production facilities in the Escravos

River Basin, Niger Delta, Nigeria. *Marine Pollution Bulletin*, v. 159, n. July, p. 111462, 2020.

JANA, K.; JANA, S.; SAMANTA, P. K. Effects of chronic exposure to sodium arsenite on hypothalamo-pituitary-testicular activities in adult rats: possible an estrogenic mode of action. *Reproductive Biology and Endocrinology*, v. 4, n. 1, p. 9, dez. 2006.

JAPIASSÚ, L. A. T. Expansão urbana de Maceió, Alagoas: caracterização do processo de crescimento territorial urbano em face do plano de desenvolvimento - de 1980 a 2000. 2015. Dissertação (Mestrado em Dinâmicas do Espaço Habitado) - Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Arquitetura e Urbanismo, Universidade Federal de Alagoas, 2015.

JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. Review Article. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 9, n. 3–4, p. 90–100, 2016.

JENNERJAHN, T. C.; ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. *Naturwissenschaften*, v. 89, n. 1, p. 23–30, jan. 2002.

JUPIN, J. L. J. et al. Anthropogenic drivers of increasing sediment accumulation in contrasting Mexican mangrove ecosystems. *Catena*, v. 226, n. January, 2023.

JUVANCZ, Z. et al. Study of endocrine disrupting chemicals in environment. *Acta Polytechnica Hungarica*, v. 5, n. 3, p. 49–58, 2008.

KAAL, J. et al. Deciphering organic matter sources and ecological shifts in blue carbon ecosystems based on molecular fingerprinting. *Science of the Total Environment*, v. 742, p. 140554, 2020.

KAISER, D.; SCHULZ-BULL, D. E.; WANIEK, J. J. Profiles and inventories of organic pollutants in sediments from the central Beibu Gulf and its coastal mangroves. *Chemosphere*, v. 153, p. 39–47, 2016.

KALININA, T. S.; KONONCHUK, V. V.; GULYAEVA, L. F. Expression of hormonal carcinogenesis genes and related regulatory microRNAs in uterus and ovaries of DDT-treated female rats. *Biochemistry (Moscow)*, v. 82, n. 10, p. 1118–1128, out. 2017.

KALUPGIAN, C. D. Fotodegradação e Fotoestabilização de Filmes de Nanocompósitos de PEAD/h-BN. 2022. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2022.

KANNAN, K. et al. Vertical profiles of dioxin-like and estrogenic activities associated with a sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 17, p. 3568–3573, 2000.

KARAGEORGIS, A. P. et al. Geochemistry of major and trace elements in surface sediments of the Saronikos Gulf (Greece): Assessment of contamination between 1999 and 2018. *Science of the Total Environment*, v. 717, p. 137046, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137046>>.

KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.7, 2020.

KCI. Os rios da Baía de Guanabara. 1994. Disponível em: <[https://www.umces.edu/sites/default/files/Os Rios da Baía de Guanabara\\_The Rivers of Guanabara Bay.pdf](https://www.umces.edu/sites/default/files/Os%20Rios%20da%20Baía%20de%20Guanabara_The%20Rivers%20of%20Guanabara%20Bay.pdf)>. Acesso em: 10 nov. 2020.

KCI TECHNOLOGIES, I. P02: Diagnóstico do Estado da Baía de Guanabara. 2016. Rio de Janeiro, 2016.

KHAN, H. K.; REHMAN, M. Y. A.; MALIK, R. N. Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia. *Journal of Environmental Management*, v. 271, n. March, p. 111030, 2020.

KJERFVE, B. et al. Oceanographic characteristics of an impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. *Continental Shelf Research*, v. 17, n. 13, p. 1609–1643, nov. 1997.

KLOTZ, D. M.; BECKMAN, B. S. Identification of Environmental Chemicals with Estrogenic Activity Using a Combination of In Vitro Assays. *Environmental Health Perspectives*, v. 104, n. 10, 1996.

KOH, C. H. et al. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 2. Dioxin-like and estrogenic activities. *Environmental Pollution*, v. 142, n. 1, p. 48–57, 2006.

KUNZ, P. Y.; FENT, K. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of in vivo and in vitro estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology*, v. 79, n. 4, p. 305–324, out. 2006.

LAMB, A. L.; WILSON, G. P.; LENG, M. J. A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using  $\delta^{13}\text{C}$  and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, v. 75, n. 1–4, p. 29–57, 2006.

LARA-MARTÍN, P. A. et al. Geochronologies of pharmaceuticals in a sewage-impacted estuarine urban setting (Jamaica Bay, New York). *Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 10, p. 5948–5955, 2015.

LÊ, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F. FactoMineR: An R package for multivariate analysis. *Journal of Statistical Software*, v. 25, n. 1, p. 1–18, 2008.

LEOPOLDO, R. V. dos S. Identificação histórica de fonte de matéria orgânica em sedimentos de dois manguezais fluminenses Rio de Janeiro. 2018. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

LI, J. et al. Inference of Organophosphate Ester Emission History from Marine Sediment Cores Impacted by Wastewater Effluents. *Environmental Science & Technology*, v. 53, n. 15, p. 8767–8775, ago. 2019.

LI, J. et al. Structure-Oriented Research on the Antiestrogenic Effect of Organophosphate Esters and the Potential Mechanism. *Environmental Science & Technology*, v. 54, n. 22, p. 14525–14534, nov. 2020.

LI, Z.; FANTKE, P. Toward harmonizing global pesticide regulations for surface freshwaters in support of protecting human health. *Journal of Environmental Management*, v. 301, n. October 2021, p. 113909, 2022.

LIAO, C.; KIM, U.; KANNAN, K. Occurrence and distribution of organophosphate esters in sediment from northern Chinese coastal waters. *Science of The Total Environment*, v. 704, p. 135328, fev. 2020.

LIMA, E. C. da R. Qualidade de água da Baía de Guanabara e saneamento: uma abordagem sistêmica. 2006. Tese (Doutorado em Planejamento Energético)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

LIMA, G.; FERNANDES, J.; FADEL, S. Relações Socioambientais E Conflitos Revelados Numa Área De Manguezais Em Magé – Baixada Fluminense. *História, Natureza e Espaço - Revista Eletrônica do Grupo de Pesquisa NIESBF*, v. 1, n. 1, 2012.

LITTLE, E. E. et al. Survival of bluegill and their behavioral responses during continuous and pulsed exposures to esfenvalerate, a pyrethroid insecticide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 12, n. 5, p. 871–878, maio 1993.

LIU, Y. et al. Organophosphate (OP) diesters and a review of sources, chemical properties, environmental occurrence, adverse effects, and future directions. *Environment International*, v. 155, p. 106691, 2021.

LIU, Y. et al. Organophosphate esters (OPEs) in a heavily polluted river in South China : Occurrence , spatiotemporal trends , sources , and phase distribution. *Environmental Pollution*, v. 336, n. June, p. 122492, 2023.

LOBÃO, M. M. Marcadores orgânicos na interface continente-oceano: história deposicional recente na plataforma continental brasileira entre 10oS e 23oS. 2019. Tese (Doutorado em Oceanografia Física, Química e Geológica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2019.

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro: AS-PTA, 2011.

LONGO, A. F. P. Produtividade primária em bosque de franja e bacia no manguezal do Rio Ariquindá (Tamandaré - Pernambuco, Brasil). 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

LOPES, G. C. L. de A.; MOTA, F. C. de M. História Econômica E Organização Socioespacial De Alagoas (1933-2017). *Revista Econômica do Nordeste*, v. 51, n. 2, p. 137–154, 2020.

LUCENA, L. R. F. de. Implicações Tectônicas Na Hidrologia Do Aquífero Barreiras E Sistema Lacustre Do Bonfim, Nísia Floresta-RN. 1999. Dissertação (Mestrado em Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1999.

LUGO-IBARRA, K. C. et al. Persistent organic pollutants associated to water fluxes and sedimentary processes in the Colorado River delta, Baja California, México. *Chemosphere*, v. 85, n. 2, p. 210–217, 2011.

LUO, Q. et al. Temporal trends of organophosphate esters in a sediment core from the tidal flat of Liao River estuary, Northeast China. *Frontiers in Marine Science*, v. 10, n. March, p. 1–9, mar. 2023.

LUO, Y. et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

LUO, Y. Y.; NOT, C.; CANNICCI, S. Mangroves as unique but understudied traps for anthropogenic marine debris: A review of present information and the way forward. *Environmental Pollution*, v. 271, p. 116291, 2021.

MA, Y.; YOO, J. History of sunscreen: An updated view. *Journal of Cosmetic Dermatology*, v. 20, n. 4, p. 1044–1049, 2021.

MACEIÓ. PREFEITURA MUNICIPAL DE MACEIÓ. Base Cartográfica de Maceió.

MACIEL, I. J.; SIQUEIRA JR, J. B.; MARTELLI, C. M. T. Epidemiologia e desafios no controle do dengue. *Revista de Patologia Tropical*, v. 37, n. 2, p. 111–130, 2008.

MACKAY, D. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

MACREADIE, P. I. et al. The future of Blue Carbon science. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2019.

MAGÉ. PREFEITURA MUNICIPAL DE MAGÉ. Lei Municipal no 1624. Cria a Área de Proteção Ambiental da Estrela (APA ESTRELA) e dá outras providências. . 2003.

MAGÉ. PREFEITURA MUNICIPAL DE MAGÉ. Lei n° 1732, 22 de novembro de 2005. Dá nova Redação a Lei Municipal 1624/2003, que criou a Área de Proteção Ambiental da Estrela (APA DA ESTRELA) e dá outras providências. . 2005.

MAGÉ. PREFEITURA MUNICIPAL DE MAGÉ. Plano Municipal de Saneamento Básico. p. 1–13, 2012.

MAHU, E. et al. Geochronology and historical deposition of trace metals in three tropical estuaries in the Gulf of Guinea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 177, p. 31–40, 2016.

MAPA. Ministerio da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Portaria no 329, de 2 de setembro de 1985. 1985. Proíbe, em todo o território nacional, a comercialização, o uso e a distribuição dos produtos agrotóxicos organoclorados, à agropecuária dentre outros, 1985.

MARKLUND, A.; ANDERSSON, B.; HAGLUND, P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. *Chemosphere*, v. 53, n. 9, p. 1137–1146, 2003.

MARKLUND, A.; ANDERSSON, B.; HAGLUND, P. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in Swedish sewage treatment plants. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 19, p. 7423–7429, 2005.

MARQUES, A. N. et al. Apparent discrepancy in contamination history of a sub-tropical estuary evaluated through <sup>210</sup>Pb profile and chronostratigraphical markers. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 5, p. 532–539, 2006.

MARTINS, G.; FILHO, M.; FREIRE, G. Dinâmica urbana e riscos geo-ambientais na região metropolitana de Natal, Nordeste do Brasil. *Geotecnia*, n. 118, p. 115–129, 2010.

MARZIALI, L. et al. Vertical profiles of trace elements in a sediment core from the Lambro River (northern Italy): Historical trends and pollutant transport to the Adriatic Sea. *Science of the Total Environment*, v. 782, p. 146766, 2021.

MAYER, L. M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 4, p. 1271–1284, 1994.

MBUSNUM, K. G. et al. Persistent organic pollutants in sediments of the Wouri Estuary Mangrove, Cameroon: Levels, patterns and ecotoxicological significance. *Marine Pollution Bulletin*, v. 160, n. October, p. 111542, 2020.

MELO, T. S. A localização Dos Pobres Nas Cidades Brasileiras : Um Estudo Sobre a Situação Dos Assentamentos Humanos Às Margens da Lagoa Mundaú em Maceió, Alagoas. 2010. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) - Universidade Federal de Alagoas, 2010.

MEYER, J.; BESTER, K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 6, n. 7, p. 599, 2004.

MEYERS, P. A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, v. 114, n. 3–4, p. 289–302, 1994.

MINU, A.; ROUTH, J.; MACHIWA, J. F. Distribution and sources of organic matter in the Rufiji Delta in Tanzania: Variability and environmental implications. *Applied Geochemistry*, v. 122, n. December 2019, p. 104733, 2020.

MIRANDA NETO, M. I. de. Investigação Geoambiental em Área De Mangue na Baía de Guanabara Contaminada com Resíduos Industriais. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

MITCHELMORE, C. L. et al. Occurrence and distribution of UV-filters and other anthropogenic contaminants in coastal surface water, sediment, and coral tissue from Hawaii. *Science of the Total Environment*, v. 670, p. 398–410, 2019.

MIZUKAWA, A. et al. Sediments as a sink for UV filters and benzotriazoles: the case study of Upper Iguaçu watershed, Curitiba (Brazil). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 22, p. 18284–18294, 2017.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Plano Nacional de Implementação Brasil: Convenção de Estocolmo. 2015a. Brasília: MMA, 2015.

MMA. Inventário Nacional de estoques e resíduos de Poluentes Orgânicos Persistentes ( POPs ) utilizados como agrotóxicos e outros usos: Convenção de Estocolmo. 2015b. Brasília: MMA, 2015.

MMA. Inventário Nacional de áreas contaminadas por Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs): Convenção de Estocolmo. 2015c. Brasília: MMA, 2015.

MMA. Inventário Nacional de Bifenilas Policloradas (PCBs): Convenção de Estocolmo. 2015d. Brasília: MMA, 2015.

MMA. Plano Nacional de Implementação do Brasil para a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes. 2023. Brasília: MMA, 2023.

MONTEIRO, F. F. et al. Sedimentary geochemical record of historical anthropogenic activities affecting Guanabara Bay (Brazil) environmental quality. *Environmental Earth Sciences*, v. 65, n. 6, p. 1661–1669, 2012.

MONTEIRO, P. H. da S. et al. Os perigos dos agrotóxicos para famílias agricultoras – Uma revisão integrativa. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 9, p. e58510918414, ago. 2021.

MOREIRA, D. J. História E Usos Da Memória Em São Francisco De Itabapoana. *Revista Discente Planície Científica*, v. 5, n. 1, p. 54–70, 2023.

MORELLI, G. et al. Historical trends in trace metal and sediment accumulation in intertidal sediments of Moreton Bay, southeast Queensland, Australia. *Chemical Geology*, v. 300–301, p. 152–164, 2012.

MÔSCA doméstica deve ser combatida eficientemente. *O Jornal (RJ)*, 1969.

MS/GM. Portaria Gabinete Ministro/Ministerio da Saúde no 888, de 4 de maio de 2021. 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS no 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, 2021.

MULLIGAN, C.; FUKUE, M.; SATO, Y. Sediments contamination and sustainable remediation. Boca Raton: CRC Press, 2009.

NAIDOO, G.; NAIDOO, K. Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons and their cellular effects in the mangrove *Bruguiera gymnorrhiza*. *Marine Pollution Bulletin*, v. 113, n. 1–2, p. 193–199, 2016.

NAIDOO, G.; NAIDOO, Y.; ACHAR, P. Responses of the mangroves *Avicennia marina* and *Bruguiera gymnorrhiza* to oil contamination. *Flora: Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*, v. 205, n. 5, p. 357–362, 2010.

NASCIMENTO, F. A. T. et al. O Processo De Ocupação Do Solo De Maceió: Do Porto De Jaraguá Ao Plano Diretor. *Caderno De Graduação - Ciências Exatas E Tecnológicas - UNIT*, v. 3, n. 2, p. 11–28, 2016.

NASCIMENTO, R. L. X.; SOUZA, C. C. de; OLIVEIRA, M. A. das N. de. *Caderno de caracterização: estado do Rio Grande do Norte*. 2. ed. Brasília: Codevasf, 2021.

NASEM. Review of Fate, Exposure, and Effects of Sunscreens in Aquatic Environments and Implications for Sunscreen Usage and Human Health. Washington, D.C.: The National Academies Press, 2022.

NATAL. PREFEITURA DE NATAL. Prefeitura participa da abertura da 17ª Fenacam. Disponível em: <<https://www2.natal.rn.gov.br/noticia/ntc-35851.html>>. Acesso em: 9 maio. 2024.

NETO, J. A. B. et al. Spatial distribution of heavy metals in surficial sediments from Guanabara Bay: Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Geology*, v. 49, n. 7, p. 1051–1063, abr. 2006.

NEVES, P. A. et al. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an

Amazon estuary during the last century. *Science of the Total Environment*, v. 615, p. 1262–1270, 2018.

NIETO, E. et al. Effects of exposure to pharmaceuticals (diclofenac and carbamazepine) spiked sediments in the midge, *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae). *Science of the Total Environment*, v. 609, p. 715–723, 2017.

NISBET, I. C. T.; SAROFIM, A. F. Rates and Routes of Transport of PCBs in the Environment. *Environmental Health Perspectives*, v. 1, n. April, p. 21, 1972.

NIZZETTO, L. et al. Past, Present, and Future Controls on Levels of Persistent Organic Pollutants in the Global Environment. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 17, p. 6526–6531, set. 2010.

NOLLER, J. S.; SOWERS, J. M.; LETTIS, W. R. *Quaternary Geochronology Methods and Applications*. Washington, DC: American Geophysical Union, 2000.

OBARA, M. T. Caracterização de resistência a inseticidas em populações da subfamília Triatominae (Hemiptera:Reduviidae), vetores de *Trypanosoma cruzi* Chagas, 1909. 2010. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

OECD/OCDE. Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method. 2004. OECD Guidelines for the testing of chemicals, 2004.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastic contamination in surface waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 139, p. 157–162, fev. 2019.

OLIVEIRA, A. H. B. et al. The legacy of organochlorine pesticide usage in a tropical semi-arid region (Jaguaribe River, Ceará, Brazil): Implications of the influence of sediment parameters on occurrence, distribution and fate. *Science of The Total Environment*, v. 542, p. 254–263, jan. 2016.

OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. Environmental Responses of a Tropical Coastal Lagoon System to Hydrological Variability: Mundaú-Manguaba, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1993. .

OLIVEIRA, D. da S. et al. Effects of microclimatic variation on plant leaf traits at the community level along a tropical forest gradient. *Trees - Structure and Function*, v. 37, n. 5, p. 1499–1513, 2023.

OLIVEIRA, L. G. de. Desenvolvimento e Validação de Métodos Cromatográficos acoplados à Espectrometria de Massas para Determinação de Resíduos em Amostras de Peixes. 2019. Tese (Doutorado em Química Tecnológica e Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2019.

OLIVEIRA, R. M. de. Estudo da Contaminação do Solo e Pasto causada por Hexclorociclohexanos (HCH) na Cidade dos Meninos em Duque de Caxias, RJ. 1994. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Fundação Oswaldo Cruz, 1994.

OLIVEIRA, R. M. de et al. Concentração residual de hexaclorociclohexano em área contaminada na Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, Rio de Janeiro, Brasil, após tratamento com óxido de cálcio. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 19, n. 2, p. 447–453, 2003.

OLIVEIRA, R. M. de. Cidade dos Meninos, Duque de Caxias, RJ: linha do tempo sobre a contaminação ambiental e humana. 2008. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2008.

OMAR, T. F. T. et al. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 85, p. 241–259, dez. 2016.

PAA. Programa Água Azul. Rede Compartilhada De Monitoramento Da Qualidade Da Água 02o Relatório Trimestral. Disponível em: <[http://www.programaaguaazul.ct.ufrn.br/relatorios/aguas\\_superficiais/2015/19RelatorioAguassuperficiais2015.pdf](http://www.programaaguaazul.ct.ufrn.br/relatorios/aguas_superficiais/2015/19RelatorioAguassuperficiais2015.pdf)>.

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. 2003. JICA - JAPAN INTERNATIONAL COOPERATION AGENCY. Main Report, 2003.

PECK, A. M.; LINEBAUGH, E. K.; HORNBUCKLE, K. C. Synthetic musk fragrances in Lake Erie and Lake Ontario sediment cores. *Environmental Science and Technology*, v. 40, n. 18, p. 5629–5635, 2006.

PENNINGTON, W. et al. Observations on Lake Sediments using Fallout  $^{137}\text{Cs}$  as a Tracer. *Nature*, v. 242, n. 5396, p. 324–326, mar. 1973.

PEREIRA, C. V. M. et al. Vulnerabilidade Ambiental em Áreas de Preservação Permanente da Bacia Hidrográfica do rio Potengi, RN, Brasil. In: IV SUSTENTARE & VII WIPIS, Anais...2022.

PESSÔA, J. M. Ascensão e queda da Bacia de Campos: Uma análise histórica dos fatores determinantes. 2017. Dissertação (Mestrado em Planejamento Regional e Gestão de Cidades) - Universidade Candido Mendes, Campos dos Goytacazes, 2017.

PESTANA, S. R. C. de C. Escovas de dentes comercializadas no Brasil: normas e implicações para a vigilância sanitária. 2023. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

PIMENTEL, D. Green revolution agriculture and chemical hazards. *Science of The Total Environment*, v. 188, p. S86–S98, set. 1996.

PINTADO-HERRERA, M. G. et al. Distribution, mass inventories, and ecological risk assessment of legacy and emerging contaminants in sediments from the Pearl River Estuary in China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 128–138, 2017.

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. *Chemosphere*, v. 95, p. 478–485, 2014.

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *Journal of Chromatography A*, v. 1429, p. 107–118, 2016.

PINTO, T. J. da S. et al. Impact of 2,4-D and fipronil on the tropical midge *Chironomus sancticaroli* (Diptera: Chironomidae). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 209, p. 111778, fev. 2021.

PLÍŠKOVÁ, M. et al. Impact of Polychlorinated Biphenyls Contamination on Estrogenic Activity in Human Male Serum. *Environmental Health Perspectives*, v. 113, n. 10, p. 1277–1284, out. 2005.

PORTINHO, J. L. et al. Mixture of commercial herbicides based on 2,4-D and glyphosate mixture can suppress the emergence of zooplankton from sediments. *Chemosphere*, v. 203, p. 151–159, 2018.

POTRATZ, G. L. et al. Using lead isotopes and potentially toxic elements to trace pollutant sources in the northern region of Guanabara Bay, southeastern Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 144, n. May, p. 216–223, 2019.

PREDA, C.; UNGUREANU, M. C.; VULPOI, C. Endocrine disruptors in the environment and their impact on human health. *Environmental Engineering and Management Journal*, v. 11, n. 9, p. 1697–1706, 2012.

PRIMAVERA, J. H. Overcoming the impacts of aquaculture on the coastal zone. *Ocean & Coastal Management*, v. 49, n. 9–10, p. 531–545, jan. 2006.

PUBCHEM. PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em: 15 jun. 2024.

QIU, Y. W. et al. Current status and historical trends of organochlorine pesticides in the ecosystem of Deep Bay, South China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 85, n. 2, p. 265–272, 2009.

QUEIROZ, L. et al. Shrimp aquaculture in the federal state of Ceará, 1970–2012: Trends after mangrove forest privatization in Brazil. *Ocean & Coastal Management*, v. 73, p. 54–62, mar. 2013.

QUEIROZ, L. de S. et al. Neglected ecosystem services: Highlighting the socio-cultural perception of mangroves in decision-making processes. *Ecosystem Services*, v. 26, p. 137–145, 2017.

R CORE TEAM. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*.

RANGEL, C. M. A. et al. Study of heavy metal concentration and partitioning in the Estrela River: Implications for the pollution in Guanabara Bay-SE Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 83, n. 3, p. 801–815, 2011.

REEMTSMA, T. et al. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 27, n. 9, p. 727–737, out. 2008.

RIBEIRO, F. A. dos S. *Operários à tribuna: vereadores comunistas e trabalhadores têxteis de Magé (1951-1964)*. 2011. Dissertação (Mestrado em História Social) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, São Gonçalo, 2011.

RIBEIRO, R. de A. et al. Spatial variability of mangrove primary productivity in the neotropics. *Ecosphere*, v. 10, n. 8, 2019.

RIBEIRO, R. P. *Desenvolvimento e Validação da Metodologia De Análise Do Teor De Filtros Solares E Determinação Do Fps in Vitro Em Formulações Fotoprotetoras Comerciais*. 2004. Dissertação (Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

RICE, P. J. et al. Acute toxicity and behavioral effects of chlorpyrifos, permethrin, phenol, strychnine, and 2,4-dinitrophenol to 30-day-old Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 16, n. 4, p. 696–704, 1997.

RIO DE JANEIRO. Lei no 2379, de 18 de janeiro de 1995. Cria o município de São Francisco de Itabapoana, a ser desmembrado do município de São João da Barra. . 1995.

RIO DE JANEIRO. *Estudos técnicos e Planejamento Regionalizado Metropolitano do Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário*. Disponível em: <[http://www.rj.gov.br/consultapublica/documentos/Grupo\\_4\\_-\\_Plano\\_Metropolitano\\_de\\_Saneamento/Apendice\\_7\\_-\\_Mage.pdf](http://www.rj.gov.br/consultapublica/documentos/Grupo_4_-_Plano_Metropolitano_de_Saneamento/Apendice_7_-_Mage.pdf)>.

ROBBINS, J. A.; EDGINGTON, D. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 39, n. 3, p. 285–304, mar. 1975.

RODGERS-GRAY, T. P. et al. Exposure of juvenile roach (*Rutilus rutilus*) to treated sewage effluent induces dose-dependent and persistent disruption in gonadal duct development. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 3, p. 462–470, 2001.

RODRIGUES, A. L. T. Duque de Caxias: novos e velhos desafios em questão. *Espaço e Economia*, n. 10, jun. 2017.

ROMANO, E. et al. Measuring anthropogenic impacts on an industrialised coastal marine area using chemical and textural signatures in sediments: A case study of Augusta Harbour (Sicily, Italy). *Science of the Total Environment*, v. 755, p. 142683, 2021.

ROSE, N. L. et al. Palaeotoxicity: Reconstructing the risk of multiple sedimentary pollutants to freshwater organisms. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 40, n. 4, p. 1667–1682, 2018.

ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, n. 3, p. 241–248, 1996.

RUBINFELD, S. A.; LUTHY, R. G. Nitromusk compounds in San Francisco Bay sediments. *Chemosphere*, v. 73, n. 6, p. 873–879, 2008.

SAENGER, P. *Mangrove Ecology, Silviculture and Conservation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2002.

SANDERS, C. J. et al. Assinatura Da Deposição Atmosférica De Testes Nucleares Em Sedimentos Da Costa Brasileira (240+239 Pu E 137 Cs). *Química Nova*, v. 35, n. 6, p. 1209–1212, 2012.

SANTANA, A. M. F. da C.; CUNHA, C. de L. da N. Dispersão de efluentes de carcinicultura no estuário do rio Potengi-RN. In: XXII SBRH, Florianópolis. Anais... Florianópolis: ABRH, 2017.

SANTOS, A. D. de O. Determinação de Atividade Estrogênica e Detecção de Micropoluentes em Sedimentos de Fundo na Baía de Guanabara. 2017. Tese (Doutorado em Dinâmica dos Oceanos e da Terra) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

SANTOS, A. D. de O. et al. Estrogenic activity and acute toxicity assessments of sediments from a chronically polluted estuarine area in southeastern Brazil. v. 33, n. August 2023, p. 183–194, 2024.

SANTOS, A. B. dos. Resposta Morfo-Sedimentar do Estuário do rio Potengi aos Impactos de Dragagem. 2018. Dissertação (Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

SANTOS, M. C. dos. Níveis de elementos potencialmente tóxicos na água e no sururu da Lagoa Mundaú (Alagoas, Brasil): contaminação ambiental e potencial exposição à saúde humana. 2021. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2021.

SANTOS, F. R. et al. Influence of anthropogenic activities and risk assessment on protected mangrove forest using traditional and emerging molecular markers (Ceará coast, northeastern Brazil). *Science of the Total Environment*, v. 656, p. 877–888, 2019.

SARDIÑA, P. et al. Emerging and legacy contaminants across land-use gradients and the risk to aquatic ecosystems. *Science of the Total Environment*, v. 695, p. 133842, 2019.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. et al. Brazilian mangroves. *Aquatic Ecosystem Health and Management*, v. 3, n. 4, p. 561–570, 2000.

SEGOVIA, A. P. Fatores Ambientais E Antrópicos Que Controlam A Acumulação De Carbono Em Sedimentos De Manguezal. 2017. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

SEMURB. Plano Municipal de Saneamento Básico. Disponível em: <[https://www.semurb.maceio.al.gov.br/servicos/pdf/pmsb/fase2/etapa2/2\\_1.pdf](https://www.semurb.maceio.al.gov.br/servicos/pdf/pmsb/fase2/etapa2/2_1.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2024.

SEVICK-MURACA, E. M.; RASMUSSEN, J. C. Molecular imaging with optics: primer and case for near-infrared fluorescence techniques in personalized medicine. *J. Biomed. Opt.*, v. 13, n. 4, 2008.

SILVA, A. M. A. da. Macroeconomia De Maceió: Produção E Finanças Públicas. In: SILVA, A. M. A. DA (Ed.). Economia de Maceió: diagnóstico e propostas para construção de uma nova realidade. Brasília: Ipea: Ed. UFAL, 2013. p. 241.

SILVA, D. F. da. Análise de aspectos climatológicos, agroeconômicos, ambientais e de seus efeitos sobre a bacia hidrográfica do Rio Mundaú (AL e PE). 2009. Tese (Doutorado em Recursos Naturais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

SILVA, K. A. da et al. Pesticides in a case study on no-tillage farming systems and surrounding forest patches in Brazil. *Scientific Reports*, v. 11, n. 1, p. 1–14, dez. 2021a.

SILVA, E. B. et al. Diagnóstico dos Casos de Dengue nas Capitais do Nordeste do Brasil entre 2000 e 2017. *Caderno de Geografia*, v. 31, n. 65, p. 546, 2021b.

SILVA JR. Impactos Do Uso De Agrotóxicos No Cultivo Intensivo De Pepino: Um Estudo De Caso No Assentamento São Paulo – SP. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Agronomia), Universidade Federal da Fronteira Sul, Pontão, 2018.

SILVA, M. G. Dinâmica econômica recente e reestruturação produtiva no Rio Grande do Norte (1970-2000). *História Econômica & História de Empresas*, v. 17, n. 1, p. 257–294, 2014.

SILVEIRA, L. A. da; RIBEIRO, M. Â. C. Situando Duque de Caxias no contexto metropolitano da Baixada Fluminense: de cidade-dormitório a cidade plena. In: *Revisitando o território fluminense*, VI. EDUERJ, 2017. p. 209–258.

SMALLING, K. L. et al. Environmental fate of fungicides and other current-use pesticides in a central California estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v. 73, n. 1, p. 144–153, 2013.

SMCCU. SECRETARIA MUNICIPAL DE CONTROLE E CONVÍVIO URBANO. Levantamento Aerofotogramétrico de Maceió, Mapeamento Planialtimétrico.

SMCCU. SECRETARIA MUNICIPAL DE CONTROLE E CONVÍVIO URBANO. Levantamento Aerofotogramétrico de Maceió, Mapeamento Planialtimétrico.

SMITH, J. N. Why should we believe  $^{210}\text{Pb}$  sediment geochronologies? *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 55, n. 2, p. 121–123, 2001.

SNIS. Diagnóstico Nacional dos Serviços de Água e Esgoto - 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/cidades/pt-br/acao-a-informacao/acoes-e-programas/saneamento/snis/diagnosticos-antiores-do-snis/agua-e-esgotos-1/2020>>. Acesso em: 15 jun. 2024.

SNIS. SNIS - Série Histórica. Disponível em: <<http://app4.mdr.gov.br/serieHistorica/>>. Acesso em: 15 jun. 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, nov. 2016.

SODERLUND, D. M. Pyrethroids, knockdown resistance and sodium channels. *Pest Management Science*, v. 64, n. 6, p. 610–616, 2008.

SOLIVO, L. História Do Ddt No Brasil (1940 A 1980): De Defensivo A Veneno. 2022. Dissertação (Mestrado em História) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Chapecó, 2022.

SOSA-FERRERA, Z.; MAHUGO-SANTANA, C.; SANTANA-RODRÍGUEZ, J. J. Analytical Methodologies for the Determination of Endocrine Disrupting Compounds in Biological and Environmental Samples. *BioMed Research International*, v. 2013, n. 7, p. 1–23, jul. 2013.

SOTÃO NETO, B. M. T. et al. Persistent organic pollutants (POPs) and personal care products (PCPs) in the surface sediments of a large tropical bay (Todos os Santos Bay, Brazil). *Marine Pollution Bulletin*, v. 161, n. August, 2020.

SOUZA, A. S. de et al. Organochlorine pesticides (OCs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments and crabs (*Chasmagnathus granulata*, Dana, 1851) from mangroves of Guanabara Bay, Rio de Janeiro State, Brazil. *Chemosphere*, v. 73, n. 1 SUPPL., p. 186–192, 2008.

SOUZA PASSOS, W.; SILVA NETO, R. e. As Regiões de influência da Bacia de Campos na “nova década perdida”: um balanço sobre a evolução do mercado de trabalho e da população (2010-2019). *Petróleo, Royalties e Região*, v. 16, n. 64, p. 1–17, 2019.

START. PLANO MUNICIPAL DE SANEAMENTO BÁSICO DE NATAL 2016. Disponível em: <[https://www.natal.rn.gov.br/storage/app/media/concidade/processos/1.RELATARIO\\_SINTESE.pdf](https://www.natal.rn.gov.br/storage/app/media/concidade/processos/1.RELATARIO_SINTESE.pdf)>. Acesso em: 15 maio. 2024.

STOCKHOLM CONVENTION. The new POPs under the Stockholm Convention. Disponível em: <<http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>>. Acesso em: 15 jan. 2022.

SUGUIO, K. *Análise granulométrica*. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1973.

SUN, D. et al. Insecticides in sediment cores from a rural and a suburban area in South China: A reflection of shift in application patterns. *Science of The Total Environment*, v. 568, p. 11–18, out. 2016.

TANIGUCHI, S. Avaliação da contaminação por diferentes compartimentos do ambiente hidrocarbonetos e organoclorados em marinho do estado do Rio de Janeiro. Tese, n. January 2011, p. 1–161, 2001.

TAUIL, P. L. Critical aspects of dengue control in Brazil. *Cadernos de saúde pública / Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública*, v. 18, n. 3, p. 867–871, 2002.

TCE. Estudo Socioeconômico 2006 Magé. Disponível em: <[https://www.tcerj.tc.br/documents/10180/1092024/Estudo Socioeconomico 2006 mage.pdf](https://www.tcerj.tc.br/documents/10180/1092024/Estudo_Socioeconomico_2006_mage.pdf)>.

TEIXEIRA, J. P. S. Desenvolvimento de uma metodologia analítica para a detecção de poluentes emergentes em matrizes ambientais – caso particular do galaxolide. 2015a. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2015.

TEIXEIRA, R. B. O rio Potengi e a cidade do Natal em cinco tempos históricos. Aproximações e distanciamentos. *Confins*, n. 23, mar. 2015b.

TEMMERMAN, I.; MATHYS, W.; QUAGHEBEUR, D. Evaluation of Sample Preparation Procedures for the Determination of Organic Micropollutants in River Sediments. *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*, p. 136–141, 1986.

THAM, T. T. et al. Contamination status and temporal trends of persistent toxic substances in sediment cores from coastal areas of central Vietnam. *Marine Pollution Bulletin*, v. 156, p. 111222, jul. 2020.

THAMPANYA, U. et al. Coastal erosion and mangrove progradation of Southern Thailand. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 68, n. 1, p. 75–85, 2006.

THOMAS, P. J. et al. Paleotoxicity of petrogenic and pyrogenic hydrocarbon mixtures in sediment cores from the Athabasca oil sands region, Alberta (Canada). *Environmental Pollution*, v. 292, n. PA, p. 118271, 2022.

TIŠLER, T. et al. Hazard identification and risk characterization of bisphenols A, F and AF to aquatic organisms. *Environmental Pollution*, v. 212, p. 472–479, 2016.

TORRES, J. P. M. et al. Organic micropollutants on river sediments from Rio de Janeiro State, Southeast Brazil. *Cadernos de saúde pública / Ministério da Saúde, Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública*, v. 18, n. 2, p. 477–488, 2002.

TOVAR-SALVADOR, M. L. et al. Occurrence, sources and environmental risk assessment of organic micropollutants in coastal sediments from the Atacama Region (Chile). *Science of the Total Environment*, v. 900, n. July, p. 165871, 2023.

U.S. EPA. The manufacture and use of selected aryl and alkyl aryl phosphate esters (Task I), EPA 560/6-76-008. Disponível em: <<https://nepis.epa.gov/>>. Acesso em: 5 maio. 2024.

U.S. EPA. Method 3630C: Silica Gel Clean Up, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3630c.pdf>>.

U.S. EPA. Method 3660B: Sulfur Cleanup, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3660b.pdf>>.

U.S. EPA. Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) Action Plan. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/pbdes\\_ap\\_2009\\_1230\\_final.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/pbdes_ap_2009_1230_final.pdf)>.

U.S. EPA. An Exposure Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers. U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2010) An exposure assessment of polybrominated diphenyl ethers. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-08/086F., n. May, p. 378, 2010.

U.S. EPA. Technical Fact Sheet – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polybrominated Biphenyls (PBBs). n. May, p. 1–5, 2014. Disponível em: <[http://www.epa.gov/fedfac/pdf/technical\\_fact\\_sheet\\_pbde\\_pbb.pdf](http://www.epa.gov/fedfac/pdf/technical_fact_sheet_pbde_pbb.pdf)>.

UNEP. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPS) - Texts and Annexes. United Nations Environment programme (UNEP), 2017.

VALLECILLOS, L.; BORRULL, F.; POCURULL, E. Recent approaches for the determination of synthetic musk fragrances in environmental samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 72, p. 80–92, 2015.

VASCONCELOS, D. A. L. de; ARAUJO, L. M. de; RAMOS, S. P. A Turistificação De Maceió-Alagoas-Brasil: Uma Breve Perspectiva Histórico-Espacial. In: *Anais do 7 Congresso Luso Brasileiro para o Planejamento Urbano, Regional, Integrado e Sustentável - Pluris: contrastes, contradições, complexidades: desafios urbanos no Século XXI*, Maceió. Anais... Maceió: Viva Editora, 2016.

VASCONCELOS, D. A. L. de; ARAUJO, L. M. de; RAMOS, S. P. Turismo de sol e mar e a territorialização do destino Maceió, Brasil. *PASOS. Revista de Turismo y Patrimonio Cultural*, v. 17, n. 4, p. 695–708, 2019.

VASCONCELOS, S. C. DE. Morfoestratigrafia Da Planície Costeira Ao Norte Do Rio Paraíba Do Sul (Rj). 2016. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2016.

VIAJA JÚNIOR, M. M. A Irrigação no Brasil na mira do capital internacional (1964-1975). *Revista de História*, n. 180, p. 1–33, 2021.

VIEIRA, C. E. D. et al. An integrated approach in subtropical agro-ecosystems: Active biomonitoring, environmental contaminants, bioaccumulation, and multiple biomarkers in fish. *Science of the Total Environment*, v. 666, p. 508–524, 2019.

VIGANÒ, L. et al. Medium- and Long-Term Effects of Estrogenic Contaminants on the Middle River Po Fish Community as Reconstructed from a Sediment Core. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 71, n. 4, p. 454–472, 2016.

VOSGES, M. et al.  $17\alpha$ -Ethinylestradiol disrupts the ontogeny of the forebrain GnRH system and the expression of brain aromatase during early development of zebrafish. *Aquatic Toxicology*, v. 99, n. 4, p. 479–491, set. 2010.

VROM. Circular on Target Values and Intervention Values for Soil Remediation, Spatial Planning and Environment. Disponível em: <[https://support.esdat.net/EnvironmentalStandards/dutch/annexs\\_i2000dutch environmental standards.pdf](https://support.esdat.net/EnvironmentalStandards/dutch/annexs_i2000dutch%20environmental%20standards.pdf)>.

WANG, L. et al. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 93, p. 112–120, 2013.

WANG, Q.; KELLY, B. C. Occurrence and distribution of synthetic musks, triclosan and methyl triclosan in a tropical urban catchment: Influence of land-use proximity, rainfall and physicochemical properties. *Science of The Total Environment*, v. 574, n. 1, p. 1439–1447, jan. 2017.

WANG, S. et al. Organophosphate triesters and their diester degradation products in the atmosphere – A critical review ☆. *Environmental Pollution*, v. 346, n. February, p. 123653, 2024.

WANG, Y. et al. Organophosphate esters in sediment cores from coastal Laizhou Bay of the Bohai Sea, China. *Science of the Total Environment*, v. 607–608, p. 103–108, 2017.

WANIA, F.; MACKAY, D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, v. 22, n. 1, p. 10–18, 1993.

WERNER, I.; YOUNG, T. M. Pyrethroid Insecticides—Exposure and Impacts in the Aquatic Environment. In: *Encyclopedia of the Anthropocene*. Elsevier, 2018. p. 119–126.

WHITE, W. M. *Isotope Geochemistry*. Nova Iorque: John Wiley & Sons Ltd, 2015.

WHO. *Ecosystems and Human Well-Being A Report of the Millennium Ecosystem Assessment*, 2005. .

WHO. *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals Summary for Decision-Makers*. 2012. Geneva, 2012.

WICKHAM, H. *ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. .: Springer-Verlag New York, 2016.

WOLANSKI, E. Transport of sediment in mangrove swamps. *Asia-Pacific Symposium on Mangrove Ecosystems*, p. 31–42, 1995.

WOLANSKI, E.; CHICHARO, L.; CHICHARO, M. A. Estuarine ecohydrology. *Encyclopedia of Ecology*, p. 69–77, 2007.

WRIGHT, A. Descendo a montanha e seguindo para o norte: como a degradação do solo e os pesticidas sintéticos orientaram a trajetória da agricultura mexicana ao longo do século XX. *Topoi (Rio de Janeiro)*, v. 13, n. 24, p. 136–161, 2012.

XIE, Z. et al. Air-sea exchange fluxes of synthetic polycyclic musks in the North Sea and the Arctic. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 16, p. 5654–5659, 2007.

YANG, Y. et al. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*, v. 596–597, p. 303–320, out. 2017.

YE, L. et al. Establishment of a Target, Suspect, and Functional Group-Dependent Screening Strategy for Organophosphate Esters (OPEs): “Into the Unknown” of OPEs in the Sediment of Taihu Lake, China. *Environmental Science & Technology*, v. 55, n. 9, p. 5836–5847, maio 2021.

YI, X. et al. Identifying the causes of sediment-associated toxicity in urban waterways in South China: Incorporating bioavailability-based measurements into whole-sediment

toxicity identification evaluation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 34, n. 8, p. 1744–1750, 2015.

YOGUI, G. T.; LEONEL, J.; COMBI, T. Poluentes orgânicos persistentes. In: CAVALCANTE, R. M. (Ed.). *Contaminantes orgânicos em ambientes aquáticos*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

ZHANG, H. et al. Polycyclic musks in surface water and sediments from an urban catchment in the megacity Beijing, China. *Environmental Pollution*, v. 263, p. 114548, 2020.

ZHANG, W. et al. Organophosphate esters in sediment from Taihu Lake , China : Bridging the gap between riverine sources and lake sinks Organophosphate esters in sediment from Taihu Lake , China : Bridging the gap between riverine sources and lake sinks. n. October 2021, 2022.

ZOU, H. et al. The hitchhiker’s guide to core samples: Key issues and lessons learned. *Science of the Total Environment*, v. 685, p. 867–885, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.069>>.

ZU ERMGASSEN, P. S. E. et al. Fishers who rely on mangroves: Modelling and mapping the global intensity of mangrove-associated fisheries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 247, n. August, 2020.

**APÊNDICE A - Tempos de retenção, LD, LQ, íons precursores, íons produtos, coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) da curva de calibração**

Tabela 36 – Tempos de retenção, LD, LQ, íons precursores, íons produtos, coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) da curva de calibração

<i>Composto</i>	<i>TR</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>Íon precursor</i>	<i>Íon produto</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>PCBs</i>						
<i>PCB-52</i>	15,01	0,002	0,007	292	222	0,9986
				292	257	
<i>PCB-101</i>	17,67	0,001	0,002	326	256	0,9997
				326	391	
<i>PCB-138</i>	20,39	0,001	0,001	360	290	0,9988
				360	325	
<i>PCB-153</i>	21,27	0,001	0,002	360	290	0,9973
				360	325	
<i>PCB-180</i>	21,79	0,001	0,002	394	324	0,9973
				394	359	
<i>PCB-187</i>	23,53	0,001	0,002	393,6	323,6	0,9973
				323,6	253,8	
				393,6	358,6	
<i>PBDEs</i>						
<i>PBDE 28</i>	19,87	0,001	0,005	248	139	0,9910
				407	248	
<i>PBDE 47</i>	23,75	0,006	0,02	486	326	0,9960
				326	138,4	
				326	217	
<i>PBDE 99</i>	27,57	0,008	0,03	565	405	0,9956
				405	297	
				405	137	
<i>PBDE 153</i>	31,13	0,01	0,02	644	483,8	0,9936
				484	324	
<i>PBDE 154</i>	29,86	0,004	0,01	644	483,8	0,9941
				484	375	
<i>PBBs</i>						
<i>PBB 1</i>	10,49	0,001	0,001	232	151	0,9996
<i>PBB 2</i>	11,48	0,001	0,003	232	151	0,9945
<i>PBB 3</i>	11,63	0,001	0,003	232	151	0,9933
<i>PBB 4</i>	12,81	0,001	0,001	312	151,5	0,9981
				312	126	
<i>PBB 7</i>	13,83	0,001	0,003	312	151,5	0,9978
<i>PBB 2</i>				312	126	
<i>PBB 9</i>	13,75	0,001	0,003	312	151,5	0,9948
<i>PBB 4</i>				312	126	
<i>PBB 10</i>	12,91	0,001	0,001	312	151,5	0,9981
				312	126	
<i>PBB 18</i>	16,65	0,003	0,009	390	150,6	0,9965
				390	230	
<i>PBB 26</i>	18,16	0,001	0,004	390	150,6	0,9967
				390	230	
<i>PBB 29</i>	18,22	0,001	0,005	390	150,6	0,9948

<i>Composto</i>	<i>TR</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>Íon precursor</i>	<i>Íon produto</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>PBB 30</i>	16,50	0,001	0,002	390	230	0,9978
				390	150,6	
				390	230	
<i>PBB 31</i>	18,63	0,002	0,007	390	150,6	0,9973
				390	230	
<i>PBB 38</i>	20,33	0,002	0,005	389	150	0,9961
<i>PBB 49</i>	21,21	0,003	0,009	469	310	0,9945
				469	230	
<i>PBB 52</i>	20,9	0,002	0,007	469	310	0,9942
				389	230	
<i>PBB 53</i>	19,81	0,002	0,007	389	150	0,9944
				469	310	
<i>PBB 80</i>	23,75	0,01	0,04	387	228	0,9943
				469	230	
				469	310	
<i>PBB 101</i>	25,49	0,01	0,04	469	230	0,9985
				469	309	
<i>PBB 103</i>	23,75	0,03	0,11	464	306	0,9912
				469	309	
<i>PBB 153</i>	29,94	0,01	0,03	469	309	0,9948
				387	228	
<i>PBB 155</i>	26,60	0,02	0,05	469	309	0,9932
				387	228	
<i>Pesticidas organoclorados (OCPs)</i>						
<i>α-endossulfam</i>	19,79	0,04	0,14	241	206	0,9984
				265	195	
				265	229	
<i>α-hexaclorociclohexano (α-HCH)</i>	12,34	0,01	0,02	219	183	0,9966
				219	147	
				219	109	
<i>β-endossulfam</i>	19,99	0,02	0,08	241	206	0,9953
				195	159	
<i>cis-Clordano</i>	17,45	0,002	0,01	373	266	0,9961
				373	301	
<i>cis-Nonacloro</i>	17,97	0,004	0,01	408,7	299,6	0,9984
				408,7	265	
				407	302	
<i>Diclorodifenildicloroetano (p,p'-DDD)</i>	19,94	0,003	0,01	235	165	0,9965
				235	199	
<i>Diclorodifenildicloroetilen o (p,p'-DDE)</i>	18,56	0,001	0,001	246	176	0,9982
				318	246	
<i>Diclorodifeniltricloroetano (p,p'-DDT)</i>	21,23	0,01	0,03	235	165	0,9983
				235	199	
<i>Endrin</i>	19,46	0,07	0,22	263	193	0,9921
				263	228	
				281	245	
				281	173	

<i>Composto</i>	<i>TR</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>Íon precursor</i>	<i>Íon produto</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>γ-hexaclorociclohexano (γ-HCH)</i>	12,57	0,01	0,03	281	209	0,9984
				219	183	
				219	147	
<i>Heptacloro</i>	14,48	0,001	0,003	219	109	0,9957
				272	237	
				272	141	
<i>Heptacloro epóxido</i>	16,70	0,004	0,01	353	263	0,9964
				353	282	
				227	169	
<i>Metoxiclor</i>	23,14	0,01	0,05	227	184	0,9975
				227	184	
				272	237	
<i>Sulfato de endossulfam</i>	21,06	0,003	0,01	272	141	0,9962
				272	141	
				272	165	
<i>trans-Clordano</i>	17,87	0,003	0,01	373	266	0,9969
				373	301	
				408,7	299,6	
<i>trans-Nonacloro</i>	19,98	0,01	0,02	408,4	265	0,9902
				408,4	265	
				407	302	
<i>Ésteres organofosforados (OPEs)</i>						
<i>Difenil cresil fosfato (DCP I e II)</i>	23,06;	0,05;	0,16;	165	163	0,9903;
	23,53	0,01	0,04	340	108	0,9910
<i>2-etil-hexildifenilfosfato (EHDPP)</i>	22,19	0,003	0,01	251	76,9	0,9952
				251	151,9	
<i>Tris(2-cloroetil) fosfato (TCEP)</i>	12,29	0,01	0,04	249	124,8	0,9910
				205	142,9	
<i>Tris(2-cloroisopropil) fosfato (TCPP)</i>	12,71	0,002	0,01	201	124,9	0,9915
				277	124,9	
<i>Tris(2-etilhexil) fosfato (TEHP)</i>	22,67	0,01	0,02	99	80,9	0,9938
				113	57	
<i>Triisobutilfosfato (TiBP)</i>	9,66	0,001	0,005	99	81	0,9973
				211	99	
<i>Tris(m-tolil) fosfato (TMTP)</i>	25,52	0,004	0,01	368	165	0,9936
				368	196	
<i>Tributilfosfato (TnBP)</i>	10,92	0,002	0,01	368	242	0,9933
				211	98,9	
<i>Tris(o-tolil) fosfato (TOTP)</i>	24,54	0,001	0,003	155	80,9	0,9955
				211	98,9	
<i>Tris(p-tolil) fosfato (TPCP)</i>	26,86	0,01	0,02	368	181	0,9928
				165	115	
<i>Trifenilfosfato (TPP)</i>	21,83	0,002	0,01	368	164,8	0,9938
				368	260,8	
				368	154	
				325	169	
				326	168	

<i>Composto</i>	<i>TR</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>Íon precursor</i>	<i>Íon produto</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
				325	231	
				326	214,9	
<i>Pesticidas de uso atual (CUPs)</i>						
<i>Atrazina</i>	12,23	0,02	0,06	215	200	0,9922
				215	172	
				215	138	
<i>Bifentrina</i>	22,91	0,002	0,01	181	166	0,9961
				181	165	
				181	115	
<i>Cipermetrina (I II III IV)</i>	28,15	0,01	0,02	181	152	0,9948
				163	127	
<i>cis-Permetrina</i>	26,28	0,02	0,07	183	153	0,9935
				163	127	
<i>Clorpirifós</i>	15,33	0,002	0,01	314	258	0,9957
				314	286	
				314	166	
<i>Etiona</i>	19,94	0,003	0,01	231	129	0,9968
				231	175	
				231	203	
<i>Fenotrina</i>	25,53	0,09	0,31	183	168	0,9941
				183	153	
<i>Fenvalerato-a</i>	29,68	0,01	0,02	167	125	0,9926
				125	89	
<i>Fenvalerato-b</i>	30,08	0,01	0,03	167	125	0,9947
				125	89	
<i>Parationa</i>	15,55	0,003	0,01	291	109	0,9961
				291	137	
<i>trans-Permetrina</i>	26,53	0,03	0,10	183	153	0,9975
				163	127	
<i>Filtros UV</i>						
<i>2-hidroxibenzofenona (2OHBP)</i>	12,12	0,02	0,06	197	114,8	0,9816
				197	168	
				197	141	
<i>3-(4'-metilbenzilideno)-d-l-cânfora (4-MBC)</i>	16,78	0,04	0,13	254	211	0,9963
				254	104,9	
				254	155	
				254	239	
<i>Benzofenona 3 (BP-3)</i>	16,29	0,002	0,01	227	183,9	0,9977
				227	127,9	
<i>N,N-dietil-3-metilbenzamida (DEET)</i>	10,37	0,01	0,03	190	145	0,9956
				190	117	
<i>4-metoxicinamato de 2-etilhexila (EHMC)</i>	20,66	0,01	0,03	178	132	0,9957
				178	161	
<i>Salicilato de 2-etilhexila (EHS)</i>	12,96	0,01	0,02	138	64	0,9944
				138	92	
<i>Homosalato (HMS)</i>	14,17	0,01	0,04	138	92	0,9905

<i>Composto</i>	<i>TR</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>Íon precursor</i>	<i>Íon produto</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>MTCS (Metiltriclosan)</i>	17,66	0,001	0,004	138	120	0,9969
				302	252	
				302	188,9	
<i>OC (Octocrileno)</i>	25,61	0,01	0,03	248	165	0,9912
				232	176	
<i>ODPABA (4-dimetil-aminobenzoato de 2-etilhexila)</i>	19,88	0,004	0,01	165	148	0,9937
<i>TCS (Triclosan)</i>	17,43	0,002	0,01	165	164	0,9905
				288	218	
				288	145,7	
<i>Fragrâncias</i>						
<i>Cashmeran</i>	9,77	0,23	0,78	191	135	0,9992
				206	163	
<i>Celestolida</i>	11,80	0,003	0,01	229	173	0,9950
				229	131	
				229	57	
<i>Galaxolida (HHCb)</i>	13,57	0,002	0,01	243	213	0,9964
				243	170,8	
<i>Musk ambrette</i>	13,22	0,02	0,07	253	106	0,9923
				253	120	
<i>Musk cetona</i>	15,258	0,004	0,01	279	118	0,9933
				279	190,8	
				279	202,9	
<i>Musk moskene</i>	13,962	0,01	0,05	263	171,9	0,9913
				263	156	
<i>Musk tibetene</i>	14,662	0,01	0,04	266	251	0,9939
				251	130	
				251	159	
<i>Musk xileno</i>	13,571	0,05	0,18	282	117,8	0,9978
				282	127,9	
<i>OTNE</i>	11,344	0,01	0,03	191	109	0,9957
				191	121	
<i>Pantolida</i>	12,3	0,003	0,01	229	187	0,9944
				229	145	
				229	171	
<i>Tonalida (AHTN)</i>	13,669	0,003	0,01	243	187	0,9938
				243	159	
<i>Traseolida (ATII)</i>	13,467	0,01	0,03	215	173	0,9940
				215	157	
				215	131	

## APÊNDICE B – Datação por $^{210}\text{Pb}$ dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST

Tabela 37 – Níveis de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$  (em  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) nas subamostras do testemunho RJ-RPS

Profundidade (cm)	$^{210}\text{Pb}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{137}\text{Cs}$
1	$60,26 \pm 3,13$	$27,24 \pm 0,72$	< AMD
3	$45,01 \pm 3,58$	$23,06 \pm 0,78$	$1,37 \pm 0,07$
5	$43,54 \pm 3,17$	$20,83 \pm 0,72$	< AMD
7	$50,52 \pm 3,16$	$23,61 \pm 0,89$	$0,36 \pm 0,02$
9	$17,21 \pm 2,99$	$20,48 \pm 0,60$	$1,21 \pm 0,06$
11	$52,29 \pm 2,99$	$21,05 \pm 0,49$	$1,08 \pm 0,06$
13	$43,58 \pm 3,26$	$19,97 \pm 0,72$	$1,07 \pm 0,06$
15	$35,29 \pm 3,25$	$29,62 \pm 0,95$	< AMD
17	$43,55 \pm 3,11$	$26,84 \pm 0,77$	$1,38 \pm 0,07$
19	$28,23 \pm 3,07$	$22,14 \pm 0,77$	$0,98 \pm 0,05$
21	$61,42 \pm 3,35$	$32,93 \pm 0,92$	< AMD
23	$28,39 \pm 3,35$	$32,82 \pm 0,98$	$1,57 \pm 0,08$
25	$34,92 \pm 3,08$	$30,33 \pm 0,97$	$1,39 \pm 0,07$
27	$26,15 \pm 3,22$	$30,91 \pm 1,04$	$1,62 \pm 0,08$
29	< AMD	$27,62 \pm 0,95$	$1,51 \pm 0,08$
31	$39,36 \pm 2,96$	$18,54 \pm 0,73$	$0,78 \pm 0,04$
33	$47,47 \pm 3,22$	$30,99 \pm 1,06$	< AMD
35	$33,00 \pm 3,36$	$31,75 \pm 0,83$	< AMD

AMD: atividades mínimas detectáveis dos elementos ( $11,06 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{210}\text{Pb}$ ,  $9,53 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{226}\text{Ra}$  e  $0,14 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{137}\text{Cs}$ )

Tabela 38 – Níveis de  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{137}\text{Cs}$  (em  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) nas subamostras do testemunho RJ-RPS

Profundidade (cm)	$^{210}\text{Pb}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{137}\text{Cs}$
1	$138,86 \pm 4,47$	$50,24 \pm 1,52$	< AMD
3	$118,30 \pm 4,05$	$55,90 \pm 1,60$	$1,47 \pm 0,05$
5	$104,28 \pm 3,80$	$45,76 \pm 1,55$	$1,30 \pm 0,04$
7	$106,86 \pm 3,66$	$43,24 \pm 1,25$	$1,60 \pm 0,05$
9	$107,24 \pm 4,00$	$43,52 \pm 1,82$	$1,86 \pm 0,06$
13	$77,29 \pm 3,31$	$38,55 \pm 1,40$	$1,17 \pm 0,04$
15	$44,48 \pm 2,23$	$32,72 \pm 1,33$	$1,33 \pm 0,05$
17	$36,13 \pm 1,90$	$33,98 \pm 1,68$	$1,18 \pm 0,04$
19	$39,06 \pm 2,05$	$37,84 \pm 1,70$	$1,31 \pm 0,05$
21	$36,83 \pm 1,93$	$32,14 \pm 1,42$	$1,80 \pm 0,06$
23	$49,57 \pm 2,43$	$35,12 \pm 1,29$	$2,25 \pm 0,07$
25	$50,21 \pm 2,37$	$37,05 \pm 1,39$	$1,58 \pm 0,05$
29	$45,66 \pm 2,22$	$38,26 \pm 1,80$	$1,07 \pm 0,06$
31	$40,17 \pm 2,13$	$42,59 \pm 1,42$	< AMD
33	$76,53 \pm 3,13$	$42,28 \pm 1,58$	< AMD
35	$64,70 \pm 2,88$	$39,31 \pm 1,42$	< AMD
37	$49,59 \pm 2,40$	$37,65 \pm 1,25$	< AMD
39	$61,57 \pm 2,76$	$36,92 \pm 1,37$	< AMD

AMD: atividades mínimas detectáveis dos elementos ( $11,06 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{210}\text{Pb}$ ,  $9,53 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{226}\text{Ra}$  e  $0,14 \text{ Bq kg}^{-1}$  para  $^{137}\text{Cs}$ )

Tabela 39 – Modelos de idade do testemunho RJ-RPS. Os números destacados em negrito correspondem à camada que apresentou pico de  $^{137}\text{Cs}$ .

Profundidade (cm)	Modelo CIC	Modelo CRS
1	2021 ± 0	2021 ± 0
3	2018 ± 0	2018 ± 0
5	2015 ± 0	2015 ± 0
7	2012 ± 1	2012 ± 1
9	2011 ± 2	2009 ± 2
11	2010 ± 1	2005 ± 1
13	2009 ± 1	2001 ± 2
15	2001 ± 2	2000 ± 2
17	1994 ± 2	1997 ± 2
19	1982 ± 4	1995 ± 3
21	1981 ± 2	1987 ± 2
23	1979 ± 5	1978 ± 5
25	1978 ± 4	1974 ± 4
<b>27</b>	<b>1971 ± 6</b>	<b>1963 ± 7</b>
29	1965 ± 3	1959 ± 4
31	1959 ± 5	1952 ± 6
33	1952 ± 5	1945 ± 6
35	1946 ± 8	1939 ± 9

Tabela 40 – Modelos de idade do testemunho RJ-EST. Os números destacados em negrito correspondem à camada que apresentou pico de  $^{137}\text{Cs}$ .

Profundidade (cm)	Modelo CFCS	Modelo CIC	Modelo CRS
1	2022	2022	2022
3	2016 ± 0	2018 ± 0	2017 ± 0
5	2010 ± 1	2015 ± 0	2011 ± 1
7	2004 ± 1	2011 ± 0	2004 ± 1
9	1998 ± 1	2010 ± 1	1995 ± 2
13	1986 ± 2	1995 ± 1	1986 ± 2
15	1980 ± 3	1988 ± 2	1975 ± 3
17	1974 ± 3	1982 ± 3	1971 ± 4
19	1968 ± 4	1975 ± 3	1970 ± 4
21	1962 ± 4	1968 ± 4	1969 ± 4
<b>23</b>	<b>1956 ± 4</b>	<b>1961 ± 4</b>	<b>1967 ± 3</b>
25	1951 ± 4	1960 ± 4	1962 ± 4
29	1939 ± 6	1944 ± 5	1955 ± 5
31	1933 ± 6	1938 ± 5	1949 ± 5
33	1927 ± 5	1930 ± 5	1944 ± 4
35	1921 ± 6	1924 ± 6	1937 ± 5
37	1915 ± 6	1917 ± 6	1933 ± 5
39	1909 ± 7	1910 ± 7	1928 ± 5

**APÊNDICE C** – Caracterização dos testemunhos RJ-RPS e RJ-EST quanto ao pH, Eh, nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e teor de finos

Tabela 41 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-RPS

Camada (cm)	pH	Eh	NT (mg g <sup>-1</sup> )	COT (mg g <sup>-1</sup> )	C/N	COT (%)	NT (%)	Teor de finos (%)
0-2	6,79	-20,9	2,19	49,62	26,3	4,96	0,22	58,20
2-4	6,25	-14,5	3,23	72,47	26,1	7,25	0,32	57,15
4-6	6,33	-73,1	4,66	84,64	21,1	8,46	0,47	61,46
6-8	-	-	5,15	151,86	34,3	15,19	0,52	59,62
8-10	6,66	-140,6	3,83	77,03	23,4	7,70	0,38	64,57
10-12	6,87	-158,5	2,02	53,44	30,8	5,34	0,20	58,37
12-14	6,88	-170,4	3,27	59,33	21,1	5,93	0,33	63,48
14-16	6,76	-163,8	2,04	39,10	22,3	3,91	0,20	60,51
16-18	6,82	-155,4	3,22	66,08	23,9	6,61	0,32	54,02
18-20	6,77	-201,2	2,94	68,76	27,3	6,88	0,29	61,29
20-25	6,84	-300,4	2,34	58,96	29,3	5,90	0,23	45,61
25-30	6,91	-311,4	2,67	51,27	22,4	5,13	0,27	54,17
30-35	6,94	-114,7	2,90	53,01	21,3	5,30	0,29	57,49
35-40	6,96	-261,8	2,77	49,78	20,9	4,98	0,28	63,44
40-45	6,99	-345,6	2,05	25,56	14,5	2,56	0,20	68,88
45-50	7,06	-355,4	2,08	25,51	14,2	2,55	0,21	65,66
50-55	7,07	-307,6	1,86	26,23	16,4	2,62	0,19	40,13
55-60	7,01	-207,8	1,60	15,27	11,1	1,53	0,16	34,22
60-65	7,03	-203,8	1,08	14,56	15,7	1,46	0,11	33,08
65-70	6,98	-239,2	1,77	19,96	13,1	2,00	0,18	60,30
70-75	6,99	-213,8	1,27	11,60	10,6	1,16	0,13	44,99
75-80	6,98	-217,2	1,37	11,67	9,92	1,17	0,14	34,43
80-85	7,01	-80,6	1,73	20,95	14,1	2,10	0,17	43,10
85-90	7,02	-242,3	1,25	7,46	6,96	0,75	0,13	39,17
90-95	6,99	-285,1	1,44	10,02	8,12	1,00	0,14	39,96
95-100	7,00	-291,8	1,36	26,73	22,8	2,67	0,14	48,34

Tabela 42 – Carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-EST

Camada (cm)	pH	Eh	NT (mg g <sup>-1</sup> )	COT (mg g <sup>-1</sup> )	C/N	COT (%)	NT (%)
0-2	6,59	-169,9	1,72	36,95	25,0	3,70	0,17
2-4	6,78	-176,9	1,11	15,26	16,0	1,53	0,11
4-6	7,43	-223,5	1,12	13,62	14,2	1,36	0,11
6-8	7,04	-201,6	0,98	11,58	13,8	1,16	0,10
8-10	7,1	-246,8	1,22	16,14	15,4	1,61	0,12
10-12	6,05	-251,2	1,51	29,22	22,5	2,92	0,15
12-14	7,09	-244,8	1,52	27,6	21,1	2,76	0,15
14-16	7,09	-279,9	3,17	73,28	27,0	7,33	0,32
16-18	7,06	-261,9	1,97	47,46	28,1	4,75	0,20
18-20	7,01	-288,7	1,33	19,94	17,4	1,99	0,13
20-25	6,9	-261	1,09	17,53	18,7	1,75	0,11
25-30	6,89	-301,9	0,82	10,47	14,8	1,05	0,08
30-35	6,87	-291,6	0,8	8,4	12,2	0,84	0,08
35-40	6,89	-271,1	1	15,73	18,4	1,57	0,10
40-45	6,83	-304,5	1,96	30,4	18,0	3,04	0,20
45-50	6,84	-307,9	2,87	58,9	23,9	5,89	0,29
50-55	6,83	-306,7	1,42	24,87	20,3	2,49	0,14
55-60	6,84	-299,7	2,1	28,1	15,5	2,81	0,21
60-65	6,83	-287	3,22	58,33	21,1	5,83	0,32
65-70	6,84	-288,4	3,2	77,58	28,2	7,76	0,32
70-75	6,88	-284,7	1,67	33,82	23,6	3,38	0,17
75-80	6,85	-306,2	1,57	24,49	18,1	2,45	0,16
80-85	6,82	-267,1	1,26	21,7	20,0	2,17	0,13
85-90	6,83	-309,6	1,3	20,54	18,4	2,05	0,13
90-95	6,83	-303,4	2,08	38,87	21,8	3,89	0,21
95-100	6,86	-307,3	-	-	-	-	-

**APÊNDICE D – Correlação de Spearman entre as variáveis para os testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST**

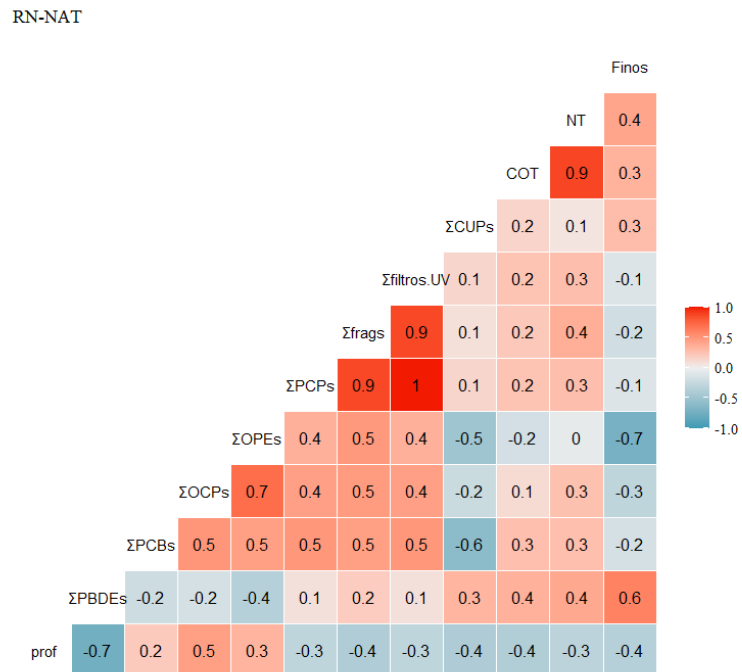


Figura 74 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em RN-NAT

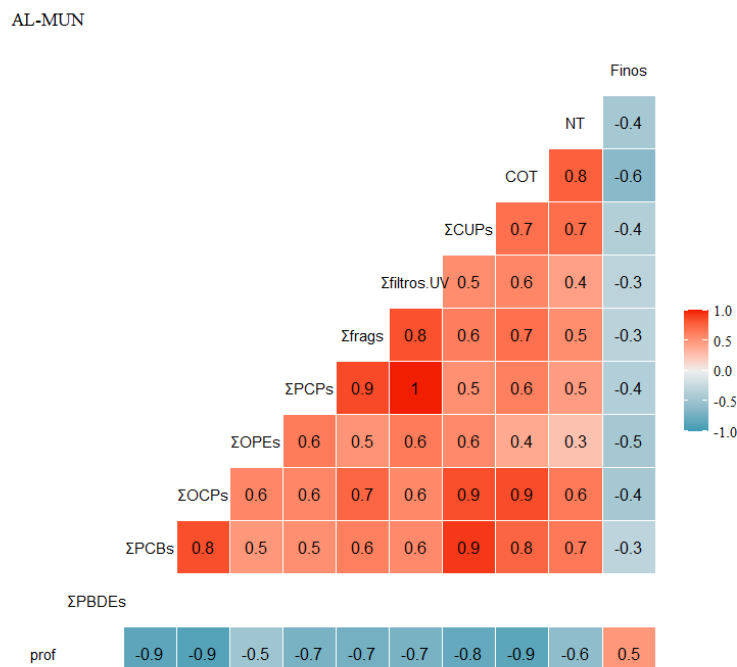


Figura 75 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em AL-MUN



RJ-EST

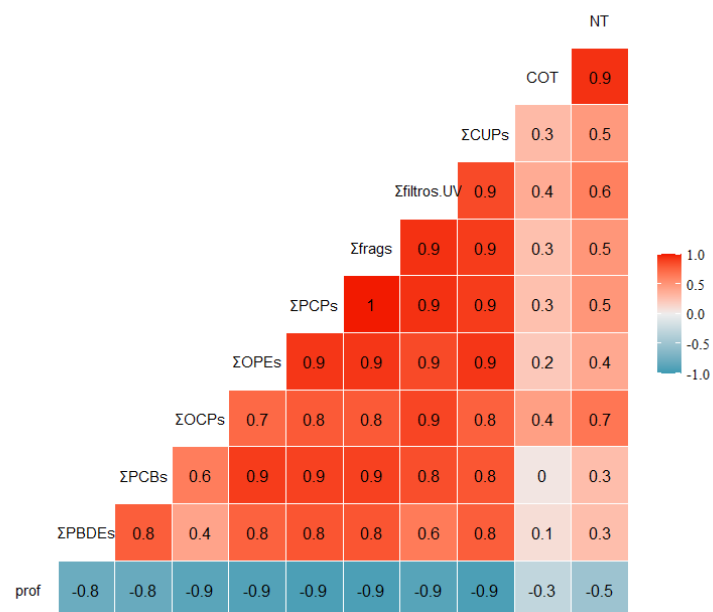


Figura 78 – Correlação de Spearman entre as variáveis COT, NT, teor de finos, profundidade, e o somatório das substâncias em RJ-EST

**APÊNDICE E – Concentrações dos compostos nas camadas dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST**

Tabela 43 – OCPs (em ng g<sup>-1</sup>) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST.

	<i>Prof.</i> <i>(cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>α-</i> <i>endos</i>	<i>β-</i> <i>endos</i>	<i>cis-</i> <i>Non</i>	<i>cis-</i> <i>Clor</i>	<i>Sulf.</i> <i>endos</i>	<i>Endr</i>	<i>Hept</i>	<i>Hept</i> <i>epóx</i>	<i>α-</i> <i>HCH</i>	<i>γ-</i> <i>HCH</i>	<i>Metox</i>	<i>p,p'-</i> <i>DDD</i>	<i>p,p'-</i> <i>DDE</i>	<i>p,p'-</i> <i>DDT</i>	<i>trans-</i> <i>Non</i>	<i>trans-</i> <i>Clor</i>	<i>ΣOCPs</i>
<b><i>RN-NAT</i></b>	02-04	2012	<LD	0,70	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,01	<LD	<LD	0,25	<LD	<LD	<LD	2,95
	04-06	2010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,64	<LD	0,16	0,22	<LD	<LD	<LD	2,03
	06-08	2009	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	<LD	0,17	0,14	<LD	<LD	<LD	0,64
	10-12	2006	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,92	<LD	<LD	0,26	<LD	<LD	<LD	2,18
	12-14	2005	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,02	<LD	0,22	0,28	<LD	<LD	<LD	1,51
	14-16	2003	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,61	<LD	0,18	0,24	<LD	<LD	<LD	1,03
	18-20	2000	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,45	<LD	0,16	0,17	<LD	<LD	<LD	0,78
	20-25	1997	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,81	<LD	0,22	0,41	0,94	<LD	<LD	2,37
	25-30	1992	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,38	<LD	0,17	0,26	<LD	<LD	<LD	0,82
	30-35	1988	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,51	<LD	0,23	0,58	<LD	<LD	<LD	1,32
	35-40	1983	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,28	<LD	0,17	0,12	<LD	<LD	<LD	0,57
	40-45	1977	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,71	<LD	0,16	0,11	<LD	<LD	<LD	0,97
	45-50	1973	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,50	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	0,56
	50-55	1967	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,60	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	0,66
	55-60	1963	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	0,35
	60-65	1957	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,37	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	0,42
	65-70	1953	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,81	<LD	0,25	0,21	<LD	<LD	<LD	1,27
70-75	1947	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,61	<LD	0,18	0,10	<LD	<LD	<LD	0,90	
<b><i>AL-MUN</i></b>	02-04	2010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,30	<LD	0,58	1,73	<LD	<LD	<LD	3,61
	06-08	2006	<LD	<LD	<LD	0,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,70	<LD	0,43	1,50	<LD	<LD	<LD	2,82
	10-12	2002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,51	<LD	0,51	1,78	<LD	<LD	<LD	2,80
	14-16	1998	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,71	<LD	0,68	1,90	<LD	<LD	<LD	3,29

	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>α- endos</i>	<i>β- endos</i>	<i>cis- Non</i>	<i>cis- Clor</i>	<i>Sulf. endos</i>	<i>Endr</i>	<i>Hept</i>	<i>Hept epóx</i>	<i>α- HCH</i>	<i>γ- HCH</i>	<i>Metox</i>	<i>p,p'- DDD</i>	<i>p,p'- DDE</i>	<i>p,p'- DDT</i>	<i>trans- Non</i>	<i>trans- Clor</i>	<i>ΣOCPs</i>
	18-20	1994	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,70	<LD	0,35	1,69	<LD	<LD	<LD	2,73
	20-25	1991	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,27	1,34	<LD	<LD	<LD	1,61
	25-30	1987	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,25	<LD	0,18	0,41	<LD	<LD	<LD	0,85
	30-35	1983	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16	0,20	<LD	<LD	<LD	0,36
	35-40	1978	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,37	<LD	<LD	0,12	<LD	<LD	<LD	0,49
	40-45	1969	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,39	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	0,44
	45-50	1966	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	0,08
	50-55	1956	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,33	<LD	<LD	<LD	0,33
	55-60	1940	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14	<LD	<LD	<LD	0,14
	60-65	1929	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,17	<LD	<LD	<LD	0,17
	65-70	1915	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,22	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	0,37
<b>RJ-RPS</b>	00-02	2021	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,67	<LD	0,39	0,51	0,23	<LD	<LD	1,81
	02-04	2018	<LD	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,95	<LD	0,38	0,57	0,21	<LD	<LD	2,19
	04-06	2015	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,57	<LD	0,33	0,50	0,19	<LD	<LD	1,58
	06-08	2012	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,02	<LD	0,37	0,65	0,21	<LD	<LD	2,26
	08-10	2009	<LD	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,91	<LD	0,38	0,67	0,19	<LD	<LD	2,25
	10-12	2005	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,52	<LD	0,23	0,37	0,17	<LD	<LD	1,30
	12-14	2001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,85	<LD	0,31	0,50	0,17	<LD	<LD	1,83
	14-16	2000	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,90	<LD	0,30	0,46	0,17	<LD	<LD	1,83
	16-18	1997	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,45	<LD	0,41	0,72	0,26	<LD	<LD	1,85
	18-20	1995	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,72	<LD	0,33	0,81	0,18	<LD	<LD	2,04
	20-25	1987	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,92	<LD	0,38	0,68	0,17	<LD	<LD	2,16
	25-30	1978	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,03	<LD	1,44	1,11	0,18	<LD	<LD	3,76
	30-35	1945	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,22	<LD	1,22	1,10	<LD	<LD	<LD	3,55
<b>RJ-SUR</b>	02-04	2012	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,58	<LD	<LD	<LD	0,58
	04-06	2009	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,69	<LD	<LD	<LD	0,69

	<i>Prof.</i> ( <i>cm</i> )	<i>Ano</i>	<i>α-</i> <i>endos</i>	<i>β-</i> <i>endos</i>	<i>cis-</i> <i>Non</i>	<i>cis-</i> <i>Clor</i>	<i>Sulf.</i> <i>endos</i>	<i>Endr</i>	<i>Hept</i>	<i>Hept</i> <i>epóx</i>	<i>α-</i> <i>HCH</i>	<i>γ-</i> <i>HCH</i>	<i>Metox</i>	<i>p,p'-</i> <i>DDD</i>	<i>p,p'-</i> <i>DDE</i>	<i>p,p'-</i> <i>DDT</i>	<i>trans-</i> <i>Non</i>	<i>trans-</i> <i>Clor</i>	<i>ΣOCPs</i>
	06-08	2006	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,86	<LD	<LD	<LD	0,86
	08-10	2003	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,55	<LD	<LD	<LD	0,55
	10-12	2001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,72	1,95	<LD	<LD	2,67
	14-16	1997	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,80	<LD	<LD	<LD	0,80
	16-18	1995	<LD	1,77	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,78	1,34	<LD	<LD	<LD	3,89
	25-30	1985	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,50	<LD	<LD	<LD	1,50
	30-35	1981	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	0,83	<LD	<LD	<LD	1,13
	35-40	1978	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,29	0,71	0,60	1,20	<LD	<LD	<LD	2,79
	40-45	1974	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,35	<LD	<LD	0,06	<LD	<LD	<LD	0,41
	55-60	1959	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,17	<LD	<LD	0,10	<LD	<LD	<LD	0,27
	60-65	1954	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,39	<LD	0,48	1,19	<LD	<LD	<LD	2,06
	80-85	1917	<LD	1,80	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,49	<LD	0,39	0,87	<LD	<LD	<LD	3,54
<b><i>RJ-EST</i></b>	02-04	2017	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,39	<LD	0,59	3,57	<LD	<LD	<LD	6,55
	06-08	2004	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,34	2,24	<LD	<LD	<LD	2,58
	10-12	1993	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,39	1,98	<LD	<LD	<LD	2,37
	14-16	1975	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,44	<LD	0,34	0,50	<LD	<LD	<LD	5,28
	18-20	1970	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,98	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	<LD	3,11
	20-25	1967	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,97	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	1,04
	25-30	1956	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,97	<LD	<LD	0,07	<LD	<LD	<LD	1,04
	30-35	1944	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,95	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	1,04
	35-40	1933	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,27	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,27

*α*-Endos: *α*-Endossulfam, *β*-Endos: *β*-Endossulfam, *cis*-Non: *cis*-Nonaclor, *cis*-Clor: *cis*-Clordano, Sulf endos: Sulfato de endossulfam, Endr: Endrin, Hept: Heptacloro, Hept epóx: Heptacloro epóxido, Metox : Metoxiclor, *trans*-Non: *trans*-Nonaclor, *trans*-Clor: *trans*-Clordano.











	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>Atraz</i>	<i>Bifent</i>	<i>Ciper</i>	<i>Clorp</i>	<i>Etiona</i>	<i>Fenot</i>	<i>Fenv-a</i>	<i>Fen-b</i>	<i>Parat</i>	<i>cis-Per</i>	<i>trans-Per</i>	$\Sigma$ CUPs
	14-16	1997	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	16-18	1995	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,94	0,94
	25-30	1985	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	30-35	1981	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,71	2,37	4,08
	35-40	1978	<LD	<LD	<LD	0,14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,14
	40-45	1974	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	55-60	1959	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	60-65	1954	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	80-85	1917	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b><i>RJ-EST</i></b>	02-04	2017	<LD	<LD	10,23	0,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	23,02	7,92	41,35
	06-08	2004	<LD	<LD	17,67	0,17	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	15,55	5,61	39,00
	10-12	1993	<LD	<LD	5,49	0,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	15,32	5,60	26,59
	14-16	1975	<LD	<LD	1,02	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,80	4,57	13,56
	18-20	1970	<LD	<LD	<LD	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,18
	20-25	1967	<LD	<LD	<LD	0,19	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,19
	25-30	1956	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16
	30-35	1944	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16
	35-40	1933	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16

Atraz: Atrazina, Bifent: Bifentrina, Ciper: Cipermetrina, Clorp: Clorpirifós, Fenot: Fenotrina, Fenv-a: Fenvalerato a, Fen-b: Fenvalerato b, Parat: Parationa, *cis-Per*: *cis*-Permetrina, *trans-Per*: *trans*-Permetrina,  $\Sigma$ CUPs: somatório de Atrazina, Bifentrina, Cipermetrina (I, II, III, IV), Clorpirifós, Etiona, Fenotrina, Fenvalerato a, Fenvalerato b, Parationa, *cis*-Permetrina e *trans*-Permetrina.





	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	$\Sigma DCP$	<i>EHDPP</i>	<i>TCEP</i>	<i>TCPP</i>	<i>TEHP</i>	<i>TMTP</i>	<i>TOTP</i>	<i>TPCP</i>	<i>TPP</i>	<i>TiBP</i>	<i>TnBP</i>	$\Sigma OPEs$
	10-12	2001	<LD	<LD	<LD	<LD	0,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,58
	14-16	1997	<LD	<LD	<LD	<LD	0,40	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,40
	16-18	1995	<LD	<LD	<LD	<LD	0,37	<LD	<LD	<LD	<LD	0,57	0,45	1,39
	25-30	1985	<LD	<LD	<LD	<LD	0,15	<LD	<LD	<LD	<LD	0,28	<LD	0,43
	30-35	1981	<LD	<LD	<LD	0,09	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,30	<LD	1,39
	35-40	1978	<LD	<LD	<LD	<LD	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	0,04	<LD	0,22
	40-45	1974	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	55-60	1959	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	60-65	1954	<LD	<LD	<LD	<LD	0,20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,20
	80-85	1917	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b><i>RJ-EST</i></b>	02-04	2017	<LD	15,17	<LD	6,98	943,20	<LD	<LD	<LD	1,11	2,10	<LD	968,56
	06-08	2004	<LD	11,25	<LD	2,09	1074,45	<LD	<LD	<LD	0,92	0,22	<LD	1088,92
	10-12	1993	<LD	9,51	<LD	3,51	273,08	<LD	<LD	<LD	1,39	1,29	<LD	288,79
	14-16	1975	<LD	1,72	<LD	1,01	21,44	<LD	<LD	<LD	0,40	5,82	1,95	32,34
	18-20	1970	<LD	0,93	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,87	<LD	1,80
	20-25	1967	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	1,30	1,30
	25-30	1956	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,16	<LD	0,16
	30-35	1944	<LD	0,97	<LD	<LD	0,42	<LD	<LD	<LD	0,02	<LD	0,20	1,61
	35-40	1933	<LD	0,02	<LD	0,35	0,52	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD	<LD	0,90

Tabela 47 – Filtros UV, DEET, MTCS e TCS (em ng g<sup>-1</sup>) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>2OHBP</i>	<i>4MBC</i>	<i>BP-3</i>	<i>DEET</i>	<i>EHMC</i>	<i>EHS</i>	<i>HMS</i>	<i>MTCS</i>	<i>OC</i>	<i>ODPABA</i>	<i>TCS</i>	<i>Σfiltros UV</i>	<i>ΣPCPs</i>
<b><i>RN-NAT</i></b>	02-04	2012	<LD	<LD	1,48	7,67	2,22	16,00	43,57	<LD	19,85	<LD	0,75	83,13	103,6
	04-06	2010	<LD	<LD	0,72	5,99	2,30	41,02	73,36	<LD	57,96	<LD	0,79	175,4	197,3
	06-08	2009	<LD	<LD	0,26	3,57	0,80	4,75	1,69	<LD	10,21	<LD	0,39	17,71	24,55
	10-12	2006	<LD	<LD	1,13	15,86	1,62	36,09	66,70	0,07	38,97	<LD	0,64	144,5	173,7
	12-14	2005	<LD	<LD	0,38	5,52	0,63	9,37	18,92	<LD	11,90	<LD	0,45	41,20	51,86
	14-16	2003	<LD	<LD	0,95	5,05	0,56	3,20	5,34	0,07	3,27	<LD	<LD	13,33	22,19
	18-20	2000	<LD	<LD	0,31	2,25	0,71	1,94	2,10	<LD	6,18	<LD	<LD	11,24	13,49
	20-25	1997	<LD	<LD	0,09	6,77	0,51	6,67	11,19	<LD	5,48	<LD	<LD	23,94	31,89
	25-30	1992	<LD	<LD	0,13	3,11	0,42	0,94	2,62	<LD	2,01	<LD	<LD	6,10	9,21
	30-35	1988	<LD	<LD	2,47	9,67	0,65	6,03	4,49	<LD	1,93	<LD	<LD	15,57	29,07
	35-40	1983	<LD	<LD	0,90	1,04	0,50	3,86	1,69	<LD	5,86	<LD	<LD	12,81	15,40
	40-45	1977	0,26	<LD	0,69	1,56	0,80	8,95	11,15	<LD	4,63	<LD	<LD	26,49	33,20
	45-50	1973	<LD	<LD	0,29	1,11	0,42	1,51	4,48	<LD	2,82	<LD	<LD	9,52	15,41
	50-55	1967	<LD	<LD	<LD	0,59	0,21	2,84	5,58	<LD	4,72	<LD	<LD	13,35	15,08
	55-60	1963	<LD	<LD	<LD	0,39	0,43	<LD	<LD	<LD	4,96	<LD	<LD	5,39	5,95
	60-65	1957	<LD	<LD	0,13	0,75	3,37	7,04	0,45	<LD	26,25	<LD	<LD	37,24	38,54
	65-70	1953	0,68	<LD	0,38	1,01	<LD	1,69	7,02	<LD	2,50	<LD	<LD	12,26	13,61
	70-75	1947	1,82	<LD	1,06	1,38	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,06	4,44
<b><i>AL-MUN</i></b>	02-04	2010	0,76	<LD	118,1	84,58	1,07	18,27	50,07	0,44	54,03	<LD	5,97	242,4	392,7
	06-08	2006	0,13	<LD	152,1	26,85	<LD	15,57	44,87	<LD	<LD	<LD	8,47	212,6	279,1
	10-12	2002	0,63	<LD	15,96	6,19	<LD	27,17	19,58	<LD	<LD	<LD	1,38	63,34	94,89
	14-16	1998	2,64	<LD	55,75	3,62	0,83	8,02	46,12	<LD	<LD	<LD	5,79	113,4	186,7

	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>2OHBP</i>	<i>4MBC</i>	<i>BP-3</i>	<i>DEET</i>	<i>EHMC</i>	<i>EHS</i>	<i>HMS</i>	<i>MTCS</i>	<i>OC</i>	<i>ODPABA</i>	<i>TCS</i>	$\Sigma$ <i>filtros UV</i>	$\Sigma$ <i>PCPs</i>
	18-20	1994	<LD	<LD	9,08	2,35	<LD	1,31	23,74	<LD	<LD	<LD	1,74	34,13	54,63
	20-25	1991	<LD	<LD	2,21	0,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,59	2,21	3,51
	25-30	1987	<LD	<LD	8,31	<LD	0,38	4,70	3,00	<LD	0,48	<LD	0,83	17,24	21,79
	30-35	1983	<LD	<LD	14,51	0,52	1,36	4,12	0,29	<LD	1,06	<LD	0,73	21,35	22,71
	35-40	1978	<LD	<LD	3,11	0,23	0,31	0,82	0,67	<LD	1,58	<LD	0,34	6,48	7,47
	40-45	1969	<LD	<LD	0,05	<LD	0,13	<LD	0,38	<LD	4,29	<LD	<LD	4,85	6,69
	45-50	1966	<LD	<LD	8,76	<LD	2,00	10,76	1,24	<LD	37,07	<LD	0,39	59,84	62,35
	50-55	1956	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	55-60	1940	<LD	<LD	11,98	<LD	<LD	1,81	0,12	<LD	0,69	<LD	0,75	14,61	15,90
	60-65	1929	<LD	<LD	<LD	0,25	0,93	2,41	1,00	<LD	1,18	<LD	0,25	5,52	6,01
	65-70	1915	<LD	<LD	3,94	0,73	0,04	1,28	1,06	<LD	<LD	<LD	0,38	6,32	8,10
<b><i>RJ-RPS</i></b>	00-02	2021	3,42	<LD	5,36	12,40	10,70	12,60	22,60	0,13	74,23	<LD	1,71	128,9	152,2
	02-04	2018	2,93	<LD	3,72	6,53	8,32	22,42	17,24	0,13	44,04	<LD	2,21	98,67	113,4
	04-06	2015	3,70	<LD	1,84	2,68	2,68	5,57	9,67	0,13	13,51	<LD	1,41	36,98	42,32
	06-08	2012	5,76	<LD	3,40	4,27	3,36	13,58	18,30	0,13	29,43	<LD	2,57	73,82	86,47
	08-10	2009	3,73	<LD	2,71	2,09	5,25	12,09	21,24	0,13	21,56	<LD	2,35	66,58	76,10
	10-12	2005	1,96	<LD	2,11	1,25	0,49	3,34	5,22	<LD	6,95	<LD	0,66	20,06	21,97
	12-14	2001	1,98	<LD	1,95	3,66	2,05	9,48	12,85	<LD	7,66	<LD	0,92	35,96	41,41
	14-16	2000	<LQ	<LD	2,34	<LD	1,68	5,10	7,25	<LD	7,71	<LD	0,81	24,08	25,41
	16-18	1997	3,90	<LD	2,45	<LD	0,45	9,05	13,96	0,13	10,75	<LD	0,81	40,55	45,37
	18-20	1995	4,63	<LD	3,23	<LD	1,50	11,57	30,17	<LD	33,55	<LD	0,96	84,65	89,35
	20-25	1987	4,68	<LD	1,22	2,80	0,73	6,53	8,73	<LD	18,37	<LD	0,32	40,27	44,19
	25-30	1978	3,60	<LD	2,19	0,59	1,09	13,00	13,42	0,13	7,49	<LD	0,60	40,79	47,25
	30-35	1945	5,58	<LD	2,86	<LD	1,65	12,98	16,87	<LD	8,80	<LD	0,52	48,74	53,10
<b><i>RJ-SUR</i></b>	02-04	2012	18,23	<LD	2,66	60,30	0,81	1,07	1,07	<LD	6,41	<LD	6,03	30,23	100,8
	04-06	2009	<LD	<LD	2,03	32,02	0,39	1,81	4,66	<LD	0,55	<LD	6,52	9,44	56,73

	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>2OHBP</i>	<i>4MBC</i>	<i>BP-3</i>	<i>DEET</i>	<i>EHMC</i>	<i>EHS</i>	<i>HMS</i>	<i>MTCS</i>	<i>OC</i>	<i>ODPABA</i>	<i>TCS</i>	<i>Σfiltros UV</i>	<i>ΣPCPs</i>
	06-08	2006	<LD	<LD	2,84	34,74	0,04	0,81	2,49	<LD	<LD	<LD	5,19	6,18	54,85
	08-10	2003	<LD	<LD	2,18	31,88	0,96	1,25	6,58	<LD	4,47	<LD	2,49	15,44	55,61
	10-12	2001	<LD	<LD	1,17	4,99	<LD	<LD	2,22	<LD	<LD	<LD	2,87	3,39	17,12
	14-16	1997	10,08	<LD	0,20	1,36	<LD	<LD	1,64	<LD	<LD	<LD	3,01	11,92	18,83
	16-18	1995	2,65	<LD	0,74	2,08	<LD	0,73	1,08	<LD	<LD	<LD	2,45	5,20	12,40
	25-30	1985	2,29	<LD	<LD	0,95	0,49	0,61	0,27	<LD	20,30	<LD	<LD	23,96	27,18
	30-35	1981	5,58	<LD	1,41	4,10	0,85	10,47	12,94	<LD	16,73	<LD	<LD	47,97	64,25
	35-40	1978	1,32	<LD	1,61	4,34	0,09	6,09	9,77	<LD	<LD	<LD	0,52	18,88	30,06
	40-45	1974	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	0,83	0,79	<LD	<LD	<LD	<LD	1,62	3,40
	55-60	1959	3,41	<LD	1,79	<LQ	0,12	2,81	6,70	<LD	2,11	<LD	0,91	16,94	20,18
	60-65	1954	4,84	<LD	<LD	0,49	0,23	3,65	7,74	<LD	1,79	<LD	0,96	18,26	21,34
	80-85	1917	<LQ	<LD	<LD	4,03	0,58	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,58	5,12
<b><i>RJ-EST</i></b>	02-04	2017	19,77	<LD	2,85	7,11	5,34	61,10	99,92	0,16	174,6	<LD	34,55	363,6	690,2
	06-08	2004	15,05	<LD	1,13	0,60	1,39	0,76	<LD	0,10	92,61	<LD	23,07	110,9	298,2
	10-12	1993	15,47	<LD	1,42	1,63	2,51	6,58	11,76	0,12	76,04	<LD	20,66	113,8	308,1
	14-16	1975	37,16	<LD	1,54	13,07	2,55	38,27	66,83	0,14	32,81	<LD	8,95	179,2	260,3
	18-20	1970	35,56	<LD	0,16	9,16	0,85	3,67	45,35	0,10	10,61	<LD	0,53	96,21	129,8
	20-25	1967	16,72	<LD	<LD	3,54	0,35	7,41	20,94	<LD	12,98	<LD	<LD	58,40	64,02
	25-30	1956	6,52	<LD	<LD	1,20	0,50	5,37	10,95	<LD	9,66	<LD	<LD	33,00	35,65
	30-35	1944	4,93	<LD	<LD	1,85	1,61	19,66	33,24	<LD	<LD	<LD	<LD	59,43	65,03
	35-40	1933	1,03	<LD	<LD	0,52	0,11	2,02	<LD	<LD	3,88	<LD	<LD	7,04	7,86

Tabela 48 – Fragrâncias (em ng g<sup>-1</sup>) nas camadas dos testemunhos sedimentares RN-NAT, AL-MUN, RJ-RPS, RJ-SUR e RJ-EST

	<i>Prof.</i> <i>(cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>cashmer</i>	<i>celest</i>	<i>galax</i>	<i>musk</i> <i>amb</i>	<i>musk</i> <i>ket</i>	<i>musk</i> <i>mos</i>	<i>musk</i> <i>tib</i>	<i>musk</i> <i>xyl</i>	<i>OTNE</i>	<i>pantol</i>	<i>tonal</i>	<i>traseol</i>	$\Sigma$ <i>fragrâncias</i>
<b><i>RN-NAT</i></b>	02-04	2012	<LD	<LD	3,65	<LD	0,62	<LD	<LD	<LD	5,54	<LD	2,22	<LD	12,03
	04-06	2010	<LD	<LD	7,31	<LD	0,54	<LD	<LD	<LD	5,76	<LD	1,56	<LD	15,16
	06-08	2009	<LD	0,12	0,96	<LD	0,39	<LD	<LD	<LD	1,41	<LD	<LD	<LD	2,88
	10-12	2006	<LD	<LD	6,39	<LD	0,59	<LD	<LD	<LD	4,01	<LD	1,62	<LD	12,62
	12-14	2005	<LD	<LD	2,38	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,73	<LD	0,60	<LD	4,70
	14-16	2003	<LD	<LD	1,53	<LD	0,28	<LD	<LD	<LD	1,73	<LD	0,20	<LD	3,75
	18-20	2000	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	20-25	1997	<LD	<LD	0,68	<LD	0,36	<LD	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	<LD	1,17
	25-30	1992	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	30-35	1988	<LD	<LD	1,42	<LD	0,27	<LD	<LD	<LD	1,75	<LD	0,40	<LD	3,83
	35-40	1983	<LD	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,44	<LD	<LD	<LD	1,55
	40-45	1977	<LD	<LD	0,99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,86	<LD	0,30	<LD	5,15
	45-50	1973	<LD	<LD	0,81	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,82	<LD	0,14	<LD	4,77
	50-55	1967	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,14	<LD	<LD	<LD	1,14
	55-60	1963	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,18	<LD	<LD	<LD	0,18
	60-65	1957	<LD	<LD	0,54	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,54
	65-70	1953	<LD	<LD	<LD	<LD	0,34	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,34
70-75	1947	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	
<b><i>AL-MUN</i></b>	02-04	2010	<LD	<LD	19,20	<LD	<LD	<LD	0,84	<LD	35,04	<LD	4,32	<LD	59,39
	06-08	2006	<LD	<LD	7,37	<LD	1,46	<LD	<LD	<LD	20,23	<LD	2,08	<LD	31,14
	10-12	2002	<LD	<LD	4,45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	17,14	<LD	2,39	<LD	23,97
	14-16	1998	<LD	<LD	14,98	<LD	<LD	<LD	2,75	<LD	42,48	<LD	3,72	<LD	63,91
	18-20	1994	<LD	<LD	2,42	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	12,77	<LD	1,20	<LD	16,40

	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>cashmer</i>	<i>celest</i>	<i>galax</i>	<i>musk amb</i>	<i>musk ket</i>	<i>musk mos</i>	<i>musk tib</i>	<i>musk xyl</i>	<i>OTNE</i>	<i>pantol</i>	<i>tonal</i>	<i>traseol</i>	$\Sigma$ <i>fragrâncias</i>
	20-25	1991	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,12
	25-30	1987	<LD	0,18	0,60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,82	<LD	0,11	<LD	3,72
	30-35	1983	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,11
	35-40	1978	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,41	<LD	<LD	<LD	0,41
	40-45	1969	<LD	<LD	0,28	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,56	<LD	<LD	<LD	1,83
	45-50	1966	<LD	<LD	0,20	<LD	0,32	<LD	<LD	<LD	1,61	<LD	<LD	<LD	2,12
	50-55	1956	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	55-60	1940	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30	<LD	<LD	<LD	0,25	<LD	<LD	<LD	0,55
	60-65	1929	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	65-70	1915	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,68	<LD	<LD	<LD	0,68
<b><i>RJ-RPS</i></b>	00-02	2021	<LD	<LD	5,40	<LD	0,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,88	<LD	9,04
	02-04	2018	<LD	<LD	3,48	<LD	0,74	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,61	<LD	5,83
	04-06	2015	<LD	<LD	0,60	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,53	<LD	1,13
	06-08	2012	<LD	<LD	3,25	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,42	<LD	5,68
	08-10	2009	<LD	<LD	2,41	<LD	0,81	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,74	<LD	4,96
	10-12	2005	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	12-14	2001	<LD	<LD	0,43	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,44	<LD	0,88
	14-16	2000	<LD	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,47	<LD	0,52
	16-18	1997	<LD	<LD	1,59	<LD	0,75	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,55	<LD	3,88
	18-20	1995	<LD	<LD	2,35	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,39	<LD	3,74
	20-25	1987	<LD	<LD	0,28	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,52	<LD	0,80
	25-30	1978	<LD	<LD	2,66	<LD	0,86	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,62	<LD	5,14
	30-35	1945	<LD	<LD	1,96	<LD	0,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,13	<LD	3,84
<b><i>RJ-SUR</i></b>	02-04	2012	<LD	<LD	1,47	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,80	<LD	<LD	<LD	4,27
	04-06	2009	<LD	<LD	3,13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,62	<LD	<LD	<LD	8,75
	06-08	2006	<LD	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,66	<LD	<LD	<LD	8,73

	<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>	<i>cashmer</i>	<i>celest</i>	<i>galax</i>	<i>musk amb</i>	<i>musk ket</i>	<i>musk mos</i>	<i>musk tib</i>	<i>musk xyl</i>	<i>OTNE</i>	<i>pantol</i>	<i>tonal</i>	<i>traseol</i>	<i>Σfragrâncias</i>
	08-10	2003	<LD	<LD	0,99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,81	<LD	<LD	<LD	5,80
	10-12	2001	<LD	<LD	0,88	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,98	<LD	<LD	<LD	5,87
	14-16	1997	<LD	<LD	0,20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,33	<LD	<LD	<LD	2,53
	16-18	1995	<LD	<LD	0,41	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,26	<LD	<LD	<LD	2,67
	25-30	1985	<LD	<LD	0,25	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,95	<LD	0,07	<LD	2,27
	30-35	1981	<LD	<LD	3,57	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,18	<LD	1,43	<LD	12,18
	35-40	1978	<LD	<LD	1,29	<LD	0,38	<LD	<LD	<LD	3,90	<LD	0,75	<LD	6,32
	40-45	1974	<LD	<LD	<LD	<LD	0,38	<LD	<LD	<LD	1,41	<LD	<LD	<LD	1,78
	55-60	1959	<LD	<LD	0,13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,20	<LD	<LD	<LD	2,33
	60-65	1954	<LD	<LD	<LD	<LD	0,35	<LD	<LD	<LD	1,28	<LD	<LD	<LD	1,63
	80-85	1917	<LD	<LD	<LD	<LD	0,52	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,52
<b>RJ-EST</b>	02-04	2017	<LD	<LD	199,23	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	58,14	<LD	27,39	<LD	284,76
	06-08	2004	<LD	<LD	121,45	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	29,91	<LD	12,17	<LD	163,53
	10-12	1993	<LD	<LD	124,13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	35,04	<LD	12,72	<LD	171,88
	14-16	1975	<LD	<LD	33,63	1,52	<LD	<LD	<LD	<LD	16,73	<LD	7,08	<LD	58,95
	18-20	1970	<LD	<LD	6,78	0,82	0,67	<LD	<LD	<LD	11,79	<LD	3,71	<LD	23,77
	20-25	1967	<LD	<LD	0,29	1,25	0,33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,21	<LD	2,09
	25-30	1956	<LD	<LD	0,18	0,73	0,33	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,22	<LD	1,46
	30-35	1944	<LD	<LD	0,97	0,52	0,97	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,28	<LD	3,75
	35-40	1933	<LD	<LD	<LD	0,30	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,30

cashmer: cashmeran, celest: celestolida, galax galaxolida, musk: amb musk ambrette, musk ket: musk cetona, musk mos: musk moskene, musk tib: musk tibetene, musk xyl: musk xileno, pantol: pantolida, tonal: tonalida, traseol: traseolida, Σfragrâncias: cashmeran, celestolida, galaxolida, musk ambrette, musk cetona, musk moskene, musk tibetene, musk xileno, OTNE, pantolida, tonalida e traseolida.

## APÊNDICE F – RESULTADOS DO ENSAIO YES

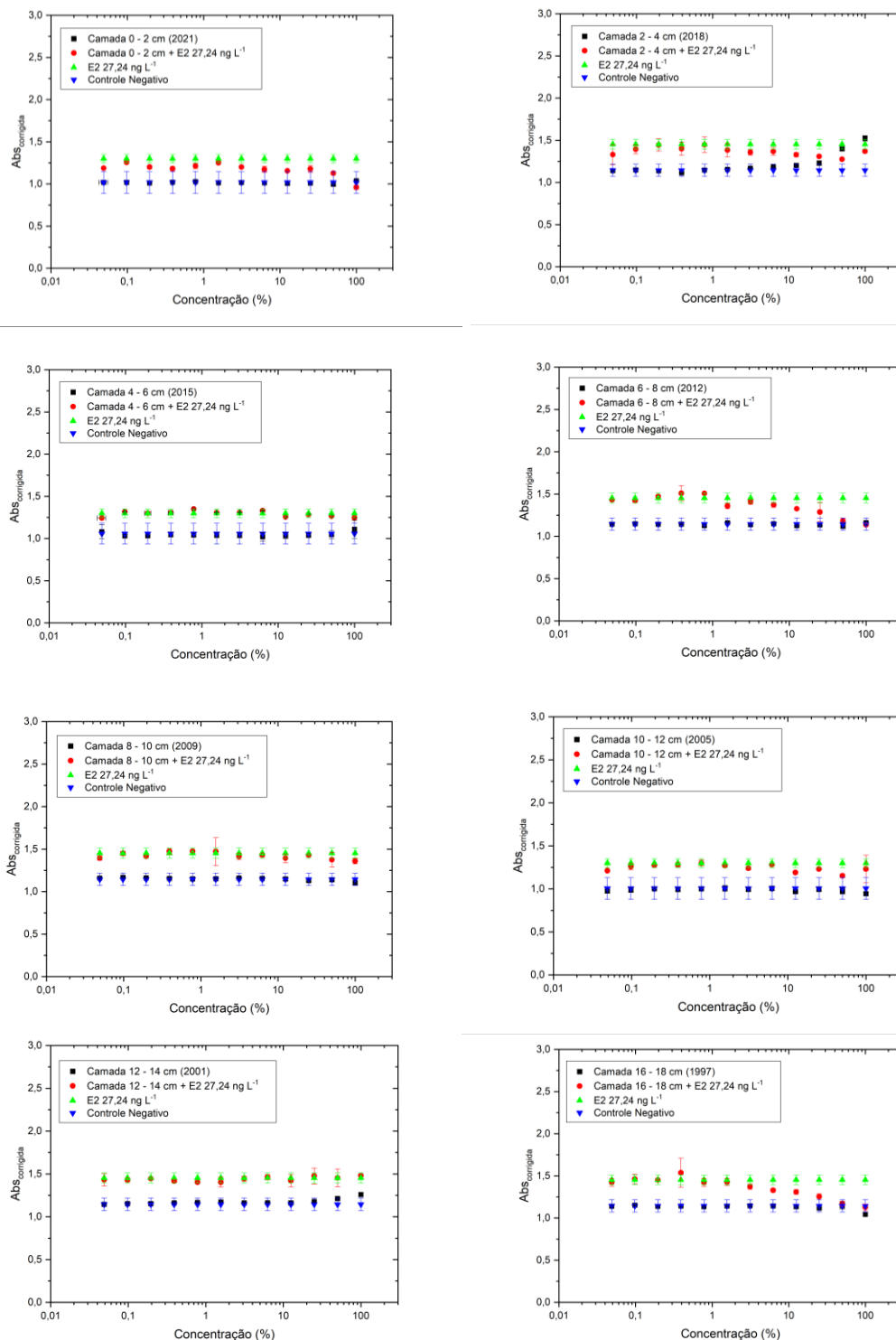


Figura 79 – Curvas dose-resposta das camadas do testemunho RJ-RPS para avaliação da atividade estrogênica e antiestrogênica e curva dose-resposta do controle positivo e negativo do ensaio YES.

(continua)

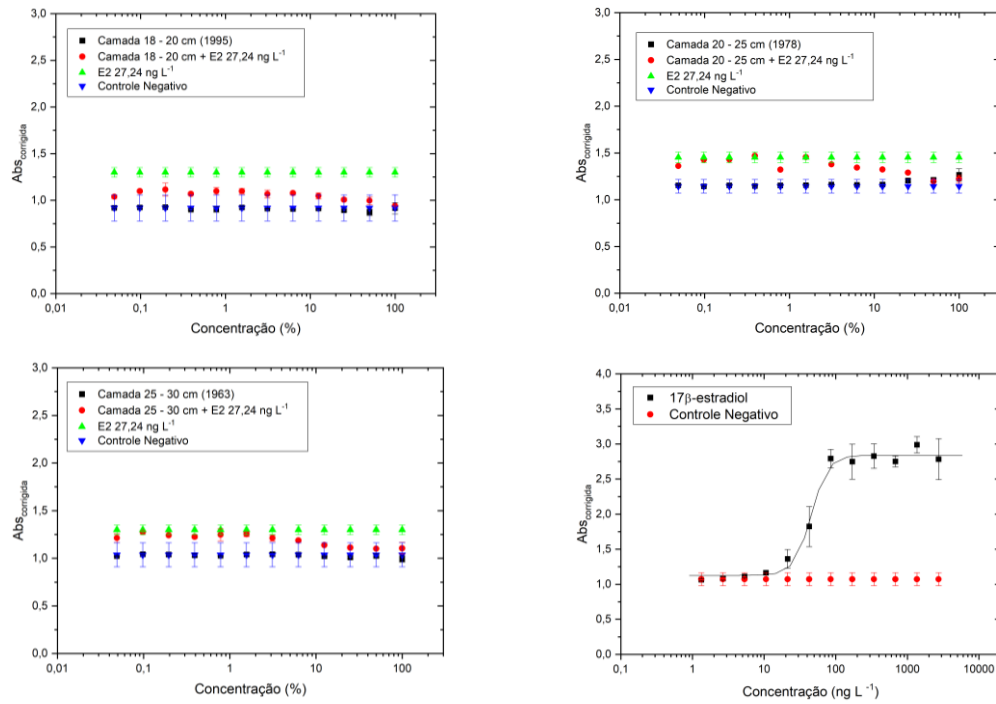


Figura 79 – Curvas dose-resposta das camadas do testemunho RJ-RPS para avaliação da atividade estrogênica e antiestrogênica e curva dose-resposta do controle positivo e negativo do ensaio YES. (conclusão)

## ANEXO A – Datação por $^{210}\text{Pb}$ dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR

Tabela 49 – Datação dos testemunhos AL-MUN, RJ-SUR e RN-NAT baseado no decaimento de  $^{210}\text{Pb}_{\text{exc}}$

	<i>RN-NAT</i>	<i>AL-MUN</i>	<i>RJ-SUR</i>
<i>Prof. (cm)</i>	<i>Ano</i>		
1	2013	2013	2014
3	2012	2010	2012
5	2010	2008	2009
7	2009	2006	2006
9	2008	2004	2003
11	2006	2002	2001
13	2005	2000	1999
15	2003	1998	1997
17	2002	1996	1995
19	2000	1994	1992
23	1997	1991	1989
28	1992	1987	1985
33	1988	1983	1981
38	1983	1978	1978
43	1977	1969	1974
48	1973	1966	1970
53	1967	1956	1966
58	1963	1940	1959
63	1957	1929	1954
68	1953	1915	1947
73	1947		1935
78	1942		1928
83	1932		1917
88	1922		1910
93	1910		1906
98	1890		

Fonte: Araujo (2018)

**ANEXO B – Caracterização dos testemunhos RN-NAT, AL-MUN e RJ-SUR quanto ao pH, Eh, nitrogênio total (NT), carbono orgânico total (COT) e teor de finos**

Tabela 50 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RN-NAT

Camada (cm)	pH	Eh	NT (mg g <sup>-1</sup> )	COT (mg g <sup>-1</sup> )	C/N	COT (%)	NT (%)	Teor de finos (%)
0-2	7,32	182	1,29	28,92	26,13	2,89	0,13	80,15
2-4	7,09	187,7	2,12	53,05	29,15	5,3	0,21	75,29
4-6	7,28	169,2	1,84	51,92	32,98	5,19	0,18	76,71
6-8	7,38	79,2	1,06	19,68	21,61	1,97	0,11	74,83
8-10	7,47	92,7	1,57	39,52	29,39	3,95	0,16	72,82
10-12	7,46	18,5	1,08	18	19,43	1,8	0,11	68,53
12-14	7,35	-36,6	1,39	35,53	29,77	3,55	0,14	61,49
14-16	7,39	-94	1,51	37,84	29,23	3,78	0,15	60,12
16-18	7,34	-111,8	1,44	40,32	32,64	4,03	0,14	60,51
18-20	7,18	-121,8	1,66	45,54	32,06	4,55	0,17	64,58
20-25	7,13	-130,9	1,33	33,98	29,84	3,4	0,13	64,61
25-30	7,11	-148,2	0,99	30,97	36,36	3,1	0,1	58,06
30-35	7,01	-139,5	1,65	47,88	33,79	4,79	0,17	47,26
35-40	6,97	-46,3	2,19	73,86	39,42	7,39	0,22	63,82
40-45	6,96	-102,5	2,77	99,04	41,77	9,9	0,28	56,89
45-50	6,96	-100,3	1,91	66,23	40,53	6,62	0,19	56,78
50-55	6,94	-111,4	1,44	27,46	22,31	2,75	0,14	49,7
55-60	6,9	-111,3	2	74,48	43,4	7,45	0,2	49,52
60-65	6,92	-124,8	2,17	71,98	38,75	7,2	0,22	45,1
65-70	6,9	-125,9	2,05	56,45	32,19	5,65	0,2	51,91
70-75	6,87	-114,1	1,61	50,18	36,41	5,02	0,16	53,49
75-80	6,87	-142,9	1,61	54,61	39,67	5,46	0,16	53,05
80-85	6,84	-140,2	1,24	39,81	37,38	3,98	0,12	57,3
85-90	6,84	-140,8	1,33	42,55	37,24	4,25	0,13	57,15
90-95	6,88	-142,5	1,26	41,69	38,53	4,17	0,13	56,6
95-100	6,81	-140,6	1,36	44,58	38,35	4,46	0,14	57,87

Fonte: Araujo (2018)

Tabela 51 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho AL-MUN

Camada (cm)	pH	Eh	NT (mg g <sup>-1</sup> )	COT (mg g <sup>-1</sup> )	C/N	COT (%)	NT (%)	Teor de finos (%)
0-2	6,79	-20,9	2,19	49,62	26,3	4,96	0,22	58,20
2-4	5,82	90,9	1,95	53,98	32,3	5,4	0,2	71,26
4-6	5,72	104,1	2,49	74,63	34,9	7,46	0,25	68,62
6-8	5,72	212	2,76	80	33,8	8	0,28	70,46
8-10	5,33	199,6	2,37	70,15	34,5	7,02	0,24	63,78
10-12	5,18	201,6	2,73	88,44	37,7	8,84	0,27	80,14
12-14	5,43	266	3,21	102	37,0	10,2	0,32	86,74
14-16	5,46	219,9	2,57	87,85	39,8	8,79	0,26	87,95
16-18	5,53	231,1	2,34	61,38	30,6	6,14	0,23	87,94
18-20	5,6	143,8	2,03	50,74	29,1	5,07	0,2	87,18
20-25	5,7	19,9	2,22	55,59	29,2	5,56	0,22	87,4
25-30	5,87	177,5	2,42	63,7	30,7	6,37	0,24	86,11
30-35	5,7	64,2	2,01	60,54	35,1	6,05	0,2	93,51
35-40	5,57	50,2	1,83	35,53	22,6	3,55	0,18	86,11
40-45	5,73	138,7	1,61	29,79	21,5	2,98	0,16	89,77
45-50	5,76	169,1	1,74	31,67	21,3	3,17	0,17	84,62
50-55	5,55	173,6	1,9	30,54	18,7	3,05	0,19	87,61
55-60	5,69	175,2	2,14	30,15	16,4	3,02	0,21	88,03
60-65	5,63	193,8	2,09	25,21	14,0	2,52	0,21	89,35
65-70	5,71	196	1,89	27,22	16,8	2,72	0,19	88,21
70-75	5,69	175,4	2,28	35,52	18,1	3,55	0,23	86,96
75-80	6,19	206,2	2,44	42,83	20,4	4,28	0,24	83,26
80-85								
85-90								
90-95								
95-100								

Fonte: Araujo (2018)

Tabela 52 – Teor de finos, carbono orgânico total (COT %), nitrogênio total (NT %), razão C/N, pH e Eh (mV) ao longo do testemunho RJ-SUR

Camada (cm)	pH	Eh	NT (mg g <sup>-1</sup> )	COT (mg g <sup>-1</sup> )	C/N	COT (%)	NT (%)	Teor de finos (%)
0-2	6,96	-58,4	1,21	18,89	18,21	1,89	0,12	89,54
2-4	6,72	-108,7	1,55	31	23,38	3,1	0,15	91,13
4-6	6,71	-120,9	1,08	17,26	18,63	1,73	0,11	90
6-8	6,65	-135,8	1,31	22,93	20,4	2,29	0,13	85,72
8-10	6,68	-200,4	1,35	35,29	25,42	3,53	0,14	87,47
10-12	6,67	-182,1	1,41	32,62	26,94	3,26	0,14	85,27
12-14	6,69	-157	0,87	10,91	14,62	1,09	0,09	84,95
14-16	6,7	-302	1,63	45,72	32,71	4,57	0,16	85,89
16-18	6,65	-304,9	2,27	62,25	31,97	6,23	0,23	82,16
18-20	6,7	-129,5	2,43	69,62	33,4	6,96	0,24	75,05
20-25	6,67	-122,8	1,38	35,97	30,46	3,6	0,14	84,87
25-30	6,68	-115,7	1,81	50,2	32,3	5,02	0,18	70,23
30-35	6,68	-149,2	1,78	61,02	39,9	6,1	0,18	72,06
35-40	6,68	-138	1,57	41,75	30,99	4,18	0,16	71,12
40-45	6,67	-72,5	1,35	33,51	29	3,35	0,13	78,97
45-50	6,64	-50,8	1,45	36,17	29,15	3,62	0,14	76,13
50-55	6,63	-76,7	1,72	50,66	34,29	5,07	0,17	74,31
55-60	6,62	-87,3	1,19	23,43	23,06	2,34	0,12	81,68
60-65	6,62	-106,7	1,69	42,52	29,37	4,25	0,17	92,47
65-70	6,85	-131,7	1,33	34,69	30,36	3,47	0,13	92,8
70-75	6,59	-270	1,45	38,74	31,23	3,87	0,14	93,72
75-80	6,81	-139	1,07	21,9	23,96	2,19	0,11	93,88
80-85	6,72	-126,9	1,25	24,43	22,75	2,44	0,13	96,17
85-90	6,52	-150,3	1	19,48	22,74	1,95	0,1	81,44
90-95	6,54	-150,1	0,66	13,65	24,12	1,37	0,07	84,65
95-100	6,54	-147,1	1,03	21,03	23,76	2,1	0,1	78,78

Fonte: Araujo (2018)