

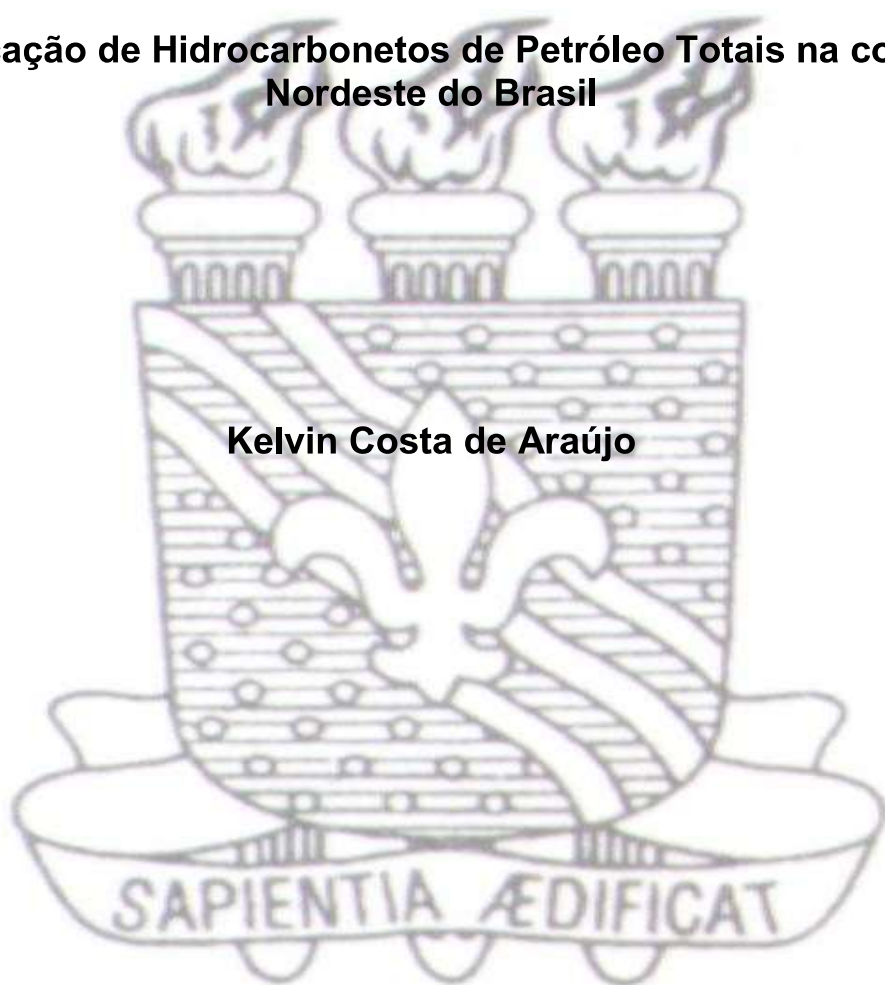


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**Identificação de Hidrocarbonetos de Petróleo Totais na costa do
Nordeste do Brasil**

Kelvin Costa de Araújo



**João Pessoa – PB
Julho/2023**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO



Kelvin Costa de Araújo (CNPQ)

**Tese apresentada como
requisito para obtenção do título
de Doutor em Química pelo
Programa de Pós Graduação em
Química da Universidade
Federal da Paraíba.**

**Orientador: Profº Drº Wallace Duarte Fragoso
Coorientadora: Profª Drª Ilda Antonieta Salata Toscano**

***João Pessoa – PB
Julho/2023***

Identificação de Hidrocarbonetos de Petróleo Totais na costa do Nordeste do Brasil.

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Kelvin Costa de Araújo e aprovada pela banca examinadora em 31 de julho de 2023.

Documento assinado digitalmente
 WALLACE DUARTE FRAGOSO
Data: 31/07/2023 14:42:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wallace Duarte Fragoso
DQ/UFPB
Orientador/Presidente

Documento assinado digitalmente
 ILDA ANTONIETA SALATA TOSCANO
Data: 31/07/2023 15:03:26-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
DQ/UFPB
2ª. Orientadora

Documento assinado digitalmente
 EDENIR RODRIGUES PEREIRA FILHO
Data: 31/07/2023 19:48:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
UFSCar/SP
Examinador

Documento assinado digitalmente
 JOSE SOUTO ROSA FILHO
Data: 31/07/2023 17:05:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Souto Rosa Filho
UFPE/PE
Examinador

Documento assinado digitalmente
 AILTON JOSE MOREIRA
Data: 01/08/2023 10:58:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dr. Ailton José Moreira
UNESP-SP
Examinador

Documento assinado digitalmente
 LILIANA DE FATIMA BEZERRA LIRA DE PON
Data: 31/07/2023 16:03:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
DQ/UFPB
Examinadora

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A658i Araújo, Kelvin Costa de.

Identificação de hidrocarbonetos de petróleo totais
na costa do Nordeste do Brasil / Kelvin Costa de
Araújo. - João Pessoa, 2023.

93 f. : il.

Orientação: Wallace Duarte Fragoso.

Coorientação: Ilda Antonieta Salata Toscano.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Poluição marítima - Óleo. 2. Hidrocarbonetos de
Petróleo Totais (TPHs). 3. Espectroscopia de
fluorescência. 4. PARAFAC. I. Fragoso, Wallace Duarte.
II. Toscano, Ilda Antonieta Salata. III. Título.

UFPB/BC

CDU 551.466.3(043)

DEDICATÓRIA

A PARAÍBA

....

Aqui até os dinossauros
Fizeram morada
E a gente pode ao som
De jackson pandeirear
Ouvir a voz que na bandeira
Ficou estampada
Dar frutos
Que o tempo e a história
Não vão apagar

Eu sou da Paraíba, é meu esse lugar
A cara desse povo tem a minha cara
Encanto de beleza que me faz sonhar
Lugar tão lindo assim pra mim, é joia rara

Que bom estar no ponto mais oriental
Astrologicamente ser um ariano
Rimar como um Augusto tão angelical
Eu sou muito feliz
Eu sou paraibano

....

Eu sou paraibano

Ton Oliveira

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que na sua imensa bondade me proporcionou a vida, ensinamentos e realizar tal sonho! O caminho foi longo até aqui, mas Sua presença sempre foi sentida.

Quero agradecer à sociedade brasileira, que possibilitou à um filho do sertão potiguar, sem quaisquer outras possibilidades, se tornar um doutor.

Agradeço a minha mãe, uma guerreira incansável, que merece meu mais sincero agradecimento. Um exemplo de inspiração, uma sonhadora como eu, que sonhou esse momento junto comigo. Mãe essa vitória é sua!

Agradeço também ao meu pai, que, mesmo estando distante, sempre se fez presente em minha vida.

À tia Rosa, que quebrou barreiras, a primeira pessoa da família a se formar.

Aos demais familiares, que acompanharam e apoiaram minha jornada, sou grato por todo o amor e incentivo recebidos.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, Professor Wallace Fragoso, que não mediu esforços para a realização desse estudo. Sua disponibilidade em qualquer horário e dia, aliada à sua experiência profissional e amizade, o tornam um exemplo a ser seguido.

À minha coorientadora, Professora Ilda Toscano, agradeço por cada conhecimento transmitido. Aprendi muito mais que analítica, aprendi a viver a academia. Quero honrar seu profissionalismo e humanidade.

Quero mencionar a professora Cláudia Cunha, que esteve sempre presente no LEQA. Sua presença e orientação foram inestimáveis.

Agradeço ao Professor Ernesto Chaves, pela disponibilidade, pelos ensinamentos e por ter me recebido tão bem em seu grupo.

À Lucimary, agradeço pela amizade importante que construímos. Sua companhia e apoio foram fundamentais em minha jornada.

Aos amigos Eugênia, Eduarda, Levi, Matheus, Anne, Alcides, Larissa e Jéssica. Vocês são demais!

Aos amigos do LEQA, Jaqueline, Hebert, Rayanne e Eduarda, quero agradecer por tornarem os dias no laboratório mais leves. Obrigado por todo companheirismo e amizade.

Aos amigos do banquinho da UFSCar, Fernanda, Eryka, Gabriel, Felipão, Jeyse, Iza, Regianne, Leandro e tantos outros, agradeço por me receberem de braços abertos..

Aos demais amigos e colegas da pós-graduação, sou grato pela troca de conhecimento e pela amizade construída ao longo dessa jornada.

Quero expressar meu reconhecimento aos professores do PPGQ (Programa de Pós-Graduação em Química), bem como todos os profissionais que ao longo desses anos contribuíram para a minha formação.

Ao grande Marcos Pequeno, meu agradecimento especial.

Agradeço aos profissionais responsáveis pela limpeza de nossos ambientes, em especial a Nilva e Rita. Obrigado pela dedicação.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão ao CNPq pelo incentivo e pela bolsa concedida, que foram fundamentais para o desenvolvimento de minha pesquisa.

A todos mencionados e a todos que, de alguma forma, contribuíram para minha trajetória, meu sincero agradecimento. Sem vocês, nada disso seria possível.

Muito obrigado!

“Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o que,
com frequência, poderíamos ganhar, por simples medo
de arriscar”

William Shakespeare

TÍTULO: Identificação de Hidrocarbonetos de Petróleo Totais na costa do Nordeste do Brasil.

AUTOR: Kelvin Costa de Araújo

ORIENTADOR: Prof^o Dr^o Wallace Duarte Fragoso

COORIENTADORA: Prof^a Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano

RESUMO

Em agosto de 2019, ocorreu um grande vazamento de óleo que atingiu a costa nordestina do Brasil. Por mais de dois anos após o incidente, ainda se encontravam resíduos de óleo bruto nas praias e, até hoje, pouco se sabe sobre a causa e os impactos desse vazamento. Em incidentes dessa natureza, vários contaminantes podem ser introduzidos no meio ambiente. Os Hidrocarbonetos de Petróleo Totais (TPHs), em particular os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), são uma classe relevante de contaminantes orgânicos conhecidos por suas potenciais propriedades mutagênicas e carcinogênicas. Para investigar a presença desses contaminantes na costa nordestina, realizamos amostragens de água e óleo em pontos críticos, em uma extensão de 430 km ao longo da costa, incluindo 33 praias em 4 estados. O monitoramento foi conduzido com amostragens semestrais por um ano e meio. As amostras de água foram classificadas como mar aberto, águas abrigadas e águas doces e estuarinas. As amostras de óleo foram submetidas a processos de exposição em água marinha sintética e os componentes lixiviados submetidos a degradação. Foram realizadas análises diretas da matriz de fluorescência sincrônica, que foram transformadas em matrizes espectrais de excitação e emissão. Esse procedimento maximiza o domínio espectral e minimiza a aquisição de sinais de espalhamento. Os perfis espectrais das amostras de água modelados com PARAFAC revelaram a presença de contaminantes TPHs como tipo-naftaleno e tipo-dibenzotiofeno. O monitoramento da região impactada demonstrou que, mesmo após mais de um ano do incidente, os contaminantes ainda estavam presentes nas amostras de água. Nas amostras de óleo, identificamos a presença de cinco derivados de TPHs, com destaque para o tipo-perileno, que foi encontrado em grande parte das amostras estudadas. O procedimento proposto para a degradação desses contaminantes apresentou elevada eficiência, com total degradação em apenas dois minutos.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo no Brasil; TPHs; Espectroscopia de fluorescência; PARAFAC.

TITLE: Identification of Total Petroleum Hydrocarbons on the Northeast coast of Brazil.

AUTOR: Kelvin Costa de Araújo

ORIENTADOR: Prof^o Dr^o Wallace Duarte Fragoso

COORIENTADORA: Prof^a Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano

ABSTRACT

In August 2019, a major oil spill occurred, affecting the northeastern coast of Brazil. For over two years after the incident, traces of crude oil could still be found on the beaches, and to this day, little is known about the cause and impacts of this spill. In incidents of this nature, various contaminants can be introduced into the environment. Total Petroleum Hydrocarbons (TPHs), particularly Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), are a relevant class of organic contaminants known for their potential mutagenic and carcinogenic properties. To investigate the presence of these contaminants on the northeastern coast, we conducted water and oil sampling at critical points along a 430 km stretch of coastline, including 33 beaches in 4 states. The monitoring was conducted through semi-annual sampling for a year and a half. Water samples were classified as open sea, sheltered waters, and freshwater and estuarine waters. Oil samples were subjected to exposure processes in synthetic seawater, and the leached components underwent degradation. Direct analyses of the synchronous fluorescence matrix were performed, which were transformed into excitation and emission spectral matrices. This procedure maximizes the spectral domain and minimizes the acquisition of scattering signals. Spectral profiles of water samples modeled with PARAFAC revealed the presence of TPH contaminants such as naphthalene-like and dibenzothiophene-like compounds. Monitoring of the impacted region demonstrated that even after more than a year from the incident, the contaminants were still present in the water samples. In the oil samples, we identified the presence of five TPH derivatives, with a notable amount of perylene-like compound found in most of the studied samples. The proposed procedure for the degradation of these contaminants exhibited high efficiency, with complete degradation occurring in just two minutes.

Keywords: Oil in Brazil; TPHs; Fluorescence spectroscopy; PARAFAC.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** : Representação da mesma espectral das técnicas (a) EEM e (b) SFM.
- Figura 2** : Representação gráfica da fatoração em três vias realizada pelo PARAFAC.
- Figura 3** : Construção de um tensor de dados para EEM com I amostras, J comprimentos de onda de emissão e K comprimentos de onda de excitação.
- Figura 4** : Interface do MVC2 para o MatLab (*Mathworks*).
- Figura 5** : Representação geométrica da PCA, na qual a PC1 e PC2 apresentam variância relevante e a PC3 é o resíduo.
- Figura 6** : Espectros da mistura de Fenantreno com amostra de escoamento urbano. Em que (a) Fenantreno; (b e c) são componentes da amostra de escoamento urbano. As figuras I e II são as reconstruções dos perfis espectrais.
- Figura 7** : Comparação de espectros EEM de 5 fatores do PARAFAC com HPAs individuais propostos.
- Figura 8** : *Fingerprints* de perfis de componentes obtidos de amostras de águas coletadas no caso *DeepHorizon*, Golfo do México.
- Figura 9** : (a) Comparação entre a área útil do espectro com a presença dos artefatos espectrais e a (b) adição de *NaN* na região com presença desses artefatos.
- Figura 10** : Mancha de óleo registrada na praia de Peroba – Alagoas, um dos estados mais atingidos.
- Figura 11** : Extensão geográfica da área de estudo.
- Figura 12** : Espectro de fluorescência 3D de amostra de água coletada na Praia do Amor, PB. (a) Espectro de fluorescência sincrônica medido, (b) espectro de fluorescência EEM recuperado após o cisalhamento do espectro de fluorescência sincrônica.
- Figura 13** : Acionamento da lâmpada por micro-ondas para a degradação dos TPHs.
- Figura 14** : EEM de amostras não expostas ao derramamento de óleo, coluna I, e exposta, coluna II. (a.I) água marinha sintética e (a.II) água marinha sintética pós contato com óleo. (b.I) água marinha coletada em Florianópolis – SC e (b.II) água marinha coletada na Barreira de Boqueirão – AL. (c.I) água marinha coleta no PEMAV antes do vazamento de óleo e (c.II) água marinha coletada no mesmo ponto após o derramamento.
- Figura 15** : S_{fit} demonstrando o número componentes deconvoluídos pelo PARAFAC
- Figura 16** : EEM de uma amostra representativa obtida pelo coversão de SFM e os espectros de excitação e emissão dos 4 componentes obtidos pela decomposição do PARAFAC.
- Figura 17** : Biplot para 2 PC's. Amostras do tipo SHC plotadas em círculos pretos, EC em quadrados magentas, FW em triângulos verdes e amostras controle em estrelas vermelhas. Os pesos estão apresentados em asteriscos azuis. Os EEM reconstruídos dos componentes podem ser observados abaixo do plot principal.
- Figura 18** : S_{fit} determinando o números de componentes.

- Figura 19** : Biplot para 2 PC's. Amostras coletadas em janeiro de 2020 em preto, em agosto de 2020 representadas em azul e amostragens realizadas em janeiro de 2021 apresentadas na cor vermelha. Os pesos estão apresentados em asteriscos verdes. Os EEM reconstruídos dos componentes podem ser observados abaixo do plot principal.
- Figura 20** : Exemplo de óleos coletados. (a) nas margens das praias; (b) nas rochas.
- Figura 21** : S_{fit} do número de componentes dos extratos de óleo.
- Figura 22** : HPAs observados. (1)tipo-perileno, (2)tipo-criseno e (3)tipo-fluoreno.
- Figura 23** : Espectros reconstruídos dos demais 4 componentes observados nos extratos do óleo. Sendo: (4) componente do óleo não identificado, (5) tensoativo utilizado, (6) tipo-*p*-xileno e (7) tipo-DBTO₂.
- Figura 24** : Biplot para 2 PC's. Amostras de Tabatinga-RN plotadas em triângulos, Japaratinga e Barreira de Boqueirão-AL em círculos e as amostras coletadas nas rochas em quadrados. Os pesos estão apresentados em asteriscos azuis. As cores foram atribuídas aos tempos de extração, sendo o vermelho, verde e preto para 5, 45 e 120 minutos, respectivamente.
- Figura 25** : Espectros de fluorescência das amostras de óleo nos locais: T1 e T2, coletadas na praia de Tabatinga-RN em agosto de 2020 e janeiro de 2021, respectivamente; B1, B2 e B3 coletadas em Barreira de Boqueirão-AL em janeiro de 2020, agosto de 2020 e janeiro de 2021, respectivamente; rC coletada em rochas no Caribessa-PB; rP em rochas na praia de Pitimbu-PB; rB rochas em Barreira de Boqueirão-AL.
- Figura 26** : Componentes reconstruídos obtidos nas 8 amostras de óleo estudadas. Sendo o componente 1 o tipo-perileno; componente 2 o tipo-criseno; componente 3 o tipo-dibenzotiofeno; componente 4 o tipo-naftaleno.
- Figura 27** : biplot para 2 PC's. Amostras antes da degradação em pretos, com 10 segundos de degradação em vermelho, 50 segundos em verde e após 2 minutos de degradação em azul. A amostra controle está plotada em estrela laranja. Os pesos estão apresentados em asteriscos magentas.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** : Maiores casos de derramamentos de óleo ao redor do Mundo.
- Tabela 2** : Classificação das praias estudadas.
- Tabela 3** : Praias em que foram coletadas amostras de óleo com local e data.
- Tabela 4** : Amostras de óleo selecionadas para degradação.
- Tabela 5** : Atribuições de picos dos componentes das amostras de água baseados na literatura.
- Tabela 6** : Atribuições de picos dos componentes extraídos do óleo baseados na literatura.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AL	- Alagoas
BTEX	- Grupo de Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno e Xyleno
CANDECOMP	- Modelo De Decomposição Canônica
CG-MS	- Cromatografia Gasosa acoplada com Espectroscopia de Massa
DOM	- Matéria Orgânica Dissolvida
EC	- Praias de Águas Expostas
EEM	- Espectroscopia de Fluorescência de Matrizes de Excitação e Emissão
FW	- Águas Doces
GEAQA	- Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica
LIEC	- Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
HPAs	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
TPHs	- Hidrocarbonetos de Petróleo Totais
HPLC-FSFS	- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado com Sensor Rápido de Espectroscopia de Fluorescência
LEQA	- Laboratório de Estudos em Química Ambiental
MCR	- Resolução de Curva Multivariada (<i>Multivariate Curve Resolution</i>)
MVC2	- Calibração Multivariada 2 (<i>Multivariate Calibration 2</i>)
NaN	- Not a Number
PARAFAC	- Análise de Fatores Paralelos (<i>Parallel Factor Analysis</i>)
PB	- Paraíba
PC	- Componente Principal
PCA	- Análise de Componentes Principais
PE	- Pernambuco
PEMAV	- Parque Estadual Marinho de Areia Vermelha
PF	- Polícia Federal
RN	- Rio Grande do Norte
RRMSE	- Erro Quadrático Médio da Raiz Relativa
SD	- Desvio Padrão
SFM	- Espectroscopia de Matrizes de Fluorescência Sincrônica
S_{fit}	- Ajuste Residual
SFT	- Espectroscopia de Fluorescência Total
SHC	- Praias de Água Abrigada
SSE	- Soma Quadrada dos Erros
tipo-DBT	- tipo-Dibenzotiofeno
UCCM	- Unidades de Conservação Costeiras e Marinhas
USP	- Universidade de São Paulo
UFPB	- Universidade Federal da Paraíba
λ_{Em}	- Comprimento de onda de Emissão
λ_{Exc}	- Comprimento de onda de Excitação

SUMÁRIO

1.1.	INTRODUÇÃO.....	15
1.2.	OBJETIVOS.....	17
1.2.1.	OBJETIVO GERAL.....	17
1.2.22	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
1.3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
1.3.1.	Espectroscopia De Fluorescência.....	19
1.3.2.	PARAFAC e calibração multivias.....	21
1.3.3.	Análise de componentes principais.....	24
1.3.4.	Casos de derramamento de óleo.....	25
1.3.5.	Técnicas analíticas empregadas nos principais casos de derramamento de óleo.....	27
1.4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
1.4.1.	Espectroscopia de fluorescência EEM e PARAFAC (EEM-PARAFAC) na análise de hidrocarbonetos de petróleo totais (TPHs).....	28
1.4.2	Caso de derramamentos de óleo no Brasil em 2019.....	35
2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	39
2.1.	AMOSTRAS DE ÁGUA.....	39
2.2.	MONITORAMENTO DAS ÁREAS MAIS ATINGIDAS.....	41
2.3.	TESTE COM AMOSTRAS DE ÓLEO.....	42
2.3.1.	Amostras de óleo.....	42
2.3.2.	Água marinha sintética.....	43
2.3.3.	Solubilização do óleo em água marinha sintética.....	43
2.4.	MEDIÇÕES DE FLUORESCÊNCIA SINCÔNICA.....	43
2.5.	CONVERSÃO DE FLUORESCÊNCIA SINCÔNICA EM MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO.....	44
2.6.	MODELAGEM PARAFAC E PCA.....	45
2.7.	TESTE DE DEGRADAÇÃO DOS COMPONENTES LIXIVIADOS PELO ÓLEO.....	46
2.7.1.	Preparo de amostras.....	46
2.7.2.	Degradação.....	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
3.1.	ANÁLISES EM ÁGUAS.....	49
3.1.1.	Caracterização do sinal do derramamento de óleo.....	49
3.1.2.	Determinação da presença de contaminantes do óleo nas amostras de água.....	51
3.1.3.	Derramamento de óleo no Brasil.....	54
3.1.4.	Monitoramento das regiões mais afetadas.....	57
3.2.	Avaliação das intensidades dos componentes presentes em amostras de óleo.....	59

3.3.	Degradação dos componentes lixiviados pelo óleo.....	66
4.	CONCLUSÃO.....	71
REFERÊNCIAS.....		72
Apêndices.....		83

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

OBJETIVOS

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. INTRODUÇÃO

Em 2019, o nordeste brasileiro sofreu as consequências de um derramamento de óleo de grande magnitude. Além da costa nordestina, outras regiões do país também foram afetadas, em menor escala. Esse acidente é considerado o maior desastre ambiental já registrado no litoral brasileiro. Apesar de terem se passado cerca de quatro anos do desastre ainda há poucas informações sobre a origem e a responsabilidade por esse ocorrido [1,2].

À época, diversos meios de comunicação noticiaram o ocorrido, ganhando destaque inclusive a nível internacional. O jornal The New York Times, em matéria publicada em 8 de outubro de 2019, informou que mais de 100 toneladas de óleo atingiram 132 praias em 9 estados brasileiros, somente no mês de setembro. Já os jornais alemães Bild e Taz abordaram, em setembro de 2019 e janeiro de 2020, respectivamente, a origem do óleo e a constatação de análises de que o mesmo não era de origem brasileira. Na China, o Sinchew e o Liberty Times Net repercutiram a problemática da região afetada ser um reduto e uma zona de conservação de baleias jubarte, alertando que a recuperação da área provavelmente levaria anos. Em uma matéria de dezembro de 2021, o portal G1, pertencente ao grupo Globo, relatou a conclusão da investigação da Polícia Federal brasileira, que apontou a ligação do derramamento de óleo com um navio de bandeira grega.

Os impactos decorrentes do derramamento são incertos, especialmente devido à escassez de estudos prévios realizados nas áreas afetadas, conforme observado por Abessa et al. [3] em uma revisão sistemática da produção científica sobre poluição ambiental em Unidades de Conservação Costeiras e Marinhas (UCCMs) no Brasil. Nessas circunstâncias, os componentes que podem ser lixiviados do óleo são uma preocupação, pois apresentam maior solubilidade e mobilidade em comparação com o petróleo bruto, podendo ser detectados em regiões distantes dos pontos físicos de avistamento do óleo. Entre esses componentes estão os Hidrocarbonetos de Petróleo Totais (TPHs), que são em boa parte contaminantes emergentes, ou seja, que não possuem na legislação limites para concentrações observáveis, além da possibilidade de gerarem diversos outros subprodutos de degradação que podem apresentar toxicidade. Em geral, esses contaminantes tem como método padrão para observação e quantificação a cromatografia, seja líquida ou gasosa [4].

A Espectroscopia de Fluorescência de Matrices de Excitação e Emissão (EEM)

vem ganhando destaque como alternativa aos métodos cromatográficos. O uso da EEM está associado a métodos de calibração multivias, com destaque a Análise de Fatores Paralelos (*Parallel Factor Analysis* – PARAFAC), para a identificação dos componentes presentes na matriz de dados. O PARAFAC é um método de decomposição para dados multivias [5] que atua na redução de um tensor de dados. Sena e colaboradores [6] comentam que o comportamento trilinear das matrizes de excitação e emissão, torna esse método adequado para o tratamento dos dados de espectroscopia de fluorescência. No entanto, é necessário evitar sinais de espalhamento de luz, Rayleigh e Raman, que resultam na quebra da trilinearidade das matrizes de excitação e emissão [7]. A trilinearidade está relacionada à independência dos vetores, ou seja, cada vetor é único para descrever o comportamento de um constituinte no modo de dados.

A espectroscopia de fluorescência é um método mais acessível, de custo inferior, pois requer um menor preparo de amostras e possui alta seletividade, pois lida apenas com os componentes fluorescentes [8]. Portanto, essa técnica pode ser útil no monitoramento de contaminantes e matéria orgânica nas regiões costeiras do Brasil e, assim, auxiliar na realização de estudos nessa área. Nesse contexto, propomos o uso da EEM associada ao PARAFAC para analisar amostras coletadas ao longo de 430 km da costa nordeste brasileira, com o objetivo de estimar os componentes lixiviados pelo óleo e avaliar seus possíveis impactos. Além disso, sugerimos uma melhoria no método EEM por meio da utilização da matriz fluorescência sincrônica, a fim de obter um domínio espectral maior ao mesmo tempo que evitamos facilmente as regiões de espalhamento.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a presença de Hidrocarbonetos de Petróleo Totais (TPHs) em amostras de águas marinhas e óleo bruto coletadas nas praias do nordeste brasileiro, após o derramamento de óleo que atingiu a costa tropical do Brasil em 2019.

1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar amostras em diversas praias do nordeste do Brasil em diferentes períodos climáticos após o evento de derramamento de óleo;
- Adquirir espectros de fluorescência sincrônica 3D das amostras coletadas e convertê-las em matriz de excitação-emissão maximizando a região espectral livre de sinais de espalhamento;
- Utilizar a decomposição pelo PARAFAC para obter os espectros dos componentes presentes nas amostras ambientais e com base nesses espectros caracterizar esses componentes;
- Realizar uma Análise de Componentes Principais (PCA) para observar padrões na dispersão dos componentes do óleo nas praias estudadas;
- Monitorar as regiões mais afetadas e assim acompanhar a contaminação dessas áreas;
- Extrair os contaminantes presentes no óleo bruto e propor uma relação com os TPHs encontrados na água marinha;
- Degradar os componentes lixiviados pelo óleo.

1.3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.3.1. Espectroscopia de fluorescência

A maioria das medidas espectrofluorimétricas é realizada para adquirir espectros de emissão ou excitação. Os espectros de emissão são obtidos ao registrar a intensidade da radiação emitida à medida que o comprimento de onda selecionado no monocromador de emissão, localizado em frente ao detector e a 90 graus da fonte de radiação, é varrido. Durante esse processo, a excitação é realizada em um único comprimento de onda de excitação, ou seja, o monocromador de excitação, em frente à fonte de radiação, permanece fixo. Por outro lado, os espectros de excitação são obtidos ao varrer o monocromador de excitação e monitorar a intensidade de emissão em um comprimento de onda fixo no monocromador de emissão. Um espectro tridimensional pode ser obtido ao variar o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) e, para cada valor de λ_{exc} , medir um espectro de emissão. Essa técnica é conhecida como Espectroscopia de Matrizes de Emissão e Excitação (EEM) ou Espectroscopia de Fluorescência Total (SFT). Essa abordagem representa um arranjo de dados tridimensional, onde são obtidos dados dos espectros de excitação, de emissão e da intensidade.

Uma outra forma de adquirir dados espectrofluorimétricos é por meio da espectroscopia de fluorescência sincrônica, na qual os monocromadores de emissão e excitação são varridos simultaneamente com um $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ fixo. Ao realizar as medidas variando o $\Delta\lambda$, obtém-se uma Matriz de Fluorescência Sincrônica (SFM), normalmente construída em função de $\lambda_{exc} \times \Delta\lambda$. Os espectros sincrônicos estão presentes na EEM e podem ser observados nas diagonais da matriz em ângulos de 45°.

Diversos fenômenos de espalhamento de luz, como o espalhamento de Rayleigh e o seu segundo harmônico, podem causar distorções nos dados espectrais. Além disso, outras interferências na trilinearidade dos dados podem estar associadas à dispersão de luz em soluções turvas e à dispersão Raman do solvente[9]. O espalhamento de Rayleigh ocorre quando o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) é igual ao comprimento de onda de emissão (λ_{em}), enquanto o espalhamento de segundo harmônico ocorre quando o λ_{em} é o dobro do λ_{exc} . Esses fenômenos de

espalhamento são observados em regiões específicas dos espectros.

Na Figura 1, podem ser observados os espectros EEM, Figura 1(a), e SFM, Figura 1(b), que abrangem a mesma faixa espectral. As faixas vermelhas presentes na Figura 1(a) foram adicionadas para representar os espalhamentos de Rayleigh e seu segundo harmônico. Essa intensa emissão de luz pode saturar o tubo fotomultiplicador do equipamento, e após a saturação, é necessário que o detector passe por um período de relaxamento. A ausência desse tempo de relaxamento pode introduzir variações no sinal obtido durante as medidas.

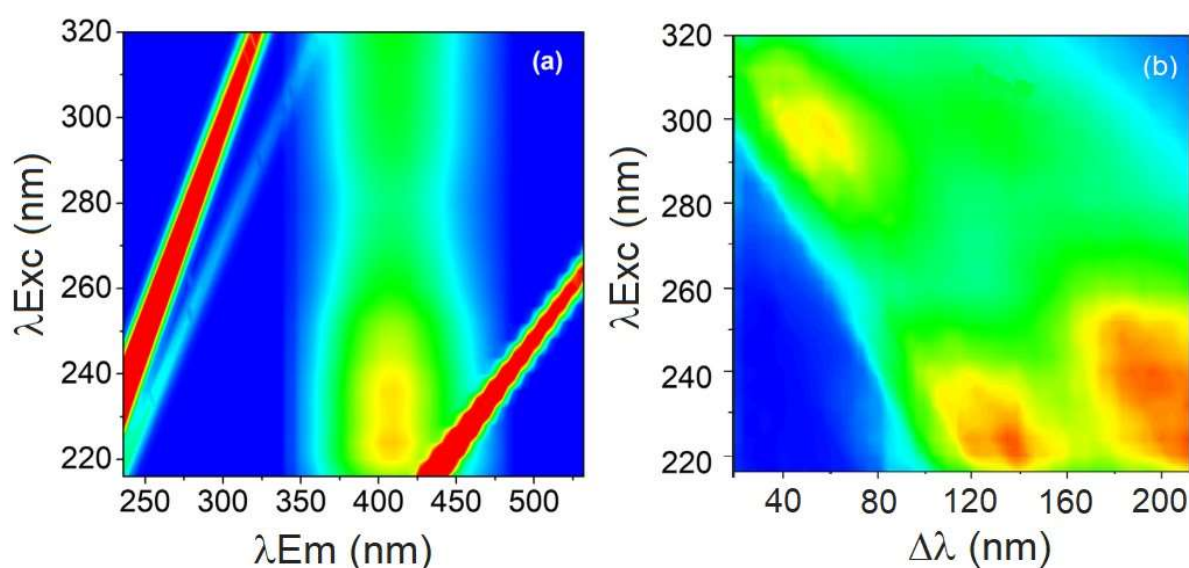


Figura 1: representação da mesma área espectral das técnicas (a) EEM e (b) SFM. Fonte: Araújo 2021[10].

É possível observar na Figura 1(b) que a região correspondente aos espalhamentos de luz é evitada. Isso ocorre devido à dinâmica dos monocromadores, que varrem simultaneamente os λ_{em} e λ_{exc} , conforme mencionado anteriormente, o que confere uma vantagem à SFM. No entanto, é importante ressaltar que a SFM não apresenta características bilineares ou trilineares, o que impede sua aplicação em algoritmos que exigem essas características da matriz de dados.

1.3.2. Análise de componentes principais

A Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica quimiométrica multivariada amplamente utilizada. Por se tratar de uma abordagem exploratória, visa analisar os dados sem criar modelos quantitativos. Por meio da PCA, as amostras são

distribuídas em um espaço multidimensional. Sua representação matemática é definida pela Equação 4, na qual a matriz "X" é decomposta em um produto de duas matrizes, "T" e "L", que correspondem aos escores e pesos, respectivamente.

$$X = TL^T \quad \text{Equação 4}$$

A matriz de escores armazena as coordenadas das amostras nos planos das diferentes componentes principais, enquanto os pesos indicam a contribuição de cada variável para a formação de cada uma dessas componentes. A matriz "E" representa os resíduos, ou seja, a informação não relevante no conjunto de dados. Na figura 5, é apresentada uma representação geométrica da Equação 4, ilustrando visualmente a relação entre as amostras, as componentes principais e os resíduos.

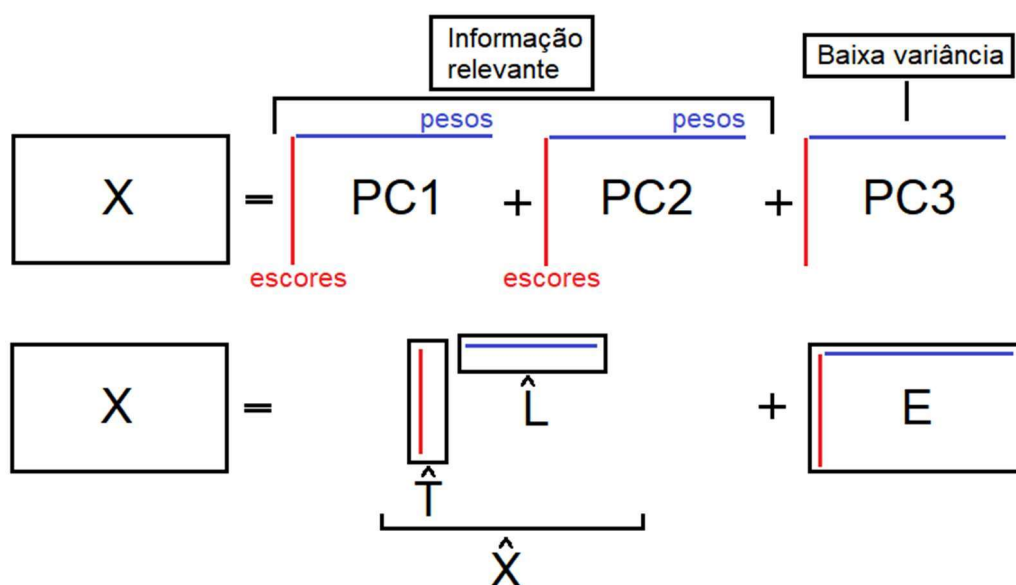


Figura 5: representação geométrica da PCA, na qual a PC1 e PC2 apresentam variância relevante e a PC3 baixa variância.

Observa-se que nesse exemplo a matriz "X" foi decomposta em três componentes principais, sendo as componentes 1 e 2 as mais relevantes, pois são responsáveis por explicar a maior parte da variância dos dados. Sendo assim, a terceira componente principal (PC3), nesse exemplo, não será considerada, pois essa

componente não é tão significativa na explicação dos dados em comparação com as demais.

Portanto, a PCA é um método que envolve projeção e compressão de dados, com o objetivo de reduzir a dimensionalidade dos dados, enquanto preserva a máxima variância possível. Cada componente principal é definida de forma a descrever a maior quantidade de variância presente no conjunto de dados. Essa abordagem permite uma representação mais compacta dos dados, facilitando a interpretação e análise subsequentes. Ao realizar essa compressão, a PCA ajuda a simplificar a complexidade dos dados, fornecendo uma visão mais abrangente e compreensível das relações entre as variáveis.

1.3.3. PARAFAC e calibração multivias

Métodos multivias possuem destaque crescente na química analítica em especial devido a chamada vantagem de segunda ordem. Essa vantagem está atrelada a eficiência do método na precisão da previsão do analito mesmo na presença de interferentes desconhecidos, ideal para amostras ambientais, alimentícias, entre outras, que são tradicionalmente compostas por grandes quantidades de constituintes. Métodos multivariados de primeira ordem por outro lado, quando na presença de interferentes ausentes no conjunto de calibração, em geral, fornecem falsas previsões do analito. Além disso, o conjunto de calibração dos métodos multivias necessita de uma menor quantidade de padrões de calibração comparada aos métodos multivariados de primeira ordem que usam extensos conjuntos de amostras de calibração, para modelar qualquer possível alteração na matriz da amostra [11].

A análise de fatores paralelos (PARAFAC) é um método aplicado para dados de segunda e terceira ordem em calibração multivias. Olivieri & Escandar [11] discutem que a calibração multivariada está atrelada a avaliação da concentração de vários constituintes em apenas uma amostra, em contraponto a calibração univariada fornece a resposta pontual de um constituinte por amostra. Logo com a calibração multivariada é possível analisar e fornecer mais dados e respostas por cada medida instrumental.

O crédito da primeira aplicação de métodos multivias na química é atribuído a

Ho e colaboradores em 1978 [12]. Em seu trabalho, os autores apresentaram a técnica de Rank Annihilation para o tratamento de dados fluorescentes de misturas de HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos). No entanto, como observado por Sena e colaboradores [6], houve uma lacuna nesse tipo de abordagem até meados da segunda metade da década de 1990, quando apenas alguns trabalhos envolvendo calibração multivariada na química analítica foram publicados.

Em seu tutorial publicado na Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems em 1997 [5], que é considerado o marco inicial do uso do PARAFAC na química analítica, Bro apresenta de forma detalhada as características e vantagens desse método. O PARAFAC, originalmente proposto por Harshman [13] como um modelo de decomposição canônica (CANDECOMP) na década de 1970, foi amplamente discutido, destacando-se a demora da utilização desse tipo de abordagem na química. Isso pode ter sido influenciado pela dificuldade instrumental em obter dados de segunda ordem e pelas limitações computacionais no tratamento desses dados.

Fundamentalmente, o PARAFAC é um modelo que representa um arranjo de dados tridimensionais $\underline{\mathbf{X}}$, o qual é decomposto em três matrizes, $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ e $\mathbf{C}$, de acordo com a equação 1:

$$\underline{\mathbf{X}} = \mathbf{A} (\mathbf{C}|\otimes|\mathbf{B})^t + \underline{\mathbf{E}} \quad \text{Equação 1}$$

onde “ $\otimes$ ” é o operador do produto de Khatri-Rao e “ t ” é o operador transposição de matriz. “ $\underline{\mathbf{E}}$ ” é uma matriz tridimensional com as mesmas dimensões de “ $\underline{\mathbf{X}}$ ” e contém o resíduo deixado pelo modelo

Essa equação também pode ser escrita através de um somatório, conforme mostrado a seguir:

$$\underline{\mathbf{X}}_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad \text{Equação 2}$$

onde x_{ijk} é um elemento do tensor $\underline{\mathbf{X}}$, a_{if} , b_{jf} e c_{kf} são elementos das matrizes $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$ e $\mathbf{C}$, respectivamente, F é o número de componentes retidos no modelo e e_{ijk} é o elemento correspondente no tensor de resíduos $\underline{\mathbf{E}}$.

Uma melhor representação da Eq.: 2 pode ser visualizada na figura 2 apresentada por Bro [5]. Nesse caso em específico podemos ver a disposição do

PARAFAC para 2 componentes ou fatores.

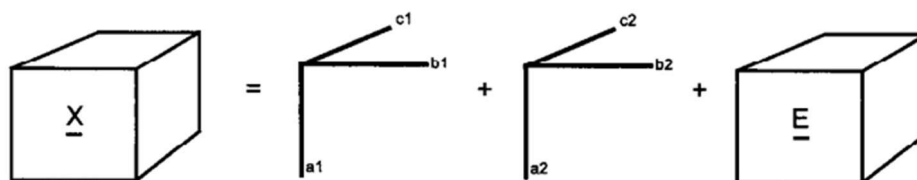


Figura 2: representação gráfica da fatoração em três vias realizada pelo PARAFAC. Fonte: Bro[5].

Como demonstrado por Bro [5], o PARAFAC é um algoritmo para tratar dados trilineares. Olivieri e Escandar [14] discutiram esse conceito e apresentaram duas abordagens para a obtenção de dados trilineares. No primeiro caso, os dados de várias matrizes de amostras são combinados para formar uma matriz tripla, o que resulta na introdução de um novo componente/via relacionado às amostras. No segundo caso, os dados de uma única amostra já estão dispostos em três vias, o que está relacionado à obtenção instrumental específica. Geralmente, o caso 1 é mais comumente utilizado e observado na literatura, especialmente em trabalhos que empregam o PARAFAC em conjunto com a espectroscopia de fluorescência. Nessa abordagem, múltiplas matrizes de amostras são combinadas, possibilitando a análise de diferentes componentes presentes nas amostras.

Na Figura 3 pode ser observado o empilhamento das matrizes de cada amostra, formando um arranjo tridimensional do conjunto de amostras. Esse arranjo para um conjunto de amostras de misturas de N componentes tem que seguir a Equação 3.

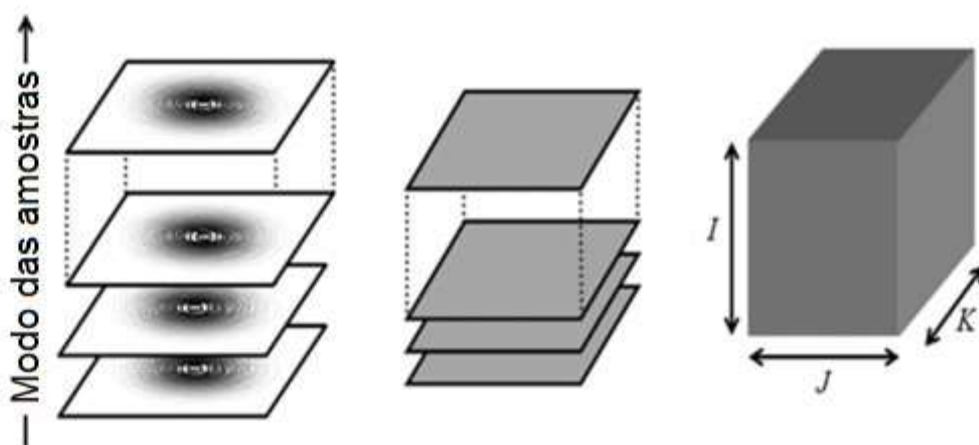


Figura 3: construção de um tensor de dados para EEM com I amostras, J comprimentos de onda de emissão e K comprimentos de onda de excitação. Fonte: Olivieri & Escandar[15].

$$X_{ijk} = \sum_{n=1}^N a_{in} b_{jn} c_{kn} \quad \text{Equação 3}$$

Na Equação 3, o termo a_{in} representa a intensidade do sinal das amostras, enquanto os termos b_{jn} e c_{kn} correspondem aos perfis da amostra nas outras duas vias. No contexto da Espectroscopia de Fluorescência de Matrizes de Excitação e Emissão (EEM), os termos b_{jn} e c_{kn} representam os espectros de excitação e emissão, respectivamente. É notável que a Equação 3 apresenta uma estrutura análoga à Equação 1, o que evidencia a dependência do método PARAFAC em relação a dados trilineares. Essa dependência proporciona benefícios significativos na reconstrução qualitativa de espectros, permitindo uma análise mais abrangente e precisa.

De acordo com Sena e colaboradores [6], a disponibilização dos algoritmos do PARAFAC por parte de Bro, na forma de toolboxes compatíveis com o software como o MatLab (Mathworks®), foi uma contribuição significativa para a disseminação desse método. Essa disponibilidade simplificou o uso do PARAFAC, facilitando sua aplicação em diversas áreas. Como resultado, desde o trabalho de Bro [5], observa-se uma clara tendência de aumento no uso do PARAFAC em diferentes campos da química.

No trabalho de Olivieri e colaboradores [14], é apresentada uma interface chamada MVC2 (*Multivariate Calibration 2*), desenvolvida para o MatLab®. Essa interface permite a utilização de diversos algoritmos de segunda ordem, como U-PLS, N-PLS, MCR-ALS e PARAFAC. Uma das principais vantagens do MVC2 é a sua

simplicidade de uso, permitindo a implementação de diferentes estratégias de calibração de segunda ordem em uma única janela. Restrições, como a não negatividade, podem ser adicionadas ao modelo em qualquer uma das vias, e também é possível centralizar os valores de acordo com a média. A figura 4 apresenta a interface do MVC2.

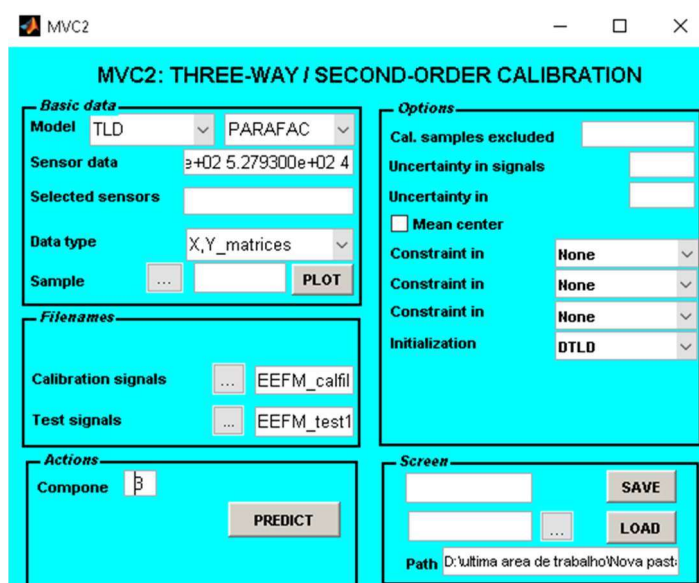


Figura 4: interface do MVC2 para o MatLab (Mathworks®).

1.3.4. Casos de derramamento de óleo

Os HPAs e os TPHs são considerados contaminantes orgânicos de grande importância no ambiente marinho. Os HPAs, em particular, são uma classe de substâncias amplamente estudada devido a suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas suspeitas [16,17]. Esses compostos são caracterizados por possuírem dois ou mais anéis aromáticos em sua estrutura, compostos por carbono e hidrogênio. Eles podem ser divididos em duas categorias principais: os HPAs petrogênicos, que têm baixa massa molecular e consistem em 2 ou 3 anéis aromáticos, sendo

introduzidos no meio ambiente durante o processo de maturação lenta da matéria orgânica que leva à formação de combustíveis fósseis; e os HPAs pirolíticos, compostos de alta massa molecular que contêm mais de 4 anéis aromáticos, geralmente resultantes da combustão incompleta de matéria orgânica em altas temperaturas [18]. Esses contaminantes representam um desafio significativo para a preservação da qualidade ambiental, sendo necessário monitorar e avaliar sua presença e distribuição nos ecossistemas marinhos.

Os hidrocarbonetos aromáticos, incluindo os HPAs e BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), são componentes significativos na composição de óleos, representando uma proporção de 10-35% em óleos leves e entre 15-40% em pesados [19]. Esses compostos apresentam baixa solubilidade em água devido à sua natureza apolar. No entanto, eles têm a capacidade de se associar à matéria orgânica dissolvida (DOM) presente na coluna de água e também podem se ligar a partículas em suspensão, o que pode facilitar seu transporte para o sedimento [20].

Quando ocorrem derramamentos de óleo nas proximidades da costa, é importante considerar o tempo necessário para o deslocamento desses compostos. Em geral, pode levar algumas semanas para que o óleo se desloque por uma distância de até 100 km. Em zonas estuarinas, esse tempo de deslocamento é reduzido, variando de 1 a 2 dias para cobrir uma distância de 10 km. Em rios, essa mesma distância pode ser percorrida em poucas horas. É importante ressaltar que os componentes lixiviados do óleo tendem a se dispersar com maior velocidade, podendo cobrir uma área muito mais ampla do que o óleo em si [21]. Essas informações são relevantes para compreender a dispersão e o transporte dos hidrocarbonetos aromáticos no ambiente marinho e sua potencial influência em ecossistemas costeiros, estuarinos e fluviais. O monitoramento desses compostos e a avaliação de seus efeitos são essenciais para a preservação da qualidade ambiental e a mitigação dos impactos causados por derramamentos de óleo e outras fontes de contaminação.

Os derramamentos de óleo e seus derivados são acidentes que ocorrem com certa frequência e têm sido relatados ao longo das últimas décadas. Um dos casos mais significativos de derramamento de óleo foi registrado durante a Guerra do Golfo em 1991 [19]. Nesse evento, uma quantidade substancial de hidrocarbonetos, incluindo alguns HPAs leves como Naftaleno e Fenantreno, foi detectada na água e no sedimento [22,23].

É importante ressaltar que existem outros casos notáveis de derramamentos

de óleo ao redor do mundo, com diferentes magnitudes e impactos ambientais. A Tabela 1 apresenta uma lista dos 10 maiores casos de derramamento de óleo já registrados, evidenciando a relevância desse problema em escala global. Esses acidentes destacam a necessidade de uma resposta eficaz, medidas de prevenção e ações de mitigação para minimizar os impactos causados pelos derramamentos de óleo no meio ambiente.

Tabela 1: Maiores casos de derramamentos de óleo ao redor do Mundo.

Ano	Incidente	País	Local	10 ³ Toneladas
1991	<i>Gulf War</i>	Kuwait	Sea Island	800
2010	<i>Deepwater Horizon</i>	Estados Unidos	Golfo do México	500
1979	<i>IXTOC blowout</i>	México	Golfo do Mexico	470
1979	<i>Atlantic Empress / Aegean Captain</i>	Off Tobago	Mar do caribe	287
1992	<i>Oil well blowout</i>	Uzbequistão	Fergana valley	285
1993	<i>Oil platform blowout</i>	Irã	Nowruz field	270
1983	<i>Castillo de Bellver</i>	África do Sul	Baia Saldanha	260
1991	<i>ABT Summer</i>	Off Angola	Oceano Atlantico	260
1978	<i>Amoco Cadiz</i>	França	Britanny	223
1991	<i>Haven</i>	Itália	Genoa	144

Fonte: Adaptada de Fingas[19].

1.3.5. Técnicas analíticas empregadas nos principais casos de derramamento de óleo

Em relação as técnicas de análises utilizadas nesses acidentes, temos que nos casos do IXTOC no Golfo do México, Atlantic Empress/Aegean Captain no Mar do Caribe e Amoco Cadiz na França, assim como no Gulf War, a cromatografia foi a principal técnica utilizada e documentada para identificar os componentes presentes

no óleo [24–27]. No caso do Castillo de Bellver, foram detectados hidrocarbonetos por meio de espectroscopia de fluorescência, porém não foram determinados ou identificados [28]. Atualmente, tratamentos quimiométricos são aplicados aos dados de espectroscopia de fluorescência com o objetivo de realizar a identificação dos componentes presentes nos derramamentos de óleo. No entanto, como será demonstrado posteriormente neste trabalho, poucos estudos exploraram essa relação até o final da década de 90.

Um dos casos mais significativos para os estudos recentes sobre derramamentos de óleo foi o acidente da plataforma Deepwater Horizon no Golfo do México em 2010. Nesse caso, a espectroscopia de fluorescência foi empregada em conjunto com o PARAFAC, o que possibilitou a identificação de diversos hidrocarbonetos resultantes da lixiviação do óleo [29–34].

Já nos eventos ocorridos no Uzbequistão, Irã e Angola, até o nosso conhecimento, não há estudos na literatura que tenham investigado a avaliação e identificação dos hidrocarbonetos ou outros componentes resultantes da lixiviação do óleo derramado.

1.4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.4.1. Espectroscopia de fluorescência EEM e PARAFAC (EEM-PARAFAC) na análise de hidrocarbonetos de petróleo totais (TPHs)

Até o final da década de 90 não haviam muitas alternativas aos métodos cromatográficos para caracterização de óleo em águas que fossem eficientes na determinação de composto como os HPAs. Esses métodos oferecem elevada sensibilidade e seletividade na separação e quantificação dos diferentes hidrocarbonetos presentes nas amostras, entretanto, requerem preparação de amostra complexa, além de exigirem equipamentos especializados e habilidades técnicas avançadas para sua aplicação. Tal fato, limita sua acessibilidade, eficiência e pode elevar o custo por análise de grandes conjuntos de amostras.

O PARAFAC em conjunto com a espectroscopia de fluorescência de matrizes excitação e emissão (EEM) foi usada para determinação de um HPAs pela primeira vez em 1996, por Booksh e colaboradores [35]. Os autores utilizaram a técnica na quantificação de dois compostos fluorescentes, o Naftaleno (HPA) e o estireno, em

águas oceânicas. Além disso, demonstraram a eficácia e robustez do método na construção de modelos quantitativos, inclusive, com a adição de diversos interferentes à mistura. A aplicação de Booksh et al., do EEM-PARAFAC em um problema químico relevante foi publicada no ano anterior a publicação do tutorial de Rasmus Bro [5] para o *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, e dois anos antes da defesa de sua tese de doutorado, considerados como o marco inicial das aplicações do PARAFAC na Química Analítica.

A partir dessa primeira aplicação o grupo de Booksh publicou até o ano de 2006 seis trabalhos usando EEM-PARAFAC na determinação de substâncias oriundas de derivados de petróleo [35–41]. Os analitos estudados foram naftaleno, fluoreno e fenantreno [37,38], pireno, antraceno e fluoranteno [36], Benzo(a)pireno [39–41] e alguns outros HPAs. A robustez e eficiência do método foi avaliada com a utilização de amostras ambientais de escoamento de asfalto urbano, um subproduto do petróleo, fortificadas com fenantreno que apresenta picos de excitação e emissão sobrepostos aos encontrados na amostra ambiental [41]. Na figura 6, o espectro de predição reconstruído do fenantreno pode ser visualizado.

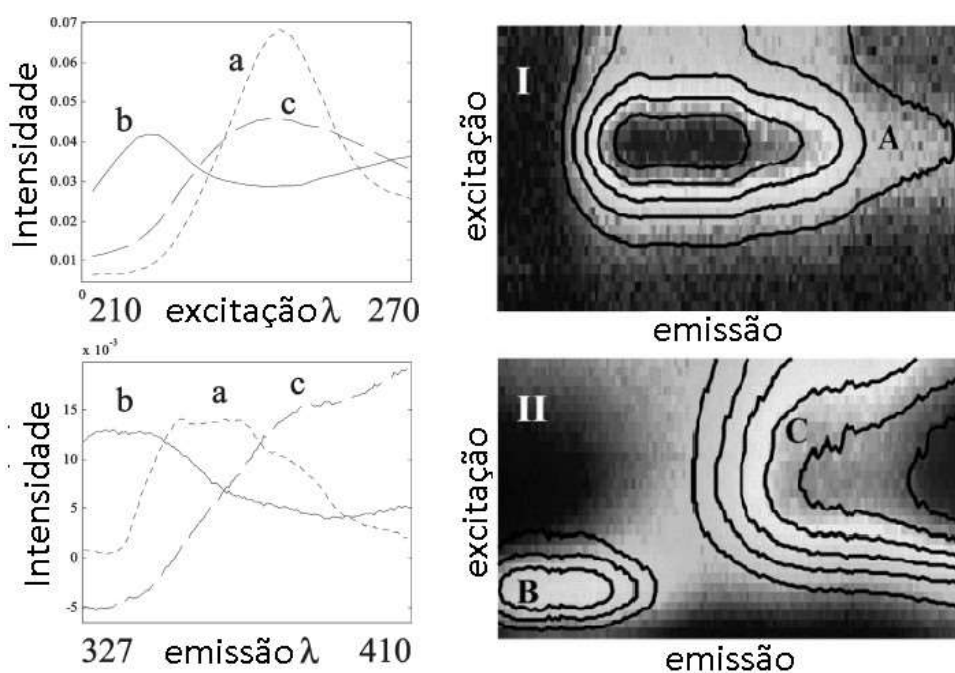


Figura 6: espectros da mistura de fenantreno com a amostra de escoamento urbano. Em que (a) Fenantreno; (b e c) são componentes da amostra de escoamento urbano. As figuras I e II são as reconstruções dos perfis espectrais.
Fonte: Nahorniak et al., [41]

Dado a diversidade composicional de amostras de petróleo, os espectros de cada amostra são únicos para aquele óleo, como impressões digitais associados à sua fonte, e consequentemente a sua identidade. Por isso o termo *fingerprints*, o que resulta em perfis espectrais únicos que podem ser utilizados para identificar os óleos e seus componentes [9]. Na figura 6 nota-se que apesar da proximidade dos perfis espectrais da amostra de escoamento urbano com o perfil do fenantreno, o PARAFAC conseguiu identificar a presença do HPA e mesmo quantificá-lo com o auxílio de uma curva analítica pseudo-univariada, construída pela calibração das concentrações de um conjunto de soluções padrão contra os escores do modo A do PARAFAC para essas mesmas soluções.

Após a realização do estudo pioneiro de Booksh, um grupo de pesquisadores da Universidade de Barcelona, composto por J.L. Beltrán, R. Ferrer e J. Guiteras, conduziu uma série de trabalhos abordando diferentes estratégias analíticas e quimiométricas para a determinação de HPAs [42–45]. Em um dos estudos, os autores exploraram a utilização de diferentes algoritmos de calibração de segunda ordem em amostras de misturas contendo até 10 HPAs [43]. Os resultados indicaram que o método Tri-PLS2 apresentou maior eficiência do que o PARAFAC para essa aplicação, devido ao menor tempo de execução do modelo. Ao aplicar o Tri-PLS2 em amostras de água mineral e água de torneira, contendo a mistura de 10 HPAs, observou-se resultados aceitáveis para o benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno e pireno, com RRMSE inferior a 17% (considerando as limitações de tempo e matriz). É importante ressaltar que os autores destacaram como principal desvantagem do PARAFAC o tempo prolongado de modelagem do sistema, atribuído principalmente à capacidade computacional limitada disponível na época.

Em um outro trabalho, Beltran e colaboradores [42] utilizaram o Tri-PLS2 e PARAFAC na modelagem de dados de misturas de 14 HPAs obtidos por HPLC-FSFS (fast-scanning fluorescence Spectrometry). Os resultados indicaram que, embora o Tri-PLS2 tenha apresentado ligeiramente melhores resultados quantitativos, o PARAFAC ofereceu informações qualitativas mais abrangentes, permitindo a

determinação dos perfis de eluição e estimativas dos espectros. É importante destacar que, atualmente, é consenso que o PARAFAC não é a técnica de escolha para métodos cromatográficos combinados com espectroscopia, devido à quebra da trilinearidade na via tempo. No entanto, é interessante observar que, no final da década de 1990, poucos anos após a proposição da Resolução de Curva Multivariada (MCR - *Multivariate Curve Resolution*) por Romá Tauler em 1995 [46], o PARAFAC ainda era considerado uma abordagem válida para dados com deficiência de trilinearidade.

Uma abordagem semi-quantitativa foi proposta por Christensen e colaboradores [8] utilizando a técnica EEM-PARAFAC em amostras de óleo cru do banco de óleo do *National Environmental Research Institute*, na Dinamarca. Além disso, uma amostra de derramamento ambiental coletada duas semanas após o acidente com o Baltic Carrier, também na Dinamarca em 2001, foi analisada. O objetivo dos autores era obter impressões digitais (fingerprints) características de óleos provenientes de diferentes fontes, através da diferenciação de suas composições. Na Figura 7, é possível visualizar os espectros EEMs de 5 fatores obtidos a partir de misturas de HPAs.

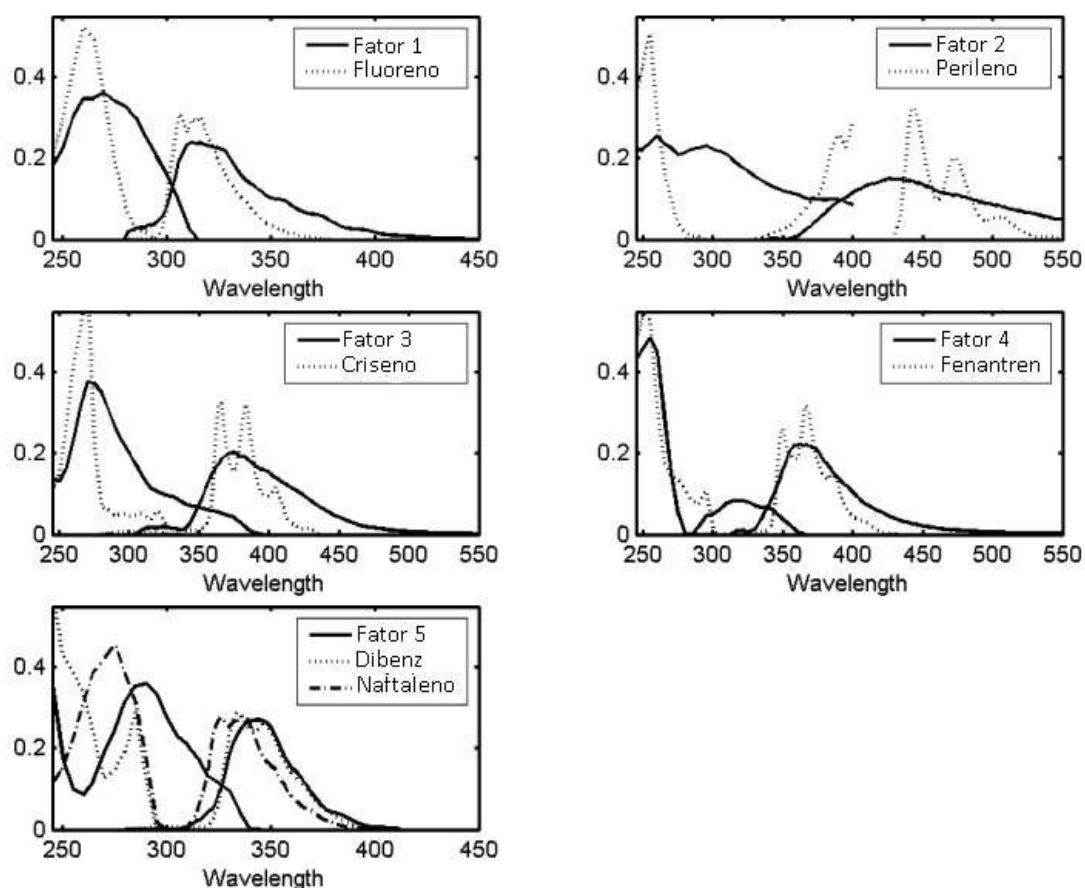


Figura 7: comparação de espectros EEM de 5 fatores do PARAFAC com HPAs individuais propostos. Fonte: Christensen [8].

Os perfis dos fatores obtidos foram associados a HPAs, sendo que os fatores 1, 3 e 4 foram relacionados a HPAs individuais, o fator 5 foi associado a uma mistura de naftaleno e dibenzotiofeno, e o fator 2 foi associado a HPAs de 5 anéis, como o perileno. Através dessa análise comparativa, foi possível determinar as proporções desses perfis em diferentes tipos de óleo. No entanto, é importante ressaltar que, embora os *fingerprints* representem perfis únicos, isômeros podem apresentar perfis de fluorescência semelhantes, o que pode dificultar a identificação precisa dos componentes específicos presentes nos óleos [8].

A partir desse ponto, é possível encontrar diversos estudos que utilizam a espectroscopia de fluorescência combinada com o método PARAFAC para análise de HPAs, BTEX e outros TPHs. Alguns desses estudos se concentram no desenvolvimento de métodos quantitativos [39,41,47–49], porém, observa-se uma maior quantidade de trabalhos que utilizam os modos PARAFAC para a criação de

fingerprints e estratégias de reconhecimento de padrões [29–34,50–55]. Essa tendência foi estabelecida pelo trabalho de Christensen e colaboradores [8] e acabou se tornando a principal abordagem associada a esse método analítico na análise de TPHs.

De fato, o desenvolvimento de métodos analíticos quantitativos muitas vezes enfrenta desafios ao lidar com amostras ambientais reais, devido à complexidade dessas amostras. No entanto, acreditamos que o principal motivo para a predominância de métodos baseados em *fingerprints* e reconhecimento de padrões seja o fato de que, na maioria dos estudos que visam identificar a fonte e avaliar o impacto da contaminação por óleo ou derivados, as respostas semi-quantitativas são suficientes. Dessa forma, fornecendo informações relevantes para a caracterização da contaminação, sem uma quantificação precisa dos componentes presentes.

O evento de derramamento de óleo que desempenhou um papel significativo na consolidação do uso do EEM-PARAFAC foi a explosão da plataforma *Deepwater Horizon* no golfo do México em 2010 [29–33]. Os primeiros estudos que investigaram a presença dos componentes do óleo nas águas do golfo utilizando a técnica EEM-PARAFAC foram publicados por Zhou e colaboradores [31,32]. Esses estudos envolveram amostragens realizadas em dois momentos diferentes: três e 15 meses após o derramamento. As amostras foram coletadas em diferentes profundidades, visando investigar a variação da composição da DOM ao longo desse período. A utilização do PARAFAC permitiu identificar a presença de quatro componentes distintos. Um deles foi caracterizado como sendo de natureza húmica, enquanto os demais foram associados aos componentes do óleo, embora não tenham sido identificados especificamente.

Em um estudo que investigou o mesmo evento, Mendoza e colaboradores [29] realizaram amostragens em 10 pontos potencialmente afetados. Os espectros de fluorescência obtidos foram analisados utilizando o PARAFAC, resultando na identificação de sete componentes distintos, que explicaram 99,2% da variação nos dados. Os *fingerprints* desses componentes, conforme descritos por Mendoza et al. [29], podem ser visualizados na Figura 8.

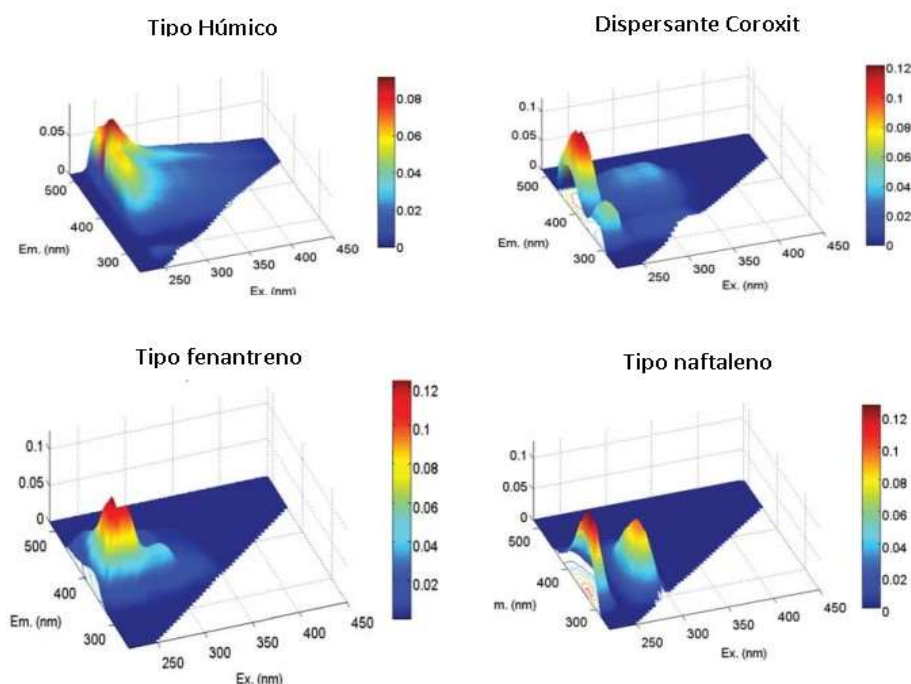


Figura 8: Fingerprints de perfis de componentes obtidos de amostras de águas coletadas no caso *DeepWater Horizon*, Golfo do México. Fonte: Mendonza [29].

Assim, Mendoza e colaboradores identificaram os componentes do óleo derramado, atribuindo-os a tipos específicos, como o tipo-Fenantreno e o tipo-Naftaleno, que são HPAs encontrados no petróleo. Além disso, eles também identificaram outros sinais espectrais que foram atribuídos a componentes como tipo-húmico, tipo-Benzeno, tipo-Areno e corexit, um dispersante químico utilizado para auxiliar na contenção do óleo. Essas atribuições são importantes para entender a composição química do derramamento de óleo e seus potenciais impactos ambientais.

Em 2015, Zhou e colaboradores publicaram um handbook no qual apresentaram o método EEM-PARAFAC aplicado em amostras do Caso do Golfo do México [33]. Nesse estudo, foram realizadas várias comparações com o método padrão CG-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa), e os resultados destacaram a facilidade de obtenção de dados por meio da fluorescência, devido à redução do número de etapas de preparo da amostra. Isso demonstra a vantagem do método EEM-PARAFAC em termos de simplicidade e eficiência na análise de amostras de derramamento de óleo.

Uma questão importante abordada na maioria dos trabalhos mencionados é o pré-processamento dos dados para minimizar os efeitos das dispersões Raman

Stokes da água e Rayleigh nas matrizes de fluorescência. Diversos estudos utilizam a subtração do espectro do solvente, seguida da normalização das intensidades de fluorescência pela intensidade ou área do pico Raman da água [53–55]. Essa abordagem tem se mostrado eficiente na remoção do espalhamento Raman, porém não é adequada para tratar o sinal do espalhamento Rayleigh, uma vez que resíduos desse espalhamento podem ser suficientes para quebrar a trilinearidade das EEM. Portanto, em muitos desses estudos, é adotada a correção substituindo os valores na região do espalhamento Rayleigh na EEM por *Not a Number* (NaN), a fim de minimizar sua influência indesejada nos resultados [8,29,47,48].

Na Figura 9 é demonstrado a área útil do espectro com a presença dos artefatos espectrais citados anteriormente, em comparação com a estratégia de substituição por valores de NaN e subtração de branco.

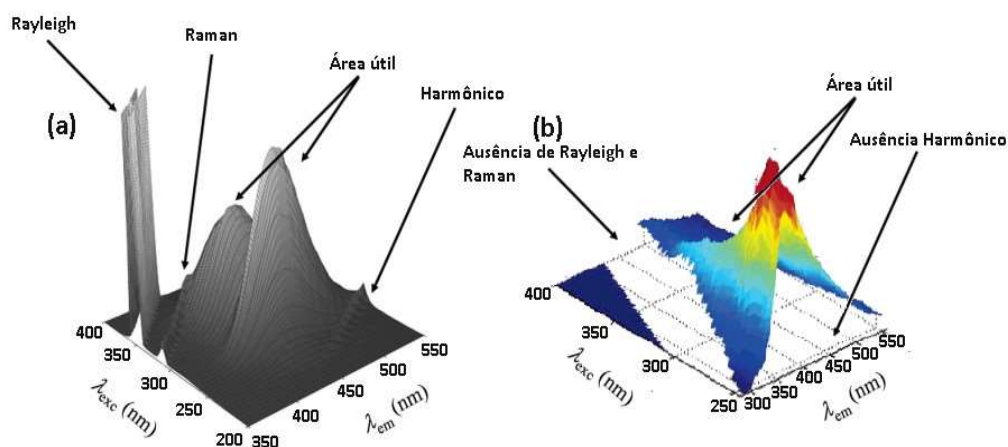


Figura 9: (a) Comparação entre a área útil do espectro com a presença dos artefatos espectrais e a (b) adição de NaN na região com presença desses artefatos. Fonte: Adaptada de (a) Olivieri & Escandar [15] e (b) Christensen et al., [8].

1.4.2. Caso de derramamentos de óleo no Brasil em 2019

Após cerca de 4 anos do acidente com o derramamento de óleo em 2019 no Brasil, alguns questionamentos permanecem. Poucos estudos científicos acerca do

tema foram publicados, provavelmente resultado da pandemia do vírus SARS-CoV-2 que atingiu o mundo no final do mesmo ano. Com isso, o acesso aos laboratórios e mesmo às regiões afetadas passaram por diversas restrições. Em uma pesquisa na plataforma de busca científica *Web Of Science*, procurando artigos que incluam no título as palavras-chaves “Brazil” e “Oil spill”, 34 artigos são encontrados, metade desses publicados em 2022. Em relação a esses estudos, uma parte são preliminares que abordam temas sociais [56–58], outro avalia a reação do governo brasileiro frente ao evento [59] e alguns já trazem os primeiros impactos na biota marinha [60–63]. A Figura 10 foi amplamente divulgada e se tornou um dos principais marcos do acidente, pois apresenta um grande volume de óleo em recifes do estado do Alagoas, um dos mais afetados.

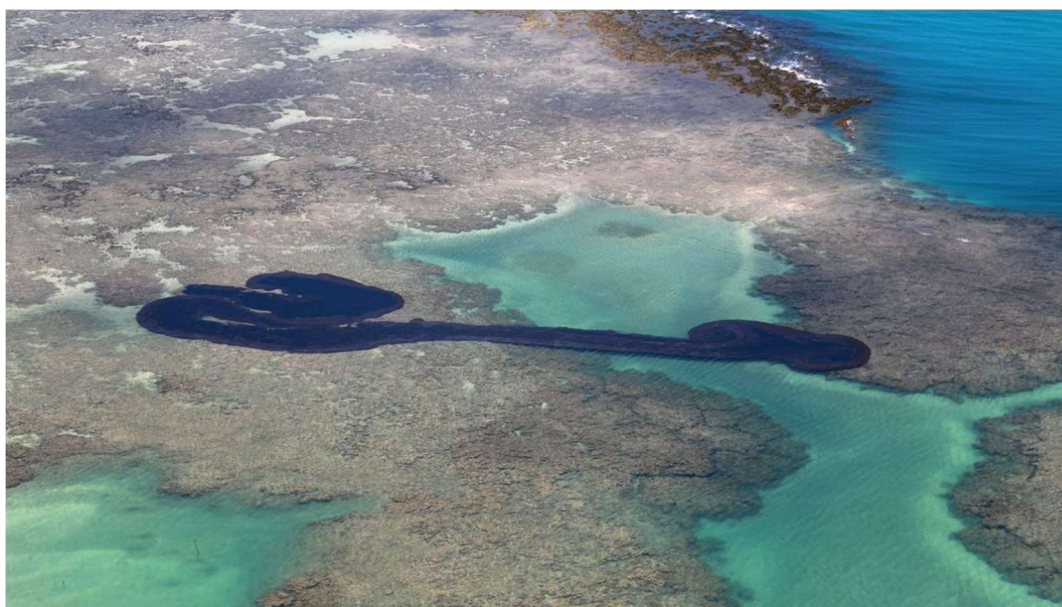


Figura 10: Mancha de óleo registrada na praia de Peroba – Alagoas, um dos estados mais atingidos. Fonte: Agência Brasil, Direitos - REUTERS, Diego Nigro.

No final de 2021, a Polícia Federal (PF) concluiu a investigação sobre o derramamento de óleo. De acordo com a PF, existem provas suficientes que apontam um navio de bandeira grega como responsável pelo incidente [64]. No entanto, até o momento, a PF não divulgou informações sobre a origem específica do óleo derramado.

Em um estudo realizado por Oliveira e colaboradores [65], foram observadas correlações entre o óleo encontrado nas praias brasileiras e o óleo extraído na Venezuela. Os pesquisadores coletaram amostras de óleo cru nos estados da Bahia

e Sergipe e utilizaram a técnica de CG-MS para análise. Através da comparação dos fingerprints do óleo venezuelano e seus principais marcadores geoquímicos, os autores identificaram uma relação significativa entre os óleos.

Partindo do pressuposto que a origem do óleo seria venezuelana, outro grupo pertencente ao departamento de Ciência Atmosférica da Universidade de São Paulo (USP), publicou em 2021 dois estudos avaliando possibilidades do local do evento, embarcações de transporte e volume derramado [66,67]. A estimativa do local foi realizada através das rotas mais comuns utilizadas pelo mercado clandestino de petróleo, tendo em vista o embargo imposto ao comércio do óleo venezuelano. Os autores estimam um volume mínimo de 5000 m³ e máximo de 12000 m³, de óleo que podem ter sido derramado em águas brasileiras.

Até agosto de 2020 cerca de 5000 toneladas de óleo já haviam sido coletadas nas praias, abrangendo uma área de aproximadamente 4000 Km de costa e há relatos de novas observações de óleo em janeiro de 2022 [1]. Diversos TPHs foram observados em amostras de óleo coletadas, destacando-se alguns HPAs, hidrocarbonetos cíclicos não aromáticos e biomarcadores de petróleo [1,58].

No entanto, em casos de derramamentos de óleo, além do próprio óleo bruto, que é visível, há os impactos dos componentes que são lixiviados do óleo e atingem grandes extensões, devido a sua maior mobilidade, inclusive em áreas que não foram alcançadas pelo óleo cru. Ao longo desse estudo demonstraremos evidências desse efeito.

Capítulo 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais foram conduzidos no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA) e no Laboratório do Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica (GEAQA), ambos localizados no Departamento de Química, na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Campus I. Os ensaios foram realizados utilizando amostras de água e óleo coletadas ao longo da costa do nordeste brasileiro.

2.1. AMOSTRAS DE ÁGUA

Foram coletadas amostras de água ao longo de uma extensão de 430 km de costa, desde Piranji do Norte, no estado do Rio Grande do Norte (RN), até Barreira do Boqueirão, no estado de Alagoas (AL), passando pelos estados da Paraíba (PB) e Pernambuco (PE). Um total de 53 amostras foram coletadas em 33 praias diferentes, cobrindo áreas de Águas Abrigadas (do inglês *Sheltered Coast* - SHC), Águas Expostas (do inglês *Exposed Coast* - EC) e Águas Doces e estuarinas (do Inglês *Fresh Water* - FW).

Essa extensa coleta de amostras ao longo de diferentes regiões costeiras permitiu uma avaliação abrangente da qualidade da água em diversas condições ambientais. A Figura 11 ilustra a localização das 33 praias onde as amostras foram coletadas, proporcionando uma visualização clara das áreas abrangidas pelo estudo.

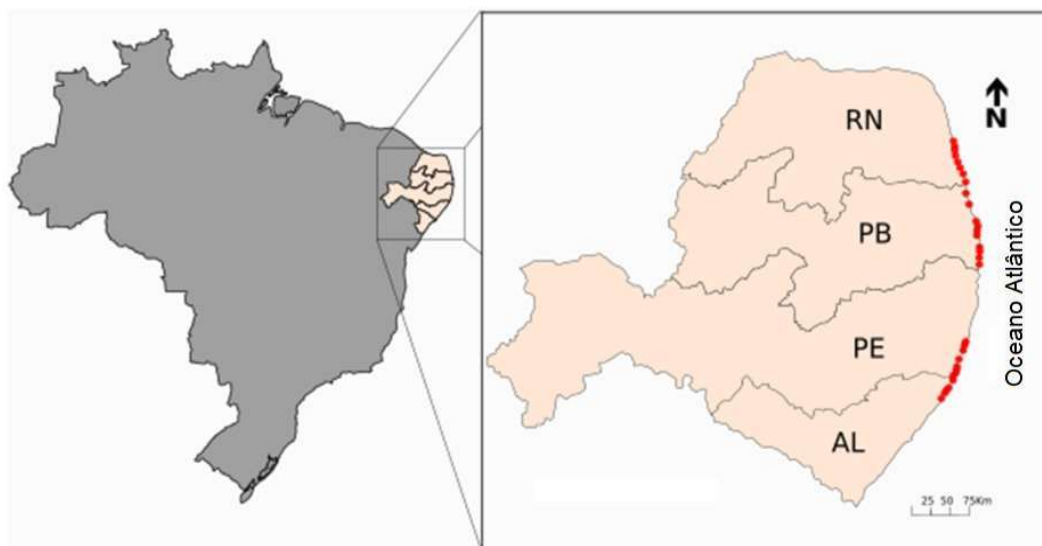


Figura 11: extensão geográfica da área de estudo.

As amostras foram coletadas em uma faixa de profundidade entre 0 e 4 metros, dependendo das condições específicas de cada região. Nas áreas onde foi possível alcançar os recifes, as coletas foram realizadas em ambos os lados da barreira de recifes, utilizando uma garrafa de coleta adequada. As amostras de água foram armazenadas em garrafas de vidro âmbar previamente lavadas e secas, e mantidas refrigeradas, afim de minimizar possíveis degradações das amostras.

A Tabela 2 apresenta as coordenadas em graus decimais dos pontos de coleta, bem como informações adicionais sobre as praias onde as amostras foram coletadas. Esses detalhes incluem informações como o estado, a localização geográfica e outros aspectos relevantes de cada praia.

Tabela 2: Classificação das praias estudadas.

Local	Tipo	Latitude	Longitude
Sagi-RN	EC/FW	- 6.466528	- 34.971944
Baía Formosa-RN	EC	- 6.366694	- 35.008972
Sibaúma-RN	SHC/FW	- 6.281667	- 35.035417
Tabatinga-RN	EC/SHC	- 6.069910	- 35.097570
Praia de Barreto-RN	SHC	- 6.137627	- 35.097989
Praia de Búzios-RN	EC	- 6.033713	- 35.110221
Praia do Cotovelo-RN	EC	- 5.961797	- 35.130500
Madero-RN	EC	- 6.222560	- 35.070190
Parrachos de Piranji-RN	SHC	-5.983359	-35.108340
Areia Vermelha-PB	EC/SHC	- 7.010356	- 34.816849
Bessa-PB	SHC	- 7.076106	- 34.829935
Pitimbu-PB	EC	- 7.475278	- 34.807284
Barra de Camaratuba-PB	FW	- 6.602013	- 34.966017
Coqueirinho -PB	SHC	- 6.741585	- 34.931717
Praia Bela-PB	EC/FW	- 7.398717	- 34.804340
Cumuripim-PB	SHC	- 6.081650	- 35.099119
Barra de Camaratuba-PB	EC/FW	- 6.602013	- 34.966017
Tabatinga 2-PB	SHC/FW	- 7.314877	- 34.801952
Praia do amor-PB	SHC/FW	- 7.273916	- 34.801840

Ponta de campina-PB	EC	- 7.033130	- 34.831889
Porto de Cabedelo-PB	EC	- 6.964082	- 34.837000
Seixas-PB	SHC	- 7.125354	- 34.822049
Barra de Sirinhaém-PE	EC	- 8.642260	- 35.067577
São José da Coroa Grande-PE	SHC	- 8.890248	- 35.141829
Várzea do Una-PE	SHC/FW	- 8.839613	- 35.140105
Cupe-PE	SHC	- 8.462300	- 34.987690
Tamandaré-PE	SHC	- 8.752530	- 35.091320
Muro Alto-PE	EC/SHC	- 8.431787	- 34.979217
Maracaípe-PE	EC	- 8.525418	- 35.006689
Carneiros-PE	EC	- 8.727706	-35.089180
Barra Grande-AL	SHC	- 8.989202	- 35.194180
Camacho-AL	SHC	- 9.045981	- 35.235329
Maragogi-AL	SHC	- 9.017530	- 35.222937
Japaratinga-AL	SHC	-9.087895	-35.25354
Barreira de Boqueirão-AL	SHC	- 9.126460	- 35.279950
Pântano do Sul-SC	SHC	- 27.744831	- 48.507269

Uma amostra, na praia de Barra de Camaratuba-PB apresentou sinal muito intenso, superando o limite da fotomultiplicadora. Para obter o espectro dessa amostra, a mesma foi diluída 10 vezes em água marinha sintética.

2.2. MONITORAMENTO DAS ÁREAS MAIS ATINGIDAS

O monitoramento dos locais de estudo foi realizado ao longo de um período de 1 ano, dividido em 3 missões de coleta. A seleção das praias para continuidade das coletas de amostras foi baseada em dois critérios principais: O primeiro foi a priorização de praias que demonstraram um alto impacto, ou seja, apresentaram uma maior proporção de contaminantes observados nas análises; o segundo critério foi a seleção de praias menos contaminadas e mais próximas do campus da UFPB, que serviram para efeitos comparativos.

Das 33 praias visitadas na primeira missão, 13 foram escolhidas para o

monitoramento contínuo, sendo: Tabatinga - RN, Amor - PB, Areia Vermelha - PB, Caribessa - PB, Coqueirinho - PB, Seixas - PB, Tabatinga II - PB, São José da Coroa Grande - PE (SJ da Coroa G), Tamandaré - PE, Muro Alto - PE, Barreira de Boqueirão - AL, Japaratinga - AL e Camacho - AL.

2.3. TESTE COM AMOSTRAS DE ÓLEO

2.3.1. Amostras de óleo

A presença de fragmentos de óleo bruto foi constatada em algumas praias específicas durante o estudo. Esses fragmentos foram coletados tanto na areia próxima à linha da maré e em rochas próximas, dependendo das condições específicas de cada localidade. As amostras desses fragmentos de óleo foram devidamente embaladas em papel alumínio e armazenadas sob congelamento, até a realização das análises subsequentes. A Tabela 3 contém informações detalhadas sobre o local e a data de coleta dessas amostras.

Tabela 3: Praias em que foram coletadas amostras de óleo com local e data.

Praia	Local	Data (mês/ano)
Tabatinga-RN	Areia	01/2020
Tabatinga-RN	Areia	08/2020
Tabatinga-RN	Areia	01/2021
Caribessa-PB	Rocha	01/2020
Caribessa-PB	Rocha	08/2020
Pitimbu-PB	Rocha	08/2020
Tabatinga-PB	Rocha	01/2021
Barreira de Boqueirão-AL	Areia	01/2020
Barreira de Boqueirão-AL	Areia	08/2020
Barreira de Boqueirão-AL	Areia	01/2021
Barreira de Boqueirão-AL	Rocha	01/2021

Japaratinga-AL	Areia (margem)	01/2020
Japaratinga-AL	Areia (margem)	08/2020
Japaratinga-AL	Areia (margem)	01/2021

2.3.2. Água marinha sintética

A água marinha sintética foi preparada pela diluição de 100 g de uma mistura salina comercial para aquários com corais em 3,0 L de água, de acordo com as instruções do fabricante. Dessa forma, com uma concentração de $33,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ da mistura salina.

2.3.3. Exposição do óleo em água marinha sintética

Uma massa de 0,5g de óleo bruto foi adicionada a um erlenmeyer contendo 150 mL de água marinha sintética e 0,8g de tensoativo (Alconox). O objetivo do tensoativo foi facilitar a solubilização dos componentes do óleo, devido à sua baixa solubilidade em água. A mistura foi submetida a agitação mecânica e, em intervalos de tempo específicos (5, 45 e 120 minutos), foram retiradas alíquotas de 750 μL para análise. As massas do óleo e do tensoativo utilizadas foram definidas com base em um planejamento fatorial previamente realizado.

2.4. MEDIÇÕES DE FLUORESCÊNCIA SINCRÔNICA

Os espectros de fluorescência sincrônica 3D foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro Cary Eclipse da Agilent Technologies. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com 4 lados polidos e caminho óptico de 1,0 cm. A fenda de excitação foi ajustada para 20 nm e a fenda de emissão para 5 nm. A faixa de comprimentos de onda de excitação variou de 216 a 320 nm, com um intervalo de 4 nm. O valor inicial de $\Delta\lambda$ foi de 20 nm, com incremento de 4 nm. Uma vez que o passo de excitação coincide com o passo no $\Delta\lambda$ a conversão do espectro sincrônico 3D para o espectro EEM pode ser feita por cisalhamento (ver seção 4.4.) preservando a trilinearidade.

A fim de verificar a aderência do óleo na cubeta, a cada três amostras analisadas foi realizado um espectro utilizando água Milli-Q. Caso algum sinal indicativo de contaminação fosse observado, a cubeta era submetida a um procedimento de limpeza, por imersão em solução de potassa alcoólica por 5 minutos e enxaguada com água Milli-Q para remover qualquer resíduo. Em seguida, um novo espectro era adquirido para confirmar a ausência de contaminação na cubeta. Essa etapa de verificação e limpeza foi realizada regularmente para assegurar a qualidade dos resultados obtidos.

2.5. CONVERSÃO DE FLUORESCÊNCIA SINCRÔNICA EM MATRIZES DE EXCITAÇÃO E EMISSÃO

A conversão de Matrizes de Fluorescência Sincrônica (SFM) para Matrizes de Fluorescência de Excitação e Emissão (EEM) foi realizada por meio do processo de cisalhamento da matriz. A forma como essa conversão ocorre depende do passo escolhido durante a medida instrumental, ou seja, a variação do $\Delta\lambda$ entre os pontos. Para que a transformação seja feita corretamente, o passo de mudança da excitação deve ser um múltiplo inteiro do passo de $\Delta\lambda$. Sob essas condições, a conversão da matriz pode ser realizada seguindo a relação apresentada na Equação 5, em que "n" representa a razão entre o passo de excitação e $\Delta\lambda$.

$$X_{EE}(i, j + n(i - 1)) = X_{sync}(i, j) \quad \text{Equação 5}$$

No presente estudo, o número de passos foi o mesmo para a Excitação e para o $\Delta\lambda$, o que implica em $n = 1$. Após a transformação surgem espaços vazios na matriz, isso ocorre devido seu aumento de tamanho. Para preencher esses espaços, foi adotada a seguinte abordagem: à esquerda do espectro, os espaços foram preenchidos com zeros, enquanto à direita foi utilizado o valor *Not a Number* (NaN). A Figura 12 (a) ilustra o espectro de fluorescência sincrônica 3D para uma amostra coletada na Praia de Amor, localizada no estado da Paraíba (PB), Brasil (Coord. UTM lat. -7.273926, long. -34.80184). Já a Figura 12 (b) apresenta o espectro de fluorescência EEM para a mesma amostra, obtido após o processo de cisalhamento

e preenchimento dos espaços vazios mencionados.

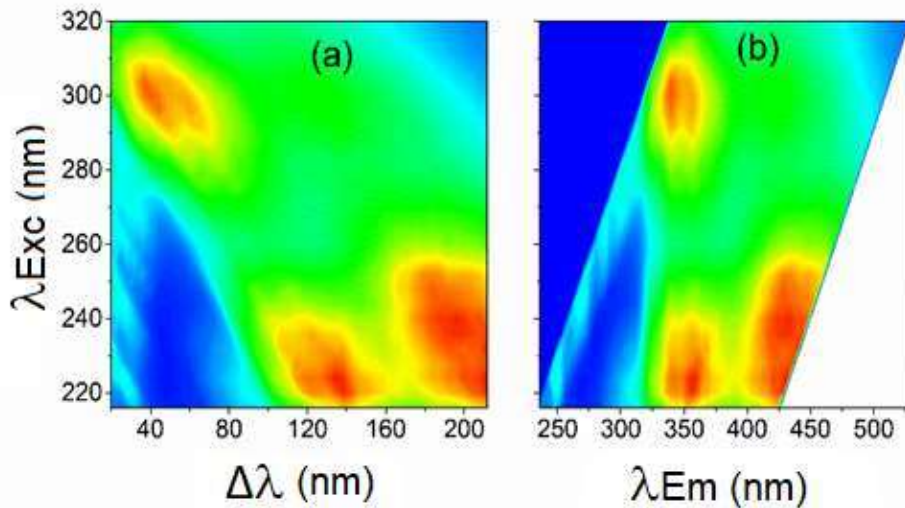


Figura 12: espectro de fluorescência 3D de amostra de água coletada na Praia do Amor, PB. (a) Espectro de fluorescência sincrônica medido, (b) espectro de fluorescência EEM recuperado após o cisalhamento do espectro de fluorescência sincrônica.

2.6 MODELAGEM PARAFAC E PCA

Os espectros de fluorescência EEM foram deconvoluídos pelo método de Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC) usando o algoritmo implementado no N-way toolbox[68] através da interface gráfica MVC2[14] para Matlab. Nenhum pré-processamento ou restrições foram utilizados. O número de componentes foi progressivamente aumentado até que ocorresse estabilização no valor de s_{fit} . O s_{fit} é o ajuste residual estimado a partir da Soma Quadrada dos Erros (SSE) dos resíduos e seu Desvio Padrão (SD). Os coeficientes I , J e K representam os elementos do arranjo de três vias. A resolução do s_{fit} pode ser observada na Equação 6.

$$s_{fit} = \sqrt{\frac{SSE}{I * J * K}} \quad \text{Equação 6}$$

Zeros ou NaN foram avaliados como alternativas para preencher os espaços vazios nas matrizes originados pelo cisalhamento, observando-se o efeito da opção de preenchimento dos espaços vazios no resultado da deconvolução dos

componentes pelo PARAFAC.

Os modos B e C do PARAFAC, respectivamente espectros de excitação e emissão, foram usados para identificar qualitativamente os possíveis componentes lixiviados do óleo derramado que persistem nas águas das praias estudadas. A análise de componentes principais (PCA) foi feita com os dados da matriz do Modo A do PARAFAC usando-se o método de Decomposição de Valores Singulares através do programa Matlab. Optou-se por centrar os valores na média, bem como normalizar pelo seu desvio padrão.

2.7. TESTE DE DEGRADAÇÃO DOS COMPONENTES LIXIVIADOS PELO ÓLEO

2.7.1. Preparo de amostras

Foram conduzidos estudos de degradação dos componentes lixiviados pelas amostras de óleo encontradas. Das 14 amostras de óleo, foram selecionadas 8 para esse estudo, e os detalhes dessas amostras podem ser encontrados na Tabela 4. A seleção foi baseada nos resultados obtidos no método descrito na seção 2.3.3. Essas análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos, localizado em São Carlos, SP durante missão de trabalho.

Tabela 4 : Amostras de óleo selecionadas para degradação.

Codínome	Praia	Local	Data (mês/ano)
T1	Tabatinga-RN	Areia	08/2020
T2	Tabatinga-RN	Areia	01/2021
B1	Barreira de Boqueirão-AL	Areia	01/2020
B2	Barreira de Boqueirão-AL	Areia	08/2020
B3	Barreira de Boqueirão-AL	Areia	01/2021
rC	Caribessa-PB	Rocha	08/2020
rP	Pitimbu-PB	Rocha	08/2020
rB	Barreira de Boqueirão-AL	Rocha	01/2021

Foram adicionados 0,5g de cada amostra de óleo em água marinha sintética.

O surfactante utilizado foi o lauril sulfato de sódio, com uma massa adicional de 0,08g. A mistura foi submetida a ultrassom por 60 minutos e, em seguida, filtrada através de membranas de 0,22 micrômetros. As amostras apresentaram uma absorbância superior a 0,05 e, portanto, foram diluídas para evitar o efeito de filtro interno nas medidas de fluorescência. A diluição foi realizada com água marinha sintética, num fator de 6 vezes.

2.7.2. Degradação

A degradação foi conduzida em um reator composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio sem eletrodo, acionada por irradiação de micro-ondas, com um volume útil de 10mL, conforme método descrito por Moreira [69]. O tempo de degradação variou de 10 segundos a 2 minutos, e a potência de micro-ondas aplicada foi de 900W. Na Figura 13 pode-se visualizar o micro-ondas em funcionamento com o acionamento da lâmpada.



Figura 13: acionamento da lâmpada por micro-ondas para a degradação dos TPHs.

Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC. Neste estudo, foram obtidos espectros EEM, com comprimento de onda de excitação variando de 220 nm a 300 nm com passo de 2 nm e abertura de fenda de 5 nm, enquanto o comprimento de onda de emissão foi varrido de 310 nm a 426 nm com passo de 2nm e abertura de fenda de 3 nm. Para evitar a distorção causada pela Raman do solvente, foi realizada a subtração do branco nas medidas obtidas.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS

3.1.1. Caracterização do sinal do derramamento de óleo

As primeiras amostras de água coletadas no final de 2019 e 2020 apresentaram sinais fluorescentes em suas EEMs. A Figura 14 apresenta um comparativo entre amostras que não foram expostas ao óleo derramado (coluna I) e amostras que foram expostas (coluna II). A linha (a) evidencia as EEMs de amostras de água marinha sintética, sendo a figura 14 (a.I) a EEM apenas da água, enquanto a figura 14 (a.II) corresponde à mesma água após ser exposta a uma alíquota de óleo por meia hora, seguindo o procedimento descrito na seção 2.3.3. O óleo utilizado no teste foi coletado na praia de Barreira do Boqueirão, em Maragogi-AL. Podemos observar dois sinais fluorescentes que podem ser atribuídos aos componentes do óleo: o primeiro, de maior intensidade, com excitação em $\lambda_{exc} = 225$ nm e emissão em $\lambda_{em} = 345$ nm, e o segundo, de menor intensidade, com excitação em $\lambda_{exc} = 295$ nm e emissão em $\lambda_{em} = 340$ nm.

Na linha (b.1) da figura 14, está o espectro correspondente à praia Pântano do Sul, em Florianópolis-SC, coletada no dia 27 de novembro de 2019. Essa praia está localizada a uma distância de aproximadamente 2.000 km do ponto mais ao sul onde havia sido observada a presença física do óleo. Essa amostra apresenta sinais fluorescentes pouco expressivos quando comparada à figura 14 (b.II), que corresponde à praia de Barreira do Boqueirão, em Maragogi-AL, coletada em janeiro de 2020. Durante a coleta na praia de Barreira do Boqueirão, ainda era possível observar várias manchas de óleo na água e na areia, o que se reflete nos sinais fluorescentes mais intensos presentes nessa amostra.

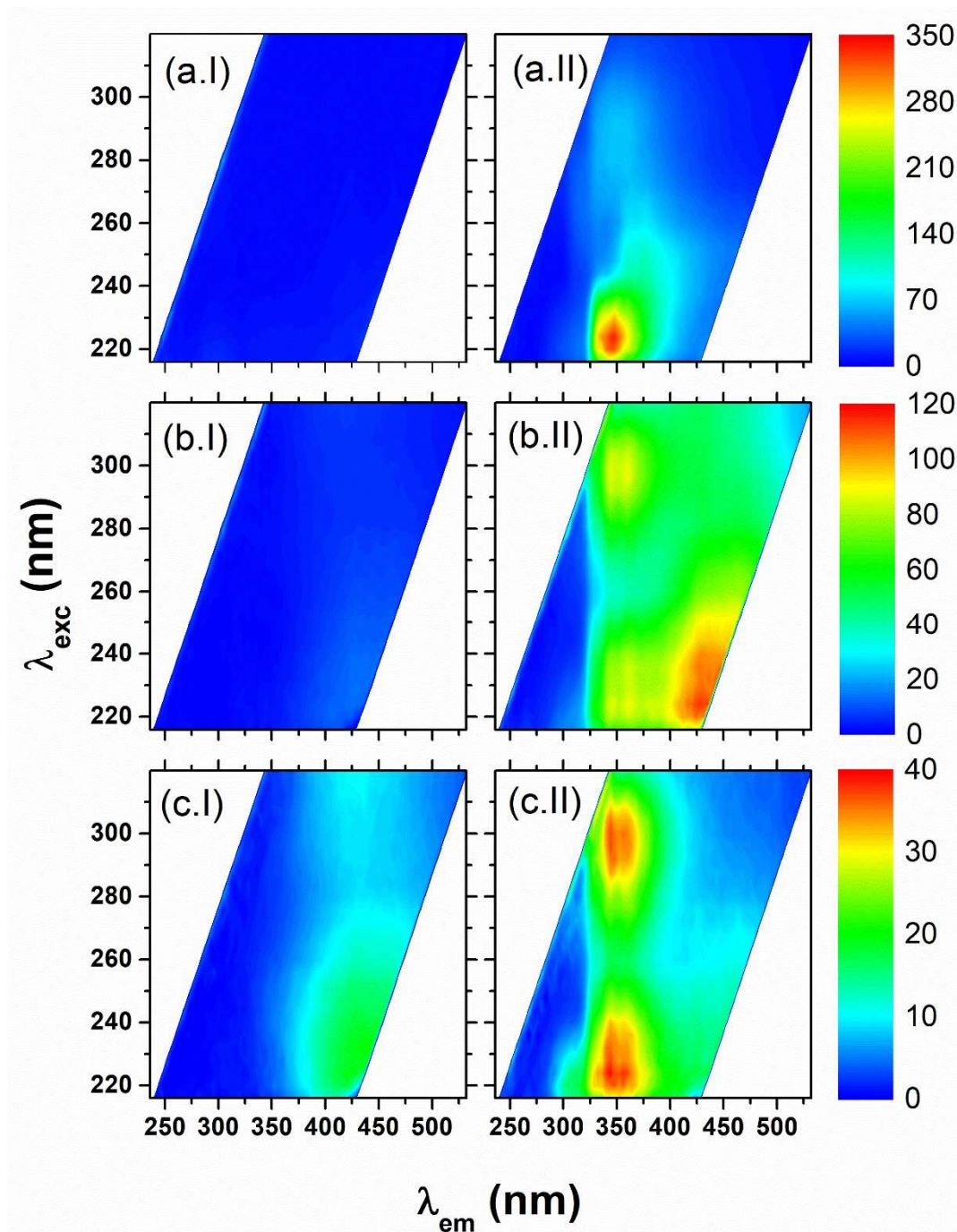


Figura 14: EEM de amostras não expostas ao derramamento de óleo, coluna I, e exposta, coluna II. (a.I) água marinha sintética e (a.II) água marinha sintética pós contato com óleo. (b.I) água marinha coletada em Florianópolis – SC e (b.II) água marinha coletada na Barreira de Boqueirão – AL. (c.I) água marinha coleta no PEMA antes do vazamento de óleo e (c.II) água marinha coletada no mesmo ponto após o derramamento.

Na figura 14 (b.II), os sinais observados cobrem quase toda a área do espectro e apresentam 4 picos principais. O primeiro deles, com excitação em $\lambda_{exc} = 225$ nm e

emissão em $\lambda_{em} = 345$ nm, já havia sido observado no espectro da amostra simulada na figura 14 (a.II), porém aqui está um pouco mais separado de um segundo pico que ocorre na mesma excitação em $\lambda_{exc} = 225$ nm, mas com emissão em $\lambda_{em} = 355$ nm. Um terceiro pico é observado na excitação em $\lambda_{exc} = 295$ nm e emissão em $\lambda_{em} = 340$ nm, também presente na figura 14 (a.II). Por último, há um sinal com excitação em $\lambda_{exc} = 225$ nm e emissão em $\lambda_{em} = 425$ nm, que é o pico mais largo e intenso, mas não foi totalmente registrado devido à sobreposição com a região do segundo harmônico do espectro de fluorescência.

Os picos observados são consistentes com estudos anteriores sobre derramamento de óleo, como nos casos da explosão da plataforma *Deepwater Horizon* no Golfo do México em 2010 [29,32] e do descarrilhamento de trem em Gogama, Ontário, no Canadá, no qual 2600 toneladas de óleo leve foram derramadas no ambiente [54]. O sinal em $\lambda_{exc} = 225$ nm e $\lambda_{em} = 425$ nm pode ser atribuído à presença de matéria húmica [29,34].

Na linha c da figura 14, estão representados os espectros de duas amostras coletadas na praia de Areia Vermelha, localizada no Parque Estadual Marinho de Areia Vermelha (PEMAV), em Cabedelo-PB. Essa região é de grande importância ecológica e já estava sendo monitorada pelo nosso grupo antes do derramamento de óleo. Embora não tenha sido observada a presença de óleo na praia de Areia Vermelha, muitas localidades próximas foram afetadas pelo derramamento. A figura 14 (c.I) mostra o espectro de fluorescência EEM de uma amostra coletada em julho de 2019, um mês antes dos primeiros avistamentos de óleo. Já a figura 14 (c.II) apresenta o espectro de uma amostra coletada em dezembro de 2019, quatro meses após o evento de derramamento. Nessa segunda amostra, as intensidades dos sinais fluorescentes são menores, quando comparado à figura 14 (b.II), porém a presença desses marcadores fluorescentes pode ser atribuída ao lixiviamento dessas substâncias presentes no óleo e sua capacidade de dispersão a distâncias consideráveis no ambiente marinho.

3.1.2. Determinação da presença de contaminantes do óleo nas amostras de água

A figura 15 apresenta o gráfico do ajuste residual (s_{fit}) em função do número de

componentes do PARAFAC. Observa-se que, ao aumentar o número de componentes, o valor do s_{fit} diminui progressivamente até atingir uma estabilização em 4 componentes. Isso indica que não há necessidade de adicionar mais componentes, pois o ajuste já está adequado e não há a presença de outros componentes significativos na matriz de resíduo. Esse resultado sugere que os 4 componentes identificados são suficientes para descrever adequadamente as características espectrais das amostras analisadas.

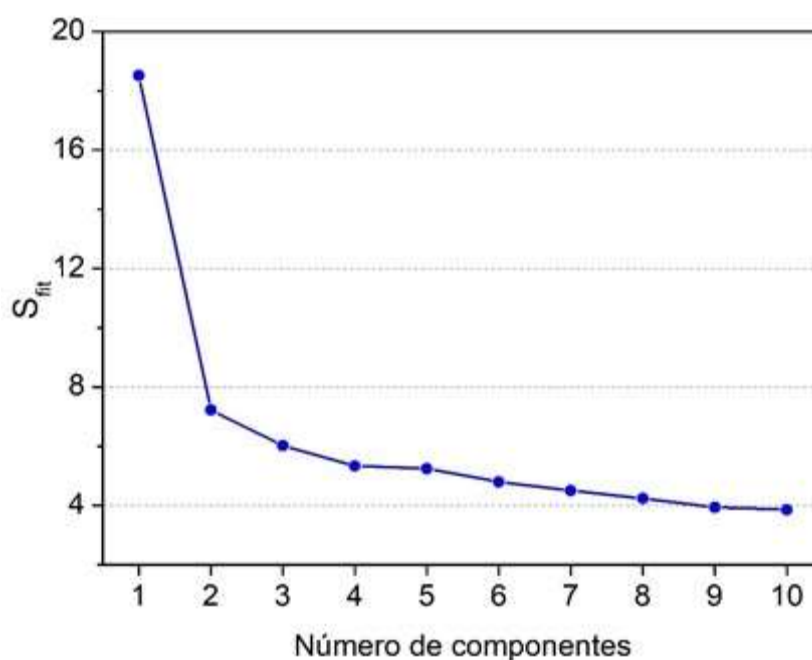


Figura 15: s_{fit} versus o número componente do modelo PARAFAC.

Na figura 16, são apresentados os componentes obtidos pela decomposição do PARAFAC, representados na forma de EEM. Cada componente é representado por uma curva que mostra a intensidade de fluorescência em função dos comprimentos de onda de excitação e emissão.

Na tabela 5, são apresentados os picos observados nos EEM juntamente com suas atribuições, baseadas em ocorrências na literatura. É importante destacar que a presença de matéria húmica em amostras ambientais de água era esperada, uma vez que sua presença já foi relatada em diversos estudos científicos [34,70,71].

A matéria húmica consiste em compostos orgânicos resultantes da decomposição de matéria orgânica. Nesse contexto, foram identificados na análise dois tipos diferentes de matéria húmica, com origens distintas. Essa distinção pode

ser atribuída as diferenças nos processos de decomposição e nas fontes de matéria orgânica [34].

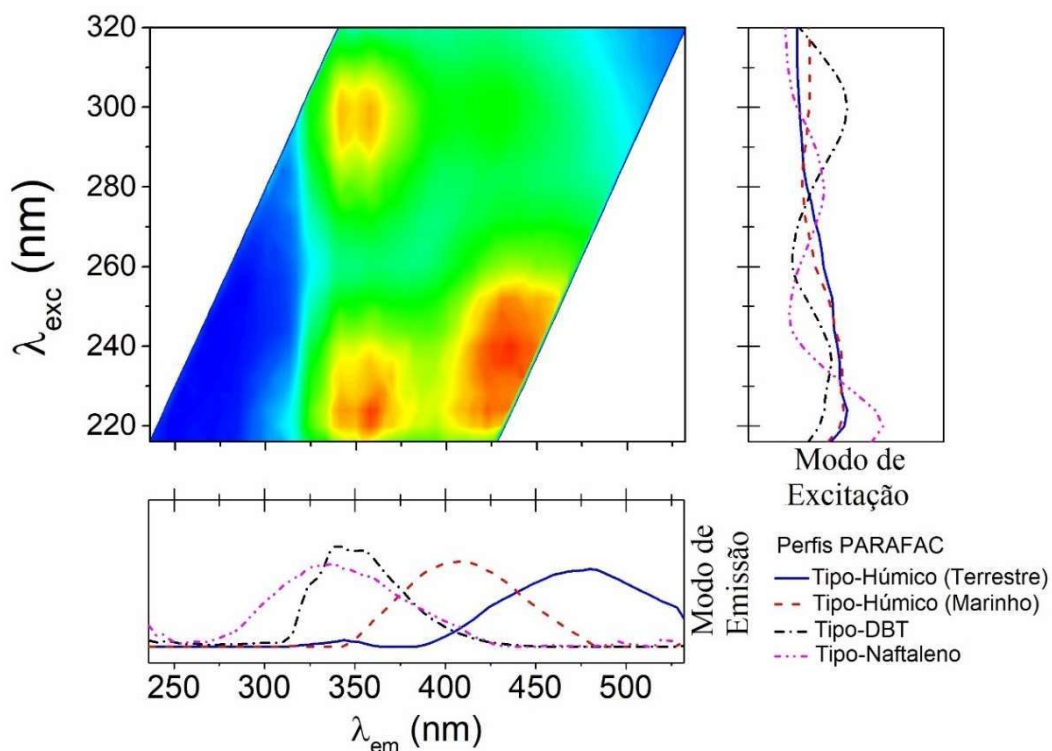


Figura 16: EEM de uma amostra representativa obtida pelo coversão de SFM e os espectros de excitação e emissão dos 4 componentes obtidos pela decomposição do PARAFAC.

Tabela 5: Atribuições de picos baseados na literatura.

Comp. PARAFAC	Pico de λ_{Exc}	Pico de λ_{Em}	Comp. Químico	Referências
1	225	475	Tipo-Húmico (terrestre)	D'Sa[34]; Mendoza[29]
2	230	390	Tipo-Húmico (marinho)	D'Sa[34]
3	225/295	345	Tipo-DBT	Christensen[8]
4	220/280	340	Tipo-Naftaleno	Mendoza[29]; Zhou[33]

Em relação aos hidrocarbonetos observados, têm-se que a presença do tipo-Dibenzotiofeno (tipo-DBT) é consistente com a ocorrência da literatura [72–74], já que

essa substância pode ser encontrada nas frações mais densas de óleo, como o observado no Brasil. O naftaleno é um HPA petrogênico e notavelmente encontrado em óleos [75–77].

3.1.3. Derramamento de óleo no Brasil

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada utilizando a matriz de escores do PARAFAC (modo A), que contém as informações de intensidades de cada componente em cada uma das amostras. A figura 17 apresenta um biplot PC1 versus PC2, que representa as duas principais dimensões de variância dos dados, com a PC1 explicando 66% da variância, enquanto o PC2 explica 26% da variância.

Na figura, são exibidos dois conjuntos de eixos. O primeiro conjunto, na parte esquerda e inferior em preto, corresponde ao gráfico de escores e o segundo no topo e a direita (em azul) correspondente ao gráfico de pesos. As amostras foram previamente divididas em 3 grupos: praias de água abrigadas (SHC) (representado por círculos pretos), praias de água exposta (EC) (representado por quadrados magentas) e águas doce (FW) (representado por triângulos verdes).

Os dois pontos (representados por estrelas vermelhas) representam as projeções das amostras controle, cujas EEM foram apresentadas nas figuras 14 (b.I) e 14 (c.I), e não foram afetadas pelo derramamento de óleo. Essas projeções foram obtidas em um modelo criado com base nas 53 amostras listadas na Tabela 2. A amostra circulada na figura exibiu um sinal tão intenso que foi necessário realizar um processo de diluição, conforme descrito na seção 2.1 da metodologia. Além disso, a figura 17 inclui a reconstrução EEM dos 4 componentes identificados nas amostras.

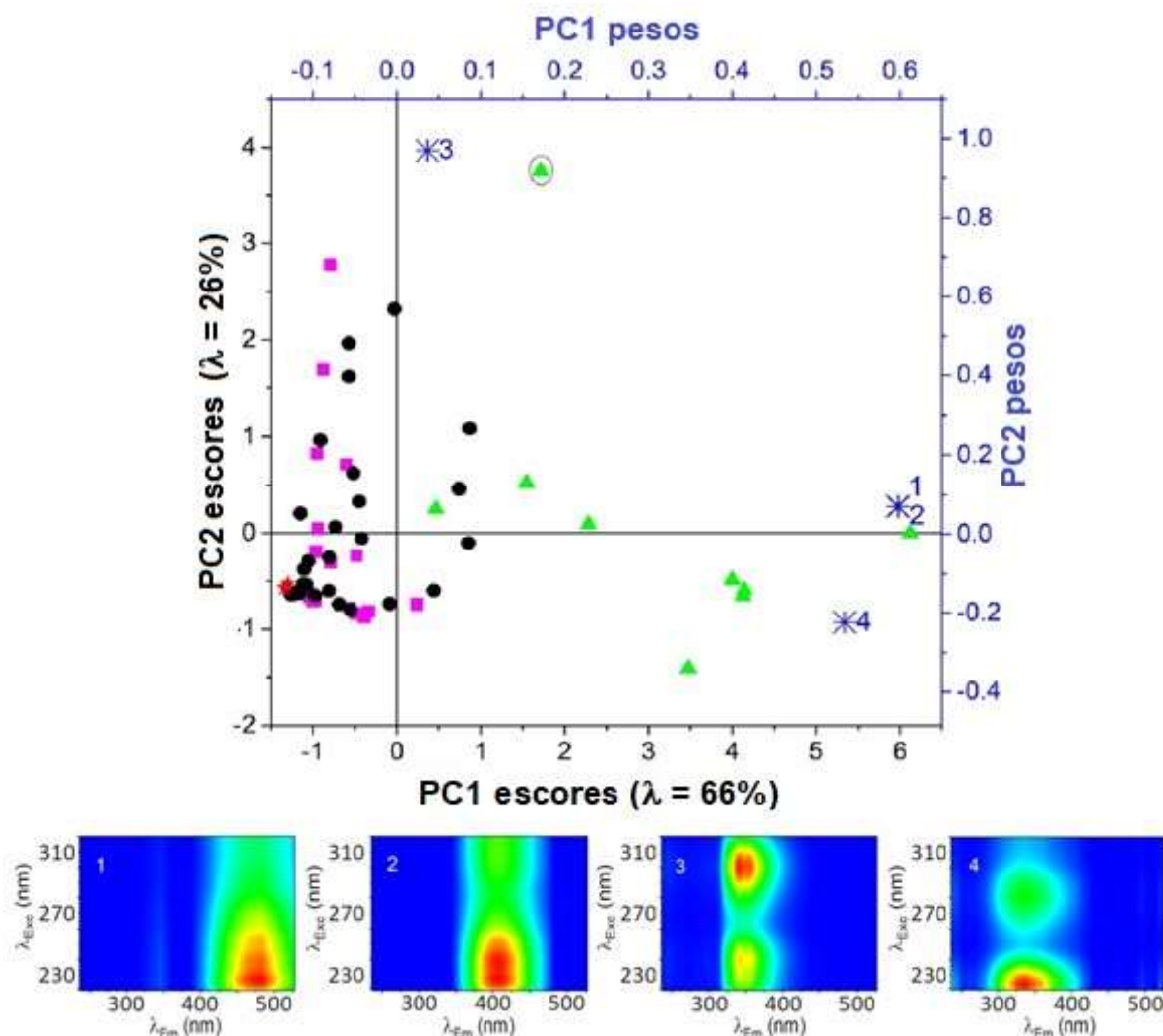


Figura 17: biplot para 2 PC's. Amostras do tipo SHC plotadas em círculos pretos, EC em quadrados magentas, FW em triângulos verdes e amostras controle em estrelas vermelhas. Os pesos estão apresentados em asteriscos azuis. Os EEM reconstruídos dos componentes podem ser observados abaixo do plot principal.

Conforme ilustrado na figura 17, a PC1 representa a contribuição das matérias húmicas, tanto terrestre quanto marinha, e do naftaleno, pois essas são as variáveis dominantes ao longo desse eixo no gráfico de pesos. Essa correlação pode ser atribuída à baixa solubilidade do HPA em água, o que resulta em uma maior afinidade com a matéria orgânica presente na coluna de água. As amostras controle estão localizadas no extremo esquerdo da PC1.

Por outro lado, as amostras FW estão deslocadas para a direita de PC1, principalmente pelo fato dessas amostras possuírem uma maior concentração de matéria orgânica, assim como a presença do contaminante tipo-naftaleno.

A PC2 é predominantemente influenciada pelo componente tipo-DBT na direção positiva e pelo componente tipo-naftaleno na região com escores negativos. As amostras controle apresentaram um escore de -0,5 na PC2, o que implica que amostras com escores mais negativos do que esse valor têm uma contribuição maior do tipo-naftaleno, enquanto amostras com valores mais positivos foram mais afetadas pelo tipo-DBT. A influência do tipo-naftaleno nas duas PCs pode ser observada por valores mais positivos na PC1 e valores negativos na PC2.

Em geral, espera-se um impacto menor nas amostras EC por várias razões: são praias que possuem uma maior troca de volume de água e maior profundidade na coluna de água, favorecendo a decantação dos componentes. Das 17 amostras classificadas como EC, 12 apresentaram escores próximos aos das amostras de controle (Figura 17, estrelas vermelhas), indicando um menor impacto dos TPHs avaliados nessas praias. No entanto, quatro amostras desse grupo apresentaram uma maior presença do componente tipo-DBT, ou seja, valores mais positivos na PC2. Essas amostras foram coletadas nas praias de Sagi-RN, Búzios-RN, Madero-RN e Ponta de Campina-PB. Observou-se uma menor incidência de matéria húmica e tipo-naftaleno nessas amostras.

Em praticamente todas as amostras do grupo SHC, foi observada a presença de componentes do óleo. Essas praias são caracterizadas por uma menor troca de volume de água, o que resulta em um aumento na quantidade de matéria orgânica presente. Por outro lado, os contaminantes presentes nessas praias estão mais suscetíveis a processos de degradação, como a fotodegradação, devido a menor profundidade e maior interação com a luz. Isso levanta a hipótese de que as concentrações dos componentes de óleo poderiam ser maiores do que as observadas.

Uma possibilidade preocupante, na época, era a persistência de quantidades significativas de óleo submersas nas praias, retidas nos recifes. Esse efeito poderia explicar a presença contínua de novos fragmentos de óleo que estavam surgindo nessas praias. Com isso em vista, o resultado é uma provável liberação gradual de componentes do óleo, prolongando a contaminação das praias do grupo SHC, o que está em consonância com os resultados observados neste estudo.

As amostras pertencentes ao grupo FW foram coletadas em rios, manguezais, maceiós e lagoas costeiras de água salobra, que têm contato com regiões afetadas pelo derramamento de óleo. Essas amostras são caracterizadas por terem um maior teor de matéria orgânica e, conseqüentemente, sofrem uma influência mais

significativa dos compostos húmicos. A presença dos componentes do óleo nesses corpos hídricos é evidenciada pelo deslocamento intenso das amostras para valores mais positivos na PC2, indicando a influência do tipo-DBT. Um exemplo desse impacto é observado em uma amostra coletada em Barra de Camaratuba-PB, que apresentou uma intensidade tão elevada que exigiu uma diluição de 10 vezes em água marinha sintética para a realização da medida espectral. Mesmo após a diluição, essa amostra ainda apresentou os maiores escores na PC2.

3.1.4. Monitoramento das regiões mais afetadas

Com o intuito de avaliar a contaminação na região, foram realizadas duas coletas adicionais em agosto de 2020 e janeiro de 2021. As praias selecionadas para essas coletas foram determinadas com base no estudo realizado na seção 3.1.3, totalizando 13 locais de estudo, o que resultou em um novo conjunto de amostras composto pelas 13 praias, em três ocasiões distintas. Através da decomposição PARAFAC aplicada a esse novo conjunto de amostras, foram identificados 3 componentes distintos. Essa conclusão foi confirmada pela variação do valor s_{fit} , conforme ilustrado na figura 18. Os componentes identificados foram o tipo-DBT, o tipo-Húmico (terrestre) e o tipo-Naftaleno. É importante ressaltar que esses são os mesmos componentes observados na primeira coleta realizada, porém não foi mais identificada a presença de um dos tipos húmicos anteriormente observados.

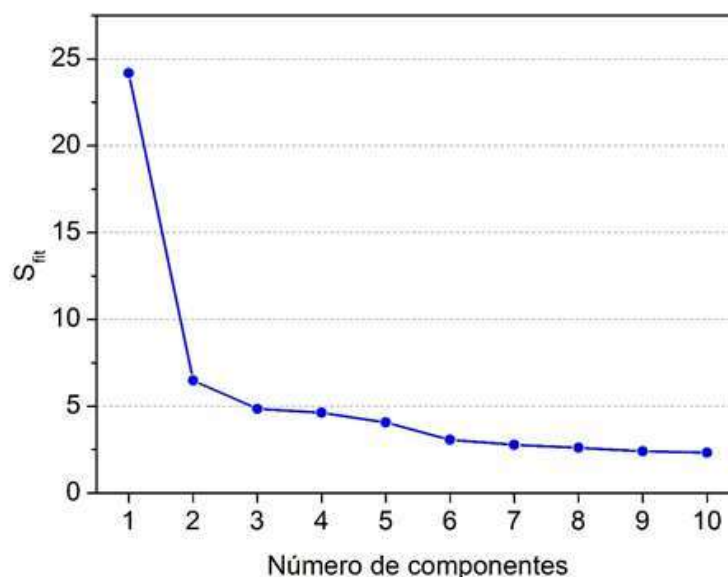


Figura 18: s_{fit} versus o números de componentes do modelo PARAFAC.

Uma análise de componentes principais (PCA) foi conduzida na matriz A PARAFAC obtida na deconvolução. O biplot PC1 versus PC2 está apresentado na figura 19, em que PC1 e PC2 explicam 38% e 33% da variância dos dados, respectivamente. A figura 18 apresenta dois conjuntos de eixos. O primeiro, descreve o tipo de ícone usado, enquanto o segundo, corresponde aos pesos. As amostras foram separadas e representadas por diferentes cores, sendo o preto para as coletas realizadas em janeiro de 2020, o azul para agosto de 2020 e o vermelho para as amostras coletadas em janeiro de 2021.

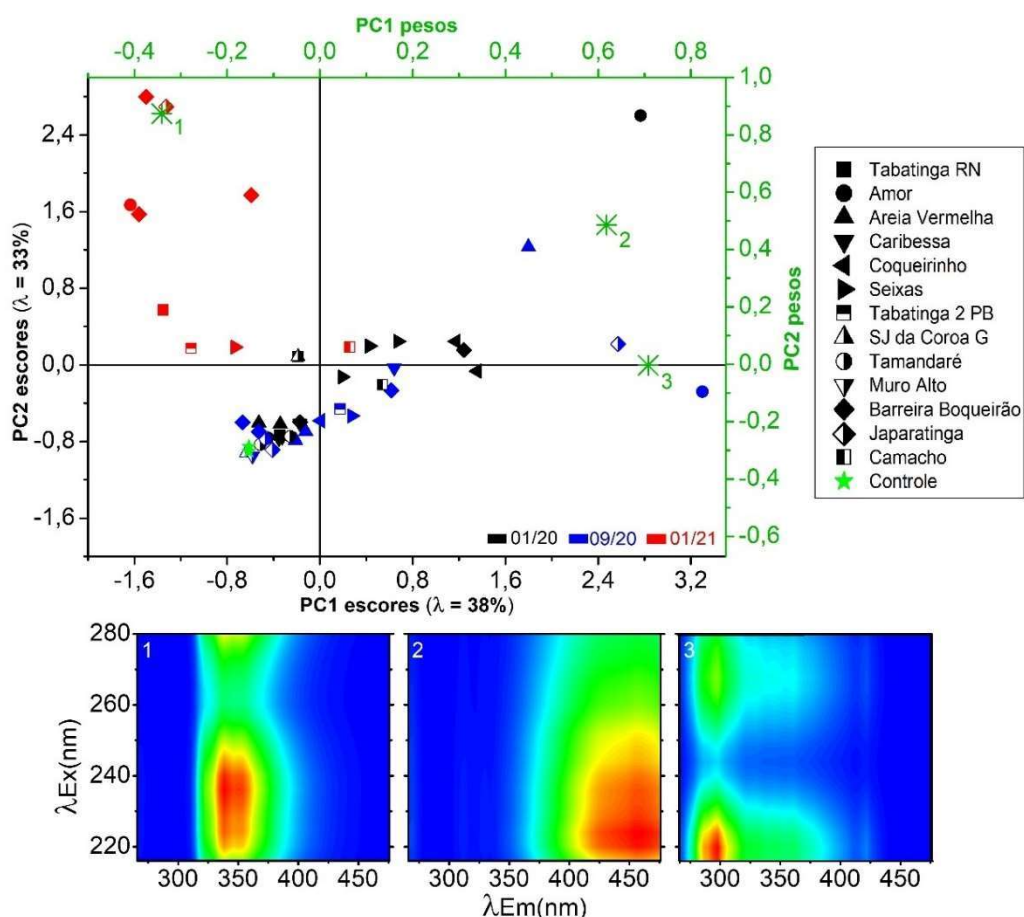


Figura 19: biplot para 2 PC's. Amostras coletadas em janeiro de 2020 em preto, em agosto de 2020 representadas em azul e amostragens realizadas em janeiro de 2021 apresentadas na cor vermelha. Os pesos estão apresentados em asteriscos verdes. Os EEM reconstruídos dos componentes podem ser observados abaixo do plot principal.

A PC1 separa a contribuição do tipo-DBT, na região de escores mais negativa,

e dos tipos húmico e naftaleno, na área positiva, esses que por sua vez continuam apresentando elevada correlação. O tipo-naftaleno é irrelevante para a PC2, já que apresentou peso 0, portanto a PC2 é influenciada apenas pelos tipo-DBT e material húmico, na sua região positiva. As amostras controle foram projetadas (representadas por estrelas verdes) e apresentaram escores aproximados de -0,65 na PC1 e -0,8 na PC2. Logo, amostras com escores mais negativos que as amostras controle na PC1, sofrem maior influência do tipo-DBT e as com valores mais positivos pelos tipos húmico e naftaleno.

Em geral, as amostragens realizadas em janeiro e agosto de 2020 apresentaram resultados semelhantes, com maior distribuição para os tipos húmico e naftaleno, podendo ter frações do tipo-DBT. Duas amostras de janeiro de 2020, sendo de Tabatinga-RN e São José da Coroa Grande-PE, possuem maior intensidade do tipo-DBT. Outras duas praias, Japaratinga-AL e Amor-PB, em agosto de 2020 apresentaram maiores concentrações do tipo-naftaleno. Uma das possibilidades da variação do padrão das intensidades dos componentes nas praias, são os prováveis bolsões de óleo presos nos recifes de corais que cercam essas praias. Isso implica em diferentes concentrações de componentes lixiviados com variações que podem ser diárias.

Uma evidência desse efeito foi observada nas amostras coletadas em janeiro de 2021, em que todas as praias, com exceção da Praia do Camacho, apresentaram elevadas intensidades do componente tipo-DBT. Destacam-se as praias de Barreira de Boqueirão e Japaratinga com alto impacto. Esse resultado é alarmante, tendo em vista que em janeiro de 2022, mais de 2 anos após incidente, fragmentos do óleo continuam sendo coletados nas praias do litoral nordestino brasileiro.

3.2. Avaliação das intensidades dos componentes presentes em amostras de óleo

Amostras de óleo foram coletadas em algumas praias em 3 momentos diferentes: janeiro 2020, agosto de 2020, e janeiro de 2021. A figura 20 mostra as duas maneiras que as amostras de óleo foram coletadas. Na figura 20 (a) pode-se observar o óleo retirado na linha de maré das praias e na figura 20 (b) nas rochas.

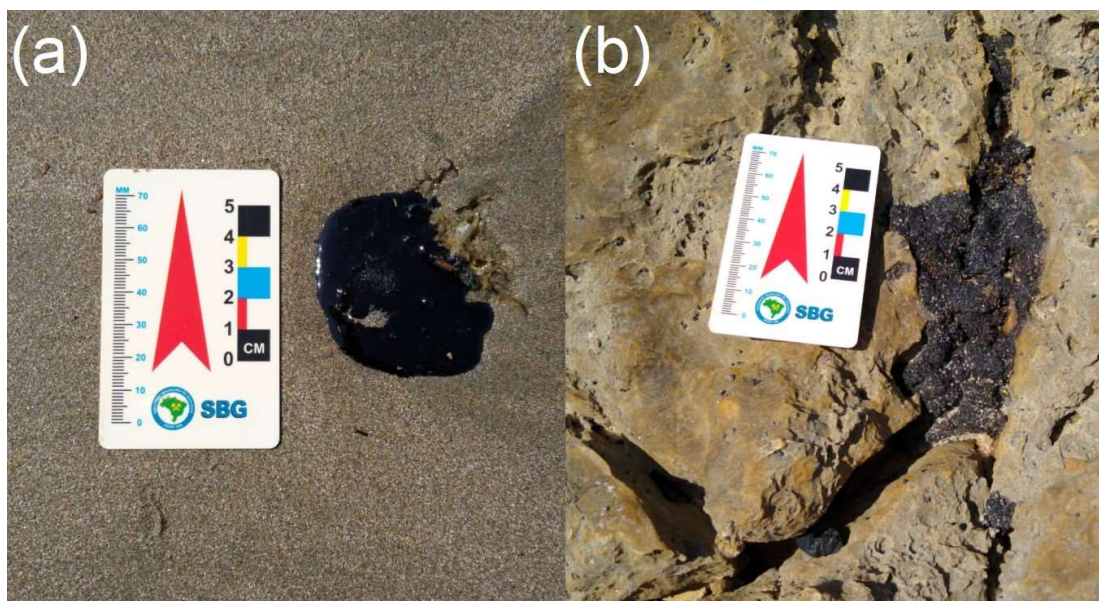


Figura 20: Exemplo de óleos coletados. (a) nas areias das praias; (b) nas rochas.

A solubilização das amostras de óleo em água marinha sintética foi idealizada para avaliar a variação da concentração dos componentes dispersos pelo óleo no decorrer do tempo. Nesse estudo o objetivo não foi simular com exatidão os processos de dispersão do óleo que acontecem no mar, mas submeter todas as amostras de óleo ao mesmo processo e analisar suas diferenças, tendo em vista que as amostras de óleo são originalmente idênticas. Assim essas diferenças estariam associadas aos diferentes processos que cada amostra sofreu desde a origem do derramamento até a coleta.

Após a aplicação do modelo PARAFAC nos extratos das amostras de óleo, foi possível deconvoluir 7 componentes. No entanto, um desses componentes corresponde ao tensoativo utilizado para auxiliar na dissolução da fase oleosa, sendo isolado e ignorado nas análises subsequentes. O gráfico do s_{fit} em função do número de componentes dos extratos pode ser observado na figura 21.

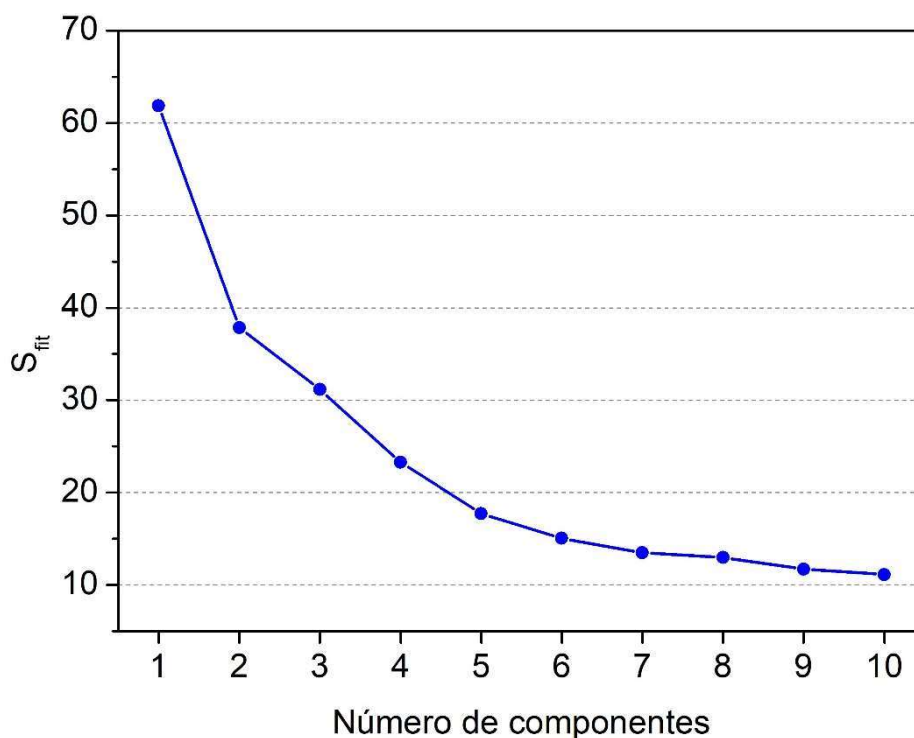


Figura 20: s_{fit} versus número de componentes dos extratos de óleo.

Três prováveis componentes presentes nos extratos das amostras óleo são os HPAs tipo-perileno, tipo-criseno e tipo-fluoreno. HPAs leves, que possuem 2 ou 3 anéis aromáticos em sua estrutura, como o fluoreno são esperados em amostras de óleo por serem da classe petrogênica e, com isso, terem como fonte principal a maturação lenta de matéria orgânica, a qual produz o petróleo [18]. O fato de apenas 1 HPA leve estar presente nos extratos decorre de sua maior solubilidade em água, quando comparado com HPAs de 4 ou mais anéis aromáticos, o que implica na sua maior lixiviação no meio aquático, como foi verificado no caso da presença do tipo-naftaleno nos estudos prévios em amostras de água.

Os tipos crisenos e perileno são HPAs de 4 e 5 anéis aromáticos, respectivamente. Sua principal fonte são processos de pirólise através da queima incompleta de combustíveis fósseis. Apesar disso, a presença desses HPAs em óleo também é observada. Por serem de alta massa molecular, esses HPAs apresentam alta estabilidade e baixa solubilidade em água ainda menor, quando comparado com os HPAs leves, o que justifica a sua menor lixiviação e sua ausência no estudo com as amostras de água [78]. A figura 22 contém os espectros reconstruídos desses 3 HPAs, sendo a figura 22 (1) o tipo-perileno, figura 22 (2) o tipo-criseno e a figura 22

(3) o tipo-fluoreno.

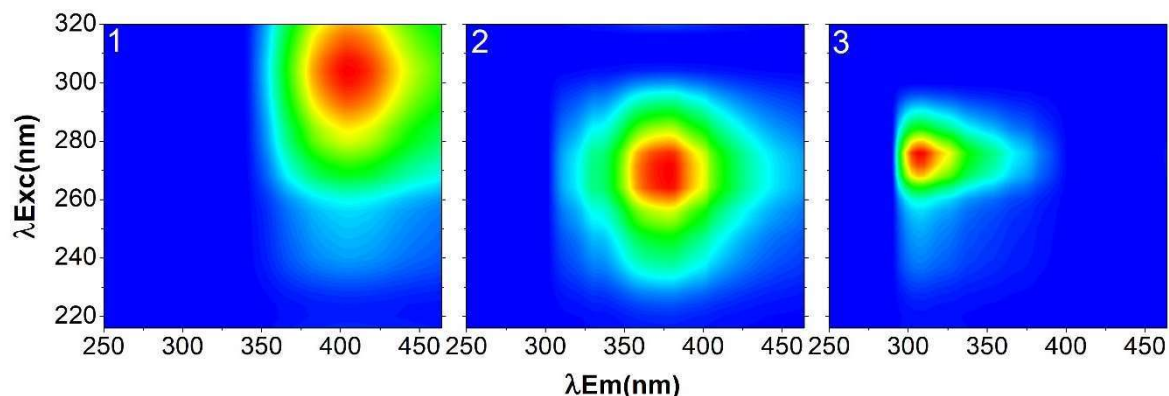


Figura 22: HPAs observados. (1)tipo-perileno, (2)tipo-criseno e (3)tipo-fluoreno.

Outros 2 componentes foram observados nos extratos das amostras de óleo, sendo seus espectros sugestivos de compostos tipo-dibenzotiofeno oxidado (tipo-DBTO₂) e o tipo-*p*-xileno (grupo dos BTEX). Um composto derivado do tipo-DBT foi observado no estudo anterior em amostras de água, entretanto o composto observado nos extratos das amostras de óleo pode ter sofrido um processo de oxidação. Isso porque para a molécula do dibenzotiofeno oxidado (DBTO₂) os picos ocorrem no comprimento de onda de excitação de 295 nm e 345 nm no comprimento de onda de emissão[79], o tipo-DBTO₂ pode ser observado na figura 23 (7).

A figura 23 apresenta os espectros reconstruídos dos componentes observados, sendo a figura 23 (4) um componente do óleo não identificado, figura 23 (5) o tensoativo utilizado na extração, figura 23 (6) foi atribuído à tipo-*p*-xileno e figura 23 (7) à tipo-DBTO₂, com base nos espectros característicos já apresentados na literatura, mostrados na tabela 6.

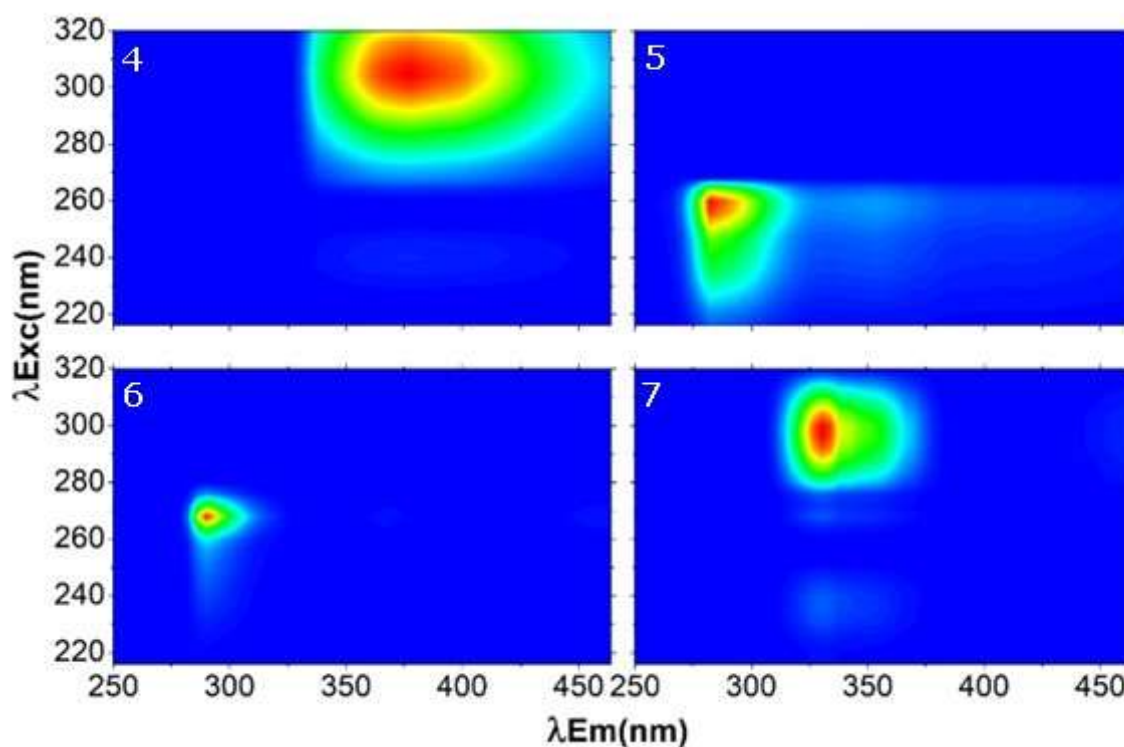


Figura 23: Espectros reconstruídos dos demais 4 componentes observados nos extratos do óleo. Sendo: (4) componente do óleo não identificado, (5) tensoativo utilizado, (6) tipo-*p*-xileno e (7) tipo-DBTO₂.

Tabela 6: Atribuições de picos baseados na literatura.

Componentes	Picos de Excitação (nm)	Picos de Emissão (nm)	Componente químico	Referência
1	302	400	Tipo-Perileno	Christensen[8]
2	270	378	Tipo-Criseno	Christensen[8]
3	275	310	Tipo-Fluoreno	Christensen[8]
4	305	378	Componente do óleo	-
5	260	285	Tensoativo	-
6	270	295	Tipo- <i>p</i> -Xileno	Khan[80]
7	295	335	Tipo-Dibenzotiofeno	Christensen[8]

A PCA foi construída utilizando a matriz de escores do PARAFAC (modo A). O biplot PC1 versus PC2 pode ser visualizado na figura 24. Essas PC's explicam 52% e 32% da variância, respectivamente. Os triângulos representam amostras de óleos coletadas na praia de Tabatinga-RN, os círculos são amostras coletadas nas praias de Japaratinga e Barreira de Boqueirão-AL. Isso se deve a proximidade entre as praias, por fim os quadrados são as amostras de óleo que foram coletadas em rochas. O tempo de extração foi representado pelas cores vermelha para 5 minutos, verde para 45 minutos e o preto foi atribuídos para a extração de 120 minutos.

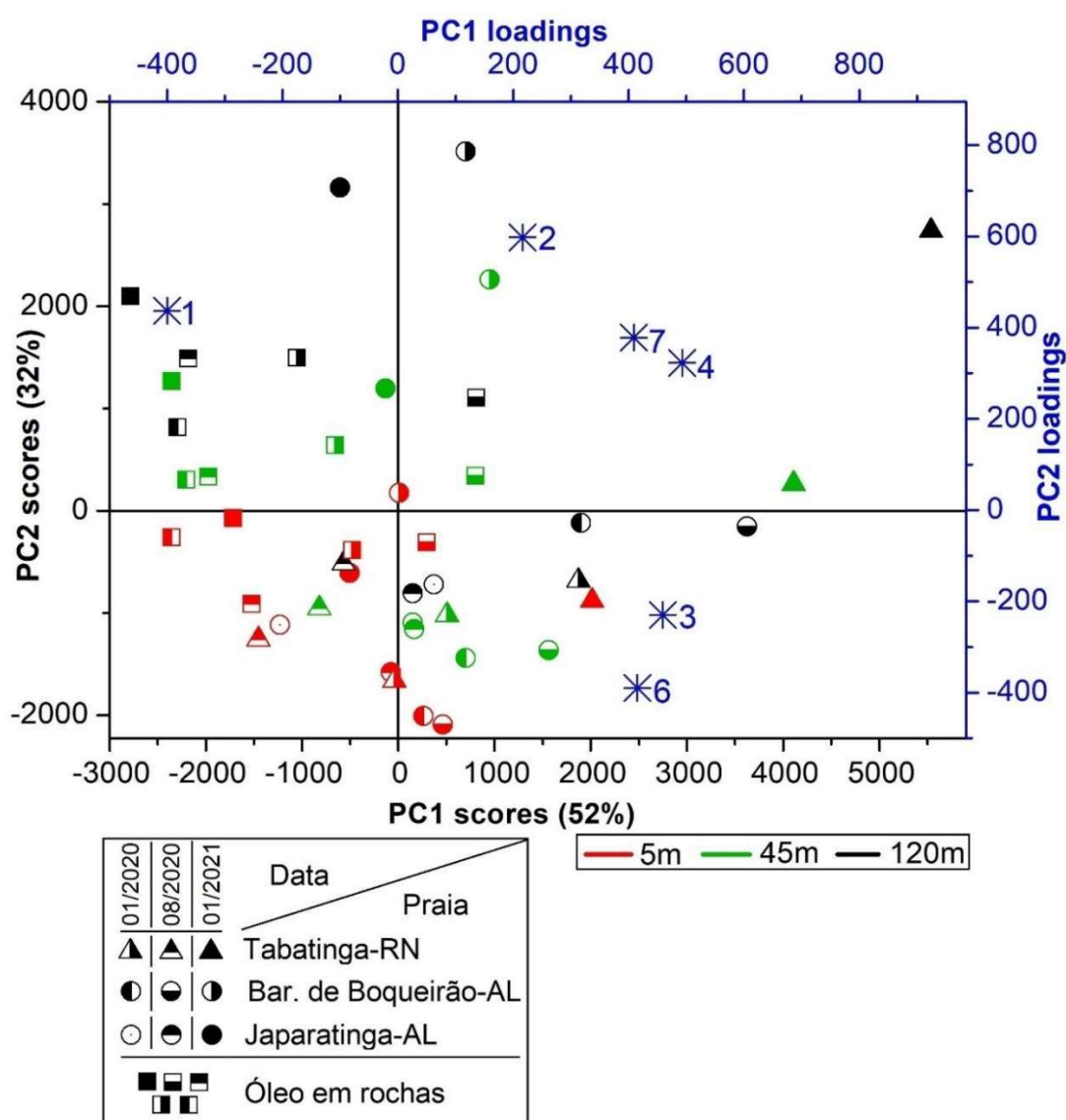


Figura 24 : Biplot para 2 PC's. Amostras de Tabatinga-RN plotadas em triângulos, Japaratinga e Barreira de Boqueirão-AL em círculos e as amostras coletadas nas rochas em quadrados. Os pesos estão apresentados em asteriscos azuis. As cores foram atribuídas aos tempos de extração, sendo o vermelho, verde e preto para 5, 45 e 120 minutos, respectivamente.

A PC1 modela principalmente a contribuição do componente tipo-perileno (componente 1), que leva os escores para valores mais negativos em oposição aos demais componentes, que deslocam os escores para valores mais positivos. Portanto, as amostras encontradas em valores negativos de PC1, possuem maior concentração de perileno. As amostras de óleo coletadas em rochas, já mais degradadas e secas, aparecem nessa região, com exceção de uma amostra coletada na praia de Pitimbu-PB. Isso é esperado uma vez que essas amostras estavam expostas ao sol ficaram mais suscetíveis a processos de volatilização ou degradação, principalmente por fotodegradação. Com isso, os demais prováveis contaminantes presentes volatilizaram ou foram degradados, permanecendo o tipo-perileno, que com 5 anéis aromáticos em sua estrutura apresenta alta estabilidade frente a processos de degradação [78].

A PC2 é influenciada pelos componentes tipo-perileno, tipo-criseno, tipo-DBTO₂ e pelo componente desconhecido do óleo nos valores de escores mais positivos e pelos componentes o tipo-fluoreno e tipo-*p*-xileno na região negativa de PC2. Das 6 amostras de óleo coletadas nas praias de Japaratinga e Barreira do Boqueirão-AL, 4 estão muito influenciadas pelo tipo-fluoreno e tipo-*p*-xileno, ou seja, possuem mais concentrações desses contaminante, pois apresentam escores positivos em PC1 e negativos em PC2.

3.3. Degradação dos componentes lixiviados pelo óleo

Na figura 25 estão representados os espectros de fluorescência das 8 amostras de óleo estudadas após a subtração do branco.

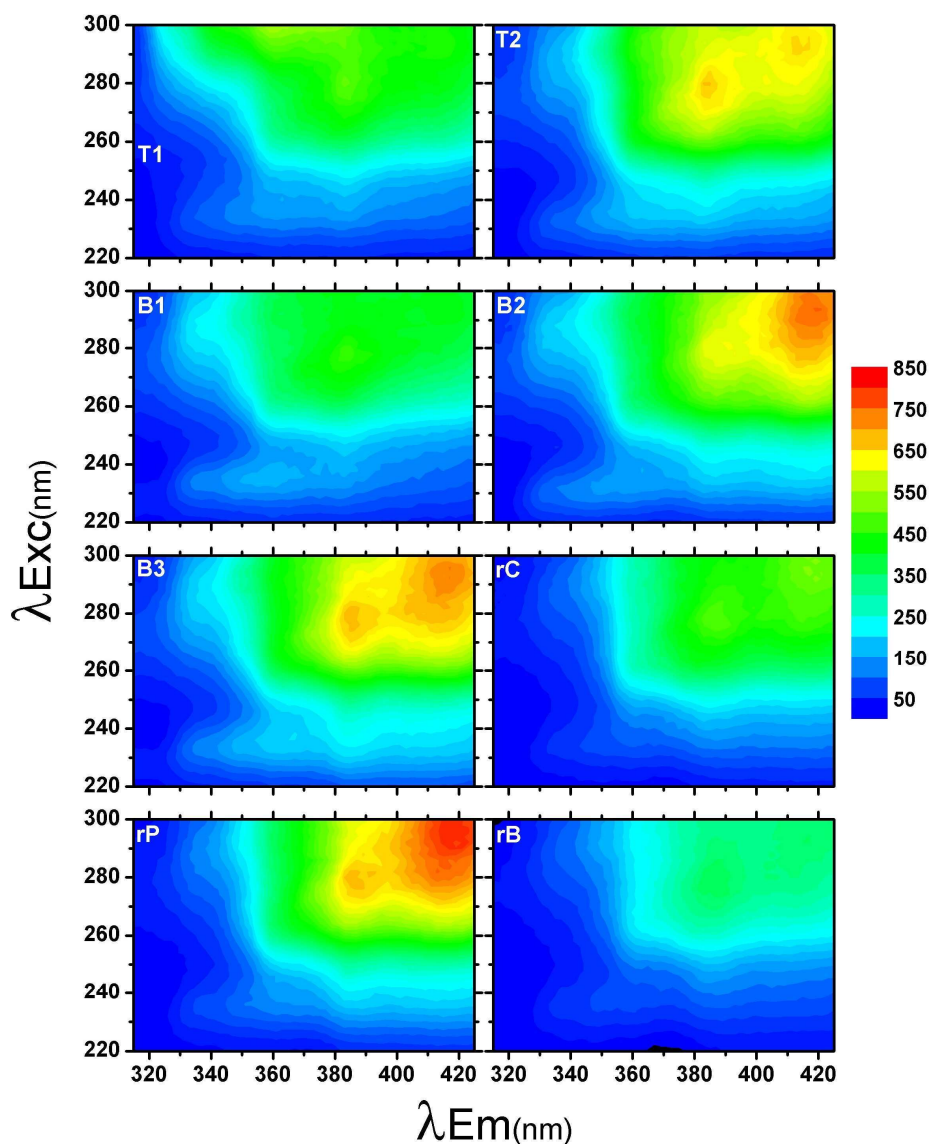


Figura 25: Espectros de fluorescência das amostras de óleo nos locais: **T1** e **T2**, coletadas na praia de Tabatinga-RN em agosto de 2020 e janeiro de 2021, respectivamente; **B1**, **B2** e **B3** coletadas em Barreira de Boqueirão-AL em janeiro de 2020, agosto de 2020 e janeiro de 2021, respectivamente; **rC** coletada em rochas no Caribessa-PB; **rP** em rochas na praia de Pitimbu-PB; **rB** rochas em Barreira de Boqueirão-AL.

É evidente a presença de sinais fluorescentes em todas as amostras, porém com intensidades distintas. Nota-se que as amostras T2, B2, B3 e rP apresentam as intensidades mais elevadas. Considerando que todas as amostras foram submetidas

às mesmas condições de exposição, isso sugere uma maior proporção de componentes nas amostras mencionadas.

Os espectros revelam a presença de pelo menos dois picos nessas amostras. O primeiro pico é observado com uma excitação em $\lambda_{Exc} = 279$ nm e emissão em $\lambda_{Em} = 385$ nm, enquanto o segundo pico ocorre com uma excitação $\lambda_{Exc} = 292$ nm e emissão em $\lambda_{Em} = 414$ nm. Esses picos indicam a presença de diferentes componentes nos espectros de fluorescência das amostras em destaque.

Após decomposição dos dados realizada pelo PARAFAC, quatro componentes foram identificados e estão representados na figura 26. Entre esses componentes, três são HPAs: tipo-perileno (componente 1), tipo-criseno (componente 2) e tipo-naftaleno (componente 4). O componente 3 corresponde ao tipo-dibenzotiofeno na sua forma oxidada [80].

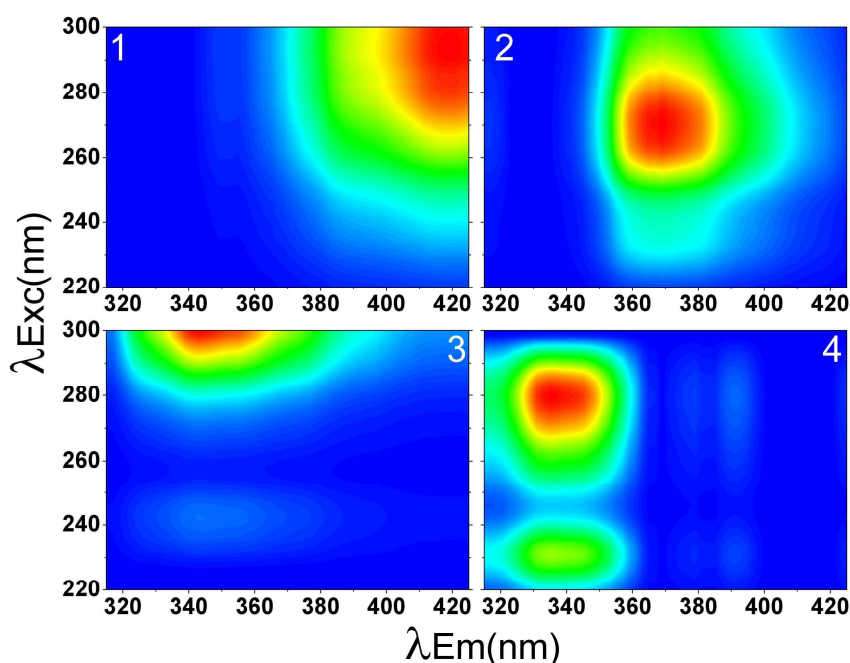


Figura 26: Componentes reconstruídos obtidos nas 8 amostras de óleo estudadas. Sendo o componente 1 o tipo-perileno; componente 2 o tipo-criseno; componente 3 o tipo-dibenzotiofeno; componente 4 o tipo-naftaleno.

Os resultados observados aqui divergem dos observados anteriormente apresentados na seção 3.2. Percebemos nessa análise um número menor de componentes, com a ausência do tipo-*p*-xileno, tipo-fluoreno e outro componente não identificado. Por outro lado, observamos a presença de um novo sinal, o tipo naftaleno.

Essas variações se devem a dois fatores, que são as mudanças no domínio

espectral e nas condições de exposição do óleo à fase aquosa. O domínio espectral nesse experimento é menor por que o equipamento disponível no LIEC não possuía a funcionalidade sincrônica 3D, então utilizamos a técnica tradicional EEM para a aquisição dos dados espectrais, que não permite a expansão desse domínio na região entre os espalhamentos Rayleigh de primeira e segunda ordem. Como demonstrado ao longo desta tese, a EEM apresenta algumas limitações causadas principalmente pelos espalhamentos de luz, o que nos levou a evitar essas regiões de espalhamento. Nesse contexto, o tipo-*p*-xileno, com excitação em $\lambda_{Exc} = 270$ nm e emissão em $\lambda_{Em} = 295$ nm, que foi identificado na seção 3.2, não pôde ser observado no presente estudo devido à inviabilidade de sua região espectral.

Já no preparo da amostra utilizamos o ultrassom, e o surfactante lauril sulfato de sódio ao invés do Alconox. Essas condições demonstraram ser mais eficientes levando a uma alta absorbância do extrato, o que gerou uma etapa adicional de diluição antes da medida. Além disso, promoveu a extração, e consequente identificação de mais um HPA, o tipo-naftaleno.

Na figura 27, pode ser observado um *biplot* PC1 versus PC2, construído com os escores do modo A do PARAFAC, que explicam 77% e 15% da variância dos dados, respectivamente, para as 8 amostras de óleo em 3 tempos de degradação e sem degradação. A estrela laranja são um branco do óleo em água marinha sintética usadas como controle.

Como observado a PC1 revela a contribuição dos componentes lixiviados pelo óleo. implica que ao deslocarmos para a região negativa da PC1, tendemos a encontrar amostras com menor contaminação de TPHs. Essa relação torna-se evidente ao analisarmos as amostras antes da degradação, representadas em preto, as quais estão concentradas em valores mais positivos da PC1. Isso indica que essas amostras sofrem uma maior influência dos componentes do óleo, sugerindo uma maior concentração desses componentes em sua composição. Ao longo do processo de degradação as amostras são deslocadas para valores mais negativos de PC1, em direção à amostra controle, indicando que o processo de degradação é eficiente. Ao fim dos 2 minutos de degradação, representado em verde, as amostras circundam a amostra controle.

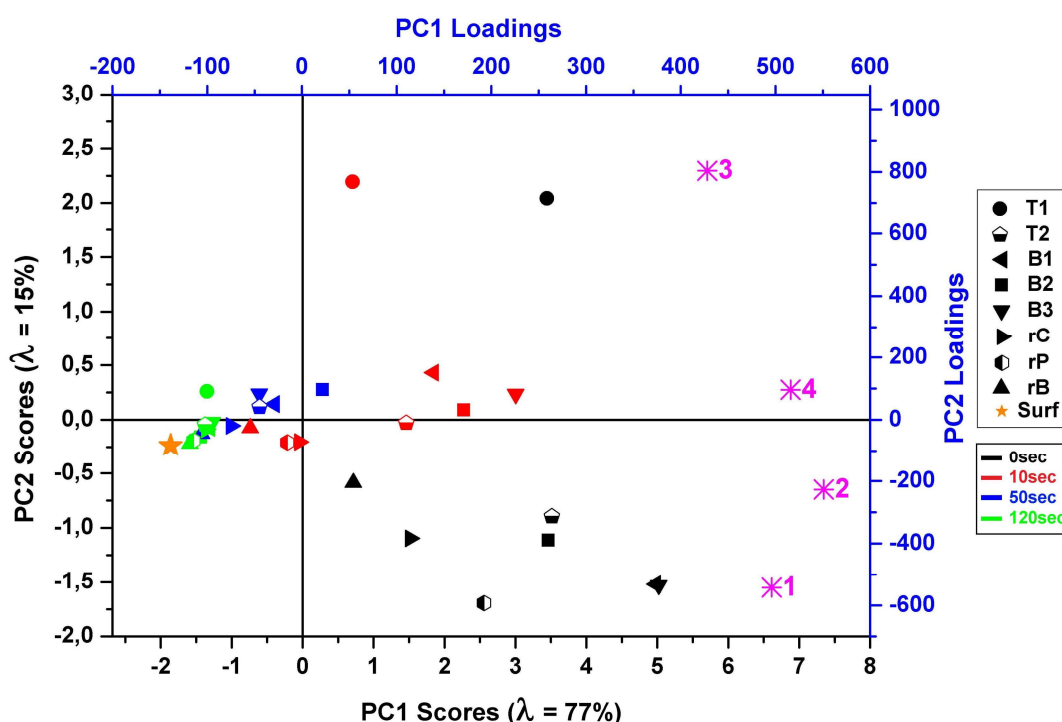


Figura 27: biplot para 2 PC's. Amostras antes da degradação em pretos, com 10 segundos de degradação em vermelho, 50 segundos em verde e após 2 minutos de degradação em azul. A amostra controle está plotada em estrela laranja. Os pesos estão apresentados em asteriscos magentas.

A menor concentração do tipo-DBT e tipo-naftaleno nas amostras de óleo pode também estar relacionada à lixiviação desses contaminantes na água, conforme observado nas amostras de água descritas na seção 3.1. Embora esses contaminantes apresentem baixa solubilidade em água, eles se tornam relativamente mais solúveis em comparação aos demais HPAs observados. É importante ressaltar que a amostra T1 apresenta uma influência maior dos TPHs leves, indicando uma presença reduzida dos HPAs pesados em sua composição. Esse resultado divergente em relação às demais amostras requer uma investigação mais aprofundada.

Capítulo 4

CONCLUSÃO

4. CONCLUSÃO

As matrizes de fluorescência sincrônica medidas foram convertidas para matrizes de excitação e emissão através de uma transformação de cisalhamento. Esse procedimento gera matrizes espectrais com maior domínio espectral, evitando regiões de espalhamentos e saturação do detector que interferem na trilinearidade dos dados.

A decomposição dos dados das amostras de água pelo PARAFAC demonstrou a presença de 2 derivados de TPHs, sendo o tipo-Naftaleno e o tipo-Dibenzotiofeno, que normalmente não são encontrados em concentração detectáveis no meio ambiente.

Os resultados demonstraram que boa parte das regiões visitadas estavam impactadas, em alguma magnitude, pelo incidente de derramamento de óleo. As praias que possuem águas abrigadas apresentaram um maior impacto, em destaque as praias de Barreira de boqueirão-AL, Japaratinga-AL, Tabatinga-RN e Barra de camaratuba-PB.

O monitoramento das praias mais impactadas demonstrou a presença desses contaminantes ainda após 1 ano e meio do incidente. Isso provavelmente é resultado dos bolsões de óleo submersos e do óleo aderido aos recifes de corais.

Em relação as amostras de óleo foi observado que o caminho percorrido pelas amostras e o intemperismo são as principais condições que as diferenciam. Foram detectados 6 TPHs nas amostras de óleo, sendo o tipo-Perileno, tipo-Criseno, tipo-Fluoreno, tipo-Xileno, tipo-Dibenzotiofeno e um outro componente ainda não identificado. Com a PCA, foi observado que os óleos coletados em rochas foram os mais degradados, tendo em vista a presença majoritária apenas do tipo-perileno, resultado de sua elevada estabilidade. A degradação dos componentes lixiviados pelo óleo, através do método proposto, demonstrou alta eficiência em apenas 2 minutos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R.A. Lourenço, T. Combi, M. da Rosa Alexandre, S.T. Sasaki, E. Zanardi-Lamardo, G.T. Yogui, Mysterious oil spill along Brazil's northeast and southeast seaboard (2019–2020): Trying to find answers and filling data gaps, *Mar. Pollut. Bull.* 156 (2020) 111219.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111219>.
- [2] P.G.L. Pena, A.L. Northcross, M.A.G. de Lima, R. de C.F. Rêgo, The crude oil spill on the Brazilian coast in 2019: the question of public health emergency, *Cad. Saúde Pública* [Online]. 36 (2020).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1590/0102-311X00231019>.
- [3] D.M.S. Abessa, H.C. Albuquerque, L.G. Morais, G.S. Araújo, T.G. Fonseca, A.C.F. Cruz, B.G. Campos, J.B.D.A. Camargo, P.K. Gusso-Choueri, F.C. Perina, R.B. Choueri, L.M. Buruaem, Pollution status of marine protected areas worldwide and the consequent toxic effects are unknown, *Environ. Pollut.* 243 (2018) 1450–1459. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.129>.
- [4] A.P.H.A. APHA, Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., 2005.
- [5] R. Bro, PARAFAC. Tutorial and applications, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 38 (1997) 149–171. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
- [6] M.M. Sena, M.G. Trevisan, R.J. Poppi, PARAFAC: uma ferramenta quimiométrica para tratamento de dados multidimensionais. Aplicações na determinação direta de fármacos em plasma humano por espectrofluorimetria, *Quim. Nova.* 28 (2005) 910–920. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500032>.
- [7] R.A. Harshman, M.E. Lundy, PARAFAC: Parallel factor analysis, *Comput. Stat. Data Anal.* 18 (1994) 39–72. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-9473\(94\)90132-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-9473(94)90132-5).
- [8] J.H. Christensen, A.B. Hansen, J. Mortensen, O. Andersen, Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis., *Anal. Chem.* 77 (2005) 2210–2217.
<https://doi.org/10.1021/ac048213k>.

- [9] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press. 441 (2010). https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_13.
- [10] K.C. Araújo, M.C. Barreto, A.S. Siqueira, A.C.P. Freitas, L.G. Oliveira, M.E.P.A. Bastos, M.E.P. Rocha, L.A. Silva, W.D. Fragoso, Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds, *Chemosphere*. 267 (2021) 129154. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129154>.
- [11] A.C. Olivieri, G.M. Escandar, Chapter 1 - Calibration Scenarios, in: A.C. Olivieri, G.M. Escandar (Eds.), *Pract. Three-w. Calibration*, Elsevier, Boston, 2014: pp. 1–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410408-2.00001-6>.
- [12] C.N. Ho, G.D. Christian, E.R. Davidson, Application of the method of rank annihilation to quantitative analyses of multicomponent fluorescence data from the video fluorometer, *Anal. Chem.* 50 (1978) 1108–1113. <https://doi.org/10.1021/ac50030a026>.
- [13] R.A. Harshman, Foundations of the PARAFAC procedure: Models and conditions for an “explanatory” multi-model factor analysis, in: 1970.
- [14] A.C. Olivieri, H.-L. Wu, R.-Q. Yu, MVC2: A MATLAB graphical interface toolbox for second-order multivariate calibration, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 96 (2009) 246–251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.02.005>.
- [15] A.C. Olivieri, G.M. Escandar, Chapter 2 - Data Properties, in: A.C. Olivieri, G.M. Escandar (Eds.), *Pract. Three-w. Calibration*, Elsevier, Boston, 2014: pp. 11–26. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-410408-2.00002-8>.
- [16] P.C. Van Metre, B.J. Mahler, E.T. Furlong, Urban Sprawl Leaves Its PAH Signature, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4064–4070. <https://doi.org/10.1021/es991007n>.
- [17] S. Rahmanpoor, H. Ghafourian, S.M. Hashtroudi, K.D. Bastami, Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of the Hormuz strait, Persian Gulf., *Mar. Pollut. Bull.* 78 (2014) 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.10.032>.
- [18] R. Burgess, M. Ahrens, C. Hickey, P. Besten, D. Ten Hulscher, B. van Hattum, J. Meador, P. Douben, An Overview of the Partitioning and Bioavailability of PAHs in Sediments and Soils, in: *PAHs An Ecotoxicological Perspect.*, 2003: pp. 97–126. <https://doi.org/10.1002/0470867132.ch7>.

- [19] M. Fingas, *The Basics of Oil Spill Cleanup*, (2000).
<https://doi.org/10.1201/9781420032598>.
- [20] J. Latimer, J. Zheng, *The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment*, in: *PAHs An Ecotoxicological Perspect.*, 2003: pp. 7–33.
<https://doi.org/10.1002/0470867132.ch2>.
- [21] D. Simecek-Beatty, W.J. Lehr, *Trajectory Modeling of Marine Oil Spills*, *Oil Spill Environ. Forensics*. (2007) 405–418. <https://doi.org/10.1016/B978-012369523-9.50017-3>.
- [22] T. Sauer, J. Brown, P. Boehm, D. Aurand, J. Michel, M. Hayes, *Hydrocarbon Source Identification and Weathering Characterization of Intertidal and Subtidal Sediments along the Saudi Arabian Coast after the Gulf War Oil Spill*, *Mar. Pollut. Bull.* 27 (1993) 117–134. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(93\)90016-D](https://doi.org/10.1016/0025-326X(93)90016-D).
- [23] T.C. Sauer, J. Michel, M.O. Hayes, D. V Aurand, *Hydrocarbon characterization and weathering of oiled intertidal sediments along the Saudi Arabian Coast two years after the Gulf War oil spill*, *Environ. Int.* 24 (1998) 43–60.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(97\)00120-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0160-4120(97)00120-7).
- [24] T.C. Sauer Jr., *Volatile liquid hydrocarbons in waters of the Gulf of Mexico and Caribbean Sea*, *Limnol. Oceanogr.* 25 (1980) 338–351.
<https://doi.org/https://doi.org/10.4319/lo.1980.25.2.0338>.
- [25] J.M. Brooks, D.A. Wiesenburg, R.A. Burke, M.C. Kennicutt, *Gaseous and volatile hydrocarbon inputs from a subsurface oil spill in the Gulf of Mexico*, *Environ. Sci. Technol.* 15 (1981) 951–959.
<https://doi.org/10.1021/es00090a011>.
- [26] P.D. Boehm, D.L. Fiest, D. Mackay, S. Paterson, *Physical-chemical weathering of petroleum hydrocarbons from the IXTOC I blowout: chemical measurements and a weathering model*, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 498–505.
<https://doi.org/10.1021/es00102a014>.
- [27] F. Berthou, Y. Gourmelun, Y. Dreano, M.P. Friocourt, *Application of gas chromatography on glass capillary columns to the analysis of hydrocarbon pollutants from the Amoco Cadiz oil spill*, *J. Chromatogr. A.* 203 (1981) 279–292. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)80301-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)80301-5).
- [28] A.G.S. Moldan, L.F. Jackson, S. McGibbon, J. Van Der Westhuizen, *Some aspects of the Castillo de Bellver oilspill*, *Mar. Pollut. Bull.* 16 (1985) 97–102.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-326X\(85\)90530-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-326X(85)90530-2).
- [29] W.G. Mendoza, D.D. Riemer, R.G. Zika, Application of fluorescence and PARAFAC to assess vertical distribution of subsurface hydrocarbons and dispersant during the Deepwater Horizon oil spill., *Environ. Sci. Process. Impacts*. 15 (2013) 1017–1030. <https://doi.org/10.1039/c3em30816b>.
 - [30] T.S. Bianchi, C. Osburn, M.R. Shields, S. Yvon-Lewis, J. Young, L. Guo, Z. Zhou, Deepwater Horizon Oil in Gulf of Mexico Waters after 2 Years: Transformation into the Dissolved Organic Matter Pool, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9288–9297. <https://doi.org/10.1021/es501547b>.
 - [31] Z. Zhou, L. Guo, Evolution of the optical properties of seawater influenced by the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico, *Environ. Res. Lett.* 7 (2012) 25301. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/7/2/025301>.
 - [32] Z. Zhou, L. Guo, A.M. Shiller, S.E. Lohrenz, V.L. Asper, C.L. Osburn, Characterization of oil components from the Deepwater Horizon oil spill in the Gulf of Mexico using fluorescence EEM and PARAFAC techniques, *Mar. Chem.* 148 (2013) 10–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marchem.2012.10.003>.
 - [33] Z. Zhou, L. Guo, C. Osburn, Fluorescence EEMs and PARAFAC Techniques in the Analysis of Petroleum Components in the Water Column, in: 2015. https://doi.org/10.1007/8623_2015_137.
 - [34] E.J. D'Sa, E.B. Overton, S.E. Lohrenz, K. Maiti, R.E. Turner, A. Freeman, Changing Dynamics of Dissolved Organic Matter Fluorescence in the Northern Gulf of Mexico Following the Deepwater Horizon Oil Spill., *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 4940–4950. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04924>.
 - [35] K.S. Booksh, A.R. Muroski, M.L. Myrick, Single-Measurement Excitation/Emission Matrix Spectrofluorometer for Determination of Hydrocarbons in Ocean Water. 2. Calibration and Quantitation of Naphthalene and Styrene, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3539–3544. <https://doi.org/10.1021/ac9602534>.
 - [36] R.D. JiJi, M.L. Nahorniak, E. Fruitman, K.S. Booksh, Application and calibration of a field-portable excitation-emission matrix fluorometer for analysis of environmental contaminants, in: K.J. Siddiqui, D. Eastwood (Eds.), *Pattern Recognition, Chemom. Imaging Opt. Environ. Monit.*, SPIE, 1999: pp. 73–82. <https://doi.org/10.1117/12.372888>.

- [37] R.D. JiJi, G.A. Cooper, K.S. Booksh, Excitation-emission matrix fluorescence based determination of carbamate pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons, *Anal. Chim. Acta.* 397 (1999) 61–72.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00392-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00392-X).
- [38] K.S. JiJi, Renée D. and Andersson, Greger G. and Booksh, Application of PARAFAC for calibration with excitation–emission matrix fluorescence spectra of three classes of environmental pollutants, *J. Chemom.* 14 (2000) 171–185.
- [39] Y.-C. Kim, J.A. Jordan, M.L. Nahorniak, K.S. Booksh, Photocatalytic Degradation-Excitation–Emission Matrix Fluorescence for Increasing the Selectivity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Analyses, *Anal. Chem.* 77 (2005) 7679–7686. <https://doi.org/10.1021/ac0509051>.
- [40] M. Nahorniak, K. Booksh, Optimizing the implementation of the PARAFAC method for near-real time calibration of excitation–emission fluorescence analysis, *J. Chemom.* 17 (2003) 608–617. <https://doi.org/10.1002/cem.829>.
- [41] M.L. Nahorniak, K.S. Booksh, Excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy in conjunction with multiway analysis for PAH detection in complex matrices, *Analyst.* 131 (2006) 1308–1315.
<https://doi.org/10.1039/B609875D>.
- [42] J.L. Beltrán, J. Guiteras, R. Ferrer, Three-Way Multivariate Calibration Procedures Applied To High-Performance Liquid Chromatography Coupled with Fast-Scanning Fluorescence Spectrometry Detection. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Samples, *Anal. Chem.* 70 (1998) 1949–1955. <https://doi.org/10.1021/ac970939b>.
- [43] J.L. Beltrán, R. Ferrer, J. Guiteras, Multivariate calibration of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures from excitation–emission fluorescence spectra, *Anal. Chim. Acta.* 373 (1998) 311–319.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00420-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00420-6).
- [44] R. Ferrer, J.L. Beltrán, J. Guiteras, Multivariate calibration applied to synchronous fluorescence spectrometry. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples., *Talanta.* 45 (1998) 1073–1080. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(97\)00212-9](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(97)00212-9).
- [45] R. Ferrer, J. Guiteras, J.L. Beltrán, Artificial neural networks (ANNs) in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples by synchronous fluorescence, *Anal. Chim. Acta.* 384 (1999) 261–269.

- [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00778-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00778-8).
- [46] R. Tauler, Multivariate curve resolution applied to second order data, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 30 (1995) 133–146.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-7439\(95\)00047-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0169-7439(95)00047-X).
- [47] M. Alostaz, K. Biggar, R. Donahue, G. Hall, Soil type effects on petroleum contamination characterization using ultraviolet induced fluorescence excitation-emission matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC), *J. Environ. Eng. Sci.* 7 (2008) 661–675. <https://doi.org/10.1139/S08-037>.
- [48] M. Alostaz, K. Biggar, R. Donahue, G. Hall, Petroleum contamination characterization and quantification using fluorescence emission-excitation matrices (EEMs) and parallel factor analysis (PARAFAC), *J. Environ. Eng. Sci.* 7 (2008) 183–197. <https://doi.org/10.1139/S07-049>.
- [49] O. Divya, A.K. Mishra, Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel-kerosene mixtures: a comparative study., *Anal. Chim. Acta.* 592 (2007) 82–90.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.03.079>.
- [50] J.A. Arancibia, C.E. Boschetti, A.C. Olivieri, G.M. Escandar, Screening of Oil Samples on the Basis of Excitation–Emission Room-Temperature Phosphorescence Data and Multiway Chemometric Techniques. Introducing the Second-Order Advantage in a Classification Study, *Anal. Chem.* 80 (2008) 2789–2798. <https://doi.org/10.1021/ac702364n>.
- [51] S.E.-M. Dvorski, M. Gonsior, N. Hertkorn, J. Uhl, H. Müller, C. Griebler, P. Schmitt-Kopplin, Geochemistry of Dissolved Organic Matter in a Spatially Highly Resolved Groundwater Petroleum Hydrocarbon Plume Cross-Section, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 5536–5546.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00849>.
- [52] D. Kong, Y. Cui, L. Kong, S. Wang, Classification of oil pollutants based on excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and two-dimensional discriminant analysis, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 228 (2020) 117799. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117799>.
- [53] F.S. Mirnaghi, N. Soucy, B.P. Hollebone, C.E. Brown, Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis., *Chemosphere.* 208 (2018) 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.111>.

- [54] F.S. Mirnaghi, N.P. Pinchin, Z. Yang, B.P. Hollebone, P. Lambert, C.E. Brown, Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination at four oil spill sites using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor-principal component analysis., *Environ. Sci. Process. Impacts*. 21 (2019) 413–426.
<https://doi.org/10.1039/c8em00493e>.
- [55] D.C. Podgorski, P. Zito, J.T. McGuire, D. Martinovic-Weigelt, I.M. Cozzarelli, B.A. Bekins, R.G.M. Spencer, Examining Natural Attenuation and Acute Toxicity of Petroleum-Derived Dissolved Organic Matter with Optical Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* 52 (2018) 6157–6166.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00016>.
- [56] M. de Oliveira Estevo, P.F.M. Lopes, J.G.C. de Oliveira Júnior, A.B. Junqueira, A.P. de Oliveira Santos, J.A. da Silva Lima, A.C.M. Malhado, R.J. Ladle, J.V. Campos-Silva, Immediate social and economic impacts of a major oil spill on Brazilian coastal fishing communities, *Mar. Pollut. Bull.* 164 (2021) 111984.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.111984>.
- [57] L.C.D.S. Ribeiro, K.B. De Souza, E.P. Domingues, A.S. Magalhães, Blue water turns black: economic impact of oil spill on tourism and fishing in Brazilian Northeast, *Curr. Issues Tour.* 24 (2021) 1042–1047.
<https://doi.org/10.1080/13683500.2020.1760222>.
- [58] M. de Oliveira Soares, C.E.P. Teixeira, L.E.A. Bezerra, S.V. Paiva, T.C.L. Tavares, T.M. Garcia, J.T. de Araújo, C.C. Campos, S.M.C. Ferreira, H. Matthews-Cascon, A. Frota, T.C.F. Mont’Alverne, S.T. Silva, E.F. Rabelo, C.X. Barroso, J.E.P. de Freitas, M. de Melo Júnior, R.P. de Santana Campelo, C.S. de Santana, P.B. de Macedo Carneiro, A.J. Meirelles, B.A. Santos, A.H.B. de Oliveira, P. Horta, R.M. Cavalcante, Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster, *Mar. Policy*. 115 (2020) 103879.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpol.2020.103879>.
- [59] J. Sills, H.D. Brum, J. V Campos-Silva, E.G. Oliveira, Brazil oil spill response: Government inaction, *Science (80-.)*. 367 (2020) 155–156.
<https://doi.org/10.1126/science.aba0369>.
- [60] R.P. de Santana Campelo, C.D.M. de Lima, C.S. de Santana, A. Jonathan da Silva, S. Neumann-Leitão, B.P. Ferreira, M. de Oliveira Soares, M. de Melo Júnior, P.A.M. de Castro Melo, Oil spills: The invisible impact on the base of tropical marine food webs, *Mar. Pollut. Bull.* 167 (2021) 112281.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112281>.
- [61] N. Craveiro, R.V. de Almeida Alves, J.M. da Silva, E. Vasconcelos, F. de Almeida Alves-Junior, J.S.R. Filho, Immediate effects of the 2019 oil spill on the macrobenthic fauna associated with macroalgae on the tropical coast of Brazil, *Mar. Pollut. Bull.* 165 (2021) 112107.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112107>.
- [62] K.M. Magalhães, K.V. de S. Barros, M.C.S. de Lima, C. de A. Rocha-Barreira, J.S. Rosa Filho, M. de O. Soares, Oil spill + COVID-19: A disastrous year for Brazilian seagrass conservation., *Sci. Total Environ.* 764 (2021) 142872.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142872>.
- [63] R.A. Magris, T. Giarrizzo, Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil, *Mar. Pollut. Bull.* 153 (2020) 110961. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>.
- [64] BRASIL, PF conclui investigações, (2021). <https://www.gov.br/pf/pt-br/assuntos/noticias/2021/12/pf-conclui-investigacoes-sobre-a-origem-das-manchas-de-oleo-que-atingiram-o-litoral-brasileiro-entre-2019-e-2020> (accessed July 10, 2023).
- [65] O.M.C. de Oliveira, A.F. de S. Queiroz, J.R. Cerqueira, S.A.R. Soares, K.S. Garcia, A.P. Filho, M. de L. da S. Rosa, C.M. Suzart, L. de L. Pinheiro, Í.T.A. Moreira, Environmental disaster in the northeast coast of Brazil: Forensic geochemistry in the identification of the source of the oily material, *Mar. Pollut. Bull.* 160 (2020) 111597.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111597>.
- [66] D.C. Zacharias, C.M. Gama, A. Fornaro, Mysterious oil spill on Brazilian coast: Analysis and estimates, *Mar. Pollut. Bull.* 165 (2021) 112125.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112125>.
- [67] D. Zacharias, C. Gama, J. Harari, R. Rocha, A. Fornaro, Mysterious oil spill on the Brazilian coast -Part 2: A probabilistic approach to fill gaps of uncertainties, *Mar. Pollut. Bull.* 173 (2021) 113085.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113085>.
- [68] C. Andersson, R. Bro, The N-way Toolbox for Matlab, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 52 (2000) 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(00\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(00)00071-X).
- [69] A.J. Moreira, A.C. Borges, B.B. de Souza, L.R. Barbosa, V.R. de Mendonça, C.D. Freschi, G.P.G. Freschi, Microwave discharge electrodeless mercury

- lamp (Hg-MDEL): An energetic, mechanistic and kinetic approach to the degradation of Prozac®, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 102916.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102916>.
- [70] H. IWAI, M. FUKUSHIMA, M. YAMAMOTO, Binding Characteristics and Dissociation Kinetics for Iron(II) Complexes with Seawater Extractable Organic Matter and Humic Substances in a Compost, *Anal. Sci.* 28 (2012) 819–821.
- [71] Y. Omori, A. Saeki, S. Wada, Y. Inagaki, T. Hama, T. Hama, Experimental Analysis of Diurnal Variations in Humic-Like Fluorescent Dissolved Organic Matter in Surface Seawater, *Front. Mar. Sci.* 7 (2020).
- [72] K. Yamada, Y. Minoda, K. Kodama, S. Nakatani, T. Akasaki, Microbial Conversion of Petro-sulfur Compounds: Part I. Isolation and Identification of Dibenzothiophene-Utilizing Bacteria, *Agric. Biol. Chem.* 32 (1968) 840–845.
<https://doi.org/10.1080/00021369.1968.10859154>.
- [73] L. Setti, M. Rossi, G. Lanzarini, P.G. Pifferi, The effect of n-alkanes in the degradation of dibenzothiophene and of organic sulfur compounds in heavy oil by *Pseudomonas* sp., *Biotechnol. Lett.* 14 (1992) 515–520.
<https://doi.org/10.1007/BF01023178>.
- [74] A. Bahrami, S.A. Shojaosadati, G. Mohebbi, Biodegradation of dibenzothiophene by thermophilic bacteria, *Biotechnol. Lett.* 23 (2001) 899–901. <https://doi.org/10.1023/A:1010592615572>.
- [75] U. Varanasi, D.J. Gmur, Hydrocarbons and metabolites in english sole (*Parophrys vetulus*) exposed simultaneously to [³H]benzo[a]pyrene and [¹⁴C]naphthalene in oil-contaminated sediment, *Aquat. Toxicol.* 1 (1981) 49–67.
- [76] C. Balachandran, V. Duraipandiyan, K. Balakrishna, S. Ignacimuthu, Petroleum and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation and naphthalene metabolism in *Streptomyces* sp. (ERI-CPDA-1) isolated from oil contaminated soil, *Bioresour. Technol.* 112 (2012) 83–90.
- [77] Y.-I. Chang, H.-P. Cheng, S.-H. Lai, H. Ning, Biodegradation of naphthalene in the oil refinery wastewater by enriched activated sludge, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 86 (2014) 272–277.
- [78] A.T. Lawal, Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review, *Cogent Environ. Sci.* 3 (2017) 1339841. <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1339841>.
- [79] B. Lu, Y. Li, J. Xu, Electropolymerization study of benzothiophenes and characterization of novel poly(dibenzothiophene-S,S-dioxide), *J. Electroanal.*

Chem. 643 (2010) 67–76.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.03.007>.

- [80] M.F.S. Khan, J. Wu, B. Liu, C. Cheng, M. Akbar, Y. Chai, A. Memon, Fluorescence and photophysical properties of xylene isomers in water: with experimental and theoretical approaches, R. Soc. Open Sci. 5 (2018) 171719. <https://doi.org/10.1098/rsos.171719>.

APÊNDICES



Oil spill in northeastern Brazil: Application of fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of oil-related compounds

Kelvin C. Araújo, Matheus C. Barreto, Alcides S. Siqueira, Anne Caroline P. Freitas, Levi G. Oliveira, Maria Eugênia P.A. Bastos, Maria Eduarda P. Rocha, Lucimary A. Silva, Wallace D. Fragoso*

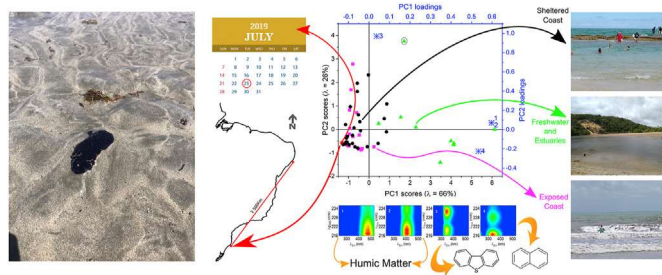
Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica, Department of Chemistry, Federal University of Paraíba, 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil



HIGHLIGHTS

- Seawater sampling performed in the Brazilian coast after the oil spill event of 2019.
- Samples collected across 430 km showed oil-related signals without pre-concentration.
- Conversion of synchronous fluorescence data in EEMs, allowing its use with PARAFAC.
- Exploring trilinearity, EEMs are rebuilt without scattering and harmonic signals.
- Two oil-related compounds are detected in samples of different coast exposure types.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 August 2020

Received in revised form

14 November 2020

Accepted 27 November 2020

Available online 7 December 2020

Handling Editor: Keith Maruya

Keywords:

PARAFAC

Brazilian coast oil spill

Fluorescence spectroscopy

PAHs

ABSTRACT

Between November 2019 and February 2020, 53 water samples were collected along 430 km of coastline in northeastern Brazil, which was the location of an oil spill that occurred in August 2019. Synchronous fluorescence matrices (SFMs) were acquired to avoid regions affected by Raman Stokes scatterings and second harmonic signals, and then, the SFMs were converted into excitation-emission matrices (EEM) by shear transformation. The matrix coupled with parallel factor analysis (PARAFAC) was used in the study of fluorescent components present in the collected waters. A sample collected before the oil spill and another from Florianópolis-SC, 2000 km from the incident, were used as references for nonimpacted waters. In the postspill samples, 4 components were determined, with component 1 ($\lambda_{\text{exc}} = 225$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 475$ nm) being associated with humic-like organic matter (terrestrial), component 2 ($\lambda_{\text{exc}} = 230$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 390$ nm) being associated with humic-like organic matter (marine), component 3 ($\lambda_{\text{exc}} = 225/295$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 345$ nm) being associated with dibenzothiophene-like components also observed in tests with crude oil samples, and component 4 ($\lambda_{\text{exc}} = 220/280$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 340$ nm) being associated with a naphthalene-like substance. Principal component analysis (PCA) was performed on the

Abbreviations: AL, Brazilian state of Alagoas; CN, Canadian national; CORCONDIA, Core consistency diagnostic; CPRH-PE, State Environment Agency of Pernambuco; DBT, Dibenzothiophene; DW, Durbin-Watson; $\Delta\lambda$, Difference between emission and excitation wavelengths; EC, Exposed coast; EEM, Excitation-emission matrices; FW, Freshwater and estuaries; λ_{em} , Emission wavelength; λ_{exc} , Excitation wavelength; n , Ratio between the excitation step and the $\Delta\lambda$ step; NaN, Not a number, nonnumerical value; PARAFAC, Parallel factor analysis; PB, Brazilian state of Paraíba; PCA, Principal component analysis; PE, Brazilian state of Pernambuco; PMT, Photomultiplier tube; RN, Brazilian state of Rio Grande do Norte; SC, Brazilian state of Santa Catarina; s_{fit} , Square root of the sum of squared errors divided by the number of elements present in the three-way array; SFM, Synchronous fluorescence matrices; SHC, Sheltered coast; UCCM, Coastal and Marine Conservation Units.

* Corresponding author.

E-mail address: wallace.fragoso@pq.cnpq.br (W.D. Fragoso).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129154>

0045-6535/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PARAFAC scores. The distribution of samples along the 4 components was observed and compared with the reference samples.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In August 2019, the coast of northeastern Brazil was the location of a large oil spill. This event is already considered the biggest environmental disaster on the Brazilian coast, with wide repercussions in national and international media. An article published in The New York Times on October 8th, 2019, shows that 100 tons of oil reached 132 beaches in 9 states only in September. The German newspapers Bild and Taz in September 2019 and January 2020, respectively, reported about an analysis showing that the oil is not Brazilian and that the origin is still undefined. In China, Sinchew and Liberty Times Net reflected that the affected area is a humpback whale stronghold and conservation area and that the area's recovery "will probably take years". In March 2020, 7 months after the first contact with oil, Rede Brasil Atual reports that there is the appearance of oil droplets in Bahia and that the oil is the same as in the 2019 incident, which was probably adhered to stones and sand since it is a heavy oil. In June 2020, almost a year after the oil sightings began, fragments of oil were found again on the beaches of the Brazilian coast. The Brazilian Navy confirms that this oil is the same as that of the 2019 disaster (Folha de São Paulo). In a note on CNN Brasil, the State Environment Agency of Pernambuco (CPRH-PE) states that the resurgence of oil is likely to be the result of oil shedding from reefs.

The impacts caused by this oil spill are uncertain. In addition, there are few studies carried out in the affected areas, as noted by Abessa (Abessa et al., 2018), in a systematic review of scientific production on chemical pollution in Coastal and Marine Conservation Units (UCCM) in Brazil. When oil spills occur, in addition to the crude oil itself, which is visible, there are the impacts of oil-related compounds, which are able to reach a greater extent, including areas unreached by oil stains.

Fluorescence spectroscopy associated with second-order methods such as parallel factor analysis (PARAFAC) has been used in several environmental studies. PARAFAC performs a decomposition of the sample signals into pure excitation and emission profiles if the signals are at least three-way and trilinear (Bro, 1997). Fluorescence spectroscopy of excitation-emission matrices (EEM) is an intrinsically trilinear technique. Therefore, it is naturally associated with PARAFAC in several environmental studies, such as the determination of DOM composition in marine waters (Stedmon and Bro, 2008; Yao et al., 2011), and the identification of PAHs in oil spill events (Beltrán et al., 1998; Booksh et al., 1996; Christensen et al., 2005; Mendoza et al., 2013; Mirnaghi et al., 2018).

In certain regions of the EEM, scattered light signals (Rayleigh, second harmonic, and Raman Stokes) can overlap the sample signal. Fig. 1(a) is a representation of an EEM where scattered light can be observed.

Some strategies used to solve this problem, when these regions cannot be simply avoided, include subtracting a mean of blank samples (Christensen et al., 2005) and removing a data range and replacing it by zeros, nonnumerical (NaN) (Bro and Kiers, 2003) or interpolated values (Bahram et al., 2006; Zepp et al., 2004). For better results in PARAFAC, the removal of the lower and upper triangles is suggested (Stedmon and Bro, 2008). Another approach with which our group is working is the reconstruction of the signal from the PARAFAC profiles after replacing the scattering region

with nonnumeric values. Tan recently published a similar approach, proposing a method to eliminate or reduce the interference of Rayleigh scattering (Tan et al., 2020).

Scattered light signals present high intensity, which can easily saturate the photomultiplier tube (PMT). The relaxation time of a PMT in normal operating conditions is approximately 1 ns, but saturated PMTs can take considerably longer times to fully discharge. Therefore, when passing through high intensity regions like the Rayleigh and second harmonic regions, we can never claim that the signals measured soon after have no contamination of the overloaded signals measured before. In addition, many equipment manuals warn of the risk of permanent damage to the PMT in the case of frequent saturations (Hamamatsu Photonics, 2007; Lakowicz, 2006).

Synchronic fluorescence spectroscopy is a technique where the spectrum is obtained by simultaneously scanning the excitation and emission monochromators so that the difference between emission and excitation wavelengths ($\Delta\lambda$) is constant. This spectrum corresponds to scanning the surface defined by EEMs diagonally. By varying the $\Delta\lambda$, it is possible to build a 3-way synchronous fluorescence matrix (SFM). Synchronic spectra have been proposed as alternative fingerprints for oil spills (Patra and Mishra, 2002). An advantage of using synchronous spectroscopy is that by scanning the EEMs through a set of parallel diagonals, it is possible to acquire a significant spectral domain between Rayleigh and second harmonics, which avoids exposing the PMT to these intense signals, as seen in Fig. 1(b).

Since spectrofluorometers measure a collection of synchronous spectra as a SFM, that is, a $\lambda_{\text{exc}} \times \Delta\lambda$ matrix, a shear operation is required to convert the SFM into an EEM, that is, a $\lambda_{\text{exc}} \times \lambda_{\text{em}}$ matrix. Notably, an SFM is a result of the way the spectrofluorometer software stores the synchronous spectra collected. The nature of the signal is indistinct from an EEM, but the spectra are shifted.

In this work, we propose the use of EEM fluorescence spectroscopy associated with PARAFAC in the analysis of samples obtained across 430 km of the northeastern Brazilian coast to identify the presence of oil-related compounds, PAHs in particular. We also made improvements to the analytical method, developing a novel approach using SFMs followed by the conversion of these data into EEMs by a shear operation. This procedure allowed an increase of the spectral domain while avoiding Rayleigh, water Raman scattering, and second harmonics, providing more complete fingerprints of oil-related compounds.

2. Methods

2.1. Sampling

Water samples were collected across 430 km of coastline from Piranji do Norte in the state of Rio Grande do Norte (RN) to Barreira do Boqueirão in the state of Alagoas (AL), through the states of Paraíba (PB) and Pernambuco (PE) in January 2020. Fifty-three samples were collected on 33 beaches, covering regions of sheltered coasts (SHC), exposed coasts (EC), and freshwater and estuaries (FW). Samples were collected between 0 and 4 m in depth, depending on the conditions of the collection region. When it was possible to reach the reefs, the collections were carried out on both

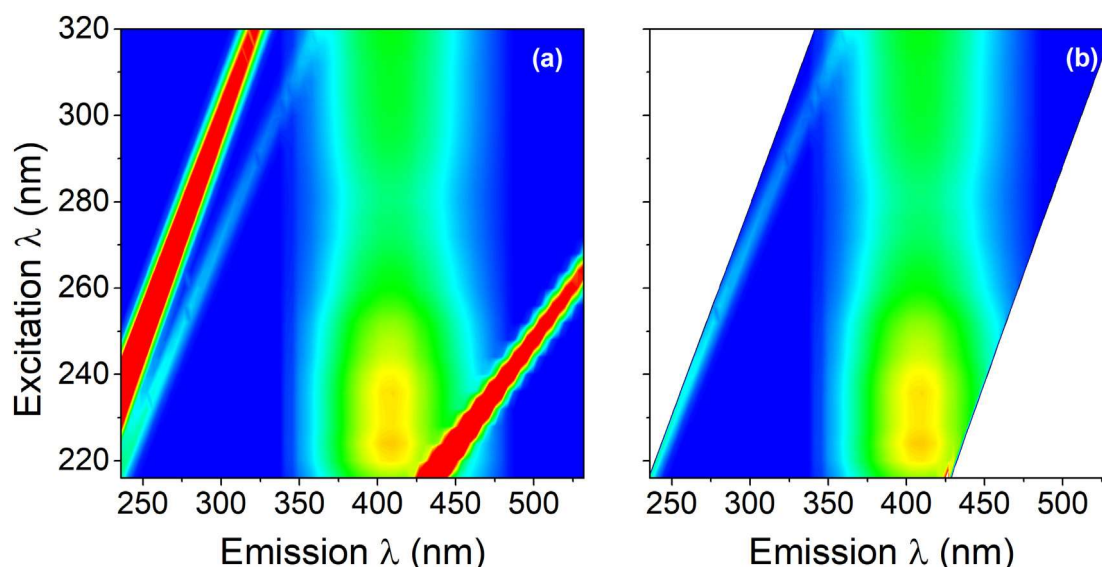


Fig. 1. (a) Representation of an EEM in the studied spectral range, showing Rayleigh, Raman and second harmonic scatterings and (b) spectral domain scanned by a sheared synchronous fluorescence matrix.

sides of the reef barrier by launching a collection bottle. The water samples were placed in amber glass bottles, previously washed and dried and were kept refrigerated until the measurement was performed. Table 1 shows the coordinates in decimal degrees and more details regarding the samples. The map in Fig. 2 shows the geographical extent of the sampling process.

On the beaches of Parrachos de Piranji - RN, Sibauma - RN, Japaratinga - AL, Barreira do Boqueirão - AL, Bessa beach - PB, Pitimbu - PB, and Tabatinga beach - RN crude oil was found. In all of these locations, oil samples were collected, wrapped in aluminum foil, and stored under freezing temperatures.

2.2. Synchronic fluorescence measurements

Absorption spectra were acquired in order to check for the inner filter effect. All samples presented maximum absorption below 0.04, which implies the absence of the inner filter effect.

The synchronous fluorescence matrices (SFM) were acquired with a Cary Eclipse spectrofluorometer from Agilent Technologies using a quartz fluorescence cuvette with a 1.0 cm optical path. The excitation slit was adjusted to 20 nm, and the emission slit was adjusted to 5 nm. The excitation wavelength range was 216–320 nm, with a step of 4 nm. The initial $\Delta\lambda$ was 20 nm with a 4 nm step. The resulting matrix has dimensions of 27×48 , with 27 excitation wavelengths and 48 wavelength offsets. This measurement takes approximately 4 min and 40 s per sample. The spectra are available in the Supplementary Material in Appendix A. Since the excitation step coincides with the step in $\Delta\lambda$, the conversion of the SFM to the EEM can be done by a shear transformation (see section 2.3).

After each use, the cuvette was washed by immersion in alcoholic potash for 5 min and rinsed with Milli-Q® water. A spectrum was measured with Milli-Q® water to check oil adherence in the cuvette after each sample.

One sample, collected on Barra de Camaratuba beach - PB, showed a very strong signal, exceeding the limits of the photomultiplier. To obtain the SFM of this sample, it was necessary to dilute it 10 times in synthetic seawater. Synthetic seawater was prepared by diluting 100 g of a commercial saline mixture for aquariums with corals in 3.0 L of water according to the

manufacturer's instructions (Sea Salt, Instant Ocean®).

For crude oil samples, a fraction of 0.5 g of crude oil was added to 100 mL of synthetic seawater and mechanically stirred for 4 h. A 400 μ L aliquot was collected every 30 min, and its SFM was measured under the same conditions as the seawater samples but in a 200 μ L quartz cuvette with a 0.2 cm optical path towards the excitation source and 1.0 cm towards the emission detector.

2.3. SFM to EEM fluorescence conversion

The obtained SFMs were sheared using a MATLAB script available in Appendix C. The EEMs obtained after the shear transformation have dimensions of 27×74 , with 27 excitation wavelengths and 74 emission wavelengths. The blank spaces in the matrix originated by the shear transformation are filled by not a number (NaN). Fig. 3(a) shows, as an example, the SFM of a sample collected at Praia do Amor in the state of Paraíba (PB), Brazil, and Fig. 3(b) shows the EEM for the same sample obtained after shearing it and filling its empty spaces.

2.4. PARAFAC and PCA modeling

The sheared EEM were deconvoluted by the parallel factor analysis method (PARAFAC) using the algorithm implemented in the N-way toolbox (Andersson and Bro, 2000) through the graphical interface MVC2 (Olivieri et al., 2009) for MATLAB. The average EEM of 4 blank samples was subtracted to remove leftovers of Raman at the edges of the spectral domain (Fig. 3(b)).

The number of components retained in the model was defined through residual fit analysis, Durbin-Watson criterion (Valderrama et al., 2011) and assignment of recovered profiles based on the literature (Christensen et al., 2005; D'Sa et al., 2016; Mendoza et al., 2013; Zhou et al., 2015). The analysis of the residual fit showed a stabilization in the s_{fit} value for a number of components between 4 and 5.

The Durbin-Watson criterion can be used to assess the randomness of the regression residues (Rutledge and Barros, 2002). When the DW statistic tends to zero, the modeled factors are significant and must be retained. When the DW statistic approaches 2, the vector is noisy and can be discarded (Valderrama et al., 2011).

Table 1

Dates, location, coordinates, and type of coast of the collected samples.

Sample Number	Date	Location	Latitude	Longitude	Type ^a
1	01/08/20	Sagi - RN	-6.466528	-34.971944	EC
2	01/08/20	Sagi - RN	-6.461139	-34.973972	FW
3	01/08/20	Baía Formosa - RN	-6.366694	-35.008972	EC
4	01/08/20	Coqueirinho, Marcação - PB	-6.741585	-34.931717	SHC
5	01/10/20	Sibaúma - RN	-6.281667	-35.035417	SHC
6	01/10/20	Sibaúma - RN	-6.286639	-35.033611	SHC
7	01/10/20	Sibaúma - RN	-6.285436	-35.034814	FW
8	01/09/20	Praia de Barreto - RN	-6.137627	-35.097989	SHC
9	01/09/20	Praia de Búzios - RN	-6.033713	-35.110221	EC
10	01/09/20	Praia do Cotovelo - RN	-5.961797	-35.130500	EC
11	01/10/20	Madero - RN	-6.222560	-35.070190	EC
12	01/15/20	Cupe - PE	-8.469550	34.992410	SHC
13	01/15/20	Cupe - PE	-8.462300	-34.987690	SHC
14	01/16/20	Barreira do Boqueirão - AL	-9.126460	-35.279950	SHC
15	01/15/20	Praia de Muro Alto - PE	-8.431198	-34.978945	SHC
16	01/16/20	Barra Grande, Maragogipe - AL	-8.989202	-35.194180	SHC
17	01/15/20	Maracaípe - PE	-8.525418	-35.006689	EC
18	01/16/20	Camacho - AL	-9.045981	-35.235329	SHC
19	01/21/20	Bessa beach - PB	-7.076106	-34.829935	SHC
20	01/21/20	Bessa beach- PB	-7.076106	-34.829935	SHC
21	01/15/20	Maragogi - AL	-9.017530	-35.222937	SHC
22	01/15/20	Praia de Muro Alto - PE	-8.431787	-34.979217	EC
23	01/17/20	Praia dos Carneiros - PE	-8.727706	-35.089180	EC
24	01/28/20	Pitimbu - PB	-7.475278	-34.807284	EC
25	01/28/20	Pitimbu - PB	-7.471477	-34.804057	EC
26	01/28/20	Praia Bela - PB	-7.398717	-34.804340	EC
27	01/28/20	Praia Bela - PB	-7.398861	-34.804653	FW
28	01/08/20	Barra de Camaratuba - PB	-6.602013	-34.966017	FW
29	01/08/20	Barra de Camaratuba - PB	-6.602013	-34.966017	EC
30	01/08/20	Coqueirinho, Marcação - PB	-6.740512	-34.928979	SHC
31	01/09/20	Cumuripim - PB	-6.081650	-35.099119	SHC
32	01/17/20	Tamandaré - PE	-8.752530	-35.091320	SHC
33	01/17/20	Tamandaré - PE	-8.752530	-35.091320	SHC
34	01/17/20	Tamandaré - PE	-8.782000	-35.101490	SHC
35	01/17/20	Tamandaré - PE	-8.779700	-35.105780	FW
36	01/18/20	Barra de Sirinhaém - PE	-8.642260	-35.067577	EC
37	12/24/19	Praia de Tabatinga II - PB	-7.314877	-34.801952	SHC
38	12/24/19	Praia de Tabatinga II - PB	-7.314877	-34.801952	FW
39	12/24/19	Praia do amor - PB	-7.273916	-34.801840	FW
40	12/26/19	Praia Ponta de Campina - PB	-7.033130	-34.831889	EC
41	12/26/19	Porto de cabedelo - PB	-6.964082	-34.837000	EC
42	02/02/20	Tabatinga - RN	-6.069910	-35.097570	SHC
43	02/02/20	Tabatinga - RN	-6.067548	-35.097630	EC
44	11/02/19	Seixas - PB	-7.125354	-34.822049	SHC
45	11/02/19	Seixas - PB	-7.125354	-34.822049	SHC
46	11/02/19	Seixas - PB	-7.125354	-34.822049	SHC
47	12/06/19	Areia Vermelha - PB	-7.010356	-34.816849	EC
48	12/06/19	Areia Vermelha - PB	-7.010356	-34.816849	SHC
49	12/06/19	Areia Vermelha - PB	-7.010356	-34.816849	SHC
50	01/17/20	São José da Coroa Grande - PE	-8.890248	-35.141829	SHC
51	01/17/20	Várzea do Una - PE	-8.839613	-35.140105	SHC
52	01/17/20	Várzea do Una - PE	-8.839613	-35.140105	FW
53	01/17/20	Várzea do Una - PE	-8.839613	-35.140105	FW
Control sample	11/27/19	Pântano do Sul - SC	-27.744831	-48.507269	
Control sample	07/23/19	Areia Vermelha - PB	-7.010356	-34.816849	

^a EC = Exposed coast, SHC = sheltered coast, FW = freshwater and estuaries.

According to Durbin-Watson's criterion, four components were retained in the PARAFAC model.

Zeros or NaN were evaluated as alternatives to fill the empty spaces in the matrices originated by the shearing, observing the effect of the option of filling the empty spaces in the result of the deconvolution of the components by PARAFAC. Both approaches result in distinct properties in these regions of the matrix when modeled by PARAFAC.

Filling with NaN allows these spaces to assume any value resulting from deconvolution (using the N-way Toolbox), subject to the same mathematical restrictions and structures as the rest of the matrix. This allows the reconstruction of the pure spectra in these regions by projecting the emission and excitation coefficients

obtained through the analysis of the information contained in the rest of the spectrum matrices, which is possible assuming that the trilinear nature of the excitation-emission fluorescence spectra EEM also applies in these regions. Filling with zeros directs the deconvolution result in these regions to zero. If zeros are used in a region of the matrix where parts of the measured sample signals are expected to exist, the trilinearity of the system will be broken and distortions of the reconstructed EEM will occur. In a region where there is no known information, filling in zeros works as a constraint, preventing the appearance of "phantom peaks". In this work, the empty spaces were filled with NaNs for the reasons mentioned previously.

PARAFAC modes B and C, the excitation and emission spectra,

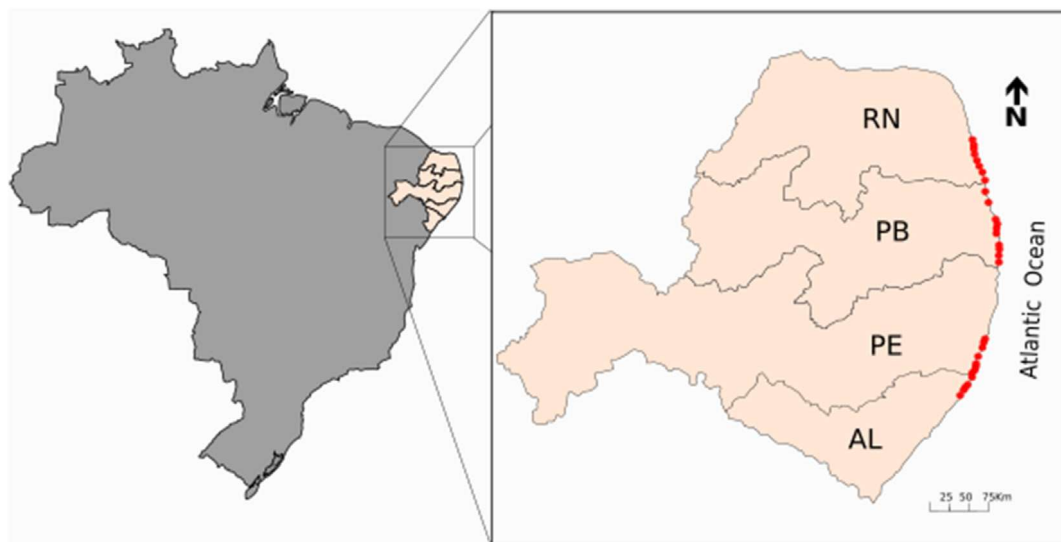


Fig. 2. Geographical extent of the sampling process.

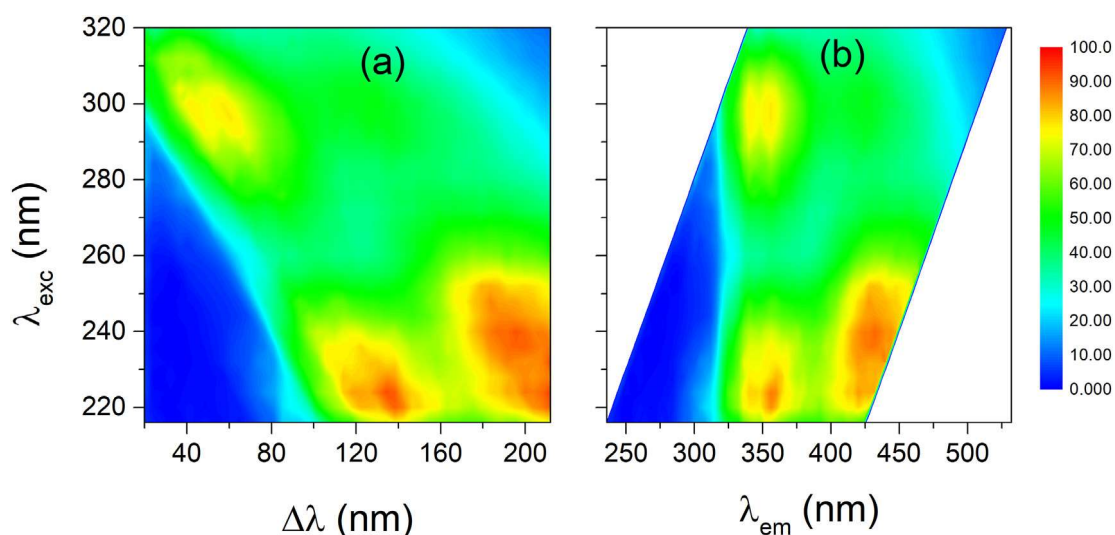


Fig. 3. Fluorescence matrices of a water sample collected in Praia do Amor, PB (lat. -7.273926 long. -34.80184): (a) SFM and (b) converted EEM.

respectively, were used to qualitatively identify the possible leachate components of the spilled oil that persist in the waters of the studied beaches. Principal component analysis (PCA) was performed using the PARAFAC mode A matrix, self-scaling it, and using singular value decomposition.

3. Results and discussion

3.1. Oil spill signal characterization

Fig. 4 shows a comparative study among samples that were not exposed to oil leaked on the northeastern coast (column I) and samples that were exposed to oil (column II). Row (a) shows the spectra of simulated samples, where Fig. 4(a. I) is the EEM of synthetic seawater and Fig. 4(a. II) corresponds to the same water after being exposed to an oil aliquot for half an hour, following the procedure described in section 2.2. The oil aliquot used corresponds to oil collected on the beach of Barreira do Boqueirão, in Maragogi, AL. A very intense fluorescence signal can be verified, with

$\lambda_{exc} = 225$ nm and $\lambda_{em} = 345$ nm, and a less intense one, with $\lambda_{exc} = 295$ nm and $\lambda_{em} = 340$ nm, which in this simulated example, can only be assigned to oil components.

EEM of samples from two Brazilian beaches are presented in row (b) of Fig. 4. The first one (Fig. 4(b. I)) corresponds to Pântano do Sul beach, Florianópolis, in the state of Santa Catarina (SC), southern region of Brazil, collected on November 27, 2019. This beach is located at a distance of approximately 2000 km from the southernmost point where the presence of oil was observed. The sample shows inexpressive fluorescent signals when compared to Fig. 4(b. II), collected on the beach of Barreira do Boqueirão-AL, where at the time of collection, several oil stains were still observed in the water and sand. The signal seen in Fig. 4(b. II) covers almost the entire area of the EEM, but it appears to have 4 main peaks. One of them with $\lambda_{exc} = 225$ nm and $\lambda_{em} = 345$ nm was previously observed in the EEM of the sample simulated in Fig. 4(a. II). However, here it is a more separated from a second peak that appears at the same $\lambda_{exc} = 225$ nm with $\lambda_{em} = 355$ nm. A third peak with $\lambda_{exc} = 295$ nm and $\lambda_{em} = 340$ nm was also seen in Fig. 4(a. II), but

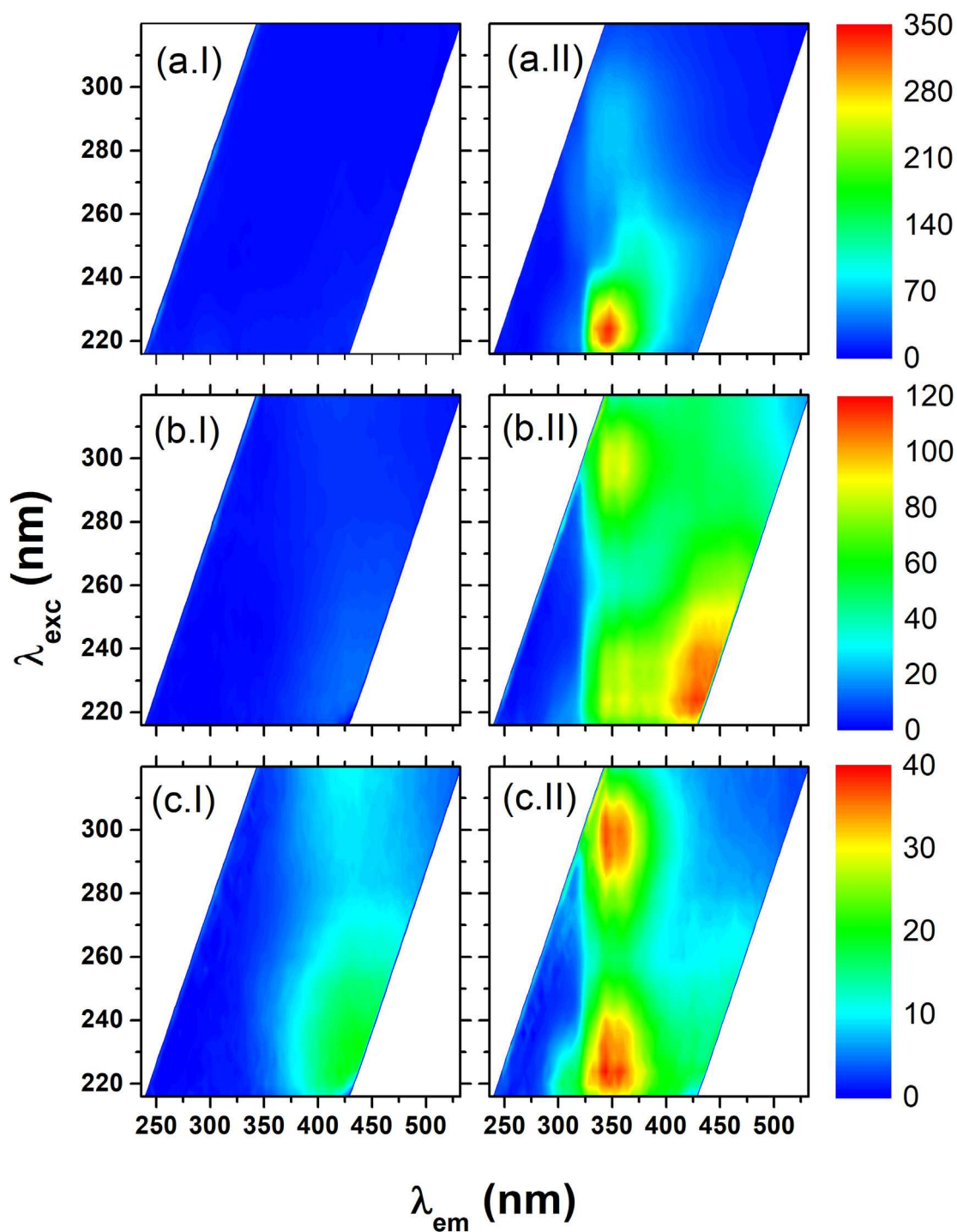


Fig. 4. EEM of (I) samples without exposure to oil leakage and (II) samples with some exposure to oil leakage. (a.I) Synthetic seawater and (a.II) synthetic sea water kept for 30 min under mechanical agitation with oil collected on the beaches of NE do Brazil (100 mL of water to 0.5 g of oil). (b.I) Sample from Florianópolis beach, 2000 km from the nearest point of oil sighting and (b.II) sample from Barreira do Boqueirão beach, where there were oil stains on the day of collection. Sample collected at Areia Vermelha State Park in (c.I) July 2019 and (c.II) in December 2019.

here, it has higher intensity. Finally, a signal with $\lambda_{\text{exc}} = 225$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 425$ nm was a wider and more intense peak, but it has not been fully registered because it overlaps the second harmonic region of the EEM. The observed peaks are consistent with those observed in other oil spill studies, such as in the case of the Deepwater Horizon platform explosion in the Gulf of Mexico in 2010 (Mendoza et al., 2013; Zhou et al., 2015) and in the case of the

derailment of a train at Canadian National (CN) Ruel Subdivision in the northwest of Gogama, Ontario in 2015 (Mirnaghi et al., 2019). The signal at $\lambda_{\text{exc}} = 225$ nm and $\lambda_{\text{em}} = 425$ nm can be attributed to humic matter (Mendoza et al., 2013).

Row c in Fig. 4 shows the EEMs of two samples on the same beach, in the Areia Vermelha Marine State Park, located in Cabedelo-PB, an area of important ecological interest that was

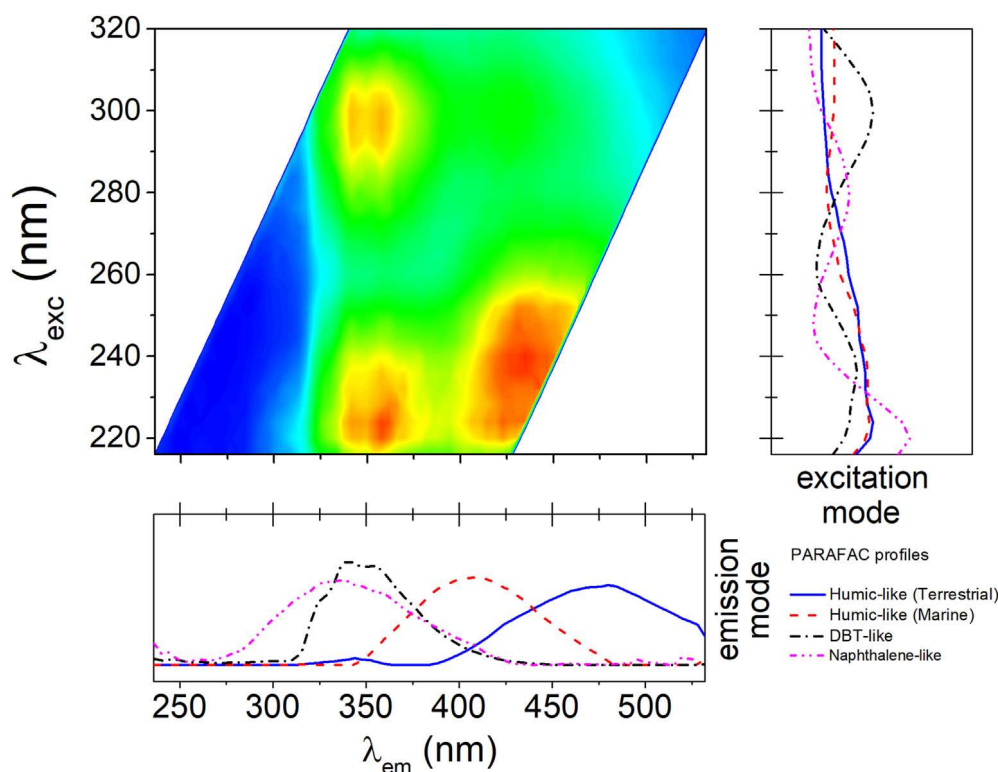


Fig. 5. An EEM of a representative sample obtained by shear transformation of an SFM and the excitation emission spectra for 4 components obtained by PARAFAC decomposition.

Table 2

Peak attribution based on the literature occurrences.

PARAFAC Component	Excitation peaks/nm	Emission picks/nm	Chemical component	Reference
1	225	475	Humic-like (terrestrial)	(D'Sa et al., 2016; Mendoza et al., 2013)
2	230	390	Humic-like (marine)	D'Sa et al. (2016)
3	225/295	345	DBT-like	Christensen et al. (2005)
4	220/280	340	Naphthalene-like	(Mendoza et al., 2013; Zhou et al., 2015)

being monitored by our group before the oil spill on the Brazilian coast. No oil was observed on the Areia Vermelha beach, but many nearby locations were affected. Fig. 4(c. I) shows the EEM of a sample collected in July 2019, two months before the first oil sightings. Fig. 4(c. II) shows the EEM of a sample collected in December 2019. It is possible to observe the same oil related signals in the EEM of the sample collected after the leak (Fig. 4(c. II)). In this case, the intensities are lower, but we need to consider that it is a beach where there was no sighting of oil and whose presence of the markers is only due to the leaching of these substances from the oil and their dispersion over considerable distances in the marine environment.

3.2. SFM conversion in EEM and spectral reconstruction based in PARAFAC

It is possible to convert the SFM into an EEM by a shear transformation. The shape of the shear transformation depends on the path step, that is, how much the wavelength and $\Delta\lambda$ vary from point to point. To make the transformation, the step of the change in excitation must be an integer multiple of the step of $\Delta\lambda$. Under these conditions, the matrix conversion can take place by the relationship shown in Equation (1), with n being the ratio between the excitation step and the $\Delta\lambda$ step.

$$X_{EE}(i, j + n(i - 1)) = X_{Sync}(i, j) \quad (1)$$

In this work, these steps were of equal dimension, and thus, the transformation takes the form shown in Equation (2):

$$X_{EE}(i, j + i - 1) = X_{Sync}(i, j) \quad (2)$$

After the transformation, there are empty spaces in the transformed matrix due to its larger size.

In Fig. 5 the EEM of a representative sample is shown next to the PARAFAC profiles determined for the sample set. Four components were identified in the sample set. Table 2 presents the peak attribution based on the literature occurrences.

Notably, the presence of DBT-like compounds (PARAFAC component 3) is consistent with dense oils (Bahrami et al., 2001; Setti et al, 1992, 1995; Yamada et al., 1968), like the oil spilled on the Brazilian northeastern coast.

3.3. Oil spill off the northeastern coast of Brazil: A case study

Principal component analysis (PCA) was performed on the mode A matrix of PARAFAC. PARAFAC mode A contains intensity information for each component in each sample used in the construction of the PARAFAC model. In Fig. 6 we can see the biplot of PC1 and PC2, obtained from the PCA, explaining 66% and 26% of the

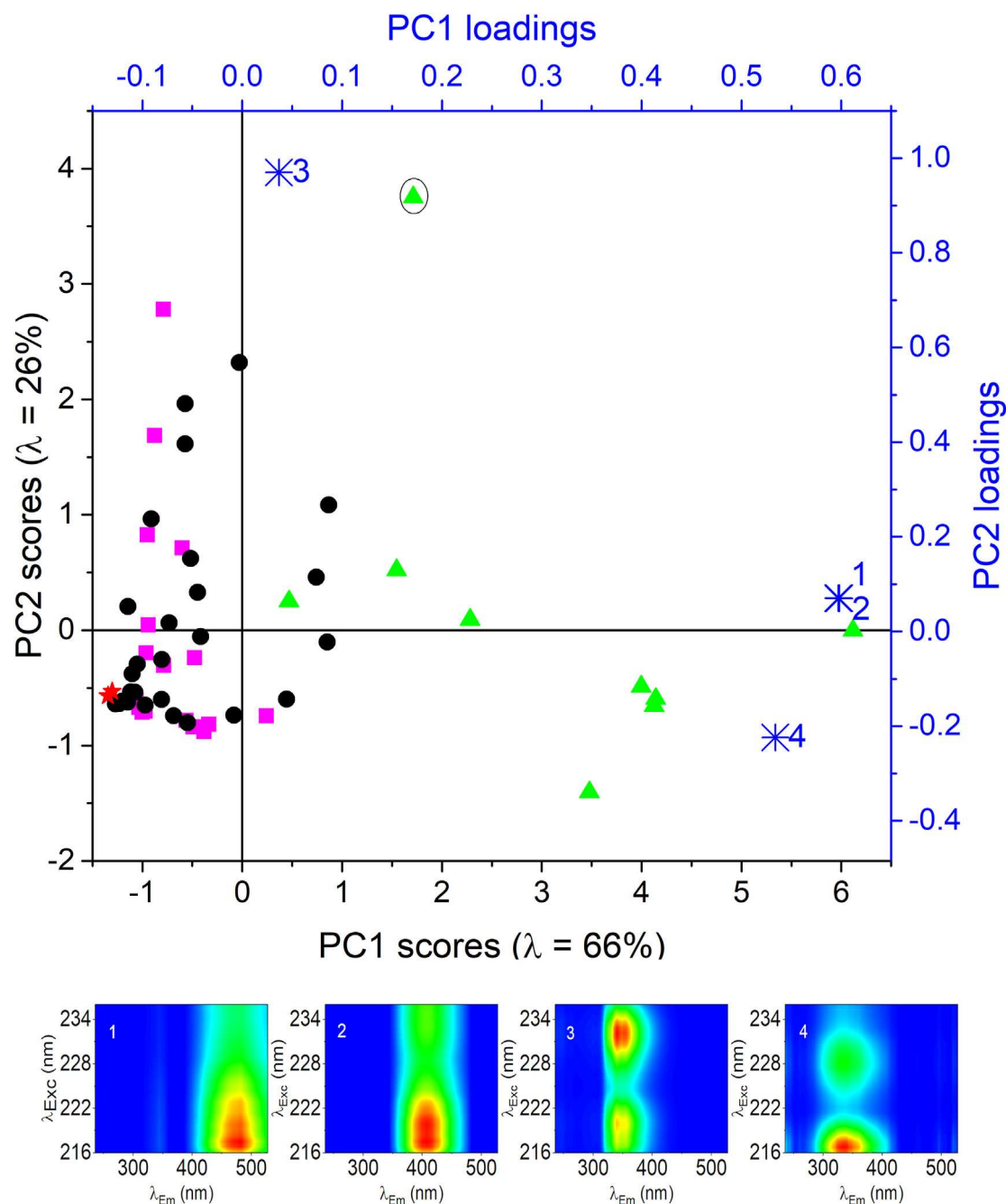


Fig. 6. Biplot for 2 PCs. SHC water samples are plotted as magenta squares, EC samples as black circles, FW as green triangles and control sample projections as red stars. Component loadings are presented as blue asterisks. The EEMs for the respective PARAFAC components can be seen below the main plot. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

variance, respectively. Fig. 6 has two sets of axes, the ones on the bottom and left sides (in black) referring to the scores plot and the axes on the top and right sides (in blue) referring to the loadings plot. The samples are divided in three previously defined groups. The group of SHC samples (represented by black circles), the group of EC samples (represented by magenta squares), and the group of FW samples (represented by green triangles). Two points (represented by red stars) are projections of control samples, whose EEMs are shown in Fig. 4(b. I) and 4(c.I) and were not impacted by the oil spill, on the model created with the 53 samples listed in Table 1. The sample that appears circled in Fig. 6 presented a signal so intense that it needed to be diluted so that the measurement could be

performed, as described in section 2.2. In Fig. 6, we can also see in detail the reconstructed EEMs of the four components found in the collected samples.

As shown in Fig. 6, PC1 models the contribution of humic matter of terrestrial and marine origin and naphthalene. The correlation of the two humic matter signals may explain the difficulties in applying the strategies adopted to select the number of PARAFAC components (see Appendix B). The correlation between naphthalene-like compounds and humic matter is consistent with the low solubility of PAHs in water and the consequent affinity for organic matter. Control samples are the leftmost samples in PC1. FW samples are shifted to the right in PC1, mainly due to their

higher levels of organic matter but also due the presence of naphthalene-like compounds.

PC2 is mainly influenced by the DBT-like component in the positive direction and by the naphthalene-like component, which shifts the scores to values that are more negative. Control samples appear at approximately -0.5 in PC2. Values that are much more negative imply a greater contribution of naphthalene-like, while values that are more positive are due to DBT-like. Consistently, samples with more negative scores on PC2 also show more positive scores on PC1, reflecting the influence of naphthalene-like components on both PCs.

In general, for EC samples, a lower impact is expected since on beaches with these characteristics, there is more water exchange and greater depths, which allow the components to decant. Of the 17 samples classified as EC, 12 samples have scores with values next to control samples values (Fig. 6, red stars), i.e., regions that suffered less influence from the oil-related compounds. Four of these samples are more impacted by DBT-like compounds since they show positive scores in PC2. From most to least impacted, they are the beaches of Sagi-RN, Buzios-RN, Madero-RN and Ponta de Campina-PB. These beaches also have a low incidence of organic matter and naphthalene-like compounds.

In most SHC samples, it is possible to identify the presence of oil-related compounds. SHC waters undergo less water exchange and have a higher organic matter load. They are shallower waters and with greater interaction with sandy sediment due to the movement of the tides. On the other hand, contaminants in these waters may be exposed to considerable photodegradation, depending on turbidity and depth.

A worrisome possibility is that an unknown amount of oil has adhered to the reefs sheltering these waters without ever reaching the beaches in large volumes. This oil would be leached and continually released by the action of water movements, prolonging the contamination of these beaches. Recent sightings of oil fragments in June 2020 on the beaches of northeastern Brazil suggest that this is indeed happening. If that is the case, SHC samples would be the most impacted class for both oil-related compounds, which is observed in this work.

FW samples were collected from rivers, mangroves, and freshwater coastal lagoons in areas where there was oil sightings. These samples have a higher organic load and therefore suffer greater influence from humic compounds. Evidence that the oil-related compounds reached freshwater is observed in the intense displacements of some of them for more positive scores in PC2, revealing the influence of DBT-like compounds. The sample collected at Barra de Camaratuba - PB beach was so affected that its EEM could only be acquired after a 10-fold dilution in synthetic seawater, and yet, it presents the highest score in PC2.

4. Conclusion

In this work, we evaluated oil-related compounds from the oil spill on the northeastern Brazilian coast, an accident of great magnitude and not yet fully clarified in the second half of 2019. Fluorescence spectra of 53 water samples were measured and compared to two control samples: one of them collected on Pântano do Sul Beach, Florianópolis - SC and other one collected before the oil spill, a sample from the Areia Vermelha Marine State Park, Cabedelo - PB. Characteristic fluorescent signals were observed in the samples collected in the impacted regions.

Synchronous fluorescence matrix spectroscopy was used to select the area between Rayleigh and second harmonic scattering signals. The SFMs were converted into fluorescence EEMs by a shear transformation. NaNs were used to fill empty spaces caused by the

shear transformation. PARAFAC modeling recovered the emission profile for each component in the entire spectral range. Thus, it was possible to reconstruct spectral profiles in a larger domain and free of interferences from Rayleigh and second harmonic scattering signals.

Four components were obtained through PARAFAC. Two were attributed to oil-related compounds, a dibenzothiophene-like and a naphthalene-like compound, and two were contributed to humic matter of terrestrial and marine origins.

Principal component analysis was performed in the PARAFAC mode A matrix. It was observed that one of the components, attributed to a naphthalene-like compound, has a significant correlation with humic matter. Another component, attributed to a DBT-like compound, did not show correlation with the humic matter.

Oil-related compounds were observed in exposed coast, sheltered coast, freshwater and estuarine water samples. SHC samples are more impacted than EC samples with more positive scores in both PC's. The dispersion in FW samples is due to the great content of humic matter in these samples, but oil-related compounds, especially naphthalene-like compounds, are present.

Credit author statement

Kelvin C. Araújo: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing; Matheus C. Barreto: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing; Alcides S. Siqueira: Methodology, Investigation; Anne Caroline P. Freitas: Methodology, Investigation; Levi G. Oliveira: Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing; Maria Eugênia P. A. Bastos: Investigation, Writing – original draft; Maria Eduarda P. Rocha: Investigation; Lucimary A. Silva: Methodology, Investigation, Visualization, Supervision; Wallace D. Fragoso: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Investigation, Resources, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FINEP for financial support. The following authors are grateful for their scholarships and research grants: Kelvin C. Araújo (CNPq 400856/2019-0 and CNPq 140337/2020-2), Matheus C. Barreto (CNPq 148012/2019-1), Levi G. Oliveira (CNPq 165836/2017-2), Maria Eugenia P. A. Bastos and Maria Eduarda P. Rocha (CNPq 800445/2018-0), Anne Caroline P. Freitas (CAPES 88882.440012/2019-01) and Alcides S. Siqueira (CAPES 88887.463745/2019-00). Wallace D. Fragoso is grateful to CNPq for his research fellowship (CNPq 310380/2017-0). The research group is grateful to FINEP (process number 01.10.0760) for financing the spectrofluorimeter and other laboratory facilities. The authors are indebted to Prof. Gildiberto Mendonça de Oliveira from Universidade Federal de Jataí for your valuable contribution to the sample collection missions.

Appendices A–C. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129154>.

References

- Abessa, D.M.S., Albuquerque, H.C., Morais, L.G., Araújo, G.S., Fonseca, T.G., Cruz, A.C.F., Campos, B.G., Camargo, J.B.D.A., Gusso-Choueri, P.K., Perina, F.C., Choueri, R.B., Buruaem, L.M., 2018. Pollution status of marine protected areas worldwide and the consequent toxic effects are unknown. *Environ. Pollut.* 243, 1450–1459. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.129>.
- Andersson, C.A., Bro, R., 2000. The N-way toolbox for MATLAB. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 52, 1–4. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(00\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(00)00071-X).
- Bahram, M., Bro, R., Stedmon, C., Afkhami, A., 2006. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation. *J. Chemom.* 20, 99–105. <https://doi.org/10.1002/cem.978>.
- Bahrami, A., Shojasadati, S.A., Mohebbi, G., 2001. Biodegradation of dibenzothiophene by thermophilic bacteria. *Biotechnol. Lett.* 23, 899–901. <https://doi.org/10.1023/A:1010592615572>.
- Beltrán, J.L., Ferrer, R., Guiteras, J., 1998. Multivariate calibration of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures from excitation-emission fluorescence spectra. *Anal. Chim. Acta* 373, 311–319. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00420-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00420-6).
- Booksh, K.S., Muroski, A.R., Myrick, M.L., 1996. Single-measurement excitation/emission matrix spectrofluorometer for determination of hydrocarbons in ocean water. 2. Calibration and quantitation of naphthalene and styrene. *Anal. Chem.* 68, 3539–3544. <https://doi.org/10.1021/ac9602534>.
- Bro, R., 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 38, 149–171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4).
- Bro, R., Kiers, H.A.L., 2003. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *J. Chemom.* 17, 274–286. <https://doi.org/10.1002/cem.801>.
- Christensen, J.H., Hansen, A.B., Mortensen, J., Andersen, O., 2005. Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Anal. Chem.* 77, 2210–2217. <https://doi.org/10.1021/ac048213k>.
- D'Sa, E., Overton, E., Lohrenz, S., Maiti, K., Turner, R., Freeman, A., 2016. Changing dynamics of dissolved organic matter fluorescence in the northern Gulf of Mexico following the DWH oil spill. *Environ. Sci. Technol.* 50 <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04924>.
- Instrumentation for fluorescence spectroscopy. In: Lakowicz, J.R. (Ed.), 2006. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer US, Boston, MA, pp. 27–61. https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_2.
- Mendoza, W.G., Riemer, D.D., Zika, R.G., 2013. Application of fluorescence and PARAFAC to assess vertical distribution of subsurface hydrocarbons and dispersant during the Deepwater Horizon oil spill. *Environ. Sci. Process. Impacts* 15, 1017–1030. <https://doi.org/10.1039/c3em30816b>.
- Mirnaghi, F.S., Soucy, N., Hollebone, B.P., Brown, C.E., 2018. Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis. *Chemosphere* 208, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.111>.
- Mirnaghi, F.S., Pinchin, N.P., Yang, Z., Hollebone, B.P., Lambert, P., Brown, C.E., 2019. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination at four oil spill sites using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor-principal component analysis. *Environ. Sci. Process. Impacts* 21, 413–426. <https://doi.org/10.1039/c8em00493e>.
- Olivieri, A.C., Wu, H.L., Yu, R.Q., 2009. MVC2: a MATLAB graphical interface toolbox for second-order multivariate calibration. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 96, 246–251. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.02.005>.
- Patra, D., Mishra, A.K., 2002. Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis. *TrAC Trends Anal. Chem. (Reference Ed.)* 21, 787–798. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)01201-3](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)01201-3).
- Photonics, Hamamatsu, 2007. *Photomultiplier Tubes: Basics and Applications*. Hamamatsu Photonics, p. 68.
- Rutledge, D.N., Barros, A.S., 2002. Durbin–Watson statistic as a morphological estimator of information content. *Anal. Chim. Acta* 454, 277–295. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01555-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01555-0).
- Sea Salt, Instant Ocean® [WWW Document], n.d. URL <http://www.instantocean.com/products/sea-salt-mixes/sea-salt-mixture.aspx> (accessed 7.18.2020).
- Setti, L., Rossi, M., Lanzarini, G., Pifferi, P.G., 1992. The effect of n-alkanes in the degradation of dibenzothiophene and of organic sulfur compounds in heavy oil by a *Pseudomonas* sp. *Biotechnol. Lett.* 14, 515–520. <https://doi.org/10.1007/BF01023178>.
- Setti, L., Lanzarini, G., Pifferi, P.G., 1995. Dibenzothiophene Biodegradation by a *Pseudomonas* sp. in Model Solutions. *Process Biochem.* 30, 721–728.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6, 572–579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>.
- Tan, L., Du, W., Zhang, Y., Tang, L.J., Jiang, J.H., Yu, R.Q., 2020. Rayleigh scattering correction for fluorescence spectroscopy analysis. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 203, 104028. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2020.104028>.
- Valderrama, P., Marco, P.H., Locquet, N., Ammari, F., Rutledge, D.N., 2011. A procedure to facilitate the choice of the number of factors in multi-way data analysis applied to the natural samples: application to monitoring the thermal degradation of oils using front-face fluorescence spectroscopy. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 106, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2010.05.011>.
- Yamada, K., Minoda, Y., Kodama, K., Nakatani, S., Akasaki, T., 1968. Microbial conversion of petro-sulfur compounds: Part I. Isolation and identification of dibenzothiophene utilizing bacteria. *Agric. Biol. Chem.* 32, 840–845. <https://doi.org/10.1080/00021369.1968.10859154>.
- Yao, X., Zhang, Y., Zhu, G., Qin, B., Feng, L., Cai, L., Gao, G., 2011. Resolving the variability of CDOM fluorescence to differentiate the sources and fate of DOM in Lake Taihu and its tributaries. *Chemosphere* 82, 145–155. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.049>.
- Zepp, R.G., Sheldon, W.M., Moran, M.A., 2004. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. *Mar. Chem.* 89, 15–36. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.006>.
- Zhou, Z., Guo, L., Osburn, C.L., 2015. In: McGenity, T.J., Timmis, K.N., Nogales, B. (Eds.), *Fluorescence EEMs and PARAFAC Techniques in the Analysis of Petroleum Components in the Water Column*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 179–200. https://doi.org/10.1007/8623_2015_137.