

**CENTRO DE ESTUDOS GERAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
MESTRADO EM GEOQUÍMICA**

**FERNANDA FREYESLEBEN THOMAZELLI**

**HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS TOTAIS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE  
SEPETIBA / RJ**

**NITEROI – RJ  
2005**

**FERNANDA FREYESLEBEN THOMAZELLI**

**HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E POLICÍCLIOS AROMÁTICOS  
TOTAIS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA / RJ**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

**Orientador: Prof. Dr. RENATO CAMPELLO CORDEIRO**

**Coorientador: Prof. Dr. RENATO SILVA CARREIRA**

Niterói – RJ  
2005

**FERNANDA FREYESLEBEN THOMAZELLI**

**HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS TOTAIS  
EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA / RJ**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de

Aprovada em 10 de agosto de 2005.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Renato Campello Cordeiro – Orientador

---

Prof. Dr. Renato Silva Carreira – Coorientador

---

Prof. Dr. Marcelo Bernardes

---

Dr. Ricardo Santelli

---

Dra. Claudia Hamacher

Niterói – RJ  
2005

## AGRADECIMENTOS

Às pessoas mais especiais da minha vida: Artur, meu companheiro, por todo amor, carinho e dedicação; e a meus pais, Eny e Vera, meu porto seguro, pelo amor incondicional, incentivo e confiança.

Ao IEAPM, por me permitir e possibilitar fazer este mestrado. Sem este apoio seria impossível o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus orientadores, Renato Campello e Renato Carreira, por todo o apoio, sapiência e paciência.

Aos integrantes da banca, Dr. Marcelo Bernardes, Dr. Ricardo Santelli e Dra. Cláudia Hamacher pelas contribuições feitas a este trabalho.

À Dra. Eliane, Chefe do Depto. de Oceanografia do IEAPM, pelo apoio e confiança.

Ao pessoal da Divisão de Química do IEAPM onde trabalho, Pedro, Márcia, Marcos, Casarim, Dagles, Laudemir e Dico pela grande ajuda e coleguismo. Sozinha não chegaria a lugar algum.

Ao pessoal da Divisão de Geologia do IEAPM, Comandante Lúcia e Canabarro, Paulino e Roberto, por todo o apoio, incentivo, dicas e pela análise granulométrica dos sedimentos.

Ao grupo de trabalho do Prof. Renato Carreira, especialmente Letícia e Luís, pela grande ajuda e paciência.

Ao grupo de trabalho do Prof. Renato Campello, principalmente ao Messias e Waldoniê pela análise de CHN.

Ao Nivaldo, secretário deste Programa de Pós-Graduação, pelo apoio, compreensão e paciência.

Aos docentes deste programa de pós-graduação, por todo conhecimento e experiência transmitida durante o transcorrer deste mestrado.

Aos meus colegas de turma pela amizade e companheirismo.

Ao pessoal da biblioteca da Geoquímica, em especial à Rejane, pela grande presteza em todos os momentos.

Aos meus antigos prof. e amigos da UNIVALI, especialmente Kátia e Valéria pela sólida formação e amizade.

Aos meus irmãos, Cris, Paulo e meus sobrinhos, Nic, Caca e Bruno, que mesmo longe estiveram torcendo por mim e que eu amo tanto.

Aos meus queridos amigos de toda a vida, Mar, Quela, Dari, Carol, Ise, Lori e Patty que apesar da distância estão sempre comigo.

À minha grande amiga Fabi, por sua amizade e apoio emocional.

Aos meus amigos Patipin, Guarani, Elaine, Rodrigo e Patisantos por toda força e amizade.

À Jurema, que com suas belas obras de arte me ajudou moralmente e financeiramente para o término do mestrado.

Ao S. Bento e D. Diô, pela amizade e apoio logístico no Rio.

À D. Marlene e Madalena pela ajuda moral, financeira e espiritual.

Ao Comte Ricardo, pela amizade e por me receber neste novo mundo que é o IEAPM.

À Beth, pelas dicas e trabalhos emprestados.

À todos que de alguma forma contribuíram para o término deste trabalho.

## RESUMO

A Baía de Sepetiba, região de grande importância sócio-econômica e ambiental, localizada no principal entorno geoeconômico do país, vem sendo considerada uma área catalisadora do desenvolvimento nacional e um dos pólos industriais e turísticos do Estado do Rio de Janeiro. Os hidrocarbonetos, compostos orgânicos onipresentes em sedimentos marinhos modernos foram estudados neste trabalho com o objetivo de verificar a origem, os níveis e sua distribuição nesta importante baía. Foram coletadas 25 amostras de sedimento superficial em locais de grande interesse da baía, como regiões de intenso tráfego de embarcações, próximos a marinas e portos, centros urbanos, áreas de manguezais e desembocaduras dos principais rios. Os sedimentos coletados foram divididos em 2 alíquotas, uma para as análises complementares (CHN e granulometria) e outra para a análise de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs Totais. Antes da extração em soxhlet, foram adicionados os padrões subrogados de recuperação n-C<sub>16</sub>d, n-C<sub>24</sub>d e n-C<sub>30</sub>d. As amostras foram fracionadas numa coluna de vidro preenchida com sílica e alumina, além de sulfato de sódio e cobre. As amostras foram eluídas com hexano para o fracionamento da fração f1 (hidrocarbonetos alifáticos) e com uma solução de diclorometano e hexano (1:1) para a eluição da segunda fração (f2 – HPAs). As amostras foram então concentradas em evaporador rotativo a vácuo e reduzidas sob fluxo de nitrogênio. Para a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos foi utilizado um CG-DIC e para os HPAs Totais um espectrofluorímetro. Os resultados obtidos demonstram que a Baía de Sepetiba recebe tanto o aporte de hidrocarbonetos de petróleo, como também de hidrocarbonetos biogênicos, caracterizando uma mistura de fontes. Através das concentrações dos HPAs e da MCNR, verifica-se que a Baía de Sepetiba está contaminada por compostos de petróleo, apresentando áreas mais ou menos impactadas. As áreas próximas ao Porto de Sepetiba e da desembocadura dos rios Guandu e São Francisco, principalmente, são as regiões mais afetadas por estes compostos, refletindo as atividades antrópicas desenvolvidas em seu entorno. As regiões do Canal de Itacuruça e do Saco da Coroa Grande, apesar de apresentarem indícios da poluição por petróleo, estão sendo mais influenciados por hidrocarbonetos biogênicos de plantas terrestres vasculares, observados principalmente na distribuição dos n-alcenos individuais e valores do Índice de Preferência de Carbono.

## ABSTRACT

The Sepetiba Bay, region of intense social-economic and environmental importance, located in the main geo-economic pool of the country, has been considered a catalyst area of the national development and one of the industrial and turistic poles of the State of Rio de Janeiro. The hydrocarbons, organic compounds ubiquitous in modern marine sediment were studied in this dissertation with the objective of verifying the origin, the levels and their distribution in this important bay. Therefore, 26 samples of superficial sediment were collected in sites of intense maritime traffic, near marinas and ports, urban centers, mangrove areas and river mouths. The collected samples of sediment were divided in two aliquot, one for complimentary analysis (CHN and grain size) the other for analysis of both aliphatic hydrocarbons and total PAHs. Before the extraction in soxhlet, recuperation standards n-C<sub>16</sub>, n-C<sub>24</sub> and n-C<sub>30</sub> were added. The samples were fractionated in a glass column filled with silica and alumina, as well as sodium sulfate and copper. The samples were eluties with hexane for the fractioning of fraction f1 (aliphatic hydrocarbons) and with a solution of dichloromethane and hexane for the elution of the second fraction (f2 – PAHs). The samples were then concentrated in vacuum rotational evaporator and reduced under nitrogen flow. For the determination of the aliphatic hydrocarbons a GC-FID was used and for the Total PAHs a spectrofluorescence. The results obtained showed that the Sepetiba Bay receives input both from petroleum hydrocarbons and biogenic hydrocarbons, characterizing a mixture of sources. Through the of the PAHs and UCM, it becomes noticeable that the Sepetiba Bay is contaminated by petroleum compounds, displaying areas of greater and lesser impact. The areas near the Port of Sepetiba and the mouths of the rivers Guandu and São Francisco, mainly, are the regions more affected by these compounds, reflecting anthropic activities developed in its around . The region of the Canal de Itacuruça and of the Saco da Coroa Grande, in spite of their display of compounds indicative of petroleum pollution, were dominated by biogenic hydrocarbons from vascular terrestrial plants, observed mainly in the distribution of the individual n-alkanes and CPI values.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Introdução de hidrocarbonetos para o ambiente marinho.....	19
Figura 2	- Exemplo da distribuição dos n-alcenos em plantas vasculares, fitoplâncton e petróleo e derivados.....	22
Figura 3	- Cromatogramas representando uma MCNR unimodal e bimodal.....	25
Figura 4	- Principais processos de intemperismo do óleo no mar.....	27
Figura 5	- Representação esquemática demonstrando as mudanças e importância relativa dos processos de intemperismo nos hidrocarbonetos após sua introdução no ambiente marinho ao longo do tempo. ....	30
Figura 6	- Mapa de localização da Baía de Sepetiba e das estações de coleta.....	36
Figura 7	- Imagem de satélite destacando os principais rios que desembocam na Baía de Sepetiba.....	37
Figura 8	- Sistema de correntes da Baía de Sepetiba.....	39
Figura 9	- Fluxograma dos procedimentos adotados para a análise do sedimento.....	42
Figura 10	- Cromatograma do teste de fracionamento demonstrando a eluição de todos os compostos da fração f1 num volume de 22ml de hexano. ....	48
Figura 11	- Rampa de temperatura utilizada para separação dos compostos na análise de hidrocarbonetos alifáticos. ....	50
Figura 12	- Cromatograma de uma das amostras utilizadas na obtenção do tempo de retenção.....	51
Figura 13	- Curva de calibração da análise de espectrofluorimetria.....	55
Figura 14	- Porcentagem de sedimentos finos e grosseiros nas amostras da Baía de Sepetiba.....	61
Figura 15	- Porcentagem das frações sedimentares nas amostras da Baía de Sepetiba....	62
Figura 16	- Porcentagem de carbono orgânico total nas estações de coleta.....	64
Figura 17	- Razão entre carbono e nitrogênio (C/N) na Baía de Sepetiba. ....	65
Figura 18	- Distribuição e concentração dos hidrocarbonetos alifáticos totais ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )...	69



Figura 19 -	Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em sedimentos (a) e concentrações normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ). .....	70
Figura 20 -	Representação esquemática da contribuição da MCNR e dos alifáticos resolvidos para o total de alifáticos.....	71
Figura 21 -	Concentração dos n-alcenos totais em sedimentos (a) e concentração de n-alcenos normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	72
Figura 22 -	Valores de IPC na Baía de Sepetiba.....	74
Figura 23 -	Distribuição e concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR).....	76
Figura 24 -	Concentração da MCNR (a) e concentração da MCNR normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	77
Figura 25 -	Mistura complexa não resolvida apresentando uma rampa bimodal (estação 33).....	78
Figura 26 -	Razão entre os hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos e os resolvidos (MCNR/Res). .....	78
Figura 27 -	Razão entre o n-C <sub>18</sub> e o Fitano (n-C <sub>18</sub> /Fi).....	79
Figura 28 -	Distribuição e concentração dos HPAs nas estações da Baía de Sepetiba ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	81
Figura 29 -	Concentração de HPAs na Baía de Sepetiba (a) e concentração de HPAs normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).....	82
Figura 30 -	Mapa dos setores na Baía de Sepetiba.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais na Baía de Sepetiba (GG°MM'SS).....	43
Tabela 2	- Concentração dos n-alcenos da solução de padrão de hidrocarbonetos, da média dos brancos e do Limite de Quantificação do Método ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	54
Tabela 3	- Média ( $\text{ng.g}^{-1}$ ), desvio padrão e coeficiente de variação (%) dos testes de repetibilidade.....	57
Tabela 4	- Resultados da amostra de sedimento fornecida pelo programa interlaboratorial do IAEA e os obtidos no laboratório do IEAPM.....	58
Tabela 5	- Granulometria dos sedimentos nos pontos de coleta e porcentagem total de sedimentos grosseiros e finos. ....	61
Tabela 6	- Teor de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão carbono e nitrogênio (C/N).....	63
Tabela 7	- Concentração dos hidrocarbonetos e índices ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	66
Tabela 8	- Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	68
Tabela 9	- Concentrações de n-alcenos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS

C/N	-	Razão carbono e nitrogênio
CG-DIC	-	Cromatógrafo gasoso com detector por ionização por chama
CG-EM	-	Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa
CHN	-	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
COT	-	Carbono Orgânico Total
f1	-	Primeira fração (HAT)
f2	-	Segunda fração (HPAs)
FEEMA	-	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
Fi	-	Fitano
HAT	-	Hidrocarbonetos Alifáticos Totais
HPAs	-	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IAEA	-	Agência de Energia Atômica Internacional
IEAPM	-	Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
IPC	-	Índice de Preferência de Carbono
LDM	-	Limite de Detecção do Método
LQM	-	Limite de Quantificação do Método
MCNR	-	Mistura Complexa Não Resolvida
NT	-	Nitrogênio Total
Pri	-	Pristano
Res	-	Hidrocarbonetos alifáticos resolvidos
UERJ	-	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
UFF	-	Universidade Federal Fluminense
$\Sigma$ alc	-	Somatório dos n-alcanos individuais
$\Sigma$ Res	-	Somatório dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos

## SUMARIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1	FONTES DE HIDROCARBONETOS PARA O AMBIENTE MARINHO.....	18
3.2	ORIGENS DOS HIDROCARBONETOS – ÍNDICES.....	20
<b>3.2.1</b>	<b>Hidrocarbonetos Alifáticos Totais – HAT</b> .....	20
<b>3.2.2</b>	<b>n-Alcanos</b> .....	21
<b>3.2.3</b>	<b>Índice de Preferência de Carbono – IPC</b> .....	22
<b>3.2.4</b>	<b>Alcanos Isoprenóides - Pristano e Fitano</b> .....	23
<b>3.2.5</b>	<b>Mistura Complexa Não Resolvida – MCNR</b> .....	24
<b>3.2.6</b>	<b>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais- HPAs</b> .....	25
3.3	COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO.....	26
3.4	EFEITOS DOS HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO.....	31
<b>4</b>	<b>ÁREA DE ESTUDO</b> .....	34
4.1	CARACTERÍSTICAS GERAIS.....	34
4.2	CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS.....	37
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	40
5.1	AMOSTRAGEM.....	40
5.2	ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	43
5.3	DESCONTAMINAÇÃO E TRATAMENTO DE REAGENTES, SOLVENTES, VIDRARIAS E APARATOS.....	44
5.4	EXTRAÇÃO.....	46
5.5	FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS.....	47
5.6	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	49

5.7	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS TOTAIS – HPAs	54
5.8	TRATAMENTO ESTATÍSTICO.....	55
5.9	AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PARA HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	56
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
6.1	ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	60
<b>6.1.1</b>	<b>Granulometria.....</b>	<b>60</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Carbono Orgânico e Nitrogênio Total.....</b>	<b>62</b>
6.2	HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE SEPETIBA.....	66
<b>6.2.1</b>	<b>Hidrocarbonetos Alifáticos Totais.....</b>	<b>67</b>
<b>6.2.2</b>	<b>n-Alcanos.....</b>	<b>71</b>
<b>6.2.3</b>	<b>Índice de Preferência de Carbono – IPC.....</b>	<b>74</b>
<b>6.2.4</b>	<b>Mistura Complexa Não Resolvida – MCNR.....</b>	<b>75</b>
<b>6.2.5</b>	<b>Alcanos Isoprenóides – Pristano e Fitano.....</b>	<b>79</b>
<b>6.2.6</b>	<b>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais – HPAs.....</b>	<b>79</b>
6.3	ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE SEPETIBA.....	83
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>97</b>
	APÊNDICE A - RESULTADOS DOS TESTES DE REPETIBILIDADE E DA ANÁLISE DE UM SEDIMENTO FORNECIDO PELO IAEA.....	98
	APÊNDICE B - CONCENTRAÇÃO DOS N-ALCANOS INDIVIDUAIS.....	105
	APÊNDICE C - CROMATOGRAMAS E HISTOGRAMAS DE BARRAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BAÍA DE SEPETIBA.....	107

## 1 INTRODUÇÃO

A exploração mundial de petróleo apresentou um grande crescimento nas últimas décadas como resposta à grande demanda por combustíveis fósseis utilizados como fonte de energia e matéria prima para diversos fins. Com isto, houve a necessidade de aumentar a frota e a tonelagem de navios para transporte destes produtos, ampliar os terminais e portos para comportar estes novos tipos de embarcações e intensificar o transporte pelos oceanos. Este cenário, somado ao processo de industrialização, desenvolvimento urbano e crescimento populacional têm contribuído significativamente para a introdução de hidrocarbonetos petrogênicos e outros poluentes nas zonas costeiras, o que pode resultar na poluição crônica ou aguda desses ambientes.

Visto que mais da metade da população mundial vive num raio de 60 quilômetros da costa, muitos poluentes oriundos das atividades humanas são encontrados no ambiente costeiro. Além do recebimento de hidrocarbonetos petrogênicos resultantes do lançamento indiscriminado de efluentes domésticos e industriais, estes ambientes também estão sujeitos à poluição aguda como resultado de derrames de óleos ou derivados ocasionados por embarcações, terminais marítimos e oleodutos.

Nos últimos anos vários acidentes ocorreram na costa brasileira e em vários locais do mundo, lançando grandes quantidades de petróleo ou derivados nos oceanos. Na costa do Estado do Rio de Janeiro os mais significativos foram:

- NT Tarik Ibn Ziyad (1975) – aproximadamente 6.000 m<sup>3</sup> de petróleo foram derramados no acesso do Terminal Baía de Guanabara (TORGUÁ–RJ), em função da ruptura de seu casco (FALCÃO, 2003; FERREIRA, 1995);
- Petroleiro Brazilian Marina (1978) – derramou 8.000 m<sup>3</sup> no Canal de São Sebastião, atingindo uma faixa de 200 km entre o Estado de São Paulo e Rio de Janeiro (BÍCEGO,1988);

- Oleoduto ligando a REDUC (Refinaria Duque de Caxias) ao terminal da Ilha d'Água – 2 rompimentos: em 1997, atingindo o manguezal (FALCÃO et al., 1998); e em 2000, quando aproximadamente 1.300 m<sup>3</sup> de óleo vazaram deste mesmo oleoduto (GABARDO et al., 2001; GUADALUPE-MENICONE; GABARDO, 2002; MENICONI et al., 2002);
- NT Cantagalo (2000) – operação de transferência no Terminal Aquaviário de Angra dos Reis, ocasionando o derrame de 4.000 litros de óleo (CARLONI, 2002);
- NT Princess Marina (2001) – carregamento de óleo neste mesmo terminal causou um derrame de 750 litros de óleo (FALCÃO, 2003);
- NT Brotas (2002) – 16.000 litros de óleo vazaram durante as atividades de carga e descarga, no terminal citado acima (FALCÃO, 2003);
- Terminal de atracação de petroleiros (2002) – operação e manutenção deste mesmo terminal, resultando num incêndio e derrame de óleo (FALCÃO, 2003).

Petróleo, que do latim *petra* (rocha) e *oleum* (óleo) significam “óleo de rocha”, é um termo utilizado atualmente como uma denotação comum para óleos brutos minerais e gás natural, a partir dos quais vários produtos oleosos e gasosos são obtidos. O petróleo é o produto de transformações termoquímicas da matéria orgânica ao longo de milhões de anos. A composição específica dos diversos tipos de petróleo é muito variada e dependente de fatores como: do material biológico original (em geral, vegetais e organismos marinhos planctônicos); do ambiente deposicional; da ação da temperatura e da pressão após seu soterramento. Como resultado, cada tipo de petróleo bruto tem características ou propriedades físico-químicas únicas (NRC, 2003).

O petróleo apresenta milhares de compostos diferentes, formando uma combinação muito complexa, sendo que os principais componentes são os hidrocarbonetos que correspondem a aproximadamente 97 % da composição total do petróleo (NRC, 1985). Elementos menores, como o nitrogênio, enxofre e o oxigênio perfazem aproximadamente os 3% restantes (NRC, 1985), podendo conter ainda sais minerais e metais traço como o níquel, vanádio e cromo (NRC, 2003).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio. Constituem uma classe numerosa e importante, pois formam o “esqueleto” de inúmeros compostos orgânicos, estando presentes não apenas no petróleo, mas também na constituição da matéria orgânica. de origem vegetal e animal.

No petróleo, as principais classes de hidrocarbonetos presentes são a dos hidrocarbonetos saturados, compreendendo os n-alcenos, alcenos ramificados e cicloalcenos

e, a dos hidrocarbonetos aromáticos. Entre esses compostos, os n-alcenos são os predominantes, contendo quantidades de carbono que variam normalmente entre 1 a 40 átomos de carbono. O mais importante grupo dos hidrocarbonetos ramificados é o dos isoprenóides contendo mais do que 13 átomos de carbono ( $C_{13}$ ), sendo o fitano o mais abundante (ALBAIGÉS, 1980 apud BÍCEGO, 1988). O pristano, embora presente no petróleo, tem origem predominantemente biogênica. Vários cicloalcenos estão entre os constituintes menores mais importantes. Os hidrocarbonetos aromáticos, normalmente em menores quantidades, possuem um ou mais anéis benzênicos ou aromáticos. Estes anéis são muito estáveis podendo persistir no ambiente por vários anos. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), constituídos por dois ou mais anéis aromáticos, são provenientes principalmente da combustão parcial do petróleo e de derrames de petróleo e derivados.

Além dos hidrocarbonetos fósseis (de petróleo), os hidrocarbonetos recentes de origem biogênica também estão presentes, contribuindo para o aporte de matéria orgânica para os oceanos. As fontes biogênicas podem ser autóctones, provenientes do fitoplâncton marinho, principalmente, e/ou alóctone, de plantas superiores terrestres. Entre os hidrocarbonetos biogênicos, os n-alcenos são os compostos predominantes, apresentando compostos com cadeias com número ímpar de carbono, preferencialmente. Os n-alcenos de origem terrestre, derivados principalmente de ceras cuticulares de plantas superiores, apresentam compostos de maior peso molecular entre o n- $C_{23}$  a n- $C_{33}$  (FARRINGTON; MEYERS, 1975; VOLKMAN et al., 1997). Já o fitoplâncton marinho sintetiza compostos mais leves, entre 15 e 21 carbonos (YOUNGBLOOD et al., 1971). Entre os alcenos ramificados, o isoprenóide pristano é o mais comum. Alguns organismos sintetizam hidrocarbonetos aromáticos, mas em concentrações muito pequenas, e são associados, portanto, a fontes antrópicas.

Apesar dos hidrocarbonetos serem biosintetizados, a maioria desses compostos deriva de fontes relativas às atividades humanas, constituindo uma das maiores classes de poluentes orgânicos (BOULABASSI et al., 2001) devido à globalização de sua ocorrência, associado ao caráter tóxico e refratário de muitos de seus compostos (MELGES-FIGUEIREDO, 1999).

Os hidrocarbonetos apresentam relativa persistência no ambiente, baixa biodegradabilidade e alta lipofilicidade sendo preocupantes do ponto de vista ambiental (TANIGUCHI, 2001). Os HPAs são considerados compostos químicos ambientalmente perigosos (NRC, 1985), sendo descritos como mutagênicos e carcinogênicos (BOULABASSI et al., 2001).

Por sua estabilidade química na água e nos sedimentos, os hidrocarbonetos têm sido usados como marcadores em estudos de poluição por petróleo e na indicação de fontes de



matéria orgânica. O termo marcador também é utilizado como sinônimo para biomarcador molecular (relacionado a uma origem biológica específica), assinatura de lipídeos (em estudos de ambientes recentes), fóssil químico ou molecular (sedimentos antigos), marcadores biogeoquímicos, marcadores moleculares e impressão digital química (VOLKMAN et al., 1997).

As investigações sobre os hidrocarbonetos no ambiente marinho podem ser baseadas tanto na análise da coluna d'água como no sedimento. No entanto, este último compartimento tem sido particularmente útil em estudos ambientais, pois atuam como um repositório de poluentes (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993; READMAN et al., 2002) e de matéria orgânica, podendo fornecer um registro integrado dos eventos e processos que ocorrem na coluna d'água ao longo do tempo. A composição química dos hidrocarbonetos nos sedimentos reflete a contribuição relativa entre fontes naturais e antropogênica (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

Segundo Colombo et al. (1989), razões de compostos saturados são bastante utilizados para diferenciação de fontes biogênicas e petrogênicas, enquanto os HPAs são mais sensíveis a fontes pirolíticas e petrogênicas.

Alguns trabalhos tendo os hidrocarbonetos como enfoque foram realizados no estado do Rio de Janeiro (LIMA, 1996; HAMACHER, 1996; AZEVEDO, 1998; MELGES-FIGUEIREDO, 1999; MASSONE, 2004, entre outros). No entanto, na Baía de Sepetiba, região de grande importância sócio-econômica e ambiental, muitos trabalhos foram realizados com metais pesados, mas muito poucos com hidrocarbonetos (MELGES-FIGUEIREDO, 1999; SILVA, 2002).

A Baía de Sepetiba constitui um complexo sistema estuarino, com grandes áreas de manguezais e zonas estuarinas de alta produtividade. A navegação na baía é intensa, constituída de embarcações de pesca, cargueiras e lazer, abrigadas em portos, marinas e pequenos cais. Sua bacia de drenagem abriga vários municípios e indústrias. Alguns dos rios que constituem a bacia de drenagem tem sua foz na Baía de Sepetiba, carreando material terrígeno e contaminantes para a baía.

Todos estes elementos podem contribuir para o aporte de hidrocarbonetos biogênicos e petrogênicos para a região. Portanto, viu-se a necessidade de realizar este trabalho com o intuito de verificar a origem e os níveis dos hidrocarbonetos na baía, através de uma malha amostral mais detalhada, abrangendo as áreas de maior interesse econômico, turístico, social e ambiental. Este estudo foi realizado através da determinação dos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs Totais, além do cálculo de índices citados na literatura.

## **2 OBJETIVOS**

- Determinar as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, alifáticos resolvidos e mistura complexa não resolvida) e policíclicos aromáticos totais nos sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, RJ;
- Verificar a distribuição espacial destes hidrocarbonetos;
- Identificar as origens (petrogênica ou biogênica) dos hidrocarbonetos presentes nos sedimento da Baía de Sepetiba;
- Aplicar a metodologia de determinação de hidrocarbonetos alifáticos no Instituto de Estudo do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 FONTES DE HIDROCARBONETOS PARA O AMBIENTE MARINHO

Com o aumento da população mundial e o desenvolvimento das nações, a demanda de energia aumentou, sendo que o petróleo é a fonte de energia dominante (NRC, 2003). Os hidrocarbonetos são compostos onipresentes nos ambientes marinhos modernos. Aqueles derivados de derrames de óleos oriundos de acidentes com navios têm capturado a atenção da mídia pública e das agências reguladoras. No entanto, há muitas outras fontes antrópicas e naturais, sendo importante diferenciar aquelas que são necessárias para investigar os tipos de hidrocarbonetos e sua distribuição (VOLKMAN et al., 1997).

Segundo dados da Agência de Informação da Energia (EIA, 1999 apud NRC, 2003), a produção mundial de petróleo em 1970 foi de 7,0 milhões de toneladas por dia ( $7 \times 10^6 \text{ ton.d}^{-1}$ ), em 1985 aumentou para  $8,5 \times 10^6 \text{ ton.d}^{-1}$ . Em 2000 a produção foi para  $11 \times 10^6 \text{ ton.d}^{-1}$ , um aumento de 30% em 16 anos. A taxa média anual de crescimento na produção mundial de petróleo tem sido de aproximadamente 1,6% e uma taxa de crescimento de 1,9% tem sido previsto para a primeira década deste século.

Os hidrocarbonetos são introduzidos no ambiente marinho através de processos costeiros, como descargas fluviais e escoamento superficial terrestre e/ou através de transporte atmosférico de curto ou longo alcance e subsequente deposição seca/úmida (WAKEHAM, 1996; BOULOUBASSI et al., 2001). Os efluentes domésticos e industriais são considerados os maiores responsáveis pelo aporte de hidrocarbonetos no ambiente marinho, seguidos das operações com navios (ITOPF, 1993) (Figura 1).

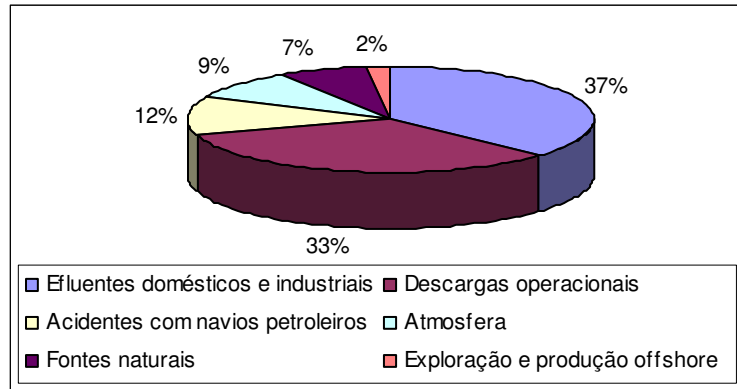


Figura 1 - Fontes de introdução de hidrocarbonetos para o ambiente marinho (ITOPF, 1993).

As fontes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho podem ser naturais ou antrópicas (NRC, 1985; UNEP, 1992; VOLKMAN et al., 1992; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993; READMAN et al., 2002).

#### **Fontes naturais:**

- Biossíntese de plantas terrestres, bactérias e do fitoplâncton, principalmente;
- Percolação natural de petróleo a partir do fundo oceânico;
- Erosão de sedimentos continentais e fluviais;
- Incêndios florestais naturais e;
- Diagênese precoce da matéria orgânica no ambiente marinho.

#### **Fontes antrópicas:**

- Efluentes domésticos e industriais;
- Lixiviação de áreas urbanas;
- Produção offshore, transporte marítimo e estocagem de petróleo e derivados;
- Derrames crônicos ou agudos de petróleo e derivados;
- Queimadas intencionais em florestas;
- Navegação;
- Combustão de produtos fósseis.

## 3.2 ORIGENS DOS HIDROCARBONETOS – ÍNDICES

Os hidrocarbonetos são compostos comumente encontrados no ambiente marinho como uma mistura complexa, derivados de múltiplas fontes. Muitos dos hidrocarbonetos alifáticos e alguns poucos aromáticos têm origem nas bactérias ou nas plantas superiores terrestres que biossintetizam esses compostos. No entanto, estes compostos também podem ser formados pela combustão do carvão, petróleo e madeira (GRIMER et al., 1983). Portanto, a segura discriminação entre origens biogênicas e antropogênicas requerer a utilização de algumas ferramentas.

A origem dos hidrocarbonetos ou o grau de contaminação por petróleo de uma região, pode ser avaliado pela presença, concentração, proporção e distribuição individual dos hidrocarbonetos encontrados no sedimento. Os índices mais utilizados na literatura são: concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais, índice de preferência de carbono (IPC), isoprenóides pristano e fitano, concentração individual de n-alcenos, presença e concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR), concentração de HPAs Totais, relação de compostos alquilados e não alquilados, relação de compostos de mesmo peso molecular. Na seqüência são descritos alguns destes índices que foram selecionados para este trabalho.

### 3.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos Totais – HAT

O estudo de hidrocarbonetos alifáticos pode ser focado na determinação de fontes naturais ou antrópicas. Uma grande fração destes compostos é derivada de fontes biológicas marinhas e terrestres, como plantas vasculares, animais, bactérias e algas (SALIOT, 1981). No entanto, fontes relacionadas ao petróleo também ocorrem significativamente e, em algumas ocasiões, são as maiores fontes de hidrocarbonetos não aromáticos para uma determinada região (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) encontradas em sedimentos não poluídos apresentam geralmente valores de até  $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ . No entanto, em locais onde existe uma significativa introdução de n-alcenos derivados de plantas superiores, estas concentrações podem ser 2 a 3 vezes maiores (VOLKMAN et al., 1992). Já sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica podem conter concentração HAT de até  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$ .

Segundo Volkman et al. (1992), as concentrações de hidrocarbonetos de origem biogênica podem exceder as concentrações de fontes antropogênicas onde a concentração

total é menor que  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Concentração superior a  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  de HAT é um indicativo da poluição por hidrocarbonetos petrogênicos (VOLKMAN et al., 1992; READMAN et al., 2002). Em locais onde houve derrames de óleos, não é incomum encontrar níveis de hidrocarbonetos de petróleo excedendo  $3.000 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Sedimentos de áreas portuárias, industriais e urbanas podem ter concentração de hidrocarbonetos de petróleo entre 10 e  $1.000 \mu\text{g.g}^{-1}$  (UNEP, 1992).

No entanto, concentrações elevadas de HAT nem sempre significam que o ambiente está contaminado, sendo necessário o emprego de outros índices para esta confirmação, como os descritos a seguir.

### 3.2.2 n-Alcanos

Os n-alcanos do n-C<sub>15</sub> ao n-C<sub>35</sub> estão presentes em quase todos os sedimentos (READMAN et al., 2002.; VOLKMAN et al., 1992). O predomínio de certos alcanos pode fornecer indícios da origem dos hidrocarbonetos presentes numa amostra. Os organismos sintetizam hidrocarbonetos discretos, com funções biológicas específicas, enquanto o petróleo é uma mistura complexa de compostos (UNEP, 1992).

Precusores biológicos naturais de matéria orgânica sedimentar geralmente contém um amplo espectro de n-alcanos. As principais fontes de hidrocarbonetos naturais em sedimentos marinhos são o fitoplâncton e as plantas superiores terrestres (BOURBONNIERE et al., 1997), que produzem compostos com predominância de cadeias com número ímpar de carbono.

Os hidrocarbonetos de origem biogênica e continental são derivados principalmente de ceras cuticulares de plantas superiores, constituídas na maior parte por compostos com cadeias moleculares longas e, portanto, alto peso molecular, entre o n-C<sub>23</sub> ao C<sub>33</sub>, com predomínio dos compostos n-C<sub>27</sub>, n-C<sub>29</sub> e n-C<sub>31</sub> (Figura 2) (FARRINGTON; MEYERS, 1975; NRC, 1985; VOLKMAN et al., 1997). Os hidrocarbonetos biogênicos de plantas terrestres podem, algumas vezes, encobrir o sinal de n-alcanos de petróleos em locais onde existe uma grande introdução destes compostos (READMAN et al., 2002).

O fitoplâncton marinho e as algas bentônicas também sintetizam n-alcanos com cadeias com número ímpar de carbono, no entanto, com menor peso molecular, entre o n-C<sub>15</sub> e n-C<sub>21</sub>, com predomínio do n-C<sub>15</sub> e o n-C<sub>17</sub> (Figura 2) (NRC, 1985; YUNGBOOD et al., 1971).

Processos termogênicos (geração de petróleo) que atuam na matéria orgânica sedimentar após seu soterramento, modificam a distribuição dos n-alcenos, produzindo hidrocarbonetos sem predominância no número de átomos de carbono (VOLKMAN et al., 1992), apresentando cromatogramas com distribuição uniforme de n-alcenos (UNEP, 1991), sem predominância ímpar ou par no número de carbono (Figura 2). A falta de predominância ímpar sobre par é utilizada na geoquímica ambiental para auxiliar na identificação de sedimentos contaminados por petróleo ou derivados (BOURBONNIERE et al., 1997).

Com base nestas observações, a razão ímpar/par pode ser um indicativo da origem dos hidrocarbonetos, sendo que a melhor forma para descrever esta relação é utilizando o Índice de Preferência de Carbono (IPC), expressão matemática de Bray e Evans (1961) apud Bourbonniere et al. (1997), descrita abaixo.

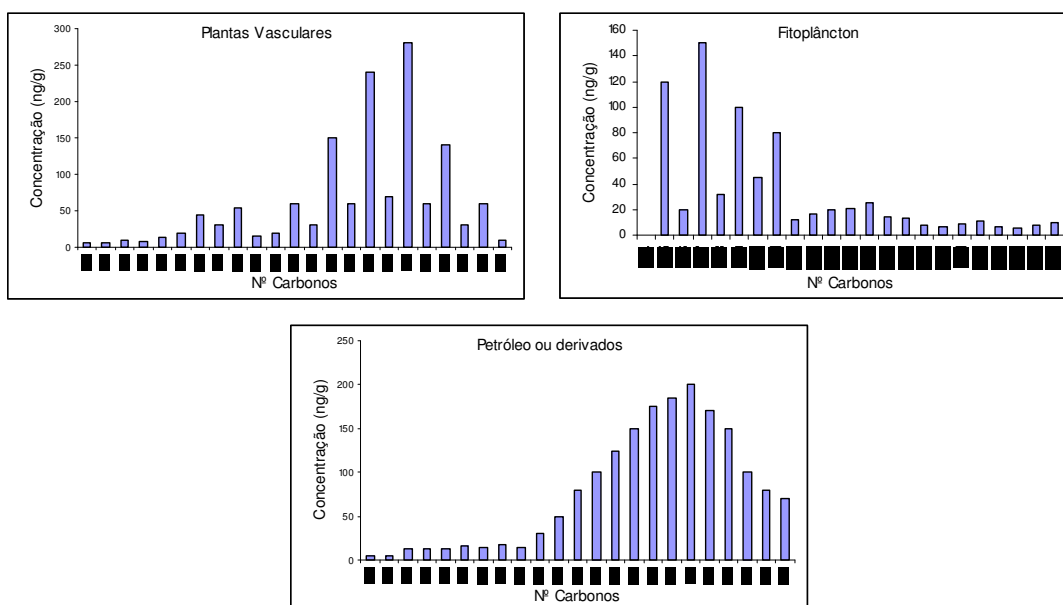


Figura 2 – Exemplo da distribuição dos n-alcenos em plantas vasculares, fitoplâncton e petróleos e derivados.

### 3.2.3 Índice de Preferência de Carbono – IPC

O Índice de Preferência de Carbono (IPC), primariamente como foi proposto por Bray e Evans (1961), é utilizado na geoquímica do petróleo como um indicador de maturidade dos sedimentos (BOURBONNIERE et al., 1997). Sedimentos maduros contendo óleo, tende a não demonstrar predominância e produz um valor de IPC próximo a 1. Sedimentos imaturos

contem muitos n-alcanos não modificados e com alta predominância de compostos ímpares (IPC >1) (BOURBONNIERE et al., 1997).

Bourbonniere e colaboradores (1997), adaptaram essa expressão, formando outras 3 expressões. A expressão global incorpora os n-alcanos na faixa do C<sub>15</sub> até o C<sub>35</sub>, considerando todos os n-alcanos biogênicos de algas aquáticas e plantas terrestres vasculares e do petróleo e derivados. Se o IPC for calculado somente com a metade mais baixa da série, o resultado do IPC será mais influenciado por n-alcanos biogênicos de algas e bactérias e produtos mais leves de petróleo, como o óleo combustível. Calculando-se o IPC com os n-alcanos mais altos da distribuição, o resultado será influenciado por fontes naturais de plantas terrestres, assim como produtos pesados do petróleo, como o óleo cru e lubrificantes.

O IPC é determinado com base nas abundâncias de n-alcanos pares e ímpares, e para a série mais alta dos n-alcanos utiliza esta expressão:

$$\text{IPC} = \frac{(\sum \text{ímpares } C_{25} + \dots + C_{33}) + (\sum \text{ímpares } C_{27} + \dots + C_{35})}{2 (\sum \text{pares } C_{26} + \dots + C_{34})}$$

Valores de IPC variando entre 4 e 7 refletem uma presença predominância de n-alcanos biogênicos de plantas vasculares terrestres. Valores em torno de 1 indicam geralmente contaminação petrogênica (BOULOUBASSI, 1990; UNEP, 1992).

### 3.2.4 Alcanos Isoprenóides - Pristano e Fitano

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono que constitui um dos blocos de construção de cadeias carbônicas favoritas da natureza (MORRISON; BOYD, 1995 apud LOURENÇO, 2003). O pristano e o fitano, isoprenóides comuns nos sedimentos marinhos são produzidos pela degradação do fitol, um álcool abundante na natureza, constituinte da clorofila, que sob condições redutoras pode originar o fitano e em condições oxidativas, o pristano.

Utilizando-se a relação entre o n-C<sub>17</sub> e o pristano (n-C<sub>17</sub>/Pri) e, o n-C<sub>18</sub> e o fitano (n-C<sub>18</sub>/F), pode-se verificar o grau de degradação dos hidrocarbonetos nos sedimentos. Como os microorganismos preferem degradar os alcanos normais ao invés dos alcanos ramificados (isoprenóides), valores elevados destas razões podem indicar a presença de um óleo bruto de



origem recente, enquanto que valores menores representam resíduos de óleo degradado (COLOMBO et al., 1989).

### **3.2.5 Mistura Complexa Não Resolvida – MCNR**

Talvez um dos mais convincentes indicadores da contaminação por petróleo nas amostras de água ou sedimento seja a presença de uma mistura complexa não resolvida de hidrocarbonetos (MCMR), a qual é caracterizada como uma elevação da linha de base nos cromatogramas dos hidrocarbonetos alifáticos (VOLKMAN, et al., 1992; READMAN et al., 2002), determinados por cromatografia gasosa. A MCMR é constituída normalmente de uma mistura de hidrocarbonetos estruturalmente complexos, ramificados ou cíclicos, que não podem ser resolvidos pela coluna capilar.

Gough e Rowland (1990), usando técnicas de degradação química, demonstraram que a MCMR consiste primariamente de cadeias lineares conectadas a pontos ramificados, formando moléculas de formato “T”. Essas moléculas são resistentes a biodegradação e, portanto, são acumuladas nos sedimentos (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993.; VOLKMAN et al., 1992). Geralmente, a presença da MCNR está associada a resíduos de petróleo degradados ou intemperizados (FARRINGTON; TRIPP, 1977; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

A altura máxima da MCNR ocorre normalmente entre os n-alcenos n-C<sub>18</sub> e n-C<sub>35</sub>, como uma rampa unimodal, cuja ocorrência é relacionada à presença de resíduos de óleo bruto intemperizado e/ou degradado por microorganismos. (BOULABASSI; SALIOT, 1993) No entanto, uma segunda rampa, menos pronunciada pode ocorrer entre o n-C<sub>16</sub> e n-C<sub>22</sub>, sendo atribuída principalmente a resíduos de óleos combustíveis e lubrificantes intemperizados (Figura 3) (EGANHOUSE; KAPLAN, 1982).

A concentração absoluta de MCNR ou, alternativamente, sua importância relativa, expressa como a razão de compostos não resolvidos (MCNR) sobre os resolvidos, é comumente utilizada como um critério para o diagnóstico de contaminação. De acordo com este critério, valor de MCNR/Res maior que 4, é um indicativo da presença de resíduos de petróleo (MASUREK; SIMONEIT, 1984).

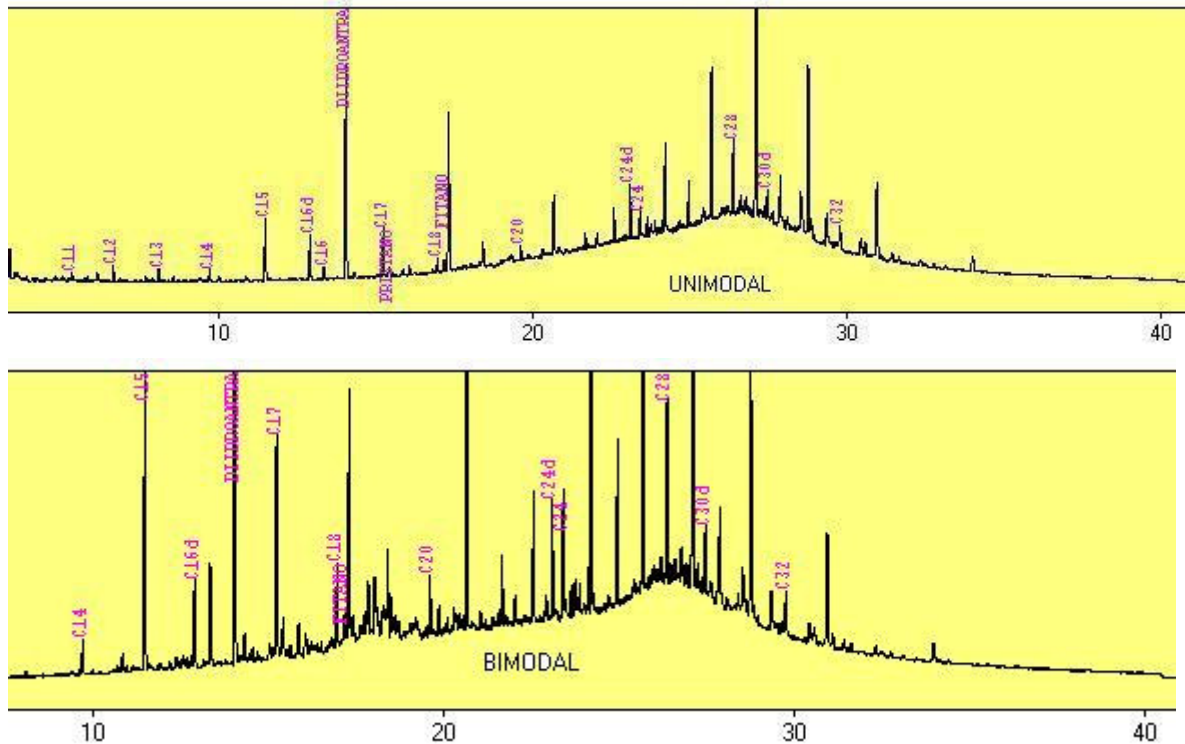


Figura 3 - Cromatogramas representando uma MCNR unimodal e bimodal.

### 3.2.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais- HPAT

Os HPAs são contaminantes onipresentes em quase todos os sedimentos marinhos, compostos por uma mistura de moléculas contendo de 2 a 6 anéis aromáticos e diferentes graus de alquilação (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

Podem ocorrer naturalmente em minerais (coronitos) ou serem sintetizados por alguns organismos, como bactérias, algas e fungos (perileno). No entanto, as concentrações de HPAs devido aos processos naturais são geralmente baixas quando comparadas aos de origem antropogênica (WITT, 1995). Desta forma, sua origem está associada principalmente às fontes antrópicas (LAW; BISCAYA, 1994).

A fonte primária dos HPAs antropogênicos no ambiente é a deposição atmosférica, proveniente da queima parcial de combustíveis fósseis (contribuição pirolítica). Os derivados da combustão são transportados para o mar geralmente por duas rotas: via atmosfera e rios (LIPIATOU; ALBAIGES, 1994 apud WITT, 1995). Outras fontes importantes são os derrames de petróleo (contribuições petrogênicas) e descarte de efluentes domésticos e industriais (LAW; BISCAYA, 1994).

Segundo Hardy et al. (1977), concentrações de HPAs inferiores a  $2 \mu\text{g.g}^{-1}$  são característicos de ambientes não impactados, enquanto valores entre 2 e  $6 \mu\text{g.g}^{-1}$  são típicos de ambientes costeiros com influência antrópica.

Baixas temperaturas na transformação da matéria orgânica, como na formação de combustíveis fósseis, resultam em HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos e uma grande proporção de homólogos alquilados. Inversamente, altas temperaturas de combustão produzem HPAs com 4, 5 ou 6 anéis e um mínimo de produtos alquilados (READMAN et al., 2002). Em geral, HPAs de origem petrogênica, apresentam 2 ou 3 ciclos aromáticos em sua estrutura, sendo comum a presença dos homólogos alquilados e compostos contendo heteroátomos de oxigênio e enxofre em sua estrutura (NEFF, 1979). No petróleo bruto, os principais HPAs presentes são o naftaleno, fenantreno e antraceno e seus derivados alquilados (UNEP, 1991).

Os HPAs de origem pirolítica são caracterizados por apresentarem mais de 3 anéis e apresentarem um baixo grau de alquilação comparados aos HPAs petrogênicos (NEFF, 1979). Os mais abundantes são o fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indenol 1,2,3-(cd)pireno e benzo(ghi)perileno (LOURENÇO, 2003).

A utilização de razões entre compostos homólogos não substituídos e alquilados, ou entre homólogos de mesmo peso molecular, pode fornecer informações sobre a origem dos HPAs no meio marinho. A razão entre o somatório das concentrações dos metilfenantrenos e a concentração de fenantrenos pode indicar origem petrogênica ou de óleos derivados quando fornece resultado maior que 2,0, enquanto valores menores são indicativos de origem pirolítica. Outras razões também podem ser utilizadas, como por exemplo: fenantreno e antraceno apresentando uma razão maior que 15; fluoranteno e pireno, com valores menores que 1; e benzo(a)antraceno e criseno igual ou menores a 0,4, indicam uma provável introdução de HPAs petrogênicos (READMAN et al., 2002).

### 3.3 COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO

Após a introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho, vários processos físico-químicos e biológicos começam a atuar imediatamente, podendo ocorrer mudanças significativas nas propriedades e composição da substância, transformando os materiais em substâncias com características físico-químicas que diferem do material original. A ação combinada destes processos é conhecida como intemperismo (NCR, 2001; ITOPF, 2002). A

extensão e a taxa desse processo depende das condições ambientais, composição e volume do composto introduzido no sistema (ITOPF, 2002). Um resumo dos principais processos envolvidos no intemperismo dos hidrocarbonetos são descritos abaixo e demonstrados esquematicamente na Figura 4.

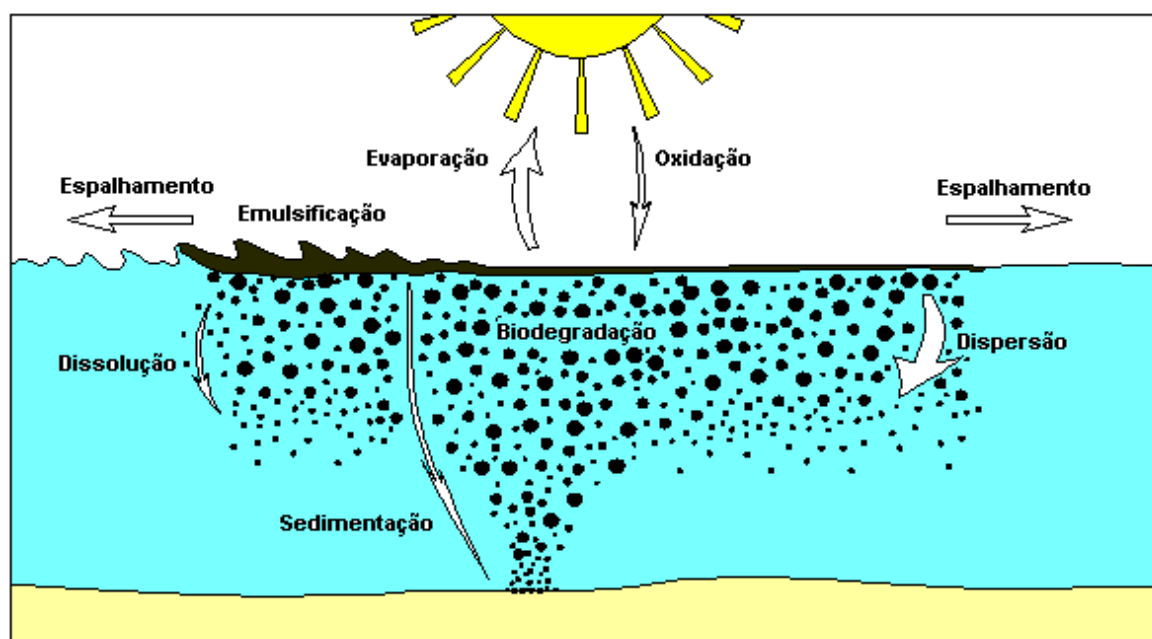


Figura 4 – Principais processos de intemperismo do óleo no mar (ITOPF, 2002).

### **Espalhamento**

É um dos processos mais importantes após a introdução de hidrocarbonetos no mar na forma de um derrame. Assim que introduzido no sistema, o petróleo ou derivados começa a se espalhar sobre a superfície do mar como uma mancha. Quanto mais severas as condições ambientais, mais rápido é o espalhamento e a dissolução do óleo (ITOPF, 2002). O espalhamento favorece o aumento da área superficial, promovendo a dissipação (UNEP, 1992).

### **Evaporação**

Após um derrame (horas ou dias), a evaporação é também um dos mais importantes e dominantes processos de intemperismo, em particular para produtos leves de petróleo (NRC, 2003; WANG; FINGAS, 2003). A evaporação pode aumentar com o espalhamento do óleo devido à expansão da área superficial da mancha. É determinada principalmente pela volatilidade do óleo (UNEP, 1992).

## **Dispersão**

As ondas e a turbulência na superfície do mar podem causar a quebra da camada de óleo em fragmentos e gotas de diversos tamanhos. Os fragmentos menores podem permanecer suspensos na coluna d'água e ficar disponíveis para que outros processos naturais ocorram, tais como dissolução, biodegradação e sedimentação (ITOPF, 2002). Os fragmentos maiores retornam à superfície, podendo se unir a outros fragmentos formando uma nova mancha, na forma de um filme delgado.

## **Emulsificação**

A emulsificação refere-se ao processo de mistura de dois fluídos imiscíveis, como o óleo e a água (IMO, 1998), promovida pela mistura física causada pela turbulência na superfície do mar, onde gotas de água ficam suspensas no óleo. A emulsão formada, referida como “mousse de chocolate”, é normalmente muito viscosa e mais persistente do que o produto original dificultando a ação de outros processos que poderiam dissipar o óleo, não só aumentando a permanência da mancha de óleo, como também proporcionando um aumento de 3 a 4 vezes do seu volume inicial (ITOPF, 2002; NRC, 2003).

## **Dissolução**

Como o petróleo e produtos derivados são pouco solúveis em água, a dissolução é um dos processos menos atuantes. Os poucos compostos que são solúveis evaporam antes de se dissolverem (ITOPF, 2002; PETERS et al., 2005).

## **Oxidação**

A oxidação altera os componentes do petróleo formando novos compostos, alterando sua distribuição. Os produtos de oxidação são mais solúveis na água do que os compostos do óleo original. A oxidação de camadas grossas de óleo de alta viscosidade ou em “mousses”, favorece sua persistência no ambiente, dificultando sua degradação. As bolas de piches encontrados nas praias são típicos exemplos deste processo (ITOPF, 2002).

## **Sedimentação**

O processo de sedimentação depende da adsorção do óleo ao material particulado em suspensão. Como poucos óleos e derivados possuem densidade maior que a da água do

mar ( $1,03\text{g/cm}^3$ ), poucos compostos sedimentariam naturalmente sem estarem associados ao material particulado (ITOPF, 2002; NRC, 2003).

### **Biodegradação**

A água do mar contém microorganismos capazes de metabolizar os hidrocarbonetos, principalmente bactérias que utilizam o óleo como fonte de carbono e energia (ITOPF, 2002). Cada tipo de microorganismo tende a degradar um grupo específico de hidrocarbonetos, com exceção de algumas bactérias que são capazes de degradar uma grande variedade de compostos do petróleo. Quando o óleo se incorpora aos sedimentos, as taxas de degradação são reduzidas em função da deficiência de oxigênio e nutrientes (ITOPF, 2002).

### **Processos combinados**

Embora os processos individuais que causam o intemperismo nos hidrocarbonetos possam atuar simultaneamente, sua importância relativa varia com o tempo. Juntos, afetam o comportamento do óleo e determinam seu destino final, podendo resultar no seu desaparecimento na superfície do mar ou, contrariamente, causar sua permanência. A importância relativa dos processos descritos acima é demonstrada na Figura 5. O espalhamento, a evaporação, a dispersão, a emulsificação e a dissolução são os processos mais importantes durante o estágio inicial da introdução de hidrocarbonetos, enquanto que a oxidação, a sedimentação e a biodegradação são processos que ocorrem a longo prazo e são os que determinam o destino final desses compostos (ITOPF, 2002).

A maneira na qual o hidrocarboneto irá se comportar dependerá principalmente do grau de persistência do produto. Produtos leves como a querosene são conhecidos como compostos não persistentes, pois tendem a evaporar e dissipar mais rápida e naturalmente. Contrariamente, produtos persistentes como a maioria dos óleos brutos, dissolvem e dissipam mais lentamente. As propriedades como densidade, viscosidade e ponto de fluidez do óleo também afetam seu comportamento no meio (ITOPF, 2002).

Alguns hidrocarbonetos são assimilados pela biota, outra fração é perdida por evaporação, mas muitos acabam nos sedimentos, onde podem permanecer por anos. As cadeias curtas de alcanos e aromáticos simples são perdidas rapidamente, no entanto, moléculas cíclicas complexas, como os esteranos e hopanos, são raramente afetados (VOLKMAN et al., 1992). É comum assumir que todos os produtos voláteis do petróleo são

perdidos rapidamente por evaporação, no entanto, a assimilação e a modificação pela biota também podem ser processos importantes (KAGI et al., 1985 apud VOLKMAN et al., 1992).

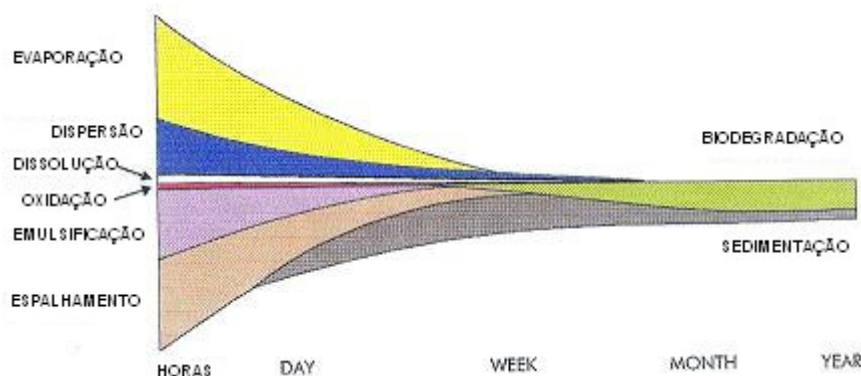


Figura 5 - Representação esquemática demonstrando as mudanças e importância relativa dos processos de intemperismo nos hidrocarbonetos após sua introdução no ambiente marinho ao longo do tempo. A largura de cada banda indica a importância do processo (ITOPF, 2002).

Devido as diferentes propriedades físico-químicas intrínsecas dos contaminantes orgânicos, eles tendem a interagir em diferentes extensões com a matéria orgânica particulada, sedimento de fundo e biota, estando sujeitos a todos estes processos de transformação (ZHOU; MASKAOUI, 2003). Como resultado, cada substância pode apresentar diferente meia-vida e persistência no ambiente marinho. Por exemplo, HPAs, PCBs e inseticidas organoclorados são mais hidrofóbicos e interagem mais fortemente com a matéria particulada, portanto, são mais persistentes junto aos sedimentos. Já outros compostos, como os organofosfatados, tendem a ser mais rapidamente degradados através de processos como a hidrólise, uma vez que são menos persistentes (ZHOU; MASKAOUI, 2003).

Devido a sua natureza hidrofóbica, as concentrações de HPAs dissolvidos na água do mar são muito baixas. Por outro lado, estes compostos são facilmente associados ao material particulado e depositados no sedimento. A degradação microbiana, fotooxidação e oxidação química são consideradas os processos que mais contribuem para a decomposição dos HPAs (WITT, 1995).

### 3.4 EFEITOS DOS HIDROCARBONETOS NO AMBIENTE MARINHO

A introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho, tanto acidental como crônica, pode resultar numa série de impactos sócio-econômicos e ambientais. Estes impactos diferenciam-se de acordo com a composição, concentração, persistência e biodisponibilidade do óleo introduzido, assim como dos fatores bióticos e abióticos dos locais atingidos.

A poluição marinha por hidrocarbonetos envolve desde situações de impacto imediato e intenso às comunidades biológicas e às atividades humanas, no caso de derrames acidentais de óleo (toxicidade aguda), até efeitos subletais na biota resultantes de um longo período de exposição dos organismos a níveis elevados de concentração de hidrocarbonetos (toxicidade crônica), quadro típico de áreas costeiras sob poluição crônica originária de aporte fluvial e atmosférico, do lançamento de efluentes domésticos e industriais e de atividades portuárias e de navegação (MELGES-FIGUEIREDO, 1999; NRC, 2003).

A avaliação dos efeitos dos hidrocarbonetos nos organismos é dificultada devido à complexidade da composição química do petróleo. Em muitos casos a situação é agravada pela mudança na composição química causado pelos processos de intemperismo, o que pode alterar sua toxicidade (BURNS et al., 2000; NEFF et al., 2000). Com o intemperismo, há uma perda de compostos monoaromáticos e os HPAs tornam-se os mais importantes contribuintes para a toxicidade de óleos intemperizados. Os maiores prejuízos aparentes da poluição por óleo são a morte de peixes, moluscos, crustáceos, aves e mamíferos marinhos e outros organismos, o recobrimento por óleo de ecossistemas costeiros, como praias, costões rochosos, manguezais, interrupção da pesca e maricultura e problemas associados aos sistemas industriais de captação de água para resfriamento e geração de energia.

Na biota, a toxicidade do óleo é influenciada pela quantidade e pelas características físico-químicas do petróleo (densidade, viscosidade e tipo de hidrocarbonetos) (NOAA, 1998); pelas variáveis ambientais - amplitude de maré (BANKS; BROWN, 2002), grau de exposição às ondas, tipo de substrato (GUNDLACH; HAYES, 1978); além das características da própria comunidade - composição específica, densidade, biomassa (MILANELLI, 1994). Diferentes grupos e estágios de desenvolvimento das espécies terão diferentes sensibilidades quanto aos hidrocarbonetos presentes (ITOPF, 2002).

As respostas dos organismos aos hidrocarbonetos de petróleo podem ser manifestadas em níveis de organização biológica: bioquímica e celular; de população, incluindo alteração na dinâmica populacional e, de comunidade, resultando na alteração das estruturas e dinâmica de comunidade (NRC, 2003).



Os efeitos sobre os organismos compreendem: morte por asfixia pelo contato direto, envenenamento, exposição aos componentes tóxicos (SCHAEFFER-NOVELLI, 1990), recobrimento pelo óleo, causando a perda da camada impermeabilizante de aves e mamíferos marinhos, capacidade de reter calor e asfixia, a redução da flutuabilidade nas espécies planctônicas (BAKER et al., 1990 apud MELGES-FIGUEIREDO, 1999), além da redução de sua tolerância às condições físicas extremas e, efeitos subletais (FALCÃO, 2003). Podem ocorrer também alterações no comportamento, crescimento e sucesso reprodutivo (HOWARTH, 1989).

Os pássaros e mamíferos marinhos podem ser especialmente vulneráveis em derrames de óleos se seus habitats ou presas tornarem-se contaminados. Em adição ao efeito agudo como a alta mortalidade, os efeitos crônicos, da baixa exposição aos hidrocarbonetos num longo período de tempo, podem afetar a sobrevivência e o sucesso reprodutivo desses animais. Os óleos também podem afetar indiretamente a sobrevivência ou sucesso reprodutivo em função da distribuição, abundância e disponibilidade de presas (NRC, 2003). Efeitos subletais de óleo em pássaros marinhos inclui a redução do sucesso reprodutivo, danos fisiológicos e aumento da vulnerabilidade ao estresse (NRC, 2003). Contrastando, em mamíferos marinhos, a exposição subletal aos hidrocarbonetos de petróleo tem demonstrado causar danos mínimos para pnípedes e cetáceos, embora lontras marinhas pareçam ser mais sensíveis. As informações e evidências sobre os efeitos a longo prazo (poluição crônica) dos hidrocarbonetos às populações e à comunidade são ainda escassas. Normalmente são necessários mais de dez anos para as comunidades biológicas recuperarem seu estado anterior ao derrame. O tempo para a comunidade se restabelecer de um distúrbio depende da magnitude do derrame, se o processo de recolonização poderá ser iniciado, da habilidade dos organismos em recolonizar estas áreas (NEWY; SEED, 1995), da área atingida, das características físico-químicas do óleo, etc (NRC, 1985).

A toxicidade do petróleo e de seus derivados pode variar significativamente de acordo com seus compostos, principalmente pela presença de hidrocarbonetos de menor peso molecular e de alta toxicidade, como é o caso dos hidrocarbonetos aromáticos contendo 2 ou 3 anéis aromáticos. Estes compostos podem causar uma toxicidade aguda, enquanto que HPAs de alto peso molecular demonstram um alto potencial carcinogênico (NEFF, 1979).

O benzeno, naftaleno e o fenantreno, exemplos de compostos de baixo peso molecular, são considerados os componentes mais tóxicos às comunidades marinhas (MELGES-FIGUEIREDO, 1999). Outros compostos poliaromáticos, como o 3,4-benzopireno, são comprovadamente carcinogênicos, podendo ser bioacumulados pelos organismos (BISHOP,

1983). Segundo Krahn e Stein (1998) apud Lee e Yi (1999), os invertebrados marinhos podem acumular compostos aromáticos, pois são mais lentamente degradados.

Dados coletados de vários derrames que ocorreram na década de 70 e 80 demonstraram que os compostos aromáticos de alto peso molecular, como os alquilados do fenantreno e do dibenzotiofeno, estão entre os compostos mais persistentes nos tecidos de animais e sedimento (NRC, 2003). Danos ao mecanismo de alimentação, taxas de crescimento, desenvolvimento, energético, reprodução, taxas de recrutamento e aumento na suscetibilidade para doenças e outras desordens patológicas são alguns exemplos dos tipos dos efeitos subletais que podem ocorrer pela exposição aos hidrocarbonetos de petróleo (NRC, 2003).

Os hidrocarbonetos alifáticos de baixo peso molecular, que apresentam uma maior solubilidade na água do mar, podem causar narcose e anestesia em baixas concentrações e danos celulares e morte de organismos quando em altas concentrações (MELGES-FIGUEIREDO, 1999).

A presença de hidrocarbonetos no sedimento pode provocar mudanças na bioturbação, ressuspensão, porosidade, trocas, mineralização, aumento da concentração da matéria orgânica e potencial redox negativo (BERGE, et al, 1987). A extensão destes efeitos dependerá da quantidade de hidrocarbonetos presentes e das características do ambiente (HAMACHER, 1996).

O comportamento dos hidrocarbonetos no oceano aberto e no ambiente costeiro difere sensivelmente. No oceano, em função da difusão e correntes marinhas, as concentrações de hidrocarbonetos podem decrescer rapidamente. O mesmo não ocorre em ambientes costeiros, especialmente em locais de baixa energia de ondas, como baías, estuários e manguezais, em função do menor hidrodinamismo. Uma vez que o óleo atinge a linha de costa, vários fatores determinam sua persistência, como propriedade do óleo, porosidade dos sedimentos, presença de organismos, erosão e energia de onda, tipo de vegetação, etc. O impacto do óleo na flora e fauna é menor em áreas com intenso hidrodinamismo, pois o poluente fica menos tempo em contato com os organismos (READMAN et al., 1996). Em áreas protegidas do embate das ondas e degradação do óleo pode ser lenta (FOSTER et al., 1990).

## **4 ÁREA DE ESTUDO**

### **4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS**

Situada no litoral sul do Estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes 22°53' e 23°05' S e longitudes 043°35' e 044°03' W, a Baía de Sepetiba constitui um complexo sistema estuarino, de elevada importância sócio-econômica e ambiental (Figura 6).

Centralizada no mais importante entorno geoeconômico do país, próxima das cidades do Rio de Janeiro, São Paulo, Belo Horizonte e Vitória, a Baía de Sepetiba vem sendo considerada uma área catalisadora do desenvolvimento nacional e um dos pólos industriais e turísticos do Estado do Rio de Janeiro (FEEMA/GTZ, 2001).

Nas últimas duas décadas, cerca de 400 indústrias foram instaladas nas proximidades da Baía de Sepetiba através da criação do pólo de desenvolvimento da região metropolitana (principalmente indústrias da área de construção naval e de minérios metalúrgicas, siderúrgicas, químicas, gráficas, elétricas, de curtume e alimentícias). Entre as indústrias de grande porte se destacam a COSIGUA (Companhia Siderúrgica da Guanabara), a Companhia Mercantil e Industrial Ingá ou Indústria Ingá, hoje fora de operação, e o Complexo Portuário Industrial da Companhia Docas do Rio de Janeiro.

Estão situados na Baía de Sepetiba 3 grandes portos: o Porto de Sepetiba, um dos maiores da América Latina, o da MBR (Minerações Brasileiras Reunidas) e da NUCLEP (Fábrica de Equipamentos da Nucleobrás).

Sua bacia de drenagem abrange uma área de aproximadamente 2.711 km<sup>2</sup> (incluindo a Restinga da Marambaia e as ilhas no interior da baía), integrando 12 municípios, sendo que Itaguaí, Seropédica, Mangaratiba, Queimados, Japeri e Paracambi encontram-se integralmente incluídos na área da bacia, enquanto Rio de Janeiro, Nova Iguaçu, Paulo de Frontin, Miguel

Pereira, Pirai e Rio Claro têm apenas parte de seu território nela englobada (FEEMA/GTZ, 2001).

Os principais rios da baía, Guandu/Canal de São Francisco, da Guarda, Mazomba/Cação e Piraquê são responsáveis por cerca de 96% do aporte de água doce na Baía de Sepetiba (Figura 7) (PLANAVE, 1992 apud MELGES-FIGUEIREDO, 1999). A ocupação humana da bacia do Rio Guandu, refletida pela expansão da região metropolitana para a baixada Fluminense e Zona Oeste, contribui significativamente para a poluição do rio e seus afluentes (FEEMA/GTZ, 1998).

A navegação na Baía de Sepetiba é intensa, constituída de grandes navios para transporte de carga, da frota pesqueira e de embarcações de lazer. Com suas áreas de manguezais e zonas estuarinas, constitui um criadouro natural para diversas espécies de crustáceos e peixes, apresentando uma alta produtividade biológica. A atividade pesqueira é um importante suporte econômico e social para os habitantes da região (FEEMA/GTZ, 1998).

Em função da expansão da região metropolitana do Rio de Janeiro, a Baía de Sepetiba vem sofrendo grandes modificações em suas estruturas espaciais, sociais e ecológicas. Até a década de 60, as atividades desenvolvidas na baía estavam essencialmente ligadas à pesca artesanal e em menor escala, ao turismo. Nos últimos 40 anos esta situação mudou profundamente. O processo de industrialização, ocupação e urbanização ao longo da região, têm sido responsável pela introdução de contaminantes em suas águas, fazendo da região a segunda principal receptora de efluentes do Estado (AMADO FILHO, 1999).

A Baía de Sepetiba começa a sofrer os problemas de eutrofização, especialmente em pequenas enseadas, nas áreas mais próximas à linha de costa e nas áreas de influência das desembocaduras dos rios, afetada direta e significativamente pela poluição orgânica (FEEMA/GTZ, 1998).

Devido à relevância de suas fontes e à potencialidade de impacto no ambiente marinho, pode-se destacar como os grupos mais importantes de agentes poluidores originados pelas atividades humanas os componentes do esgoto doméstico, os compostos oleosos de origem petrogênica e os metais pesados (MELGES-FIGUEIREDO, 1999).

As maiores fontes de hidrocarbonetos antrópicos para a baía são a intensa navegação, a queima de combustíveis fósseis, derrames acidentais e operacionais, descargas de efluentes industriais e domésticos, deposição atmosférica, lixiviação de áreas urbanas. Outra fonte significativa de hidrocarbonetos para a região, no entanto, de origem biogênica, são os manguezais localizados no entorno da baía e os organismos fitoplânctônicos.

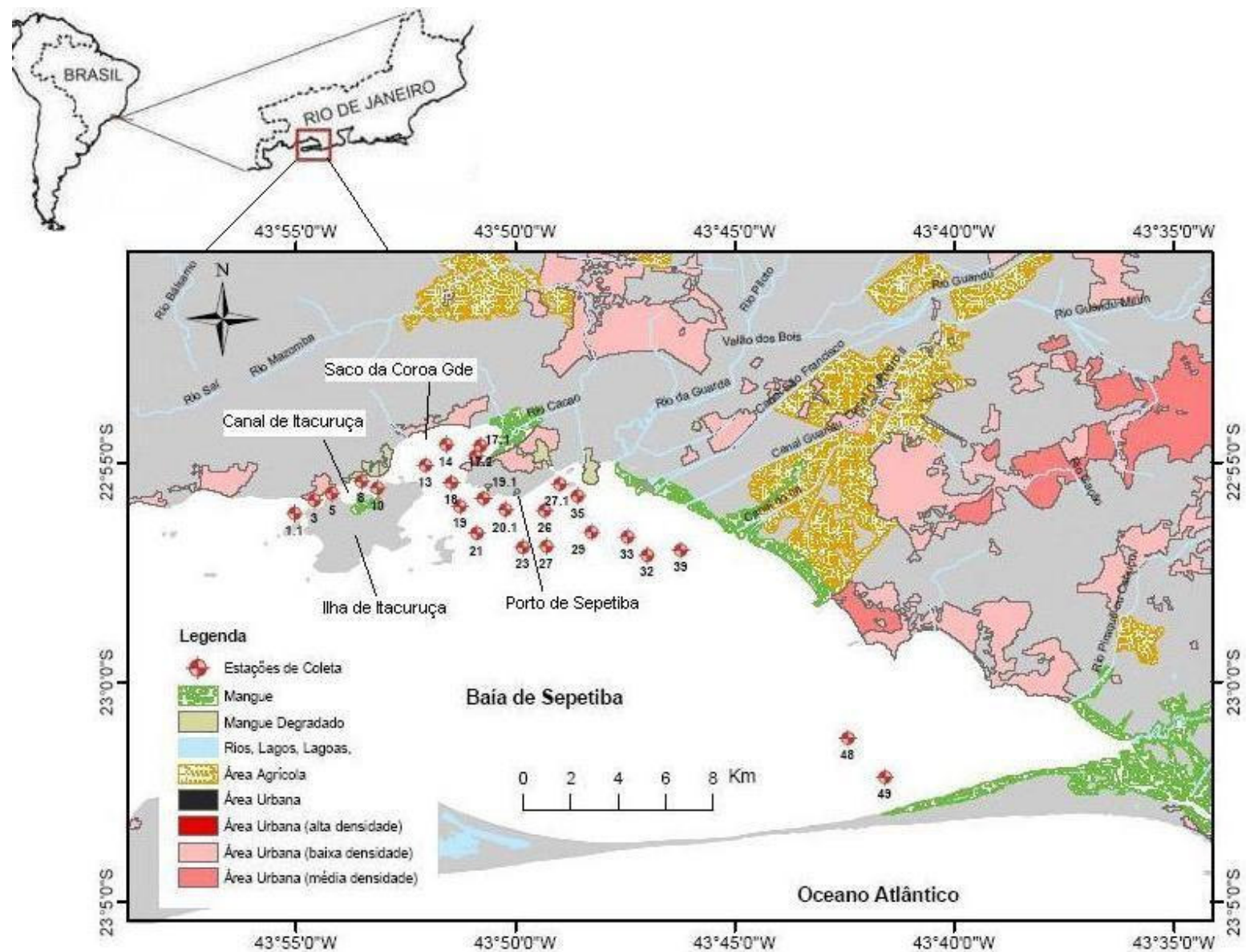


Figura 6 – Mapa de localização da Baía de Sepetiba e das estações de coleta.



Figura 7 – Imagem de satélite destacando os principais rios que desembocam na Baía de Sepetiba (FEEMA, 1998).

#### 4.2 CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS

Com o fechamento da Restinga da Marambaia, ficou constituída a Baía de Sepetiba, um grande corpo de água salgada, com cerca de 305 km de área, limitada ao norte pela Serra de Madureira, a nordeste pela Serra do Mar, a sudeste pelo Maciço da Pedra Branca, a oeste pela Baía da Ilha Grande e ao sul pela Restinga da Marambaia.

Em termos geomorfológicos, a bacia hidrográfica da Baía de Sepetiba apresenta dois conjuntos distintos: o Domínio Serrano, representado por montanhas e escarpas da vertente oceânica da Serra do Mar e maciços costeiros; e o domínio da Baixada, representado por uma extensa planície flúvio-marinha, atravessada por rios que desembocam na baía. Ocorrem ainda colinas residuais de transição entre os domínios serranos e baixada (FEEMA/GTZ, 2001).

Os efeitos orográficos, a proximidade do mar e a direção das massas de ar combinam-se para produzir microclimas e variações de regime pluvial a curtas distâncias. De acordo com Köppen, o clima da bacia pode ser classificado como brando subtropical, com inverno seco e verão quente, tropical chuvoso de região de floresta, com monção de savana. O período de precipitação pluviométrica máxima vai de dezembro a março (verão) e o de precipitação mínima, de junho a agosto (inverno). O mês mais seco é julho, com uma precipitação mensal

de 50 mm, e o mais chuvoso é janeiro, com média mensal de 300 mm, sendo que a média anual da bacia situa-se entre 1.000 mm e mais de 2.230 mm (FEEMA/GTZ, 2001).

Os ventos predominantes na região são os de direção sul/sudoeste, mais freqüentes e de maior velocidade (SIGNORINI, 1980). Segundo Fragoso (1995), os ventos de quadrante sul são bem mais freqüentes e energéticos que os de quadrante norte.

A comunicação com mar aberto ocorre através de passagens e canais existentes entre o continente e as Ilhas de Itacuruça, Jaguanum e Pombeba. O canal mais importante fica entre a Ponta de Castelhanos, na Ilha Grande, e a Ponta Grossa, na Ilha de Marambaia. Na extremidade leste da baía há pequenos canais (Pau Torto, Pedrinho e Bacalhau), com baixas profundidades, que estabelece a ligação desta com o oceano, através da “Barra de Guaratiba”.

As águas da baía são salinas e salobras semi-enclausuradas. A invasão das águas do mar pelas correntes de maré e o aporte fluvial do Canal de São Francisco e do Rio Piracão, tem uma influência significativa na distribuição da salinidade dentro da baía. De forma geral, a salinidade está compreendida entre 35‰ e 20‰, sendo que o fundo da baía e as áreas costeiras apresentam salinidade inferior a 30‰. Na parte central, e próximo ao cordão rochoso da Ilha de Jaguanum a salinidade varia entre 30 e 34‰ (FEEMA/GTZ, 2001).

O principal mecanismo responsável pela geração de correntes na Baía de Sepetiba é a maré (SIGNORINI, 1980; FRAGOSO, 1995), sobrepondo-se a força dos ventos. O sinal de maré nas correntes é bastante evidente, com velocidades máximas da ordem de  $1 \text{ m.s}^{-1}$ .

As correntes marinhas circulam no sentido horário na Baía de Sepetiba. A água fria e densa do oceano penetra na baía como uma corrente de fundo, circula neste sentido, torna-se mais quente e menos densa, subindo e saindo como corrente de superfície (Figura 8) (BORGES, 1998 apud SILVA, 2003).

A batimetria da Baía de Sepetiba está situada entre 2 a 12 metros de profundidade, aumentando gradualmente de leste para oeste. A baía é considerada de águas rasas, uma vez que apresenta uma profundidade média de 6 metros, exceto nos canais onde a profundidade é maior, podendo chegar a 31 metros entre a Ilha Guaíba e a de Marambaia (FEEMA/ GTZ, 2001).



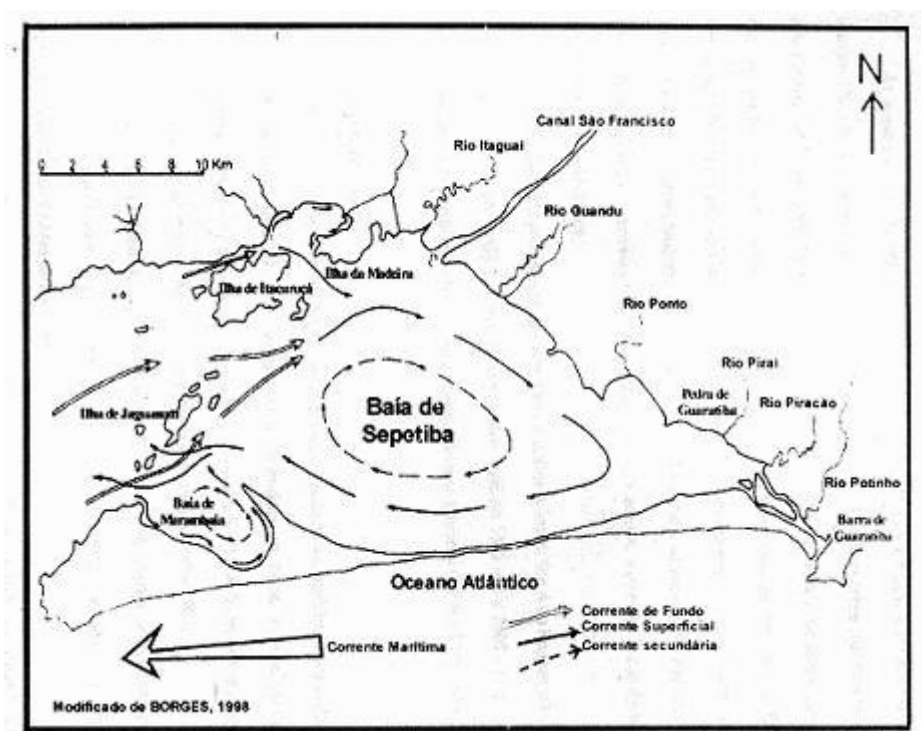


Figura 8 – Sistema de correntes da Baía de Sepetiba (BORGES, 1998 apud SILVA, 2003).

Os sedimentos dominantes na baía são representados pelos clásticos finos, argilo-silticos e areno-silticos, onde cerca de 70% são compostos de silte e argila (FEEMA/GTZ, 2001). Segundo o relatório FEEMA/GTZ (2001), a sedimentação na Baía de Sepetiba tem mudado nos últimos 20-30 anos, sendo que hoje em dia, as partículas de argila cobrem uma área muito maior do que a relatada na literatura, observando-se a formação de um extenso assoreamento nas desembocaduras dos rios em direção à Barra da Guaratiba. Em alguns trechos os sedimentos são arenosos e mais grosseiros, principalmente ao longo da restinga e na entrada da baía.

A taxa de sedimentação da baía é estimada entre 0,30 a 1,00 cm.ano<sup>-1</sup> (FEEMA/ GTZ, 2001).



## 5 METODOLOGIA

A metodologia utilizada na análise do sedimento superficial da Baía de Sepetiba foi adaptada do Método de Referência para Estudo de Poluição Marinha nº 20 - UNEP/IOC/IAEA (1992). As etapas envolvidas na análise das amostras estão esquematizadas na Figura 9.

As análises de Hidrocarbonetos Alifáticos e HPAs Totais foram realizadas no Laboratório da Divisão de Química (LDQ), pertencente ao Departamento de Oceanografia do Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira - IEAPM, da Marinha do Brasil, com o suporte técnico e logístico do grupo de trabalho do Prof. Renato Carreira, do Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha – LAGOM, do Departamento de Oceanografia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ e do grupo de trabalho do Prof. Renato Campello, do Depto. de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense - UFF.

### 5.1 AMOSTRAGEM

A escolha dos pontos de amostragem foi realizada em função das áreas de interesse sócio-econômico e ambiental da baía, como áreas de intenso tráfego de embarcações, próximos a marinas e porto, centros urbanos, áreas de manguezais e desembocaduras de rios. Como os compostos orgânicos estão associados normalmente aos sedimentos finos sílticos-argilosos, procurou-se coletar amostras com estas frações granulométricas.

Foram coletadas 25 amostras de sedimento superficial no Canal de Itacuruça, Saco da Coroa Grande, próximas ao Porto de Sepetiba, locais de intenso tráfego de embarcações, próximos a foz dos rios da Guarda, Canal de São Francisco, Guandu e Ita, os quais contribuem provavelmente com cargas orgânicas antrópicas provenientes das cidades localizadas na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba e com cargas naturais, oriundas de

manguezais principalmente (Figura 6). Duas outras amostras foram coletadas entre a cidade de Sepetiba e a Restinga da Marambaia. As coordenadas geográficas de cada ponto foram registradas com o auxílio de um GPS (Global Position System) e estão demonstradas na Tabela 1.

O sedimento superficial foi coletado com amostradores de fundo tipo Ekman ou Van Veen. A camada superficial de cada amostra (primeiros 2 centímetros, aproximadamente) foi retirada com uma colher de aço inox descontaminada com diclorometano, armazenada em recipientes de alumínio (tipo quentinha) também descontaminados e colocados sob refrigeração durante a permanência na embarcação e congeladas em laboratório.

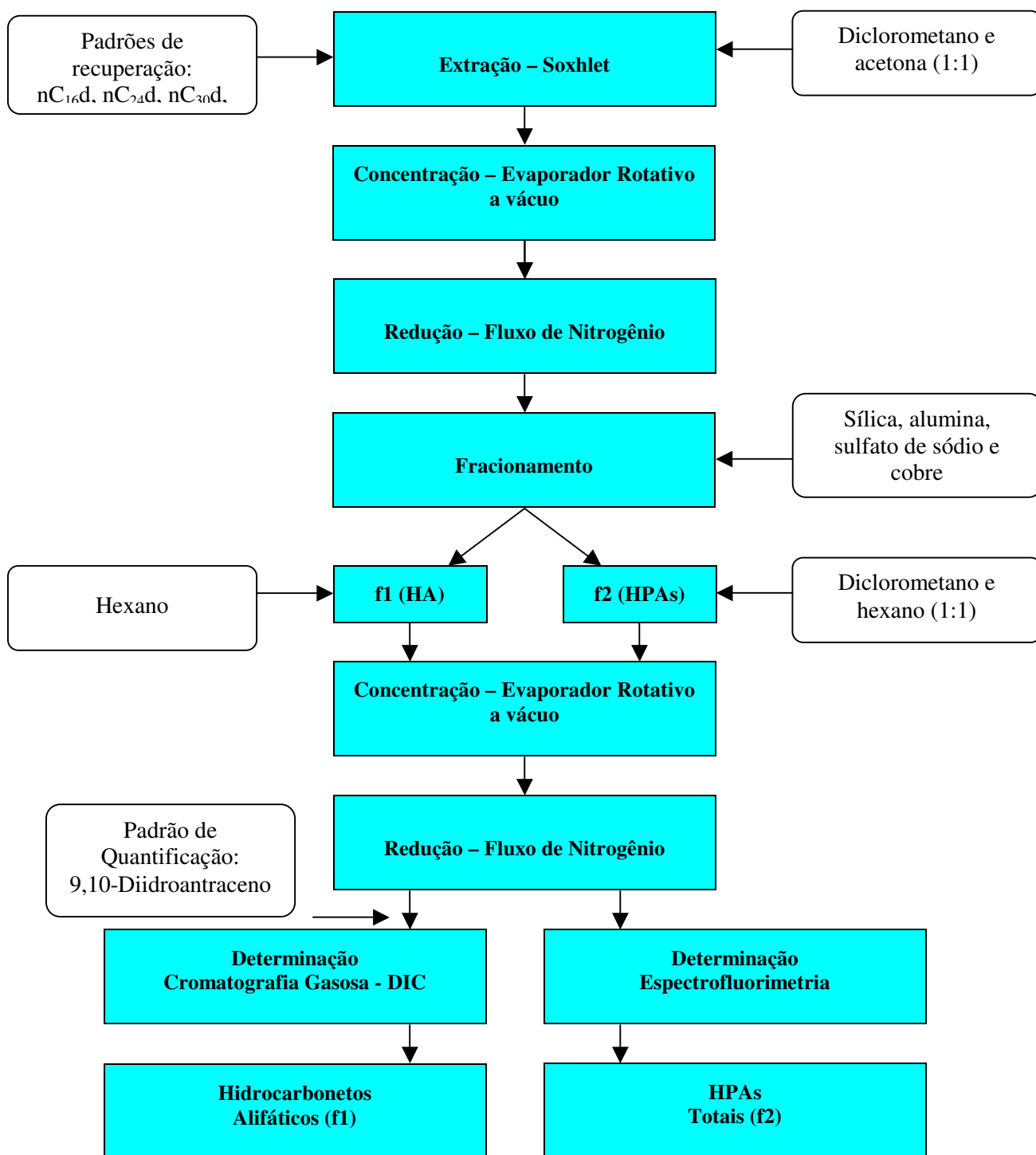


Figura 9 – Fluxograma dos procedimentos adotados para a análise do sedimento.

Tabela 1 – Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais na Baía de Sepetiba (GG°MM'SS).

<b>ESTAÇÃO</b>	<b>LAT.</b>	<b>LONG</b>
1.1	225610	435502
3	225552	435435
5	225542	435411
8	225526	435331
10	225535	435309
13	225504	435204
14	225437	435135
17.1	225441	435054
17.2	225437	435048
18	225528	435127
19	225559	435116
19.1	225549	435044
20.1	225605	435014
21	225637	435053
23	225656	434950
26	225606	434920
27	225558	434918
27.1	225531	434900
29	225617	434817
32	225707	434659
33	225642	434727
35	225546	434815
39	225700	434614
40	225724	434525
48	230108	434226
49	230142	434135

## 5.2 ANÁLISES COMPLEMENTARES

Para as análises complementares foram retiradas 2 alíquotas de cada amostra, uma para a análise granulométrica e outra para a determinação de carbono e nitrogênio orgânico.

### 5.2.1 Análise granulométrica dos sedimentos

A análise granulométrica foi realizada pela Divisão de Geologia do Departamento de Oceanografia, pertencente ao Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira (IEAPM), Marinha do Brasil. A metodologia utilizada foi a análise granulométrica total do sedimento, sem descarbonatação, descrito por Folk e Ward (1957) e as frações granulométricas de acordo com a escala de Wentworth (1922). Os principais limites destas classes são matacão

(>256 mm), calhau (256-64 mm), cascalho (seixo)(64-4 mm), grânulo (4-2 mm), areia (2-0,062 mm), silte (0,062-0,004 mm) e argila (<0,004 mm).

### **5.2.2 Carbono e Nitrogênio Orgânico Total**

A determinação de carbono e nitrogênio orgânico total foi realizada pelo Grupo do Professor Renato Campello Cordeiro, do Departamento de Geoquímica Ambiental da Universidade Federal Fluminense (UFF). Uma alíquota de aproximadamente 2 gramas de sedimento foi descarbonatada através da acidificação com HCl. Em seguida, as amostras foram secas à 60 °C. A determinação do carbono orgânico e nitrogênio total foi realizada através do analisador elementar automático CHN, da PerkinElmer.

## **5.3 DESCONTAMINAÇÃO E TRATAMENTO DE REAGENTES, SOLVENTES, VIDRARIAS E APARATOS**

### **5.3.1 Vidraria e aparatos**

A vidraria foi lavada com detergente neutro (Extran) em água quente, enxaguada com água da torneira e em seguida com água destilada. Foi seca em estufa a aproximadamente 100 °C e posteriormente descontaminada em mufla a 450 °C por no mínimo 6 horas. As vidrarias e materiais como pinças, espátulas, colheres e tampas, que não puderam ser descontaminados da maneira convencional, foram rinsados sucessivas vezes (3 a 5 vezes) com diclorometano ou hexano e, anteriormente ao uso, rinsados com o solvente a ser utilizado. Todo o material descontaminado foi envolvido em papel alumínio.

### **5.3.2 Filtro, algodão e recipientes de alumínio**

O filtro para extração (cartucho) e o algodão foram descontaminados em aparelho Soxhlet com diclorometano, por aproximadamente 6 horas e armazenados em recipientes de alumínio (tipo quentinha) previamente descontaminados.

Os recipientes de alumínio (tipo quentinhas) foram descontaminados em mufla, a 450°C, por no mínimo 6 horas, e as tampas rinsadas sucessivas vezes com diclorometano ou hexano.

### **5.3.3 Solventes e reagentes**

Como os hidrocarbonetos normalmente estão presentes em concentrações traço em amostras ambientais traço, qualquer impureza poderia comprometer e/ou interferir na análise. Portanto, foram utilizados apenas solventes - diclorometano, hexano e acetona –de pureza conhecida (grau pesticida).

A Sílica Gel 60 (0,063–0,200 mm) foi descontaminada em aparelho Soxhlet com diclorometano, por aproximadamente 6 horas. A Alumina (Alumínio óxido 90 ativo neutro) e o Sulfato de Sódio Anidro (P.A), foram descontaminados em mufla (400 °C), por aproximadamente 6 horas. Estes reagentes foram armazenados em frascos de vidro com tampa previamente descontaminados e mantidos no dessecador até a sua utilização.

### **5.3.4 Ativação e desativação da sílica gel e alumina neutra**

A sílica e a alumina foram ativadas em estufa à temperatura de aproximadamente 105 °C, de um dia para outro. A desativação foi feita com adição de água destilada previamente extraída, na proporção de 10g de sílica para 0,5 ml de água e, 18,6 g de alumina para 1,0 ml água (5% relação peso x volume). Após a adição da água destilada, ambos reagentes foram mantidos sobre rotação por no mínimo 20 minutos para homogeneização e em seguida foram armazenados em pesa filtros de vidro com tampas, previamente descontaminados e mantidos no dessecador de um dia para outro ou até a sua utilização.

### **5.3.5 Extração da água para a desativação da sílica e alumina**

Com o propósito de isentar a água utilizada na desativação da sílica e alumina de compostos orgânicos, a água destilada foi extraída 3 vezes com um solvente (diclorometano ou hexano). Um litro de água destilada foi transferido para um funil de separação. Após, foi adicionado 30 ml de solvente. O funil foi agitado por no mínimo 2 minutos e em seguida, deixado em repouso por mais 10 minutos. A fase aquosa foi recolhida no balão inicial, retornando para o funil e a orgânica foi recolhida em um vial e desprezada. Todo o processo foi repetido mais 2 vezes.

### 5.3.6 Preparação do cobre para eliminação do enxofre

Compostos de enxofre presentes nas amostras de sedimento são considerados interferentes nas determinações cromatográficas de hidrocarbonetos, aparecendo como um grande pico nos cromatogramas. Portanto, é necessário que estes sejam eliminados das amostras através da adição de cobre na coluna de fracionamento. O preparo desta solução é descrito a seguir.

Em um béquer previamente descontaminado foi adicionado 10 g de sulfato de cobre granulado e 100 ml de água destilada pré-extraída, dissolvendo com auxílio de um bastão de vidro. A solução foi levada ao banho de gelo e em seguida foi acrescentado 4 ml de ácido clorídrico (2 N). A solução foi homogeneizada e após, mantida em repouso por 20 minutos. Em temperatura ambiente, foi adicionada à solução, bem lentamente e sem agitar, uma mistura de zinco (3 g de zinco em pó em 5 ml de água destilada e 10 gotas de detergente concentrado), deixando-a em repouso por 1 hora. O béquer foi agitado lentamente para a mistura perder a cor azulada, cuidando para não quebrar os flocos. Retirou-se o excesso da água e a solução foi lavada delicadamente com água destilada, acetona, diclorometano e hexano, quatro vezes cada um, deixando a mistura guardada em hexano.

## 5.4 EXTRAÇÃO

Os sedimentos foram descongelados e secos em estufa a 50 °C, até atingir peso constante. Os sedimentos foram macerados com um graal e pistilo de ágata para desagregamento dos grãos e homogeneização da amostra.

Aproximadamente 5 g de sedimento foi pesado diretamente no cartucho de filtro previamente descontaminado. Foram adicionados 50 µl dos padrões subrogados de recuperação de hidrocarbonetos alifáticos ( $n\text{-C}_{16}d = 2.125$  ng;  $n\text{-C}_{24}d$  e  $n\text{-C}_{30}d = 2.500$  ng) e de HPAs (p-terfenil = 100 ng). Estes padrões foram adicionados às amostras antes da extração com o objetivo de verificar a recuperação do método ao longo de todo o processo analítico. Um chumaço de algodão descontaminado foi colocado sobre o sedimento e o cartucho fechado. A cada batelada de 10 amostras foi realizado um branco que foi processado como uma amostra.

A extração foi realizada em aparelho Soxhlet com 200 ml de uma solução de diclorometano e acetona 1:1, por aproximadamente 20 horas. Os extratos foram concentrados

em evaporador rotativo a vácuo, a uma temperatura de no máximo 35 °C, até um volume aproximado de 5 ml. Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, a amostra foi transferida para um recipiente adequado (vial) e, em seguida, foi feita a troca de solvente (de diclorometano para hexano) e a redução de seu volume sob fluxo de nitrogênio, até 1 ml.

## 5.5 FRACIONAMENTO DAS AMOSTRAS

O fracionamento das amostras foi realizado através de cromatografia de adsorção em coluna, com o objetivo de separar os compostos de interesse da análise.

Foi utilizado uma coluna de vidro, introduzindo na sua base um chumaço de algodão previamente descontaminado e hexano num volume suficiente para compactar os reagentes que seriam adicionadas em seguida. A coluna foi preenchida com 2,5 g de sílica descontaminada e desativada previamente, batendo-se levemente nas paredes da coluna para melhor acamar o reagente. Da mesma forma foram adicionadas 4,62 g de alumina. Com o intuito de reter a umidade das amostras, foi adicionada uma pequena quantidade de sulfato de sódio (aproximadamente 0,5 cm) e também grânulos de cobre para eliminação do enxofre. O hexano foi eluído.

O extrato da amostra foi transferido cuidadosamente para a coluna com o auxílio de uma pipeta e em seguida eluído até o topo da camada de reagentes. Foram então adicionados 25 ml de hexano para a separação da primeira fração (f1), menos polar. Após esta etapa a coluna não foi mais fechada e procurou-se manter um fluxo de gotejamento de aproximadamente 1 gota.s<sup>-1</sup>. Numa proveta graduada, recolheu-se os primeiros 25 ml desta fração. Assim que o solvente alcançou o topo do leito de reagentes, foram adicionado na coluna 50 ml de uma solução de diclorometano + hexano (1:1) para a eluição da segunda fração (f2). Todo o conteúdo da coluna foi recolhido num recipiente de vidro descontaminado até a coluna secar.

As frações foram concentradas em evaporador rotativo a vácuo e, em seguida, reduzidas sob fluxo de nitrogênio. A fração (f1) foi avolumada a 1 ml e a (f2) em 10 ml. A primeira fração recebeu ainda 25 µl do padrão interno de quantificação 9,10-diidroantraceno (4.230 ng) e em seguida foi encaminhada para a leitura no cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização por chama (DIC), onde foi injetado 1 µl de cada amostra e determinados os n-alcenos, isoprenóides (fitano e pristano), totais de alifáticos resolvidos e



não resolvidos (MCNR) e os hidrocarbonetos alifáticos totais. A segunda fração (f2) foi lida no espectrofluorímetro para a determinação dos HPAs Totais.

### 5.5.1 Calibração da coluna

Anteriormente ao fracionamento das amostras, foi realizada a calibração das colunas de vidro. O objetivo desta calibração foi verificar em qual volume estaria ocorrendo o fracionamento da amostra, isto é, quantos mililitros seriam necessários para eluir toda a fração (f1). A coluna foi preenchida como descrito acima. Uma solução de padrões contendo os analitos de interesse (n-alcenos, isoprenóides e o diidroantraceno) foi preparada e transferida para a coluna. Foi adicionado então 25 ml de hexano. Ao invés de recolher todo este volume, recolheu-se os primeiros 22 ml. Após este volume foram recolhidas 5 frações de 1 ml cada, sequencialmente, do volume de 23 até 27 ml. Os extratos foram concentrados, reduzidos e determinados no cromatógrafo.

Observou-se que já nos primeiros 22 ml, todos os compostos da fração f1 já tinham sido eluídos, como demonstrado no cromatograma abaixo (Figura 10), sendo, portanto, 25 ml suficiente para eluir todos os compostos.

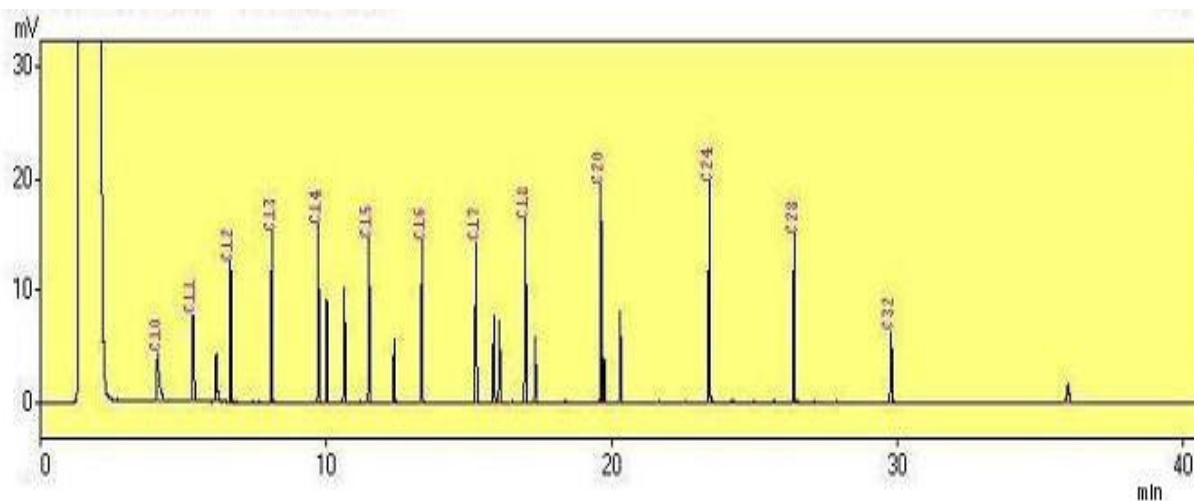


Figura 10 – Cromatograma do teste de fracionamento demonstrando a eluição de todos os compostos da fração f1 num volume de 22 ml de hexano.

## 5.6 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

### 5.6.1 Análise por Cromatografia Gasosa

#### 5.6.1.1 Condições cromatográficas de análise

Os hidrocarbonetos alifáticos foram determinados no Cromatógrafo Gasoso-17A/Shimadzu, com detector de ionização por chama (DIC). Utilizou-se uma coluna capilar do tipo DB-1, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme, composta por dimetilpolisiloxano. Os gases utilizados na análise, todos de grau analítico (5.0), foram o hélio, utilizado como gás de arraste, além do hidrogênio e do ar sintético utilizados para acendimento e manutenção da chama. As condições cromatográficas de análise são descritas a seguir:

- Pressão da coluna: 143 Kpa (20,7 psi )
- Vazão da coluna: 6.4 ml.min<sup>-1</sup>
- Vazão Total: 202 ml
- Temperatura inicial da coluna: 60 °C
- Temperatura do injetor: 300 °C
- Temperatura Detector (DIC): 320°C
- Vazão do Ar Sintético: 400 ml.min<sup>-1</sup>
- Vazão do Hidrogênio: 33 ml.min<sup>-1</sup>
- Rampa de temperatura (tempo total): 40,8 min
- Tipo de injeção: *splitless*

A rampa de temperatura do forno iniciou em 60 °C, mantendo a temperatura por 30 s. Em seguida, a temperatura foi elevada até 130 °C, numa taxa de aquecimento de 11 °C.min<sup>-1</sup>. Entre 130 e 180 °C, uma segunda rampa foi formada com taxa de aquecimento mais tênue, de 5,5 °C.min<sup>-1</sup>. Após 180 °C, outra rampa de 11 °C.min<sup>-1</sup> até 300 °C, sendo esta temperatura mantida por 14 min (Figura 11).

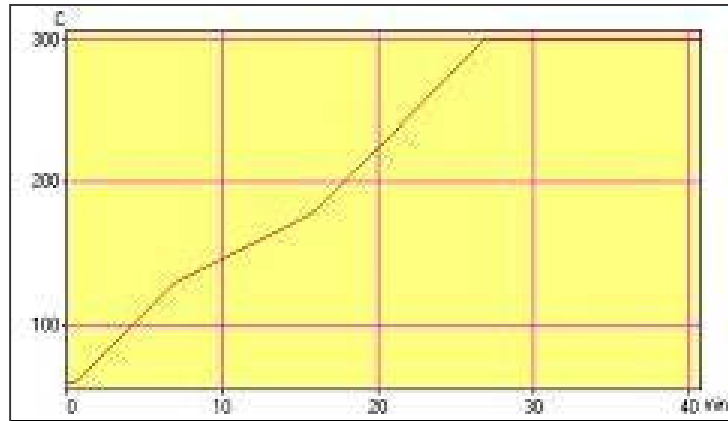


Figura 11 – Rampa de temperatura utilizada para separação dos compostos na análise de hidrocarbonetos alifáticos.

#### 5.6.1.2 Identificação dos n-alcenos

Para identificação dos compostos de n-alcenos presentes nas amostras, foram injetadas soluções conhecidas de padrões certificados de n-alcenos, compostos pelo n-C<sub>10</sub> ao n-C<sub>18</sub> e os n-C<sub>20</sub>, n-C<sub>24</sub>, n-C<sub>28</sub>, n-C<sub>32</sub>, n-C<sub>36</sub>, n-C<sub>40</sub> e n-C<sub>44</sub> (Padrão Quantitativo de Óleo Cru - ASTM D5307), padrões de pristano, fitano, padrões de recuperação subrogados n-C<sub>16d</sub>, C<sub>24d</sub> e C<sub>30d</sub> e do padrão interno de quantificação 9,10-diidroantraceno. A identificação foi realizada comparando-se os tempos de retenção de cada composto obtidos nestas injeções com os das amostras. Os tempos de retenção coincidentes foram considerados como sendo os mesmos compostos. Sabendo que os n-alcenos eluem equidistantes uns dos outros, utilizou-se a distância entre 2 compostos conhecidos para realizar a identificação e verificação do tempo de retenção dos compostos cujos padrões não foram obtidos (Figura 12).

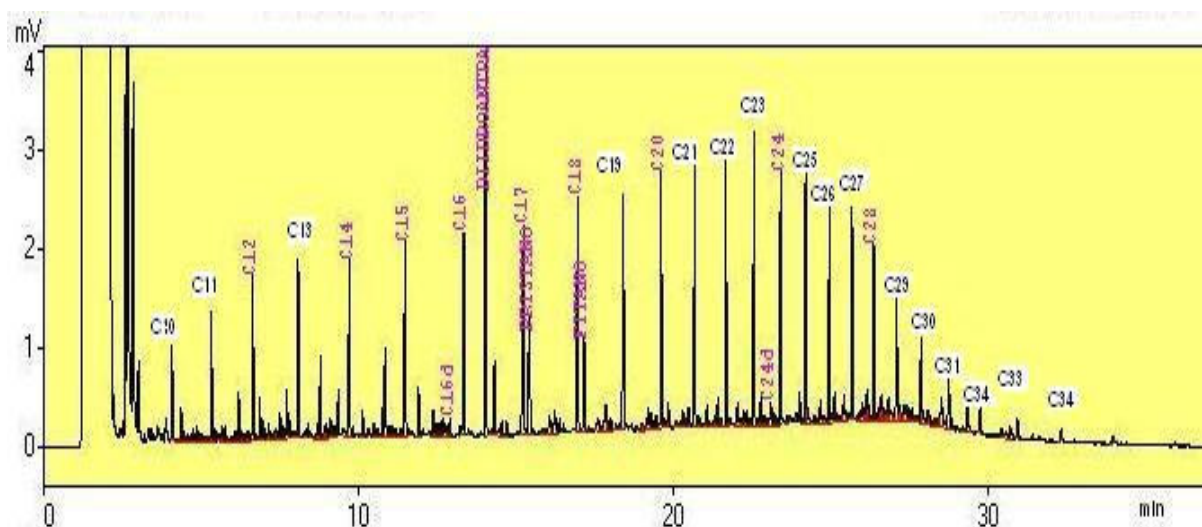


Figura 12 – Cromatograma de uma das amostras utilizadas na obtenção do tempo de retenção.

### 5.6.1.3 Quantificação dos n-alcenos

Para quantificar os n-alcenos foi adicionado antes da injeção o padrão interno cromatográfico de quantificação 9,10-diidroantraceno, com massa conhecida, como visto anteriormente, com o objetivo de minimizar as incertezas introduzidas na injeção das amostras.

A quantificação baseou-se nas áreas dos picos dos analitos com as obtidas para o padrão interno de quantificação, em relação às suas massas. Para calcular a concentração destes compostos foram feitas algumas relações. Primeiramente, foi calculado o Fator de Resposta Relativo (FRR) de cada composto através da fórmula abaixo. O FRR é a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Quanto maior o FR, mais confiável a análise quantitativa. Para os n-alcenos, cujos padrões de referência não foram encontrados, utilizou-se o FRR do n-alceno mais próximo. Para o isoprenóide fitano, que obteve um FRR baixo em função de problemas com o padrão, utilizou-se o FRR do pristano.

$$\text{FRR} = \frac{\text{Área composto}}{\text{Área do PIC}} \times \frac{\text{Massa do PIC}}{\text{Massa composto}}$$

Para obtenção do FRR foram injetadas várias diluições dos padrões utilizados para identificação dos compostos, nas concentrações entre 0,5 a 8,5 ng.µl<sup>-1</sup>. Foi retirada a média

das diluições para cada composto e determinado o FRR. A linearidade de resposta do equipamento para os compostos foi verificada relacionando a área obtida de cada composto e sua massa teórica. Com exceção do n-C<sub>32</sub> que demonstrou um r<sup>2</sup> igual a 0,98, os demais compostos apresentaram um r<sup>2</sup> (coeficiente de correlação) maior que 0,99.

Após o cálculo do FRR, foi determinada a massa de cada composto (m), através da relação entre a massa e a área do padrão de quantificação 9-10-diidroantraceno e, a área e o FRR do composto, como na equação:

$$m = \frac{\text{Área composto}}{\text{Área do PIC}} \times \frac{\text{Massa do PIC}}{\text{FRR}} \quad (\text{ng})$$

Calculado a massa, obteve-se a concentração (C) através da equação:

$$C = \frac{\text{Massa composto}}{\text{Massa de amostra extraída}} \times \text{FD}^* \quad (\text{ng.g}^{-1})$$

\*FD – fator de diluição

#### 5.6.1.4 Limite de Detecção e Quantificação do Método (LDM e LQM)

O Limite de Detecção do Método (LDM) é definido como sendo a mais baixa concentração da substância em exame que pode ser detectada com um certo limite de confiança utilizando um determinado procedimento experimental, mas não necessariamente quantificado. O equipamento pode detectar um pico, no entanto, pode não quantificar com a certeza exigida. Já o Limite de Quantificação do Método (LQM) é definido como sendo a concentração do analito que produz um sinal suficientemente maior que o branco e que pode ser determinado com um nível de incerteza aceitável. Ele deve ser estabelecido usando-se uma amostra ou padrão de medida apropriado.

Toda medida analítica é constituída de 2 componentes: o sinal (S), que carrega informações sobre o analito que é de interesse na análise; e o segundo, chamado ruído (R), composto de informações indesejadas, pois degrada a exatidão e precisão de uma análise e também estabelece o limite inferior da quantidade do analito que pode ser detectada.

Neste trabalho foi estabelecido que o LDM seria 3 vezes a razão sinal/ruído (S/R) e o LQM seria de aproximadamente 10 vezes esta razão. Estes limites foram obtidos injetando

soluções contendo os analitos de interesse em concentrações decrescentes até a obtenção da razão S/R desejada.

Os valores encontrados para o Limite de Quantificação do Método dos n-alcenos individualizados oscilaram entre 0,011 e 0,070  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , com uma média de  $0,027 \pm 0,018 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Alguns compostos apresentaram valores de branco de reagente superiores aos encontrados no cálculo do LQM e, portanto, considerou-se estes valores como o LQM destes compostos. A tabela 2 mostra os valores das concentrações encontradas através da injeção de uma solução de uma mistura de óleos, a média dos brancos e o valor do LQM.

Tabela 2 – Concentração dos n-alcenos da solução de padrão de hidrocarbonetos (LDM), da média dos brancos e do Limite de Quantificação do Método ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Composto	LDM	Branco	LQM
C10	0,015	n.q.	0,015
C11	0,016	n.q.	0,016
C12	0,016	n.q.	0,016
C13	0,017	0,004	0,017
C14	0,018	0,005	0,018
C15	0,017	0,006	0,017
C16	0,016	0,011	0,016
C17	0,018	0,016	0,018
Pristano	0,018	n.q.	0,018
C18	0,018	0,023	0,023
Fitano	0,018	n.q.	0,018
C19	0,019	0,013	0,019
C20	0,019	0,016	0,019
C21	0,019	0,007	0,019
C22	0,019	0,017	0,019
C23	0,015	0,017	0,017
C24	0,015	0,031	0,031
C25	0,015	0,046	0,046
C26	0,015	0,067	0,067
C27	0,011	0,070	0,070
C28	0,011	0,063	0,063
C29	0,011	0,048	0,048
C30	0,011	0,038	0,038
C31	0,011	0,042	0,042
C32	0,011	n.q.	0,011
C33	0,011	n.q.	0,011
Total	0,404	0,539	0,711
Mínimo	0,011	0,004	0,011
Máximo	0,019	0,070	0,070
Média	0,016	0,028	0,027
Des. Pad.	0,003	0,022	0,018

n.q. – não quantificado

## 5.7 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS TOTAIS – HPAs

### 5.7.1 Análise por Espectrofluorimetria

A determinação por espectrofluorimetria foi escolhida pela disponibilidade de uso no Laboratório da Divisão de Química do IEAPM, além de ser uma técnica acessível e recomendada para levantamentos preliminares de HPAs em amostras ambientais e por

apresentar sensibilidade, rapidez, baixo custo e facilidade na obtenção dos resultados (HAMACHER, 1996; RUSSEL et al., 2005).

#### 5.7.1.1 Condições espectrofluorimétricas

Para a excitação e emissão dos HPAs, foram utilizados os comprimentos de ondas de 310 e 360 nm, respectivamente (UNEP, 1992).

#### 5.7.1.2 Curva de calibração e quantificação dos HPAs Totais

Para a quantificação dos HPAs Totais foi confeccionada uma curva de calibração com várias diluições nas concentrações de 0,04 a 0,30 mg.l<sup>-1</sup> do padrão certificado de criseno (Supelco). A correlação da reta obtida foi de  $r^2 = 0,999$  (Figura 13). A quantificação dos HPAs através deste método é realizada com base na curva de calibração, relacionando a intensidade do sinal da amostra com a concentração em equivalente de criseno.

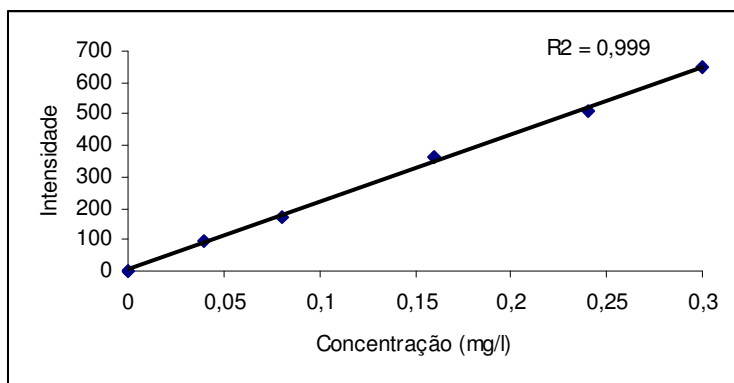


Figura 13 – Curva de calibração da análise de espectrofluorimetria.

## 5.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Para a realização do tratamento estatístico dos dados e graficação dos resultados foram utilizados os pacotes estatísticos do Windows (Excel), Statistica 5.5 e Origin 6.1.



## 5.9 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA PARA HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

O método foi avaliado através dos testes de extração – repetibilidade, análise de uma amostra de sedimento fornecida pela Agência de Energia Atômica Internacional (IAEA) através de seu programa interlaboratorial, verificação da recuperação dos padrões subrogados e análise dos brancos.

### 5.9.1 Recuperação do método

Para obter a recuperação do método (R), definida como perdas ou adições às amostras ao longo do processo metodológico, foi adicionada antes da extração das amostras uma solução contendo os padrões subrogados n-C<sub>16</sub>d, n-C<sub>24</sub>d e n-C<sub>30</sub>d, com massas conhecidas. A recuperação foi calculada com base na massa (m) dos subrogados adicionada antes da extração e a massa obtida após a determinação no CG, através da seguinte fórmula:

$$R = \frac{\text{Massa obtida}}{\text{Massa adicionada}} \times 100 \times \text{Fator Diluição} \quad (\%)$$

As recuperações médias obtidas dos padrões subrogados n-C<sub>16</sub>d, n-C<sub>24</sub>d e n-C<sub>30</sub>d para todas as amostras ao longo de todo o processo metodológico foram de 50 % ± 3,47, 54 % ± 3, e 84% ± 5,76, respectivamente sendo consideradas satisfatórias. O valor estabelecido considerado satisfatório para esta avaliação está em torno de 50 e 120 % (TANIGUCHI, 2001). Os resultados da injeção dessas soluções foram bem repetitivos, apresentando um pequeno desvio padrão.

### 5.9.2 Teste de Extração – Repetibilidade

Repetibilidade significa a proximidade de concordância entre resultados de ensaios, mutuamente independentes, obtidos sob condições de repetibilidade, ou seja, condições nas quais resultados de ensaios, mutuamente independentes são obtidos com o mesmo método de ensaio, em materiais idênticos, no mesmo laboratório, pelo mesmo operador usando o mesmo equipamento em um curto intervalo de tempo (OLIVIERI, 2003).

Foram realizados 3 testes, todos utilizando a mesma metodologia das amostras: o primeiro foi realizado no Laboratório de Oceanografia Química do Depto. de Oceanografia da UERJ, como parte do treinamento para obtenção da metodologia, com a orientação do grupo de trabalho do Prof. Renato Carreira. Para a realização do testes, foram utilizadas 4 réplicas de uma mesma amostra de sedimento da Baía de Sepetiba. O segundo e o terceiro foram realizados no Laboratório da Divisão de Química do IEAPM, sendo que para o segundo teste foi utilizada a mesma amostra do primeiro e para o terceiro foi utilizado um sedimento de uma amostra de sedimento fornecida pela IAEA (item 5.9.3).

Para análise do teste de repetibilidade será usado o Coeficiente de Variação (CV) que relaciona a grandeza do desvio padrão da amostra (s) com a grandeza da média (X), dada pela fórmula (VIEIRA, 1986):

$$CV = \frac{s}{X} \times 100 \quad (\%)$$

Os valores de média (X), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV) obtidos nos testes de repetibilidade estão demonstrados na tabela 3 e as concentrações individualizadas no apêndice 9.1. Para os três testes foram obtidos um CV menor que 16 % para as variáveis analisadas (n-alcenos totais, total de resolvidos, MCNR e hidrocarbonetos alifáticos totais), o que certifica o método com uma boa repetibilidade, sendo que está se tratando de amostras ambientais que permite uma variabilidade de 20 %.

Tabela 3 – Média (X - ng.g<sup>-1</sup>), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (CV- %) dos testes de repetibilidade.

Parâmetros	UERJ – n = 4			IEAPM – n = 3			IAEA – n = 3		
	X	s	CV	X	s	CV	X	s	CV
Σ n-alcenos	9013	1049	12	8289	995	12	5641	268	5
Σ Resolvidos	9589	1163	12	11957	1682	14	16764	673	4
MCRN	70253	11238	16	34393	3129	9	101232	2649	3
HAT	79843	12264	15	46349	4785	10	117996	3170	3

Σ n-alcenos: Total de n-alcenos; Σ Resolvidos: Total de hidrocarbonetos resolvidos; MCNR: Mistura complexa não resolvida; HAT: Hidrocarbonetos Alifáticos Totais; X: média; s: desvio padrão; CV: coeficiente de variabilidade.

### 5.9.3 Análise de uma amostra de sedimento fornecida pela IAEA nº 417

Outra forma utilizada neste trabalho para avaliação da metodologia foi a determinação dos hidrocarbonetos em uma amostra de sedimento fornecida pela IAEA no seu programa interlaboratorial mundial. Os resultados fornecidos pela organização referem-se a uma média dos resultados de todos os laboratórios participantes. Estes resultados foram comparados com os obtidos no IEAPM. A análise do sedimento foi realizada em triplicada, de maneira idêntica às amostras.

As concentrações da análise realizada no laboratório do IEAPM, bem como os resultados obtidos no referido programa são demonstrados na tabela 4. Os dados individuais das réplicas do teste realizado no IEAPM são apresentados no apêndice 9.1.1.

Comparando-se os resultados obtidos nos ensaios no IEAPM com os obtidos no programa do IAEA, observa-se que somente os compostos n-C<sub>17</sub> e o n-C<sub>18</sub> apresentaram valores fora da faixa média  $\pm$  desvio padrão. Os demais parâmetros estiveram dentro da faixa de aceitação, representando que as análises apresentaram um bom desempenho.

Tabela 4 – Resultados da amostra de sedimento fornecida pelo programa interlaboratorial do IAEA e os obtidos no laboratório do IEAPM.

Analito	IAEA		IEAPM		Unidade
	X	s	X	s	
HAT	230	190	118	3	$\mu\text{g.g}^{-1}$
$\Sigma$ Resolvidos	14	5,2	17	1	$\mu\text{g.g}^{-1}$
MCRN	230	150	101	3	$\mu\text{g.g}^{-1}$
n-C <sub>17</sub>	200	140	20	23	$\text{ng.g}^{-1}$
Pristano	420	630	252	22	$\text{ng.g}^{-1}$
n-C <sub>18</sub>	230	200	11	9	$\text{ng.g}^{-1}$
Fitano	370	330	379	42	$\text{ng.g}^{-1}$
$\Sigma$ n-alcanos	9,5	6,8	6,2	0,3	$\mu\text{g.g}^{-1}$

HAT: hidrocarbonetos alifáticos totais;  $\Sigma$  Resolvidos: total de hidrocarbonetos resolvidos; MCNR: Mistura complexa não resolvida;  $\Sigma$  n-alcanos: Total de n-alcanos; X: média; s: desvio padrão.

### 5.9.4 Análise dos Brancos

Em cada batelada de 10 amostras, incluindo as réplicas de uma amostra de sedimento fornecida pela IAEA e dos testes de extração, foi realizado em paralelo um branco de reagentes, que consistiu na realização de “provas” em branco que passaram pelos mesmos processos metodológicos das amostras, ou seja, extração, fracionamento e concentração sem a

utilização de nenhuma amostra. Este procedimento foi realizado com o objetivo de verificar a contribuição dos reagentes e do erro analítico nas etapas envolvidas do processo, causando adições ou perdas às amostras. Foi realizada a média dos brancos e descontadas em todas as amostras.

A concentração média dos brancos obtida para os hidrocarbonetos alifáticos totais foi de  $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , para o total de n-alcanos igual a  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , total de resolvidos de  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  e para a MCNR igual a  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Os valores dos brancos foram um pouco elevados, sendo necessário rever o procedimento para verificar onde estão ocorrendo as adições às amostras. Para minimizar este problema, os resultados dos brancos foram descontados de todas as amostras.

## **6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **6.1 ANÁLISES COMPLEMENTARES**

#### **6.1.1 Granulometria**

Os resultados da análise granulométrica dos sedimentos coletados na Baía de Sepetiba encontram-se na tabela 5. As amostras foram divididas em duas frações de acordo com o tipo de sedimento predominante: grosseiros, constituídos por areia e cascalho (seixo); e finos, compostos por silte e argila.

Os sedimentos finos predominaram na maioria das estações de coleta (84 %) (Figura 14). Somente as estações 3 e 5 apresentaram maior porcentagem de sedimento arenoso. Estas estações estão localizadas na porção intermediária do Canal de Itacuruça, uma área de grande hidrodinamismo, próxima à conexão com o mar. A estação 27.1, situada na região dragada do porto de Sepetiba e a 32, na desembocadura do Canal do Guandu, apresentaram uma mistura quase homogênea de grãos com granulometria fina e grosseira.

Entre as estações com predomínio da fração granulométrica fina, 68 % das estações apresentaram maiores teores de argila e apenas 24 % de silte. Para as estações 17.2 e 27.1 não foi possível o fracionamento entre silte e argila devido à floculação das partículas, sendo representadas na figura 15 pela argila. De acordo com a FEEMA/GTZ (1998), a sedimentação na Baía de Sepetiba tem mudado nos últimos anos, sendo que as partículas de argila cobrem uma área muito maior do que a relatada na literatura. Na fração mais grosseira, a areia foi a fração predominante em todas as estações.

Tabela 5 – Granulometria dos sedimentos nos pontos de coleta e porcentagem total de sedimentos grosseiros e finos.

ESTAÇÃO	GRANULOMETRIA (%)				TOTAL (%)	
	Cascalho	Areia	Silte	Argila	Grosseiros	Finos
1.1	0	35	39	26	35	65
3	1	93	5	2	94	6
5	11	76	8	5	87	13
8	0	35	38	27	35	65
10	0	33	33	33	33	67
13	0	10	35	54	10	90
14	0	5	46	49	5	95
17.1	0	26	37	37	26	74
17.2	1	38		61	39	61
18	0	31	32	37	31	69
19	0	9	27	64	9	91
19.1	0	30	31	39	30	70
20.1	0	14	21	64	14	86
21	0	2	29	69	2	98
23	0	2	32	66	2	98
26	0	9	23	68	9	91
27	0	2	27	71	2	98
27.1	0	47		52	48	52
29	0	2	53	46	2	98
32	0	42	16	42	42	58
33	0	3	34	63	3	97
35	0	7	58	35	7	93
39	0	1	36	62	1	99
48	0	15	24	61	15	85
49	0	25	21	54	25	75

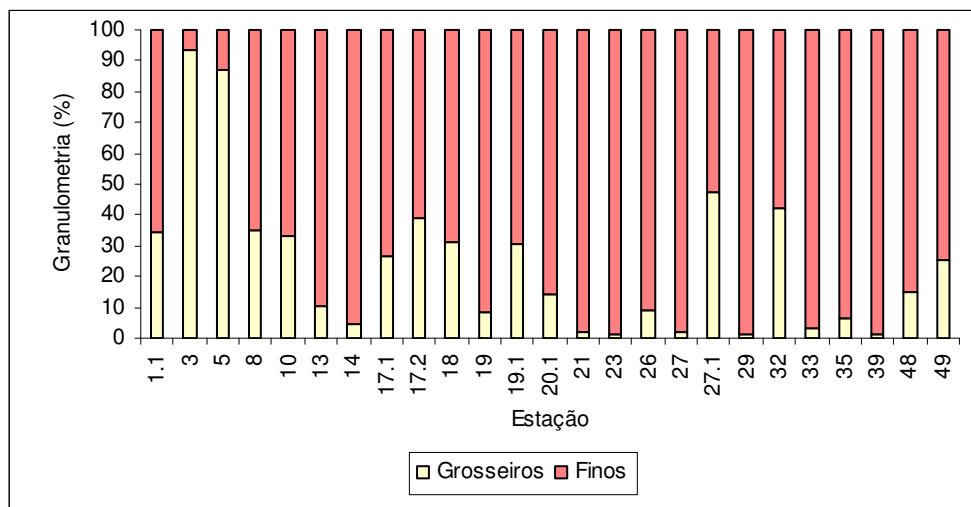


Figura 14 – Porcentagem de sedimentos finos e grosseiros nas amostras da Baía de Sepetiba.

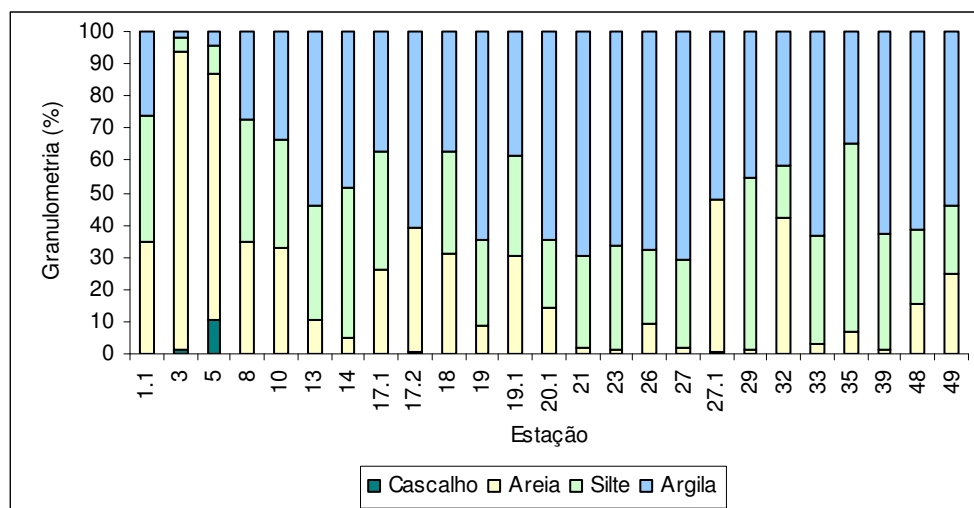


Figura 15 – Porcentagem das frações sedimentares nas amostras da Baía de Sepetiba.

### 6.1.2 Carbono Orgânico e Nitrogênio Total

Os teores de carbono orgânico (COT) e nitrogênio total (NT) nos sedimentos da Baía de Sepetiba foram baixos, oscilando entre 0,08 a 1,68 % de COT e de valores não detectados a 0,27 % de NT, com médias de  $0,98 \pm 0,41$  % e  $0,13 \pm 0,06$  %, respectivamente (Tabela 6).

Os maiores teores de COT foram encontrados nas estações 13, 23, 27, 29 e 48 (Figura 16). A primeira está localizada entre o Canal de Itacuruça e o Saco da Coroa Grande, onde existe uma área de mangue degradado e intensa circulação de embarcações de lazer e pesca. As estações 23, 27 e 29 estão localizadas na área de influência do Porto de Sepetiba, onde também há um intenso tráfego de navios para carga e descarga de produtos a granel, como minério, carvão e enxofre (FEEMA/GTZ, 1998) e também sob influência dos rios e dos manguezais que contribuem para o aporte de matéria orgânica tanto de origem biogênica de plantas terrestres, como também antrópica, de efluentes domésticos e industriais. Já a estação 48, localizada no meio da baía entre a cidade de Sepetiba e a Restinga da Marambaia, provavelmente recebe o aporte de matéria orgânica proveniente dos manguezais de Guaratiba e da carga orgânica antrópica e natural da região de influência dos rios que são transportadas para esta região através da circulação local.

Os menores teores de COT foram encontrados nas estações 3 e 5. Os compostos orgânicos estão normalmente associados aos sedimentos finos e isto explicaria os baixos teores de COT nestas estações, dominadas por sedimento arenoso.

Tabela 6 – Teor de carbono orgânico e nitrogênio total e a razão carbono e nitrogênio (C/N).

ESTAÇÃO	CARBONO	NITROGÊNIO	C/N
1.1	0,68	0,07	9,7
3	0,22	n.d.	-----
5	0,08	n.d.	-----
8	1,14	0,10	11,4
10	1,03	0,10	10,3
13	1,47	0,17	8,6
14	1,03	0,19	5,4
17.1	0,76	0,05	15,2
17.2	0,65	0,10	6,5
18	1,00	0,12	8,3
19	1,30	0,12	10,8
19.1	0,78	0,08	9,8
20.1	0,80	0,11	7,3
21	1,23	0,17	7,2
23	1,68	0,23	7,3
26	1,00	0,09	11,1
27	1,61	0,25	6,4
27.1	0,65	0,27	2,4
29	1,40	0,12	11,7
32	0,53	0,06	8,8
33	1,15	0,11	10,5
35	0,61	n.d.	-----
39	1,25	0,14	8,9
48	1,48	0,18	8,2
49	0,92	0,10	9,2
Média	0,98	0,13	-----
Des. Pad.	0,41	0,06	-----
Mínimo	0,08	n.d.	2,4
Máximo	1,68	0,27	15,2

n.d. - não detectado (LDM = 0,05%)



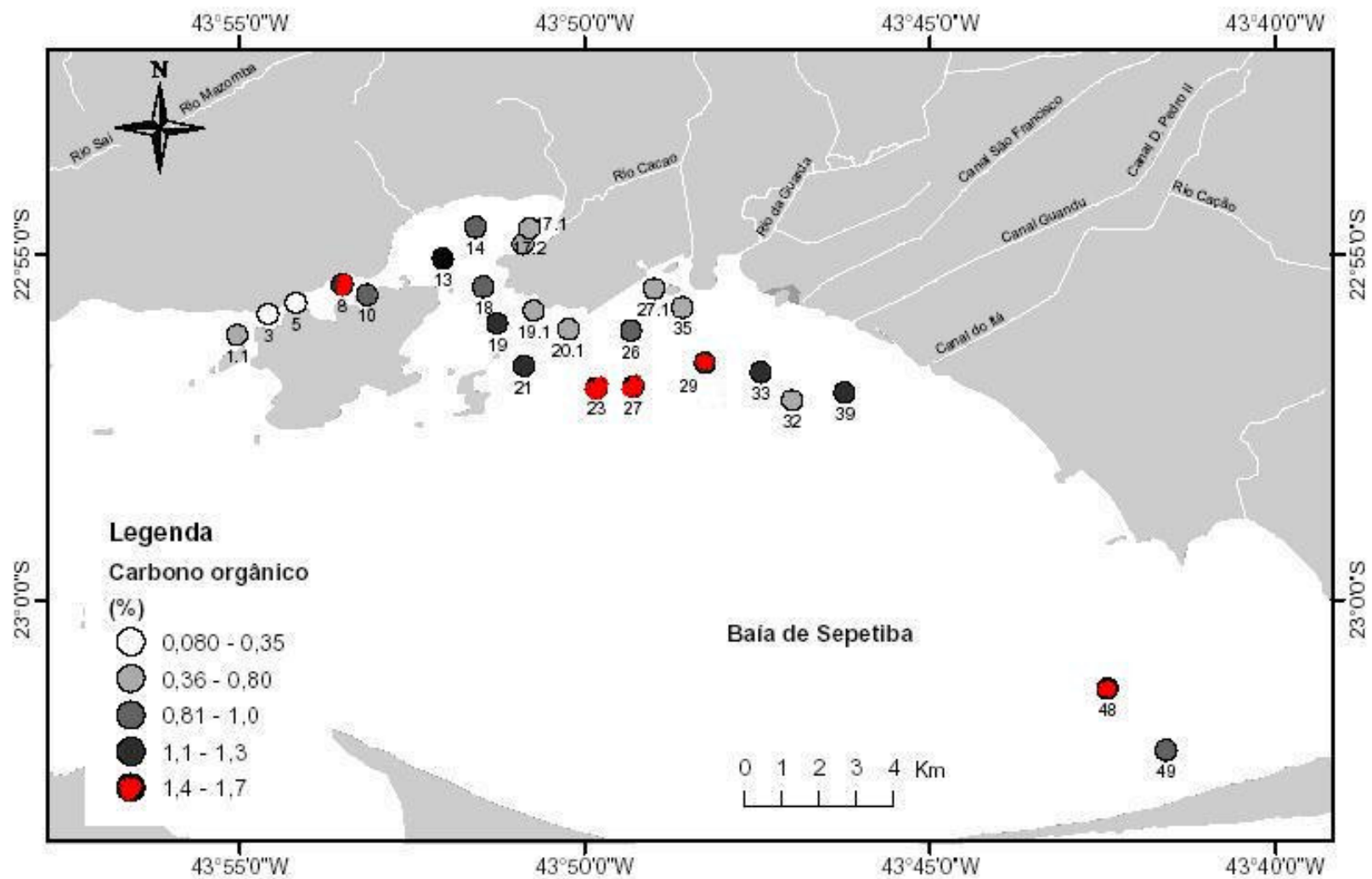


Figura 16 – Porcentagem de carbono orgânico total nas estações de coleta.

De acordo com os gráficos de correlação de Pearson, observou-se uma correlação significativa entre os teores de COT e de sedimentos finos ( $r^2 = 0,81$ ;  $n = 25$ ), demonstrando a ligação entre os compostos orgânicos aos sedimentos silticos-argilosos.

Melges-Figueiredo (1999) encontrou teores de COT para a região de Sepetiba entre 0,45 a 1,94 %, semelhantes a este trabalho, sendo que os maiores valores foram registrados próximo a desembocadura do Rio Guandu. Estes valores foram semelhantes também aos registrados no Mar Mediterrâneo por Boulabassi; Saliot, (1993) (0,81-2,00 %), Boulabassi et al., (1997) (0,38 – 1,47 %) e no Mar Cáspio por Tolosa et al. (2004) (0,3 – 2,4 %).

A razão molar entre a concentração de carbono orgânico e o nitrogênio total de amostras ambientais (C/N) tem sido amplamente utilizada na caracterização do aporte de matéria orgânica para o ambiente marinho (MEYERS, 1997). Podem fornecer informações sobre a natureza e origem da matéria orgânica, distinguindo fontes marinhas e terrestres (MEYERS, 1997). Uma razão C/N maior que 20 é típica de plantas vasculares, ricas em celulose, enquanto valores entre 4 e 10 são indicativos de fontes marinhas, provenientes de microalgas, devido ao alto conteúdo protéico desses organismos (MEYERS, 1994; MEYERS, 1997). Valores intermediários, entre 10 e 20 caracteriza uma mistura de fontes.

Aproximadamente 60% das estações apresentaram razões de C/N menores que 10, indicando um aporte de matéria orgânica autóctone, produzida pelo fitoplâncton, principalmente (Tabela 7 e Figura 17). As demais estações, excetuando-se as estações 3, 5 e 35, que apresentaram valores de NT abaixo do limite de detecção do método, apresentaram valores intermediários de C/N, indicando uma mistura entre fontes terrestres e marinhas.

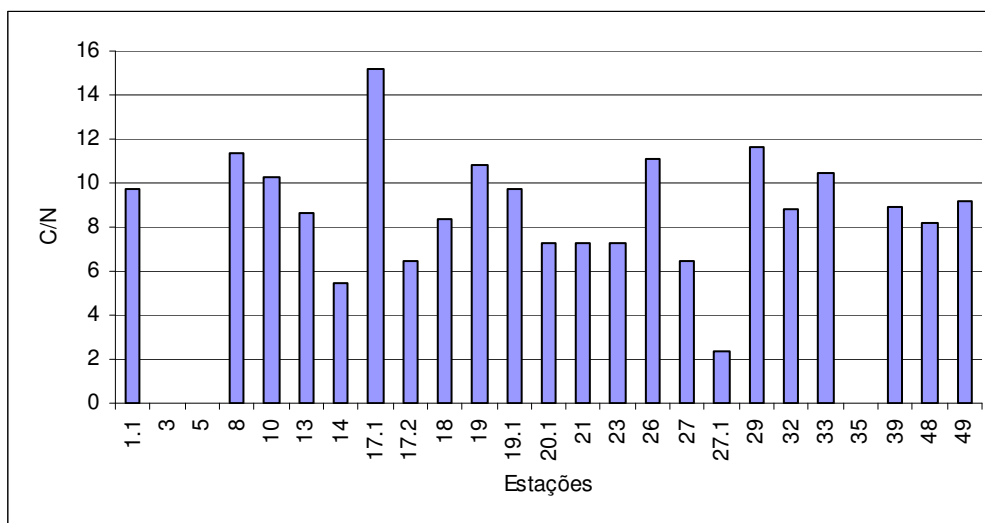


Figura 17 – Razão entre carbono e nitrogênio (C/N) na Baía de Sepetiba.

## 6.2 HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE SEPETIBA

Os resultados dos n-alcenos totais ( $\Sigma$ nalc), concentração total de picos resolvidos ( $\Sigma$ Res), não resolvidos (MCNR), hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT), HPAs Totais e dos índices utilizados estão apresentados na tabela abaixo, onde o  $\Sigma$ nalc é o somatório dos compostos individualizados do C<sub>10</sub> ao C<sub>33</sub>,  $\Sigma$ Res é o total dos compostos resolvidos pela coluna capilar na faixa dos n-alcenos citada acima, e a MCNR é a diferença entre o HAT e o  $\Sigma$ Res.

Tabela 7 – Concentração dos hidrocarbonetos e índices ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

Estação	$\Sigma$ nalc	$\Sigma$ Res	MCNR	HAT	HPAs	IPC	MCNR/R	C18/Fi
1.1	3,0	7,8	11,4	19,2	4,3	4,0	1,5	0,8
3	4,8	9,0	23,1	32,1	2,6	4,6	2,6	0,4
5	0,1	0,1	0,8	0,9	4,6	4,1	12,3	-----
8	1,0	1,6	4,8	6,4	7,3	6,0	2,9	0,3
10	3,5	6,6	23,9	30,5	6,8	8,0	3,6	-----
13	4,9	10,0	28,5	38,5	6,4	4,3	2,9	0,6
14	4,5	7,5	22,2	29,6	5,5	5,1	3,0	0,5
17.1	2,8	3,6	6,0	9,5	3,7	5,0	1,7	-----
17.2	3,9	4,4	7,4	11,7	3,1	5,6	1,7	1,3
18	2,9	5,2	16,9	22,1	9,2	4,8	3,2	0,4
19	3,1	7,3	18,5	25,8	13,2	3,4	2,5	0,6
19.1	3,0	4,0	11,2	15,2	5,2	3,8	2,8	0,7
20.1	3,8	5,2	10,9	16,1	44,9	3,8	2,1	0,9
21	3,7	8,5	15,1	23,6	9,9	3,5	1,8	0,6
23	3,9	8,3	12,7	21,0	12,6	4,5	1,5	0,4
26	4,0	6,2	23,2	29,4	46,3	4,4	3,7	1,0
27	4,8	9,2	33,5	42,7	36,2	4,2	3,7	1,0
27.1	5,4	8,8	20,3	29,2	42,8	3,7	2,3	1,9
29	6,0	9,6	48,8	58,4	25,1	4,3	5,1	0,4
32	7,5	4,9	12,2	17,1	6,9	3,8	2,5	0,3
33	7,4	20,3	81,3	101,7	16,5	3,4	4,0	-----
35	5,0	6,5	29,9	36,4	18,6	4,3	4,6	0,5
39	6,4	15,6	84,4	100,0	9,7	3,6	5,4	0,4
48	2,9	8,2	17,6	25,8	11,6	2,7	2,1	0,1
49	1,9	2,5	5,2	7,7	3,6	2,0	2,1	-----
Média	4,0	7,2	22,8	30,0	13,9			
Des.Pad.	1,8	4,2	20,9	24,7	13,6			
Mínimo	0,1	0,1	0,8	0,9	2,6			
Máximo	7,5	20,3	84,4	101,7	46,3			

### 6.2.1 Hidrocarbonetos Alifáticos Totais

Os hidrocarbonetos alifáticos totais (HAT) são formados por n-alcenos (neste trabalho considerou-se a faixa entre o C<sub>10</sub> e o C<sub>33</sub>), hidrocarbonetos resolvidos totais, mistura complexa não resolvida (MCNR), além dos isoprenóides pristano e fitano.

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em sedimentos considerados não contaminados são normalmente menores que 10 µg.g<sup>-1</sup> (VOLKMAN et al., 1992; BOULOUBASSI; SALIOT, 1993). As concentrações de hidrocarbonetos de origem biogênica podem exceder as concentrações de fontes antrópicas onde a concentração total é menor que 50 µg.g<sup>-1</sup> (VOLKMAN et al., 1992). Concentrações acima de 100 µg.g<sup>-1</sup> evidenciam claramente a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo (READMAN et al., 2002).

Nos sedimentos da Baía de Sepetiba, a concentração média de hidrocarbonetos alifáticos totais foi 30,0 ± 24,7 µg.g<sup>-1</sup>, com concentrações mínimas e máximas oscilando entre 0,9 a 101,7 µg.g<sup>-1</sup> (Tabela 7). De acordo com estes valores, verifica-se uma grande variabilidade na distribuição dos hidrocarbonetos na Baía de Sepetiba.

As estações 33 e 39 apresentaram as maiores concentrações de HAT (Figura 18). Esta estações estão localizadas bem em frente à desembocadura dos rios São Francisco, Guandu e Itá, maiores responsáveis pelo aporte de água doce para a baía, que podem estar carreando quantidades significativas de hidrocarbonetos petrogênicos provenientes dos centros urbanos e industriais localizados na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba. Através destes dados percebe-se que os rios influenciam diretamente a região costeira da Baía de Sepetiba.

Nas demais estações, excetuando-se a estação 29 que apresentou concentração de HAT igual a 58,4 µg.g<sup>-1</sup>, as apresentaram concentrações de HAT foram inferiores a 50 µg.g<sup>-1</sup>, indicando que os hidrocarbonetos de origem biogênica podem estar predominando sobre os petrogênicos (VOLKMAN et al., 1992). Concentrações menores que 12 µg.g<sup>-1</sup> foram encontradas nas estações 5, 8, 17.1, 17.2 e 49. As duas primeiras estações, apesar de localizadas no Canal de Itacuruça, local com intensa atividade antrópica, apresentaram baixas concentrações de HAT, típicas de ambientes não impactados. Cabe ressaltar que o sedimento predominantes na estação 5 é arenoso. Além disso, observa-se uma alta hidrodinâmica no Canal de Itacuruça, dificultando, talvez, a sedimentação destes compostos ou então transportando para outros locais. Na região da estação 17.1 e 17.2, existem alguns ancoradouros para barcos de pesca que poderiam estar contribuindo para a introdução de hidrocarbonetos petrogênicos, no entanto, as concentrações encontradas não caracterizam este

tipo de aporte. Nesta área também está presente um bosque de mangue, contribuindo possivelmente com hidrocarbonetos biogênicos. Já a 49, localizada entre o continente e a Restinga da Marambaia, não demonstra através deste parâmetro estar sendo influenciada pelo aporte de hidrocarbonetos.

No entanto, somente a concentração de HAT não é suficiente para dizer se uma região está contaminada por hidrocarbonetos de petróleo ou não, ou então se há uma maior introdução de hidrocarbonetos de origem biogênica, contribuindo para o aporte de matéria orgânica para a região. Portanto, uma análise mais detalhada dos hidrocarbonetos é requerida para verificar sua origem (biogênica ou antropogênica). Para isto foram utilizados outros parâmetros descritos nos itens seguintes.

Silva (2002), estudando hidrocarbonetos na Baía de Sepetiba, encontrou menores valores de HAT do que as concentrações obtidas neste trabalho. Já Melges-Figueiredo (1999), registrou valores mais elevados em seu estudo realizado também na Baía de Sepetiba e na Baía da Ilha Grande, atingindo valores máximos em 2 estações localizadas na Baía de Sepetiba, próximas a foz do Canal de São Francisco e do Guandu, coincidindo com os maiores valores registrados aqui. As demais estações estudadas por Melges-Figueiredo (1999) na Baía de Sepetiba, apresentaram concentrações menores que  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ , semelhantes a este trabalho. Estes valores também são comparáveis ao encontrado por Medeiros (2000) em Santos-SP, Bouloubassi e Saliot (1993) em Delta Rhone, no Mediterrâneo e por Wakeham (1996) no mar Negro (Tabela 8).

Tabela 8 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Local	HAT ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Referência
<b>Brasil</b>		
Baía de Sepetiba - RJ	0,7 - 19,2	Silva, 2002
Baía de Sepetiba - RJ	2,5 - 194	Melges-Figueiredo, 1999
Santos - SP	0,2 - 108	Medeiros, 2000
<b>Exterior</b>		
Delta Rhone - Mediterrâneo	21,2 - 16	Bouloubassi e Saliot, 1993
Mar Negro	10 - 153	Wakeham, 1996
Baía de Sepetiba	0,9 - 101,7	Este trabalho

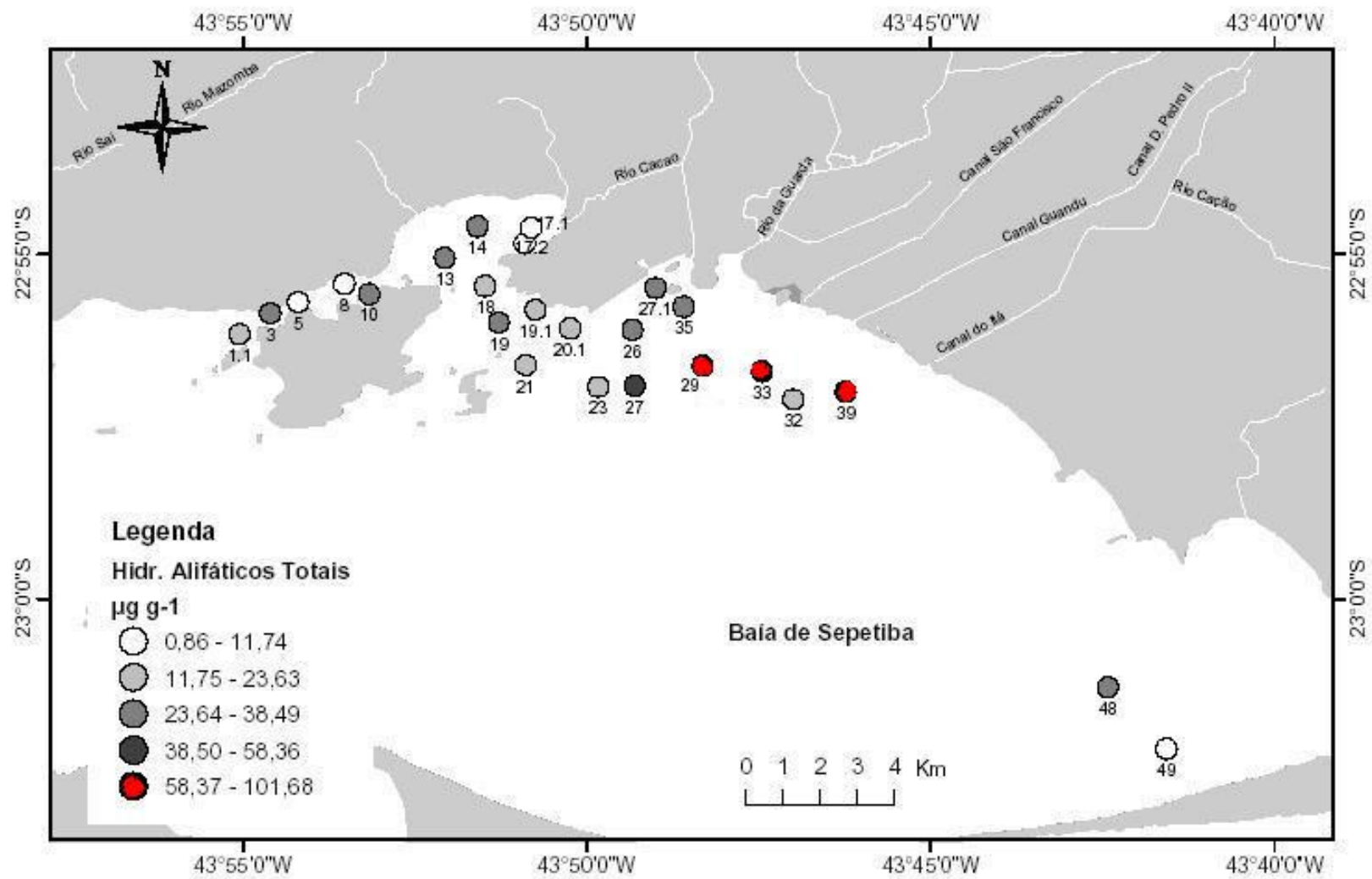


Figura 18 - Distribuição e concentração dos hidrocarbonetos alifáticos totais ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Para reduzir as variações nas concentrações dos hidrocarbonetos devido ao material inorgânico que pode estar diluindo a matéria orgânica, é aconselhável normalizar os dados de hidrocarbonetos em relação ao carbono orgânico (WAKEHAM, 1996). Portanto, os dados de COT (%) foram transformados em  $\text{mg.g}^{-1}$  e então divididos pela concentração de hidrocarbonetos por grama de sedimento, obtendo-se assim  $\text{ng.mg}^{-1}$  de COT ou então,  $\mu\text{g.g}^{-1}$  COT.

A distribuição de HAT após a normalização não apresentou diferenças marcantes em relação aos dados não normalizados, exceto para a estação 3 que, após a normalização, se destaca dos demais. (Figura 19). De acordo com Boehm e Farrington (1984), valores de HAT maiores que  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$  COT são indicativos de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo. Considerando este critério, todas as estações estariam contaminadas.

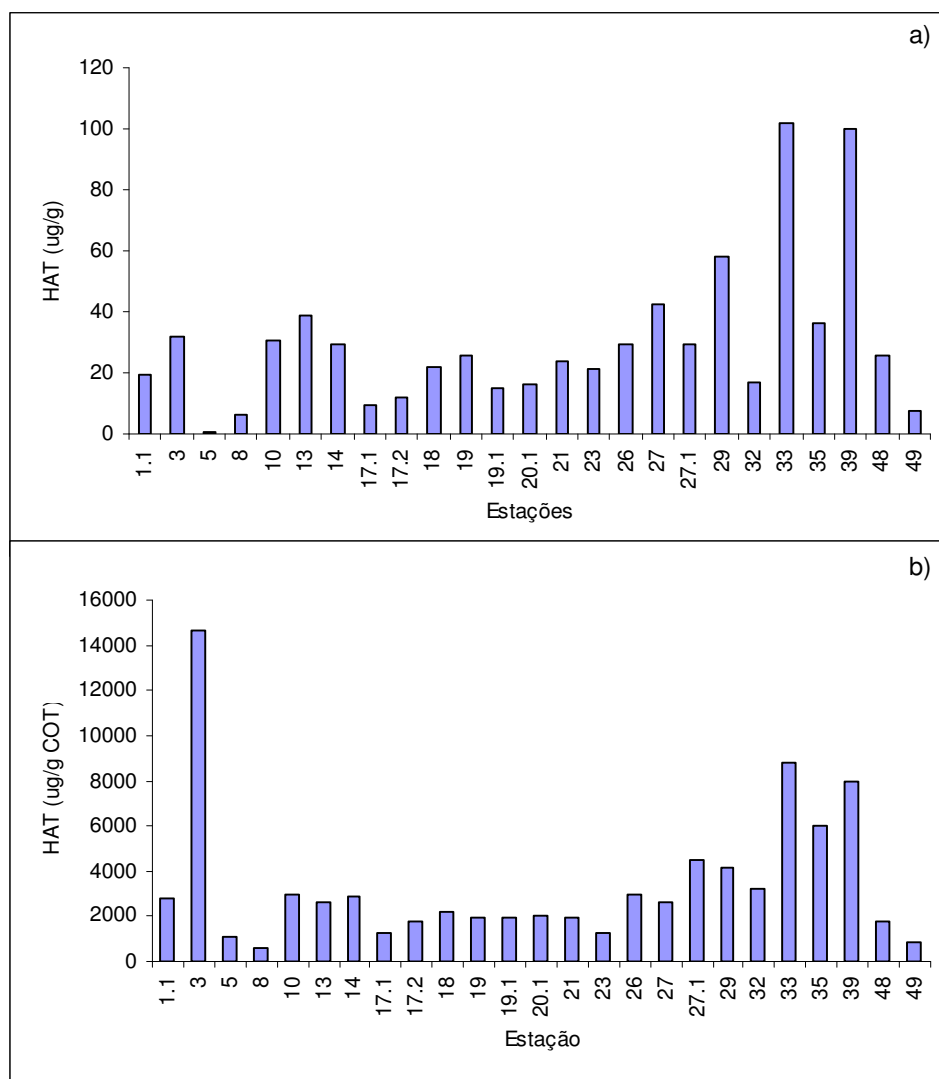


Figura 19 – Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais em sedimentos (a) e concentrações normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Utilizando-se o Índice de Pearson, obteve-se a correlação entre as concentrações de HAT e o teor de COT, resultando numa baixa correlação entre eles ( $r = 0,37$ ). Para os dados de HAT normalizados para COT não foi observada nenhuma correlação ( $r = -0,26$ ).

Através da figura 20 verifica-se que os HAT são dominados principalmente pelos hidrocarbonetos não resolvidos (MCNR) e que os alifáticos resolvidos perfazem apenas uma pequena parcela do total. Apesar das baixas concentrações de HAT, observa-se uma grande MCNR nas amostras de sedimento, indicando que os hidrocarbonetos petrogênicos estão presentes nos sedimentos da baía. Uma discussão mais detalhada da representação destes compostos é apresentada no item 6.2.4.

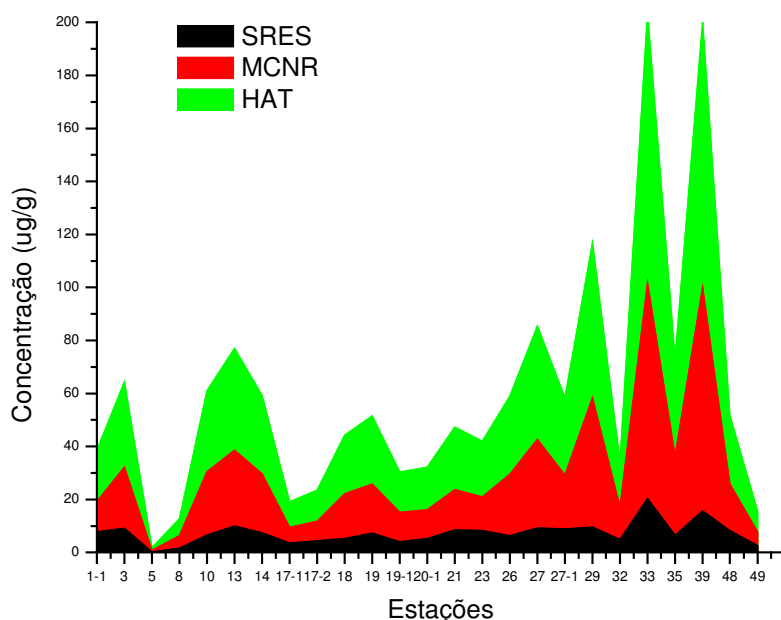


Figura 20 – Representação esquemática da contribuição da MCNR e dos alifáticos resolvidos para o total de alifáticos (SRES – somatório dos compostos resolvidos)

### 6.2.2 n-Alcanos

As concentrações do somatório dos n-alcanos ( $n-C_{10}$  ao  $n-C_{33}$ ) variaram entre 0,1 e 7,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , apresentando uma média de  $4,0 \pm 1,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Tabela 7). Assim como para o HAT, as maiores concentrações de n-alcanos foram encontradas nas estações 33 e 39 e, também, na 32, demonstrando novamente a influência dos rios no aporte de compostos orgânicos para a região (Figura 21). Os menores valores de n-alcanos também foram coincidentes com os de



HAT, onde as estações 5, 8 e 49 foram as que apresentaram as menores concentrações. Para os n-alcenos também foi verificado um aumento na concentração dos hidrocarbonetos da estação 3 após a normalização dos dados para  $\mu\text{g.g}^{-1}$  de COT.

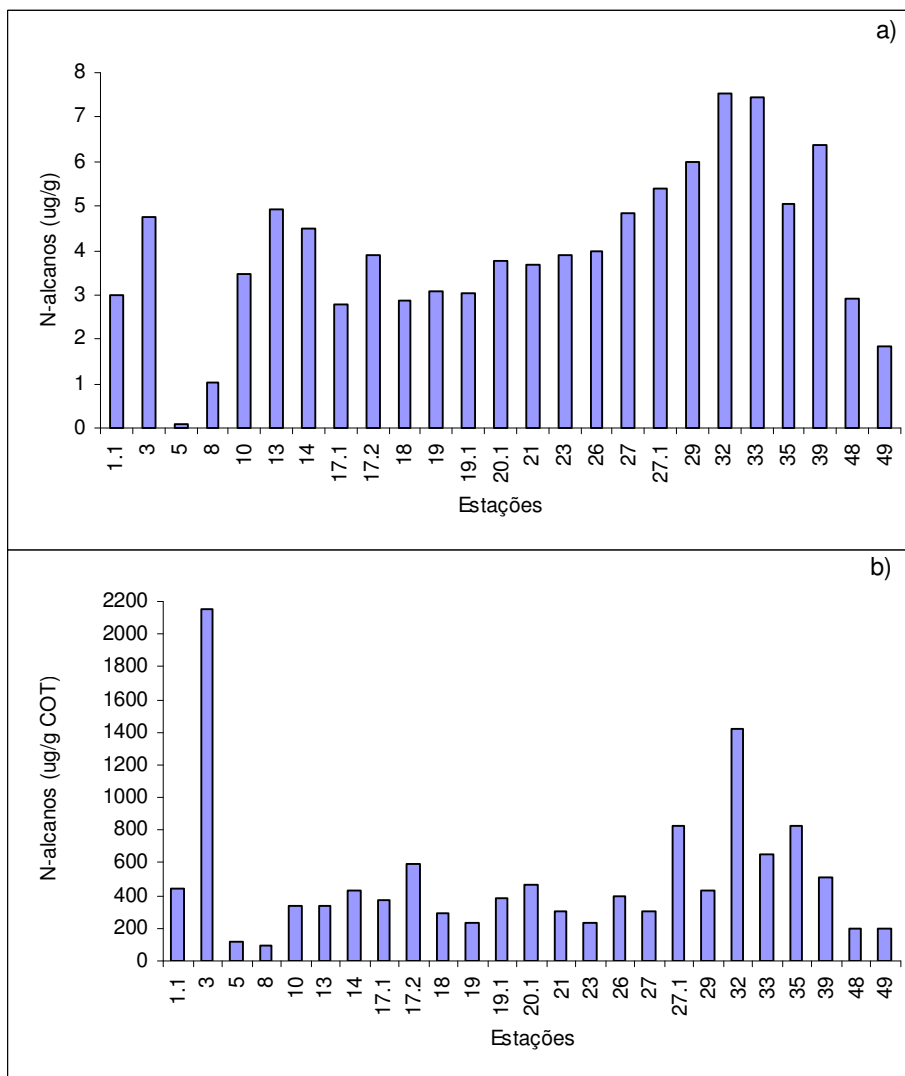


Figura 21 – Concentração dos n-alcenos totais em sedimentos (a) e concentração de n-alcenos normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Os valores de n-alcenos encontrados neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza de outros trabalhos realizados no Brasil e no mundo (Tabela 9). Concentrações maiores que estas foram encontradas em Santos (MEDEIROS, 2000), no Delta Rhone, no Mediterrâneo (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993) e em Alexandria, no Egito (KASSIM; SIMONEIT, 1996).

Tabela 9–Concentrações de n-alcenos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Local	n-alc. Totais ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	Referência
<b>Brasil</b>		
Baía de Sepetiba - RJ	0,27 - 2,67	Silva,2002
Baía de Sepetiba - RJ	0,20 - 8,56	Melges-Figueiredo, 1999
Baía de Guanabara - RJ	0,91 – 6,51	Hamacher, 1996
São Sebastião – SP	0,18 – 4,14	Zanardi et al., 1999
Santos - SP	0,10 – 14,56	Medeiros, 2000
São Sebastião - SP	0,03 – 4,77	
Santos – SP	1,08 – 4,29	Nishigima et al., 2001
Litoral do Estado do Rio de Janeiro	<0,007 – 3,25	Taniguchi, 2001
Cabo Frio – RJ*	1,87	Lourenço, 2003
São Sebastião	0,03 – 4,77	Medeiros e Bicego, 2004
<b>,Exterior</b>		
Delta Rhone - Mediterrâneo	2,0 – 12,1	Bouloubassi e Saliot, 1993
Alexandria - Egito	7,1 – 142,8	Kassim e Simoneit, 1996
Mar de Creta - Mediterrâneo	0,08 – 0,90	Gogou et al., 2000
Mar Negro	0,1 – 3,4	Readman et al., 2002
Baía de Sepetiba	0,09 – 7,55	Este trabalho

\* 1ª camada do testemunho (0 a 2 cm).

No apêndice 9.2 são apresentadas as concentrações individuais dos n-alcenos. Os compostos  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  e  $C_{21}$  não estão presentes nos histogramas, pois foi detectado um problema de coeluição de alguma substância desconhecida eluindo no mesmo tempo de retenção desses n-alcenos. Portanto, para que estes compostos não fossem superestimados eles foram excluídos da análise.

Devido a este problema, a verificação da contribuição fitoplanctônica representada pela predominância de n-alcenos ímpares com baixo peso molecular, que eluem exatamente nesta faixa ( $C_{15}$  ao  $C_{21}$ ), foi comprometida. A única maneira encontrada para verificar esta contribuição foi através da razão C/N, discutida anteriormente, que demonstrou o importante papel destes organismos.

Através da distribuição dos n-alcenos individuais, demonstrada através dos cromatogramas e histogramas (Apêndice 9.3), é possível observar que todas as estações apresentaram distribuição de hidrocarbonetos de origem biogênica, onde há domínio dos n-alcenos provenientes de ceras cuticulares de plantas superiores terrestres formados por cadeias com número ímpar de carbono, com predomínio dos compostos  $C_{27}$  ao  $C_{33}$  e pico máximo entre o  $C_{29}$ , e  $C_{31}$ , contrariando a relação C/N.

A Baía de Sepetiba é uma região que apresenta em todo o seu entorno extensos manguezais e vegetações da Mata Atlântica, contribuindo fortemente para o aporte deste tipo de hidrocarbonetos para a região. A exceção foi a estação 5 que apresentou poucos n-alcenos de maior peso molecular abaixo do limite de quantificação do método.

A melhor forma para verificar as fontes de hidrocarbonetos para a baía utilizando-se os n-alcenos é a relação entre as concentrações dos compostos com número ímpar/par de carbono através do Índice de Preferência de Carbono (IPC), descrito no próximo item.

### 6.2.3 Índice de Preferência de Carbono – IPC

O IPC calculado para os n-alcenos entre o C<sub>25</sub> e o C<sub>35</sub> é capaz de verificar a contribuição de plantas superiores terrestres ou a introdução de fontes antropogênicas provenientes de produtos pesados do petróleo como óleos brutos e lubrificantes.

A maioria das estações (60 %) apresentou IPC maior que 4, o que indica a predominância de hidrocarbonetos de origem biogênica terrestre (BOULOUBASSI, 1990) (Figura 22). A estação 10 apresentou o maior valor de IPC (8,0). Esta estação está localizada muito próxima a uma área de manguezal na Ilha de Itacuruça, Algumas estações próximas ao Porto de Sepetiba e na área de influência dos rios apresentaram valor intermediários de IPC (entre 2,0 e 3,8), o que caracteriza uma mistura de fontes.

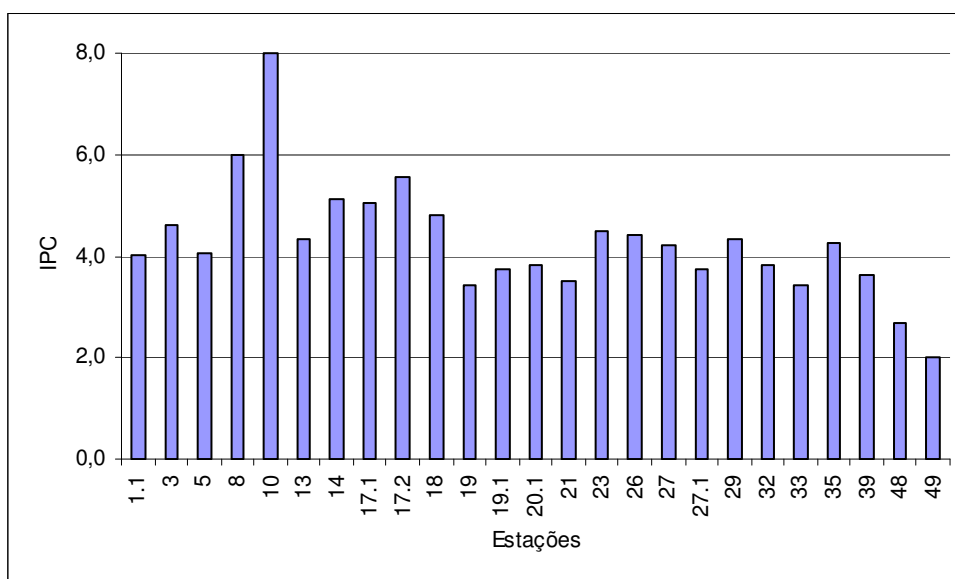


Figura 22 – Valores de IPC na Baía de Sepetiba.

#### 6.2.4 Mistura Complexa Não Resolvida – MCNR

Segundo alguns autores (VOLKMAN, et al., 1992; GOGOU et al., 2000; NISHIGIMA et al., 2001; READMAN et al., 2002), a MCNR é considerada um dos indicadores mais convincentes da contaminação por petróleo em amostras de água ou sedimento. Apresenta-se sob a forma de uma rampa uni ou bimodal, associada principalmente a resíduos de óleo bruto intemperizado ou degradado (BOULABASSI; SALIOT, 1993; EGANHOUSE; KAPLAN, 1982).

As concentrações da MCNR variaram entre 0,8 a 84,4  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , com uma média de 22,8  $\pm$  20,9  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo que os maiores valores foram registrados novamente para as estações 33 e 39, apresentando uma MCNR bem acentuada como resultado da contaminação por hidrocarbonetos do petróleo (Figura 23). As menores concentrações, assim como as concentrações de HAT, foram registradas nas estações 5, 8, 17.1, 17.2 e 49.

As concentrações de MCNR em relação ao carbono orgânico total variaram entre 418,8 e 10497,2  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{CO}$ , com uma média de 2544,9  $\pm$  2390,5  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  de COT (Figura 24). O padrão foi o mesmo observado anteriormente para os outros parâmetros, onde é verificado um grande aumento na concentração da estação 3, não sendo observado uma grande variabilidade nas demais estações.

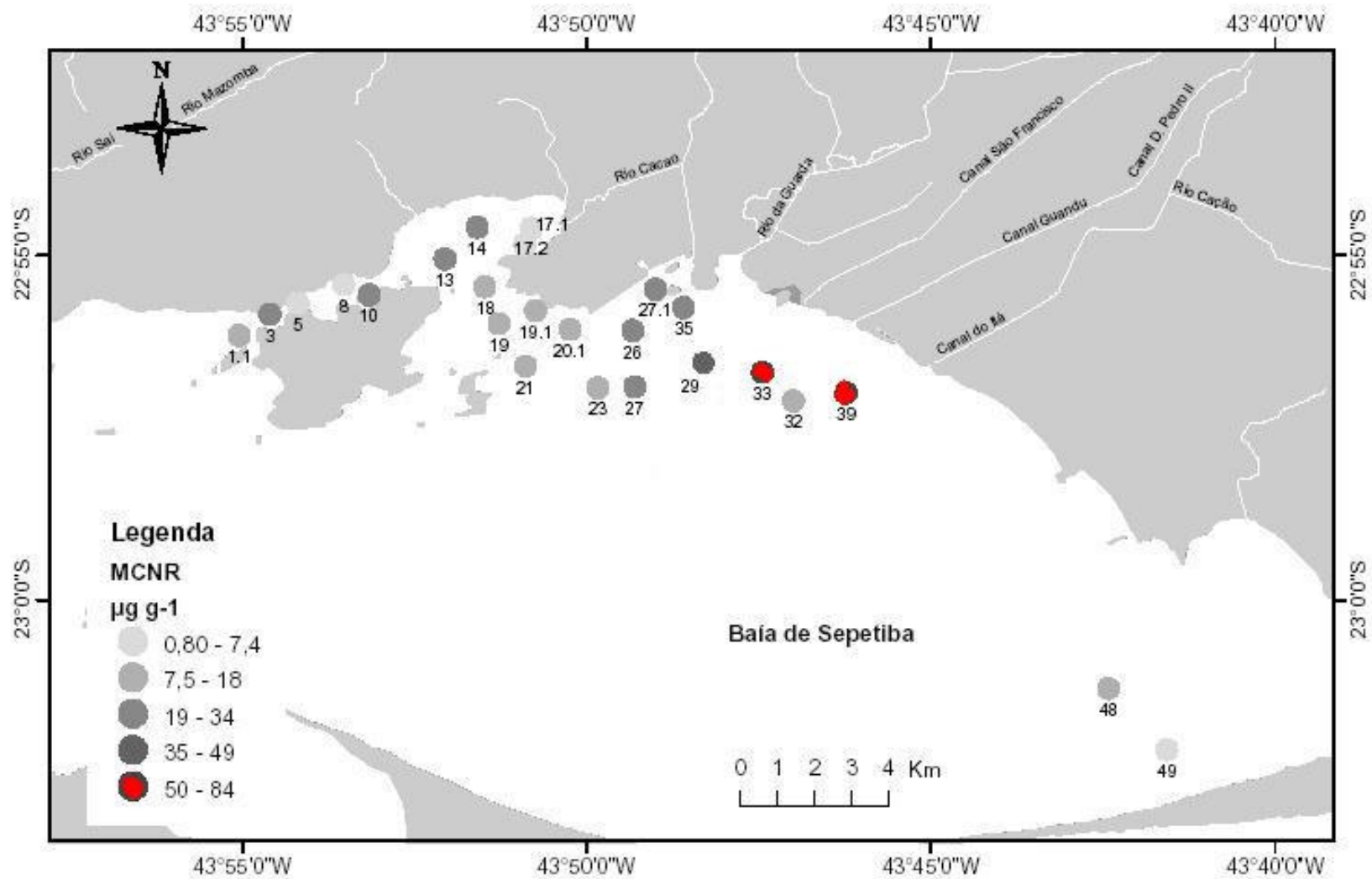


Figura 23 - Distribuição e concentração da mistura complexa não resolvida (MCNR) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

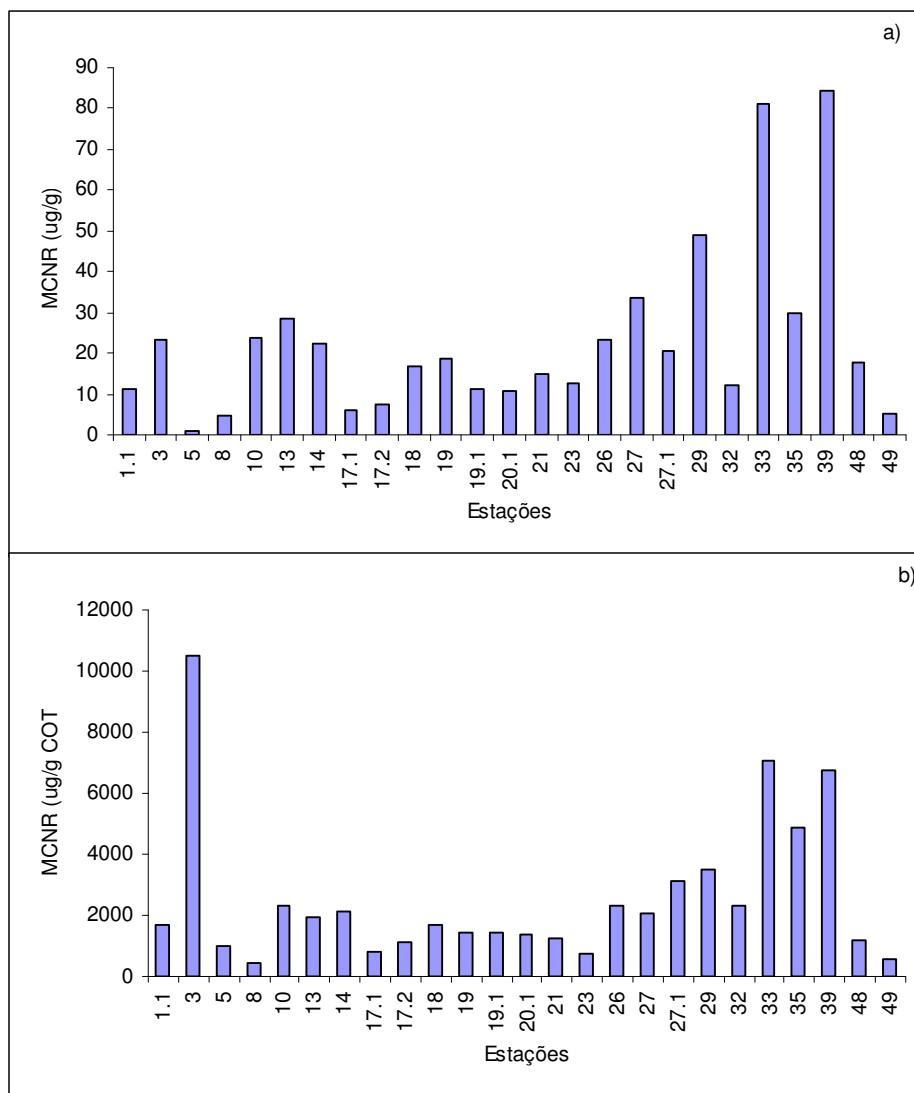


Figura 24 – Concentração da MCNR (a) e concentração da MCNR normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).

Como visto anteriormente (Figura 20), a MCNR foi o principal constituinte do HAT. Nos cromatogramas (apêndice 9.3) é possível verificar que todas as amostras apresentaram uma rampa unimodal entre os compostos  $\text{C}_{18}$  e  $\text{C}_{33}$ , mesmo que discreta, além de alcanos bem definidos sobre a rampa, indicando a presença de óleo bruto intemperizado juntamente com entradas recentes. Algumas estações apresentaram ainda uma segunda rampa menos pronunciada na região do  $\text{C}_{20}$ , representativas de óleos combustíveis e lubrificantes intemperizados (Figura 25). Se a origem e o tipo de petróleo são diferentes, a forma da MCNR também será diferente. Em alguns casos, quando os sedimentos têm múltiplas fontes de hidrocarbonetos, o cromatograma pode apresentar várias rampas (FRYSINGER et al., 2003).

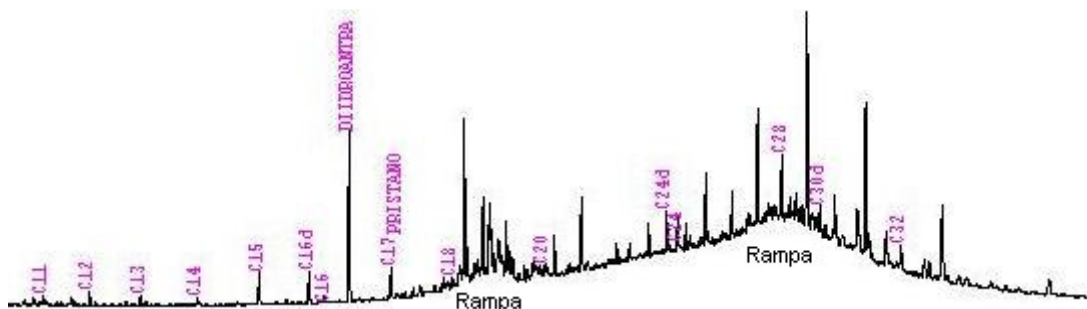


Figura 25 – Mistura complexa não resolvida apresentando uma rampa bimodal (estação 33).

No entanto, somente a concentração e a presença da MCNR não são suficientes para verificar a sua importância no total de HAT. Portanto, utilizou-se a razão entre a concentração da MCNR e o total de hidrocarbonetos resolvidos (MCNR/Res) (Tabela 7).

Somente as estações 5, 29, 33, 35 e 39 apresentaram uma razão MCNR/Res igual ou maior a 4, valor indicativo da poluição por óleo (Figura 26). Contrariando os índices anteriores, a estação 5, no Canal de Itacuruça, apresentou o valor mais alto desta razão, apesar da baixa concentração de HAT e do predomínio de sedimentos mais grosseiros, demonstrando talvez que estes baixos valores são associados a granulometria do sedimento e não a ausência de poluição. As estações 33 e 39 demonstram ser as mais afetadas pela poluição por óleo, juntamente com as estações 29 e 35, também na área de influência dos rios.

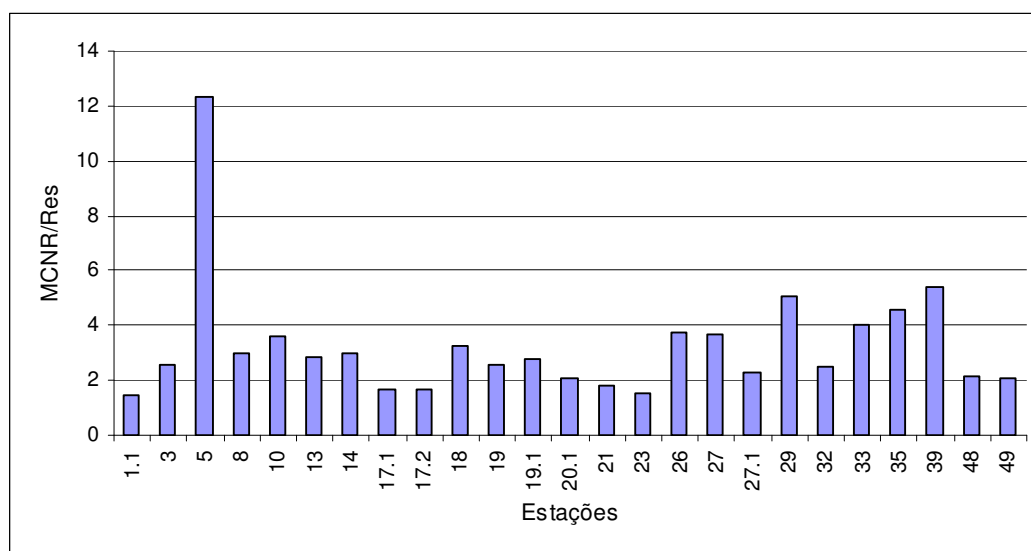


Figura 26 – Razão entre os hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos e os resolvidos (MCNR/Res).

### 6.2.5 Alcanos Isoprenóides – Pristano e Fitano

Estes alcanos isoprenóides são utilizados para verificar o estágio de degradação dos hidrocarbonetos através da razão entre o  $n\text{-C}_{17}/\text{Pri}$  e  $n\text{-C}_{18}/\text{Fi}$ . Como os microorganismos preferem degradar os alcanos normais ao invés dos isoprenóides, compostos mais complexos e resistentes, menores valores indicam a presença de resíduos de óleos degradados, enquanto que valores mais elevados representam um input recente de um óleo (Colombo et al., 1989).

Em função do problema de coeluição do  $n\text{-C}_{17}$ , foi possível apenas utilizar a razão entre o  $n\text{-C}_{18}/\text{Fi}$ . Estes valores oscilaram entre 0,13 e 1,92, sendo que 73% das amostras demonstraram estar em estágio avançado de degradação, apresentando valores menores que 1 (Figura 27).

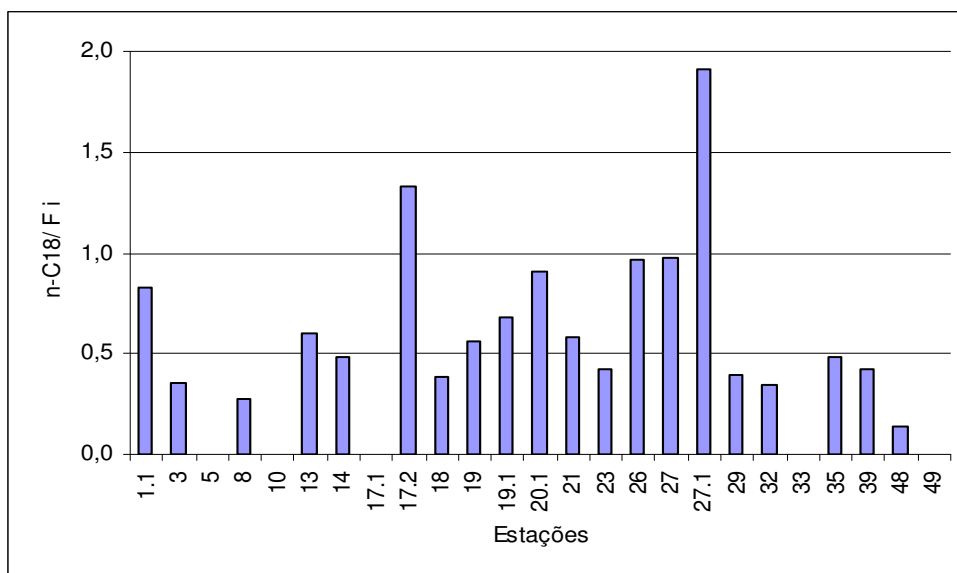


Figura 27 – Razão entre o  $n\text{-C}_{18}$  e o Fitano ( $n\text{-C}_{18}/\text{Fi}$ ).

### 6.2.6 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Totais – HPAs

O estudo dos HPAs é outra ferramenta muito útil na identificação de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos petrogênicos, pois têm sua origem normalmente associada a fontes antrópicas, já que são sintetizados em concentrações muito baixas por alguns organismos (LAW; BISCAYA, 1994). Entram no ambiente marinho através de descargas industriais e domésticas, derrames de petróleo e fontes não pontuais como a lixiviação urbana e transporte atmosférico (NEFF, 1979; EGANHOUSE; KAPLAN, 1982).



Por indisponibilidade de um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM), não foi possível a determinação dos HPAs individualizados para verificar sua origem. Portanto, foi realizado apenas um trabalho preliminar através dos HPAs Totais para ter uma idéia de como está o ambiente em relação a estes compostos.

Na Baía de Sepetiba, a concentração média dos HPAs Totais no sedimento foi de  $13.9 \pm 13,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ , com valores mínimos e máximos entre 2,6 e  $46,3 \mu\text{g.g}^{-1}$  (Tabela 7). Todas as estações apresentaram concentrações superiores a  $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ , valor limite para ambientes não impactados (Figura 28) (HARDY et al., 1977).

A Baía de Sepetiba está localizada próxima aos grandes centros urbanos e industriais do Estado do Rio de Janeiro e, apesar da significativa contribuição biogênica, tem recebido o aporte de hidrocarbonetos antrópicos por diversas vias. As maiores concentrações de HPAs, superiores a  $36 \mu\text{g.g}^{-1}$ , valores elevados que indicam a presença de hidrocarbonetos petrogênicos, foram registradas nas estações 20.1, 26, 27 e 27.1, próximas ao Porto de Sepetiba, onde circulam navios cargueiros de grande porte e próximos de alguns rios que também podem estar introduzindo HPAs. As menores concentrações foram registradas no Canal de Itacuruça e Saco da Coroa Grande, apresentando valores de ambientes influenciados pela atividade antrópica.

Segundo Walsham et.al. (2002) apud Russel et al (2002), concentrações de HPAs em torno de  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$  (equivalentes de óleo cru Forties) são normalmente encontrados em regiões offshore que sofrem atividades de exploração e produção de óleo. Russel et al. (2005), consideraram este valor como o background da região de Fladen Ground e registraram concentrações de HPAs Totais entre 5,5 a  $61,3 \mu\text{g.g}^{-1}$  no ano de 2001, valores semelhantes aos registrados neste trabalho.

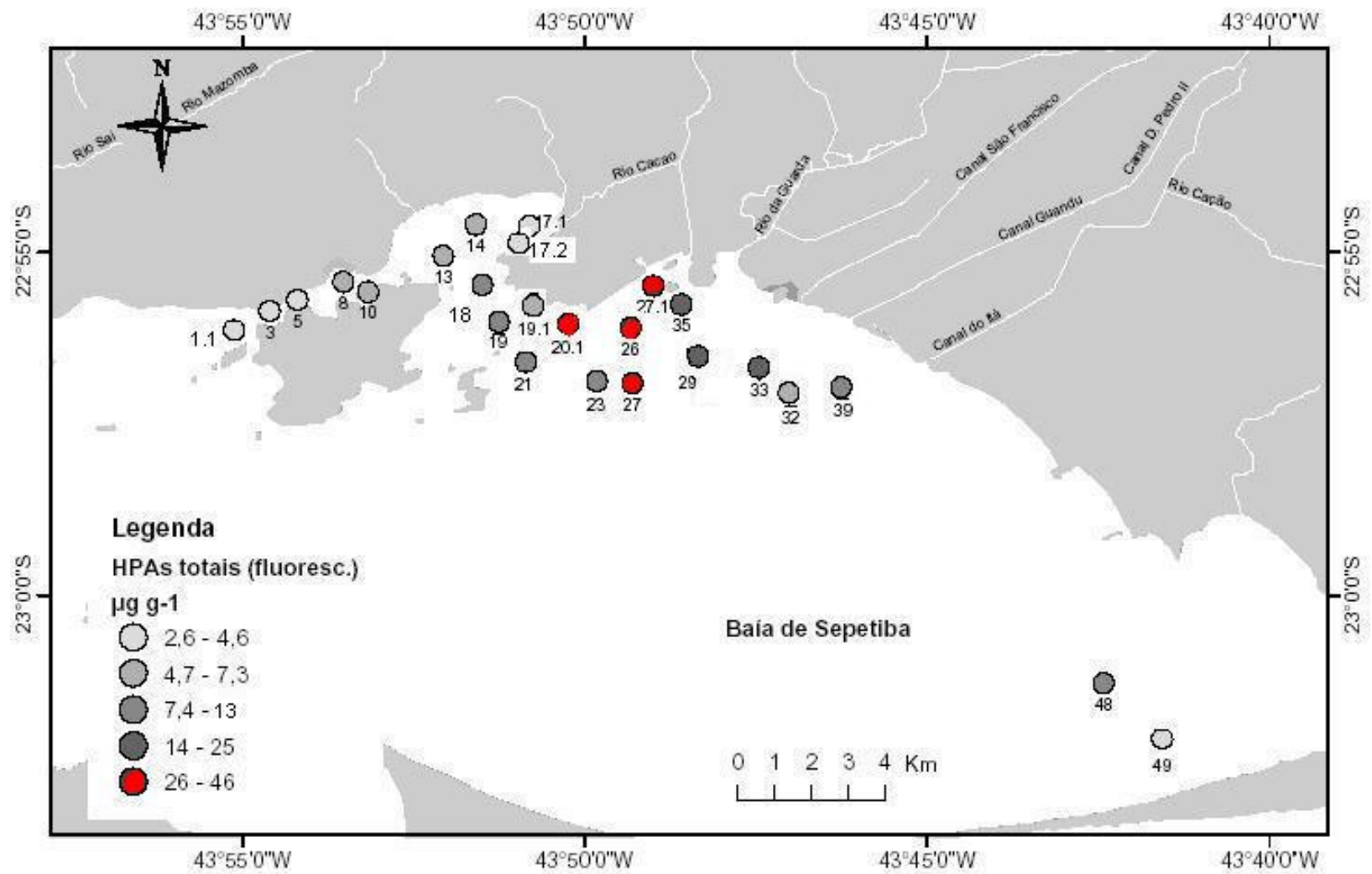


Figura 28 - Distribuição e concentração dos HPAs nas estações da Baía de Sepetiba (µg.g<sup>-1</sup>).

Para os dados normalizados para COT, as concentrações variaram entre 561 e 14609  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , com uma média de  $3374 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \pm 3042$ , sendo que as maiores concentrações foram registradas para as estações 5, 20.1, 26, 27.1 e 35 (Figura 29).

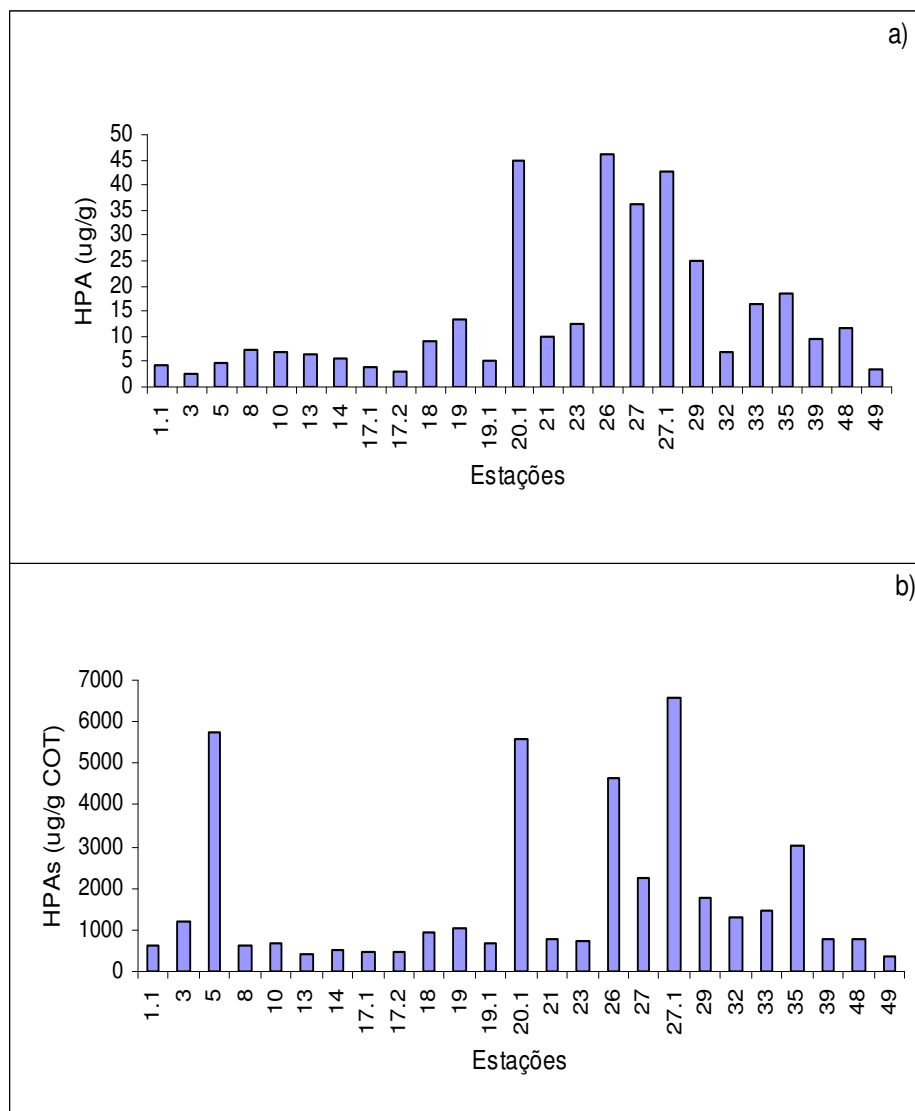


Figura 29 – Concentração de HPAs na Baía de Sepetiba (a) e concentração de HPAs normalizados em COT (b) ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

O Índice de correlação de Pearson não mostrou uma boa correlação entre os dados de HAT e HPAs ( $r = 0,11$ ).

Como os hidrocarbonetos estão normalmente associados à matéria orgânica, pode-se fazer uma associação entre as concentrações de HPAs ao percentual de carbono orgânico para verificar esta relação (WITT, 1995). No entanto, como ocorreu com o HAT, não houve uma boa correlação entre os HPAs e o teor de COT ( $r = 0,14$ ). Também não foi observado uma correlação significativa entre os HPAs e os sedimentos finos ( $r = 0,29$ ).

### 6.3 ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE SEPETIBA

Para uma melhor caracterização da origem dos hidrocarbonetos na Baía de Sepetiba através de todos os índices, a Baía de Sepetiba foi dividida em 5 setores, de acordo com sua localização geográfica/atividade, como demonstrado a seguir (Figura 30):

- Setor 1 - Canal de Itacuruça: estações 1.1, 3, 5, 8 e 10.
- Setor 2 - Saco da Coroa Grande: 13, 14, 17.1 e 17.2.
- Setor 3 – Região do Porto de Sepetiba e Rio Mazomba: 18, 19, 19.1, 20.1, 21, 23, 26, 27 e 27.1.
- Setor 4 – Região sob a influência dos rios (Canal de São Francisco, Guandu e Itá): 29, 32, 33, 35 e 39.
- Setor 5 – Estações entre a Restinga da Marambaia e a cidade de Sepetiba: 48 e 49.

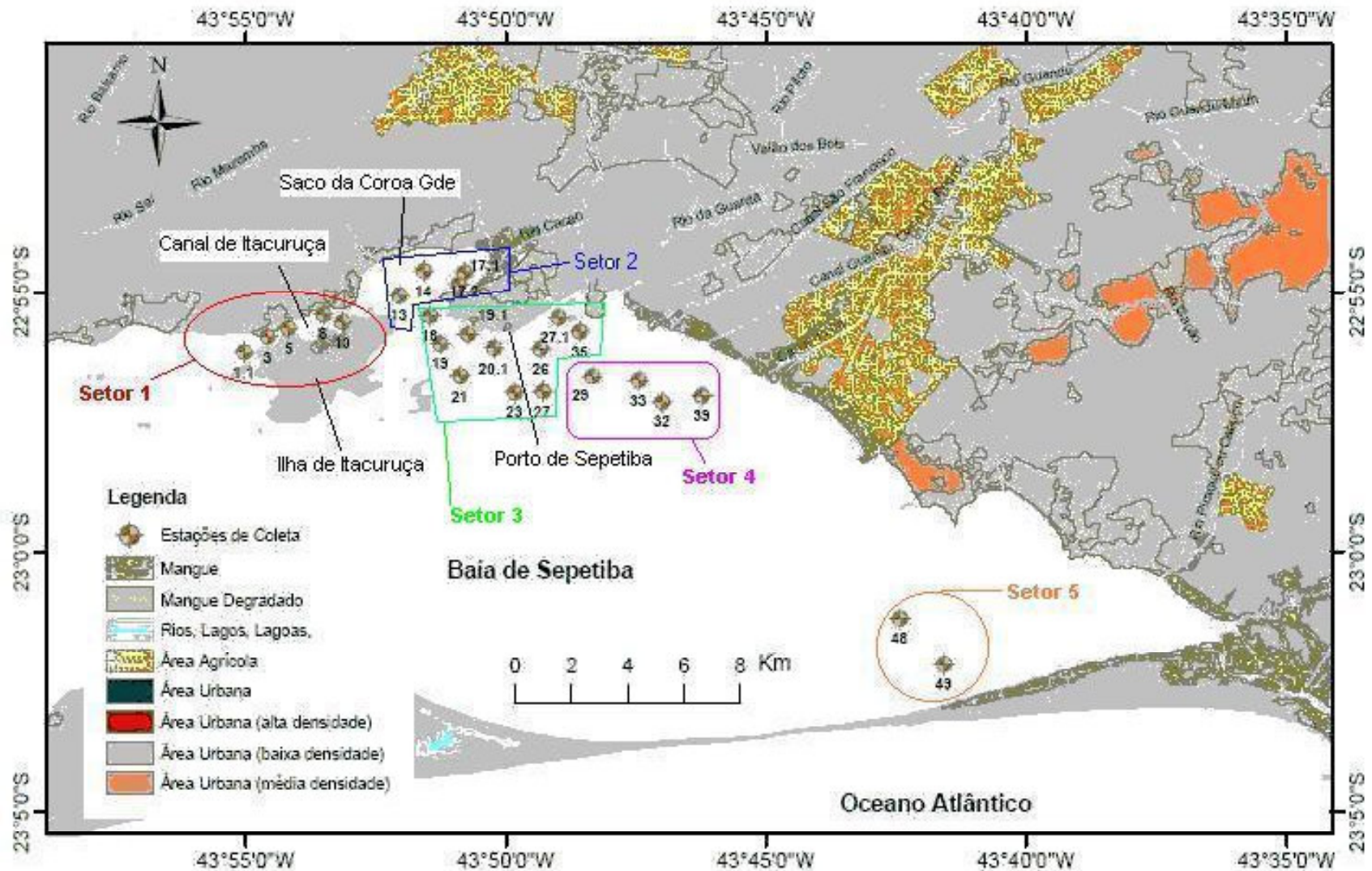


Figura 30 – Mapa dos setores na Baía de Sepetiba.

## Setor 1 – Canal de Itacuruça

Nas margens do Canal de Itacuruça está situada a cidade de mesmo nome que atrai milhares de turista para a região durante os meses de verão. Abriga em suas águas um número expressivo de embarcações de pesca e lazer atracados em marinas e ancoradouros naturais. Para o abastecimento destas embarcações existe um posto de abastecimento na beira do canal. Observa-se também algumas tubulações de esgoto lançando efluentes domésticos diretamente para as águas da baía. Na saída do canal, em direção ao Saco da Coroa Grande, está presente um manguezal degradado e do outro lado, na Ilha de Itacuruça, outro manguezal em bom estado de conservação e outros vegetais superiores.

As baixas concentrações de HAT registradas neste setor indicam que as fontes biogênicas de hidrocarbonetos estão predominando sob as petrogênicas, uma vez que as concentrações estão abaixo de  $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ . Verificando-se a distribuição dos n-alcenos, nota-se nitidamente a predominância dos n-alcenos ímpares provenientes de hidrocarbonetos biogênicos derivados de plantas superiores terrestres. Este dado é confirmado pelo cálculo do IPC, cujos valores maiores que 4 refletem a contribuição natural. A exceção foi a estação 5 que apresentou fontes distintas para cada um destes índices, caracterizando uma mistura de fontes.

Apesar da MCNR estar presente em todas as estações, o que caracteriza a presença de compostos intemperizados de petróleo, as razões de MCNR/Res foram menores que 4, indicando a introdução destes compostos, mas com baixa contaminação. No entanto, de acordo com as concentrações de HPAs superiores a  $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ , valor máximo estabelecido para sedimentos não contaminados, compostos de origem petrogênica também estão sendo introduzidos no sistema.

Estes dados demonstram que as fontes de hidrocarbonetos refletem bem as características locais do Canal de Itacuruça, recebendo contribuição de hidrocarbonetos biogênicos através da vegetação existentes nas suas margens, como também o aporte de fontes antrópicas, resultantes do lançamento de esgoto doméstico e derivados de petróleo das embarcações que ali navegam, causando uma leve contaminação por hidrocarbonetos petrogênicos.

## **Setor 2 – Saco da Coroa Grande**

O Saco da Coroa Grande é uma pequena enseada quase confinada entre as Ilhas da Madeira e Itacuruça, apresentando uma baixa circulação das águas. Abriga em suas margens pequenas vilas de pescadores, e em seu entorno, bosques de mangues, além de vegetação de Mata Atlântica se estendendo vão quase até o mar.

Assim como observado no setor 1, esta enseada também apresentou concentrações de HAT, valores de IPC e MCNR/Res caracterizando uma maior introdução de fontes naturais de hidrocarbonetos. A distribuição dos n-alcanos demonstra bem este aporte (Apêndice 9.3).

Já as concentrações de HPAs indica que hidrocarbonetos petrogênicos também estão presentes, resultado provavelmente do lançamento de derivados de petróleo pelas embarcações de pesca e lazer e de esgoto doméstico. Portanto, estes índices indicam que há uma mistura entre fontes biogênicas e petrogênicas nesta enseada, estando também levemente contaminada por óleo, apresentando uma forte contribuição de fontes naturais de organismos marinhos, verificada pela razão C/N, e de plantas terrestres.

## **Setor 3 – Região do Porto de Sepetiba**

O Porto de Sepetiba, um dos maiores portos da América Latina, tem recebido um número crescente de navios para transporte de cargas à granel, principalmente, com calados cada vez maiores. O aumento do calado requer um aprofundamento do canal através de dragagens periódicas. Como resultado desta atividade, pode haver uma ressuspensão dos sedimentos e conseqüentemente, possível remobilização de compostos potencialmente poluidores. Além disso, a grande movimentação destas embarcações podem estar introduzindo hidrocarbonetos petrogênicos para a baía através de despejos propositais ou acidentais.

Esta região também pode estar sendo influenciada pelo Rio Mazomba que desemboca nesta área da Baía de Sepetiba, carreando compostos naturais, assim como a carga antrópica das cidades que o margeiam.

As concentrações de HAT para estas estações foram novamente menores que  $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . No entanto, as concentrações de HPAs foram as maiores para toda a área de estudo, caracterizando a poluição por hidrocarbonetos de petróleo. Os valores de IPC indicam uma

mistura de fontes na maioria das estações. A MCNR está presente em todas as amostras, porém, com razões MCNR/RES apresentando valores inferiores a 4.

Toda esta região demonstra estar contaminada por hidrocarbonetos de petróleo como decorrência das atividades que são desenvolvidas em seu entorno, pela grande circulação de embarcações, queima de combustíveis fósseis e lançamento de efluentes. O componente biogênico, apesar de estar presente na distribuição dos n-alcenos, é menos significativo neste setor.

#### **Setor 4 – Região sob a influência dos rios**

Toda esta região é diretamente influenciada pelas águas fluviais dos rios da Guarda, Canal do São Francisco, Itá e principalmente do Canal do Guandu, que recebe toda a carga antrópica da Baixada Fluminense e da Zona Oeste do Rio de Janeiro, localizadas em sua bacia de drenagem. Além do fator antrópico, deve-se considerar os extensos manguezais existentes em toda a região, desde a Ilha da Madeira até a cidade de Sepetiba.

Esta região foi considerada a mais impactada de toda a área de estudo, apresentando as maiores concentrações de HAT, sendo que as estações 33 e 39, localizadas bem próximas a foz do Canal do São Francisco e do Guandu apresentaram valores em torno de  $100 \mu\text{g.g}^{-1}$  e índices indicativos da poluição por petróleo e derivados. Neste setor foi encontrada a maior heterogeneidade da distribuição dos hidrocarbonetos na área estudada, onde se observa estações dominadas por hidrocarbonetos de petróleo, mais contaminadas, ao lado de estações com menor contaminação, onde houve um predomínio de compostos de origem natural continental.

As concentrações de HPAs também foram elevadas, sendo o segundo setor com os mais altos valores destes compostos. O resultado do índice MCNR/Res apontam para o predomínio de fontes petrogênicas. A MCNR destas estações foram as maiores em toda a área de estudo, caracterizando nitidamente a presença de produtos petrogênicos.

O IPC indicou uma mistura entre fontes biogênicas e antrópicas, sendo que em todos os cromatogramas observa-se hidrocarboneto proveniente de plantas terrestres, caracterizados pela presença de n-alcenos de maior peso molecular, com predominância de compostos com cadeias com número ímpar de carbono.

De uma forma geral, este setor foi caracterizado como o mais poluído da região, estando contaminado por hidrocarbonetos de petróleo, provenientes principalmente das cargas



antrópicas das cidades localizadas na bacia de drenagem da Baía de Sepetiba que lançam os efluentes industriais e domésticos nos rios, sendo transportados até a baía, subestimando as contribuições naturais de hidrocarbonetos biogênicos oriundos dos extensos manguezais da região.

#### **Setor 5 – Estações entre a Restinga da Marambaia e a cidade de Sepetiba.**

Estas duas estações de coleta estão localizadas no centro da baía, entre a cidade de Sepetiba e da Restinga da Marambaia, distantes da influência dos rios e cidades. A fonte de matéria orgânica terrestre mais próxima é o manguezal de Guaratiba.

As concentrações de HAT neste setor, assim como na maioria das estações da área de estudo, foram baixas. No entanto, o mesmo não ocorreu com os HPAs Totais, sendo que a estação 48 apresentou concentrações muito mais elevadas do que a 49. O mesmo foi observado nos hidrocarbonetos alifáticos, apesar da baixa concentração.

Observando-se o padrão de circulação das correntes na Baía de Sepetiba, verifica-se que estas circulam no sentido horário, carreando provavelmente os hidrocarbonetos petrogênicos provenientes dos rios para estas regiões, principalmente para a estação 48, mais exposta a estas correntes. Os valores de IPC e de MCNR/Res se contradizem. O IPC indica contaminação petrogênica, enquanto que os valores obtidos de MCNR/Res são atribuídos para regiões não contaminadas. Desta forma, conclui-se que esta área, apesar da distância das influências antrópicas, vem sofrendo com a poluição dos hidrocarbonetos de petróleo, sendo transportados através das correntes que circulam na Baía de Sepetiba. O componente biogênico está presente na distribuição individual dos n-alcanos, mas em pequenas proporções.

## 7 CONCLUSÕES

A concentração do HAT na Baía de Sepetiba foi menor que  $50\mu\text{g.g}^{-1}$  na maioria das estações, indicando que os hidrocarbonetos de origem biogênica podem estar predominando sob os antrópicos. As exceções foram as estações 33 e 39, que apresentaram concentrações em torno de  $100\mu\text{g.g}^{-1}$ , valor acima do qual está clara a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo e a estação 29 que apresentou uma concentração de  $58,4\mu\text{g.g}^{-1}$ . Em relação as concentrações de HPAs, todas as estações apresentaram valores superiores a  $2\mu\text{g.g}^{-1}$ , valores típicos de ambientes costeiros influenciados pela atividade antrópica, sendo necessário a utilização de outros parâmetros para verificar a origem destes hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos apresentam-se como uma mistura entre fontes biogênicas e antropogênicas em toda a área de estudo. Verificou-se através de alguns índices, como por exemplo, HPAs e MCNR, que todas as estações de coleta recebem inputs de hidrocarbonetos de petróleo, mesmo que em baixas concentrações. No entanto, observou-se através dos cromatogramas e do IPC que existe também uma forte contribuição biogênica, provenientes provavelmente dos manguezais que recobrem extensas áreas da baía.

Infelizmente, pelos problemas citados anteriormente, não foi possível avaliar a contribuição dos organismos fitoplancctônicos na introdução de hidrocarbonetos biogênicos para a baía através dos alifáticos. A única maneira encontrada para verificar esta contribuição foi através da utilização da razão C/N, que demonstrou a importância desses organismos como fonte de matéria orgânica para a baía.

Em relação à distribuição de hidrocarbonetos, os dados indicam que toda a área de estudo está sendo influenciada pelo aporte de hidrocarbonetos de petróleo, em níveis diferenciados. A região próxima a desembocadura dos rios São Francisco e Guandu, principalmente (Setor 4), demonstra ser a região mais afetada pela poluição por hidrocarbonetos petrogênicos, apresentando altos teores de HAT e HPAs, encobrindo o sinal

biogênico dos manguezais. A área influenciada pela atividade do Porto de Sepetiba (Setor 3) também apresentou elevadas concentrações de HPAs, associados principalmente a grande circulação de embarcações presentes nesta região. Os hidrocarbonetos determinados na região do Canal de Itacuruça (Setor 1) e do Saco da Coroa Grande (2) foram predominantemente biogênicos, com aporte hidrocarbonetos de petróleo em menores proporções.

Conclui-se, portanto, que a Baía de Sepetiba está contaminada por hidrocarbonetos de petróleo, apresentando níveis semelhantes aos encontrados em estuários próximos a grandes centros urbanos e industriais, com áreas mais impactadas que outras, havendo uma heterogeneidade espacial na distribuição destes hidrocarbonetos como resultado das suas múltiplas fontes.

A aplicação da metodologia da determinação dos n-alcenos no Instituto de Estudo do Mar Almirante Paulo Moreira – IEAPM / Marinha do Brasil, mostrou-se satisfatória. No entanto, são necessárias algumas revisões no método para sanar alguns problemas encontrados no decorrer da técnica. Os principais pontos a serem revistos são aumentar a recuperação dos subrogados, diminuir a concentração dos brancos de reagente e solucionar o problema de coeluição na faixa do  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  e  $C_{21}$ .

Para uma análise mais detalhada dos hidrocarbonetos antropogênicos, recomenda-se a análise individualizada dos HPAs com o objetivo de verificar a origem petrogênica ou pirolítica desses compostos.

## 8 REFERÊNCIAS

- AMADO FILHO, G. N.; REZENDE, C.E.; LACERDA, L.D. Poluição da Bacia de Sepetiba já ameaça outras áreas. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v.25, n.149, p. 46-48, maio,1999.
- BANKS, P.D.; BROWN, K.M. Hydrocarbon effect on fouling assemblages: the importance to taxonomic differences, seasonal, and tidal variation. **Mar. Environm. Res.**, v.53, p.311-326, 2002.
- BERGE, J.A; LICHTENTALER, R. G.; ORELD, F. Hydrocarbon depuration and abiotic changes in artificially oil contaminated sediment in the subtidal. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.24, p.567-583, 1987.
- BÍCEGO, M.C. **Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho**. São Paulo: Resenha Tributária, 1988. 156f. Dissertação.
- BISHOP, P.L. **Marine Pollution and its control**. [S.l.] McGraw-Hill Book Company, 1983. 387p.
- BOEHM, P.D.; FARRINGTON, J.W. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. **Environm. Sci. e Technol.**, v.18, p.840-845, 1984.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAAH). **Ocean. Acta**, v.16, n.2, p.145-161, 1993.
- BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. **Mar. Pol. Bull.**, v.42, n.12, p.1335-1346, 2001.
- BOURBONNIERE, R.A. et al. Biogeochemical Marker Profiles in Cores of Dated Sediments from Large North American Lakes. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.). **Molecular Markers in Environmental Geochemistry**. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. cap. 9, p.133-150.
- CARLONI, G.G. **Acompanhamento de impacto por óleo em fauna bentônica da zona entremarés de costões rochosos da Ponta do Gambelo, Angra dos Reis – RJ**. Rio de Janeiro, 2002. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em

Oceanografia), Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

COLOMBO, J.C. et al. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and poliaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. **Environ. Sci. Technol.**, v.23, n.7, p.888-894, 1989.

EGANHOUSE, R. P.; KAPLAN, I. R. Extractable organic matter in municipal wastewaters. 2-Hydrocarbons: molecular characterization. **Environ. Sci. Technol.**, v.16, p.541-551, 1982.

FALCÃO, C. et al. Avaliação da influência do óleo bruto na vegetação de manguezal através de experimentos de biorremediação na área adjacente a refinaria Duque de Caxias – RJ. In: SIMPÓSIO SOBRE MONITORAMENTO DO MEIO AMBIENTE MARINHO, 1., 1998, Arraial do Cabo, R.J. **Anais...** Arraial do Cabo, R.J., 1998. p.54.

FALCÃO, C. **Efeitos dos hidrocarbonetos em comunidades do mediolitoral e teste de viabilidade de biorremediadores em derrame de petróleo. Experimentos in situ – Angra dos Reis – RJ.** Rio de Janeiro, 2003. 102f. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

FARRINGTON, J.W.; MEYER, P.A. Hydrocarbons in the marine environment. In: EGLINTON, G. (Ed.). **Environmental Chemistry.** London: Chemical Society, 1975. p.109-136.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in Western North Atlantic surface sediments. **Geoch. Cosm. Acta**, v. 41, p.1627-1641, 1977.

FEEMA/GTZ. **Avaliação da qualidade da água da bacia da Baía de Sepetiba - 1995-1998.** Rio de Janeiro, 1998. 178p. Relatório de Resultados.

FEEMA/GTZ. **Bacias Hidrográficas e Recursos Hídricos da Macroregião 2 – Bacia da Baía de Sepetiba.** Rio de Janeiro, 2001. 178p.

FELTRE, R. **Química Orgânica.** São Paulo: Moderna, 1988. 398p. V.3.

FERREIRA, H.O. **Aporte de hidrocarbonetos de petróleo para a Baía de Guanabara-RJ.** Niterói, 1995. 88f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1995.

FOSTER, M.S.; TARPLEY, J.S.; DEARNS, S.L. To clean or not to clean: the rationale, methods and consequences of removing oil from temperate shores. **NW Environm. J.**, v.6, p. 105-120, 1990.

FRAGOSO, M.R. **Estimativa do padrão de circulação da Baía de Sepetiba (RJ) a través de modelagem numérica.** Rio de Janeiro, 1995. 84f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia), Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

FRYSINGER, G.S. et al. Resolving the Unresolved Complex Mixture in Petroleum-Contaminated Sediments. **Environm. Sci. Technol.**, v.37, p.1653-1662, 2003.

GABARDO, I.T. et. al. **Hydrocarbons and ecotoxicity in seawater and sediment samples of Guanabara Bay after the oil spill in january 2000.** In: INTERNATIONAL OIL SPILL

CONFERENCE, 2001, Tampa, Flórida. Proceedings....Washington, D.C: American Petroleum Institute, 2001. p.941-950.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1-Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea superficial sediments. **Mar Chem.**, v.68, p.265-282, 2000.

GOUGH, M.A.; ROWLAND, S. J. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. **Nature**, London, v.344, p.648-650, 1990.

GRIMER, G.; JACOB, J.; NAUJACK, K.W. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. Inventory by GC-MS-PAH in environmental materials. Part 3. **Fresenius Z Anal. Chem.**, v.314, p.29-36, 1983.

GUNDLACH, E.R.; HAYES, M.O. Vulnerability of Coastal Environments to Oil Spill Impacts. **Mar. Technol. Soc. Journal**, v.12, n.4, p.18-27, 1978.

HAMACHER, C. **Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara**. Rio de Janeiro, 1996. 103f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

HARDY, R. et. al. Hydrocarbons in the marine environment. **Rapp. P. v. Reún. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.**, v.71, p.17-26, 1977.

HOWARTH, R.W. Determining the ecological effects of oil pollution in marine ecosystems. In: LEVIN, S.A. et al (Ed.). **Ecotoxicology: problems and approaches**. New York: Springer-Verlag, 1989. p. 69-97.

IMO-International Maritime Organization. **Manual for Oil Pollution**. London, 1998. 38p.

ITOPF-International Taker Owner Pollution Federation. **Response to marine oil spills**. London, 1987. 112p.

ITOPF-International Tanker Owners Pollution Federation. **Response to marine oil spill**. London, 1993.

ITOPF-International Taker Owner Pollution Federation. **Fate e Effects**. Disponível em: <<http://www.itopf.org/#menu>> Acesso em: 2003.

KRAHN, M.M.; STEIN, J.E. Assessing exposure of marine biota and habitats to petroleum compounds. **Anal. Chem.**, v.70, n.5, p.186A-192A, 1998.

LAW, R. J.; BISCAYA, J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. **Mar. Pollut. Bull.**, v.29, p.235-241, 1994.

LIPIATOU, E; ALBAIGES, J. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. **Mar. Chem.**,v.46. p.153-164, 1994.

LOURENÇO, R.A. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonatos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e**

**Alquenonas.** São Paulo, 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MASSONE, C.G. **Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, estação de tratamento de efluentes de Cabiúnas e emissário de Ipanema – RJ.** Rio de Janeiro, 2004. 138f.. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2004.

MASUREK, M.A.; SIMONEIT, B.R.T. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: KEITH, L.H. (Ed.). **Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air.** Boston: Ann. Arbor Science, 1984. p. 353-370.

MEDEIROS, P. M. **Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos.** São Paulo, 2000. 102f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. São Sebastião, SP-Brazil. **Mar. Poll. Bull.**, v.49. p.892-899, 2004.

MELGES-FIGUEIREDO, L. H. **Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores.** Rio de Janeiro, 1999. 194f. Tese (Doutorado em Química Analítica), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

MENICONI, M.F.G.; et al. Brazilian oil spills chemical characterization – case studies. **Environm. Foren.**, v.3, p.303-321, 2002.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chem. Geol.**, v.144, p.289-302, 1994.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic and paleoclimatic process. **Org. Geochem.**, v.27, p.213-250, 1997.

MILANELLI, J.C.C. **Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barqueçaba, São Sebastião, SP.** São Paulo, 1994. Dissertação (Mestrado) - Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 1994.

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

NEFF, J.M. et al. Effects of weathering on the toxicity of three offshore Australian crude oil and a diesel fuel to marine animals. **Environm. Toxic. and Chem.**, v.19, p.1809-1821, 2000.

NEWAY, S.; SEED, R. The effects of the “Marker” oil spill on the rocky intertidal communities in South Shetland, Scotland. **Mar. Poll. Bull.**, v.30, n.4, p.274-280, 1995.

NISHIGIMA, F. N.; WEBER, R. R.; BICEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Mar. Pollut. Bull.**, 2001. (in press).

NOAA- National Oceanic and Atmospheric Administration. **Oil spill impacts and the biological basis for response guidance: an applied sintesis of research on three subartic intertidal communities.** Washington: Nacional Ocean Service, 1998. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 125.

NRC-National Research Council. **Oil in the sea, inputs, fates and effects.** Washington D. C: National Academy Press, 1985. 602p..

NRC-National Research Council. **Oil in the sea III: Inputs, fates and effects.** Washington D.C: National Academy Press, 2003. 257p. Disponível em: <<http://www.nap.edu/about/availpdf.phtml>>. Acesso em: 2005.

OLIVEIRA-SILVA, P. **Biofaciologia, relações ecológicas e paleoecológicas na Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro, com base na associação de foraminíferos bentônicos recentes.** Rio de Janeiro, 2003. 154 f. Dissertação (Mestrado em Análises de Bacias e Faixas Móveis) - Faculdade de Geologia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

OLIVIERI, J.C. **Programas Interlaboratoriais.** Disponível em: <<http://jcolivieri.sites.uol.com.br>>. Acesso em: 2003.

PETERS, K. E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. **The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history.** Cambridge: University Press, 2005. V.1.

READMAN, J.W.B. et al. Recovery of the coastal marine environment in the Gula following the 1991 war-related oil spill. **Mar. Poll. Bull.**, v.32, n.6, p.493-498, 1996.

READMAN, J.W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Mar. Poll. Bull.**, v.44., p.48-62, 2002.

RUSSELL, M. et al. The effects of oil exploration and production in the Fladen Ground: Composition and concentration of hydrocarbons in sediment samples collected during 2001 and their comparison with sediment samples collected in 1989. **Mar. Poll. Bull.**, v.50, p.638-651, 2005.

SALIOT, A. Natural hydrocarbons in seawater. In: DUURSMA, E.; DAWSON, R. (Ed.) **Marine Organic Chemistry.** Amsterdam: Elsevier, 1981. p. 327-374.

SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Vulnerabilidade do litoral norte do Estado de São Paulo a vazamentos de petróleo e derivados. In: SIMPÓSIO DE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA. ESTRUTURA, FUNÇÃO E MANEJO, 2., 1990, Águas de Lindóia, SP. **Anais...** Águas de Lindóia, São Paulo, 1990. v.2, p.375-399.

SIGNORINI, S.R. A study of the circulation in Bay of Ilha Grande and Bay of Sepetiba. Part I – A survey of the circulation based on experimental field data. **Bol. I.O.**, v.29, n.1, p.41-55, 1980.

SILVA, C. E. M. **Estudo sobre a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos da Baía de Sepetiba.** Rio de Janeiro, 2002. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Oceanografia), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.



TANIGUCHI, S. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro.** São Paulo, 2001. 160f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

TOLOSA, I. et. al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Mar. Poll. Bull.**, v.48, p.44-60, 2004.

UNEP/IOC/IAEA. **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments.** [S.l.], 1992. 75p. ( Methods for Marine Pollution Studies n.20)

VIEIRA, S. **Introdução à bioestatística.** 4.ed. Rio de Janeiro: Campus, 1986. 294p.

VOLKMAN, J. K. et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci. Tot. Environ.**, v.112, p.203-219, 1992.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; MURRAY, A.P. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons en aquatic environments. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.). **Molecular Markers in Environmental Geochemistry.** Washington, DC: American Chemical Society, 1997. cap. 8, p.110-132.

WAKEHAM, S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Mar. Chem.**, v.53. p.187-205, 1996.

WANG, Z.; FINGAS, M.F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Mar. Pollut. Bull.**, v.47. p. 423-452, 2003.

WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon in water and sediments of the Baltic Sea. **Mar. Pollut. Bull.**, v.31, p.237-248, 1995.

YOUNGBLOOD, W.W.; BLUMER, M.; GUILLARD, R.L.; FIORE, F. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine algae. **Mar. Biol.**, v.8, p.190-201, 1971.

ZANARDI, E. et al. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in Sao Sebastian, SP, Brazil. **Mar. Pollut. Bull.**, v. 8, n.4, p.261-267, 1999.

ZHOU, J.L; MASKAOUI, K. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China. **Environm. Poll.**, v.121, p.269-281, 2003.

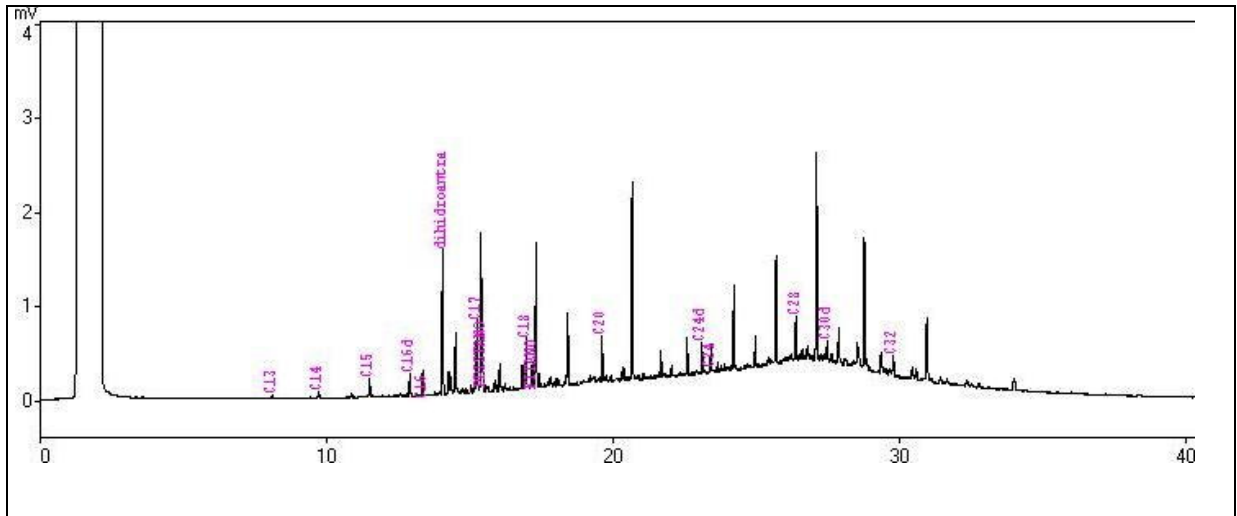
## **9 APÉNDICE**

A.1 RESULTADOS DO TESTE DE REPETIBILIDADE REALIZADO NO IEAPM (ng.g<sup>-1</sup>).

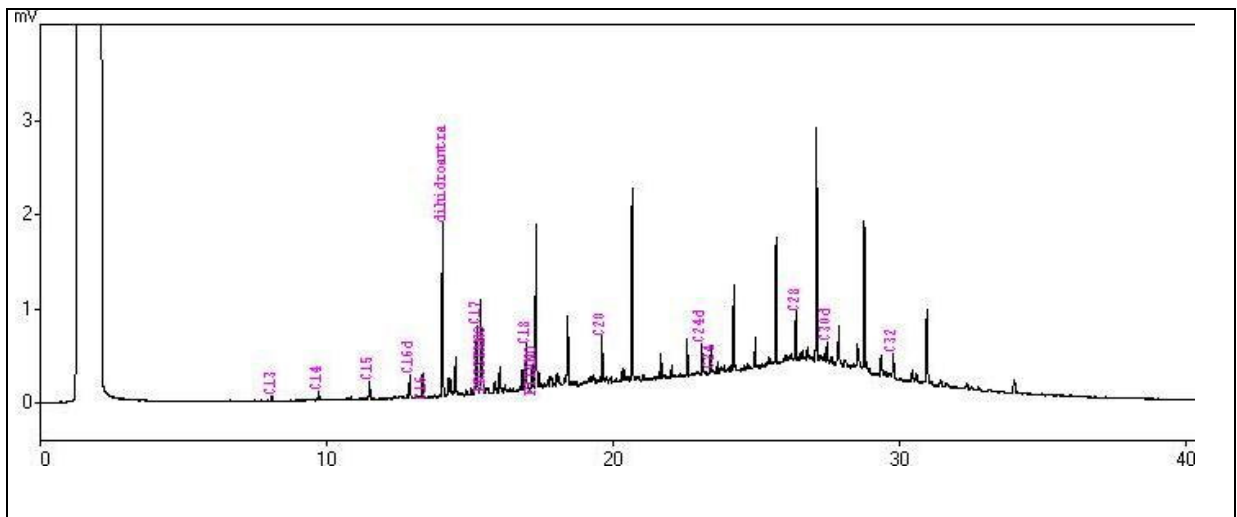
Compostos	T1	T2	T3	X	s	CV
n-C15	93,4	82,8	152,0	109,4	37,3	34
n-C16	120,1	94,1	143,2	119,1	24,6	21
n-C17	454,6	374,1	497,0	441,9	62,4	14
Pristano	171,7	172,2	216,7	186,8	25,8	14
n-C18	239,2	182,3	244,5	222,0	34,5	16
Fitano	201,3	168,9	205,5	191,9	20,0	10
n-C19	383,1	324,8	479,4	395,8	78,0	20
n-C20	209,6	191,6	238,5	213,2	23,7	11
n-C21	1040,2	923,7	1156,5	1040,1	116,4	11
n-C22	105,5	87,0	112,0	101,5	13,0	13
n-C23	179,1	161,7	199,3	180,0	18,8	10
n-C24	103,3	98,9	119,8	107,3	11,1	10
n-C25	326,3	300,4	381,0	335,9	41,2	12
n-C26	82,2	64,3	114,0	86,8	25,2	29
n-C27	537,7	516,9	648,9	567,8	71,0	13
n-C28	183,7	177,9	230,4	197,3	28,8	15
n-C29	1363,1	1314,0	1609,7	1429,0	158,5	11
n-C30	206,9	197,8	263,8	222,8	35,8	16
n-C31	1302,8	1292,6	1535,2	1376,9	137,2	10
n-C32	280,0	201,6	249,4	243,7	39,5	16
n-C33	876,0	823,2	994,9	898,0	87,9	10

T1, T2, e T3 – réplicas; X – média; s – desvio padrão; CV – coeficiente de variação (%); Σ n-alc – Total de n-alcanos; Σ Res – Total de Hidrocarbonetos Resolvidos; MCNR – Mistura Complexa Não Resolvida; HAT – Hidrocarbonetos Alifáticos Totais.

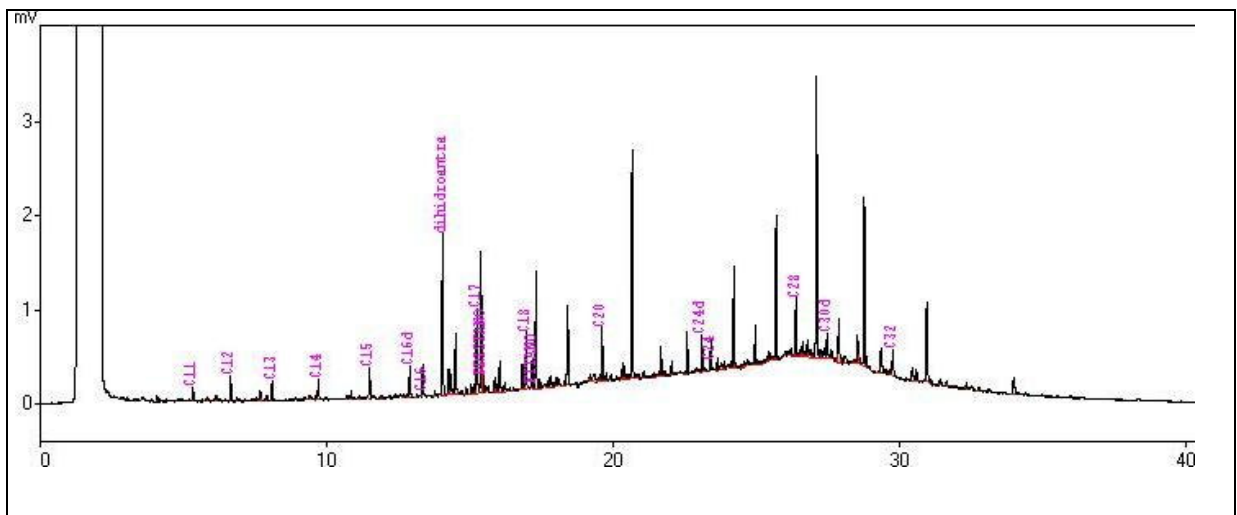
Cromatograma da amostra T1.



Cromatograma da amostra T3.



Cromatograma da amostra T4.

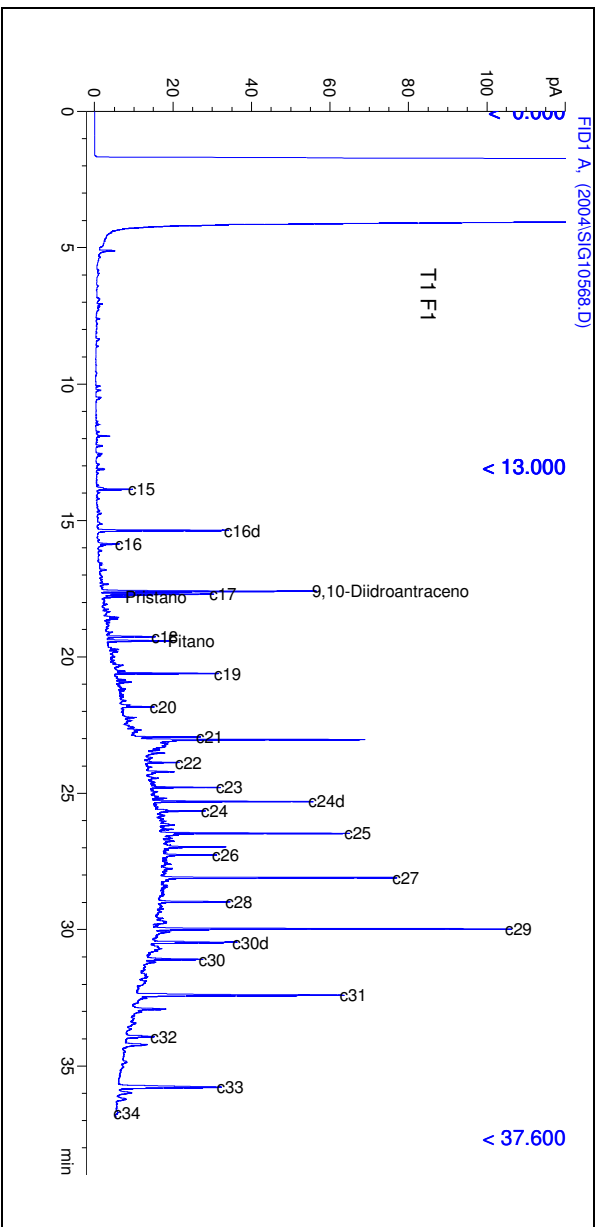


A.2 RESULTADOS DO TESTE DE REPETIBILIDADE REALIZADO NA UERJ (ng.g<sup>-1</sup>).

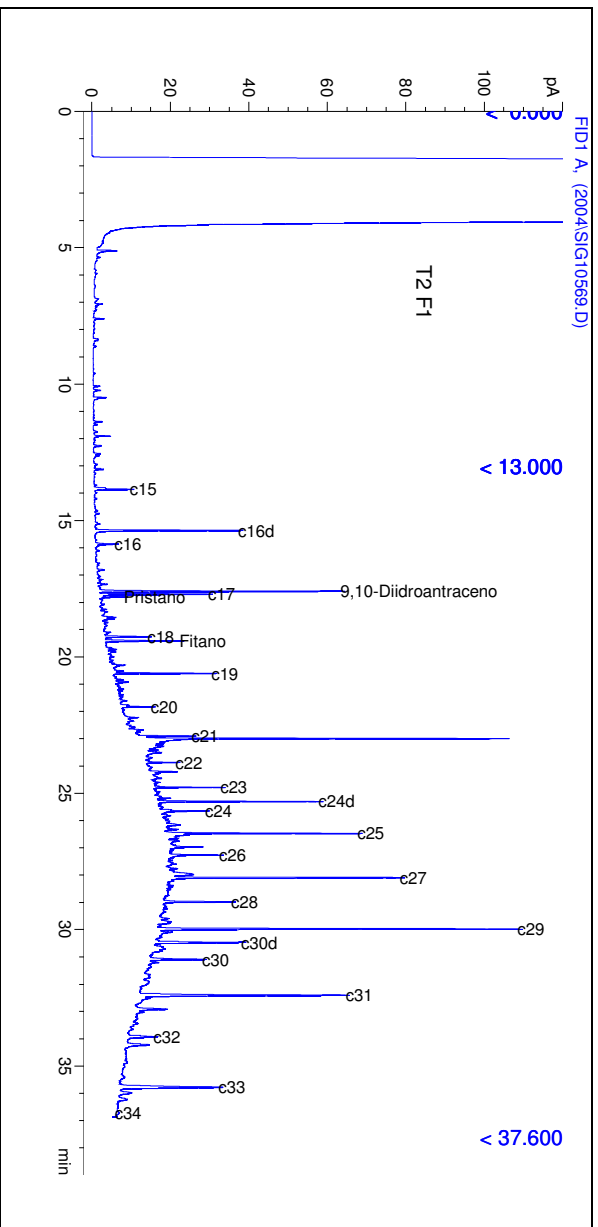
Compostos	T1	T2	T3	T4	X	s	CV
n-C15	83,4	144,1	121,5	92,9	110,5	27,6	25
n-C16	71,6	66,3	85,6	74,8	74,6	8,2	11
n-C17	178,3	157,7	214,3	179,8	182,5	23,4	13
Pristano	97,9	88,8	120,9	108,8	104,1	13,9	13
n-C18	160,4	131,2	196,8	166,9	163,8	26,9	16
Fitano	252,4	260,9	290,4	288,4	273,0	19,2	7
n-C19	286,6	252,7	347,7	298,8	296,5	39,3	13
n-C20	55,6	49,4	77,7	67,1	62,4	12,6	20
n-C21	200,1	142,1	236,4	198,4	194,2	38,9	20
n-C22	151,1	93,0	168,4	156,9	142,4	33,7	24
n-C23	285,9	246,9	330,4	281,9	286,3	34,2	12
n-C24	167,3	229,3	189,2	264,9	212,7	43,2	20
n-C25	714,6	618,2	815,2	702,3	712,6	80,7	11
n-C26	83,2	88,0	94,3	87,5	88,2	4,6	5
n-C27	1116,8	934,0	1212,3	1011,5	1068,6	121,6	11
n-C28	399,8	355,8	483,6	408,9	412,0	53,1	13
n-C29	2078,7	1848,6	2402,4	2074,8	2101,2	227,8	11
n-C30	362,6	321,9	438,7	376,5	374,9	48,4	13
n-C31	1406,3	1225,4	1676,3	1399,8	1426,9	186,1	13

T1, T2, T3 e T4 – réplicas; X – média; s – desvio padrão; CV – coeficiente de variação (%);  $\Sigma$  n-alc – Total de n-alcenos;  $\Sigma$  Res – Total de Hidrocarbonetos Resolvidos; MCNR – Mistura Complexa Não Resolvida; HAT – Hidrocarbonetos Alifáticos Totais.

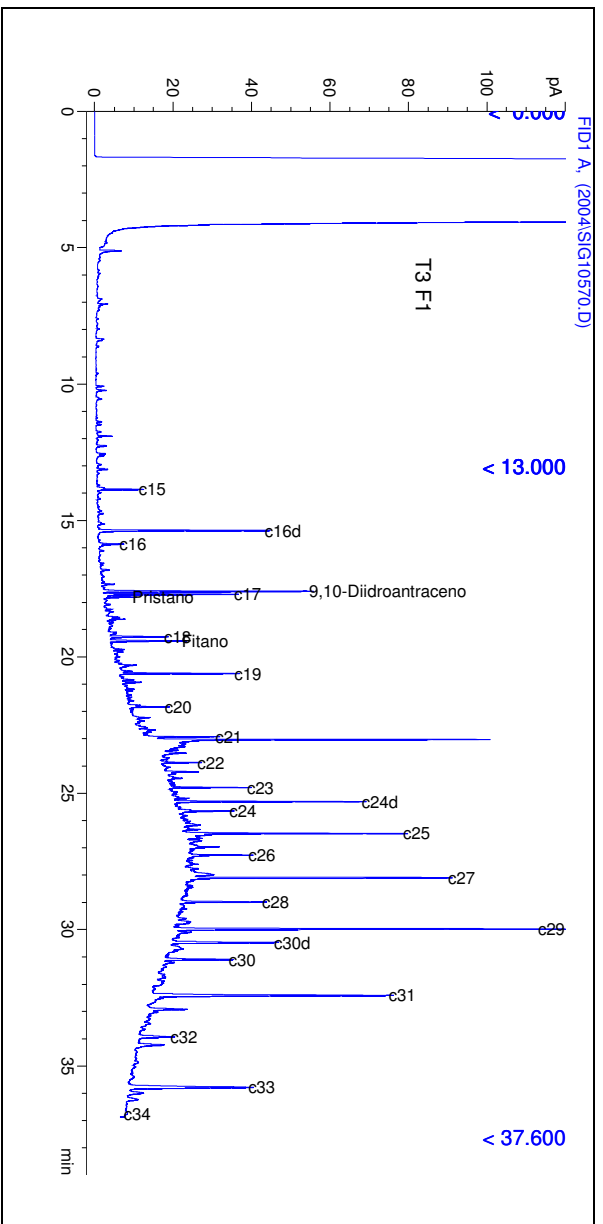
Cromatograma da amostra T1.



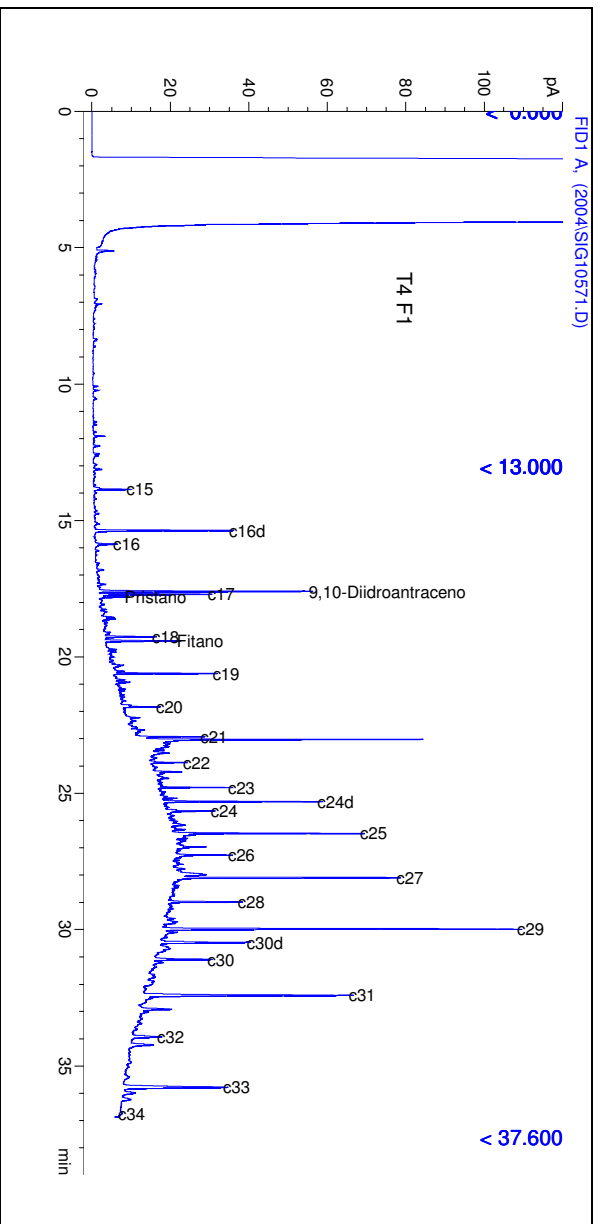
Cromatograma da amostra T2.



Cromatograma da amostra T3.



Cromatograma da amostra T4.



A.3 RESULTADOS DA ANÁLISE DE UM SEDIMENTO FORNECIDO PELO IAEA  
(ng.g<sup>-1</sup>).

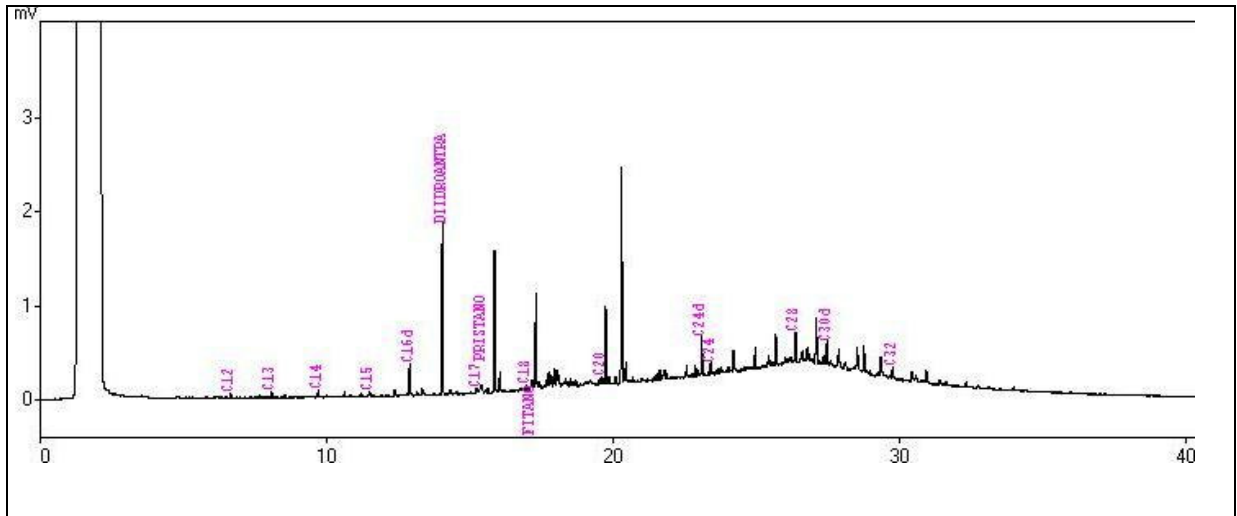
Composto	SD1	SD2	SD3	X	s	CV
n-C14	120,1	139,6	139,8	133	11	8
n-C15	88,2	91,3	95,0	91	3	4
n-C16	48,7	56,1	93,8	66	24	37
n-C17	0,0	4,1	56,1	20	31	156
Pristano	240,9	237,9	277,4	252	22	9
n-C18	6,3	21,0	6,2	11	9	77
Fitano	426,6	364,1	346,6	379	42	11
n-C19	51,9	43,7	42,5	46	5	11
n-C20	79,8	104,0	51,4	78	26	34
n-C21	65,9	66,3	64,4	66	1	2
n-C22	107,6	135,4	128,6	124	15	12
n-C23	226,3	222,6	244,5	231	12	5
n-C24	138,4	135,6	187,2	154	29	19
n-C25	213,2	271,0	307,0	264	47	18
n-C26	134,3	167,3	155,8	152	17	11
n-C27	450,3	447,1	412,7	437	21	5
n-C28	507,9	487,8	457,3	484	25	5
n-C29	1262,2	1214,4	1347,8	1275	68	5
n-C30	490,9	458,5	582,8	511	64	13
n-C31	1033,6	911,4	1041,2	995	73	7
n-C32	517,1	458,4	529,8	502	38	8

SD1, SD2 e SD3 – réplicas; X – média; s – desvio padrão; CV – coeficiente de variação (%);

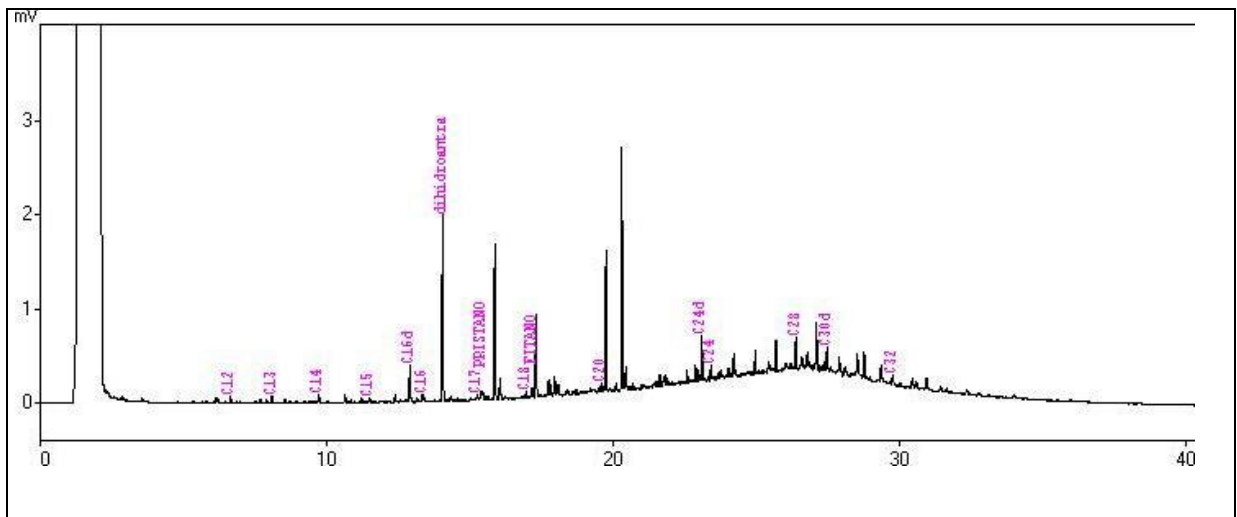
Σ n-alc – Total de n-alcanos; Σ Res – Total de Hidrocarbonetos Resolvidos; MCNR – Mistura Complexa Não Resolvida; HAT – Hidrocarbonetos Alifáticos Totais.



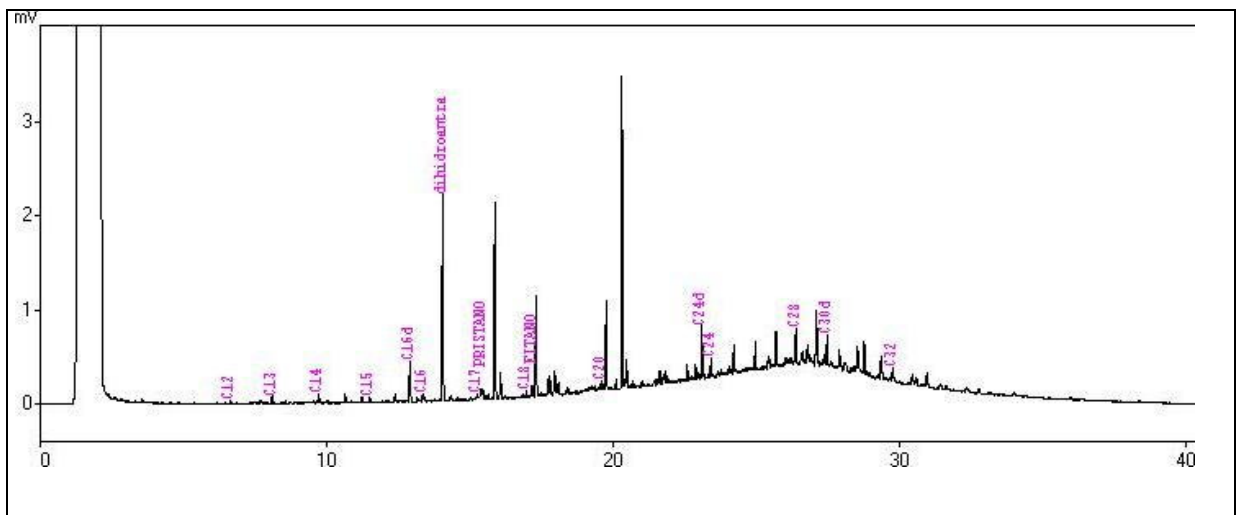
Cromatograma da amostra de sedimento SD1.



Cromatograma da amostra de sedimento SD2.



Cromatograma da amostra de sedimento SD3.



B – CONCENTRAÇÃO DOS N-ALCANOS INDIVIDUAIS (ng.g<sup>-1</sup>).

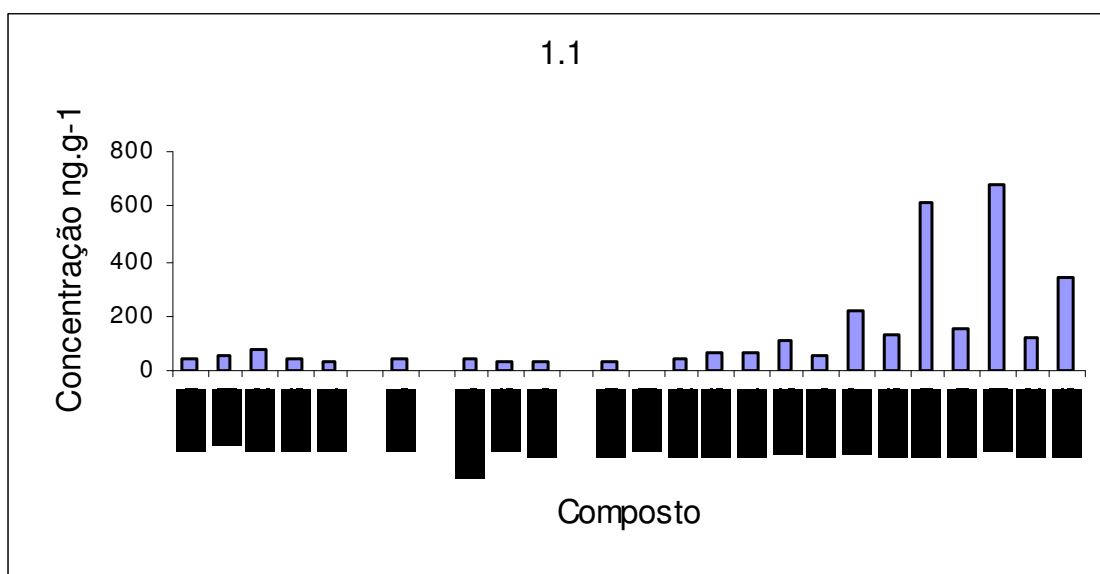
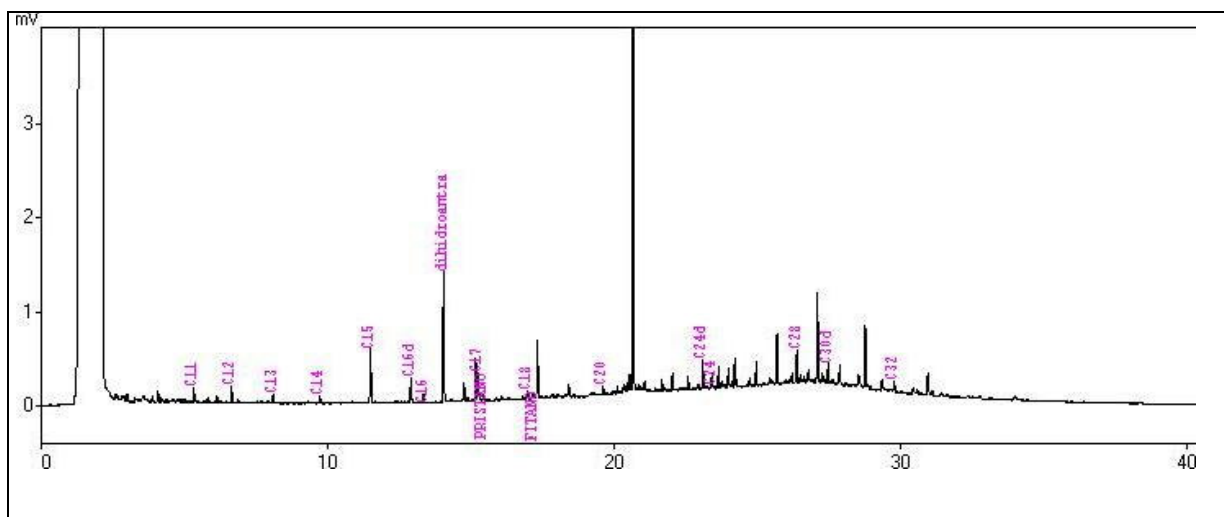
Composto	1.1	3	5	8	10	13	14	17.1	17.2	18	19	19.1
n-C10	45,86	55,36	n.q.	23,61	13,07	n.q.	n.q.	8,21	n.q.	n.q.	n.q.	31,46
n-C11	59,23	66,23	7,97	52,08	38,00	7,63	n.q.	22,29	n.q.	n.q.	n.q.	36,09
n-C12	79,91	76,80	19,06	69,72	50,23	33,39	24,75	42,86	31,25	16,19	n.q.	61,41
n-C13	39,97	32,75	17,06	35,39	27,72	31,48	27,27	22,43	88,28	27,08	6,99	40,12
n-C14	31,59	13,77	9,60	14,67	13,35	36,85	21,44	12,72	150,71	25,52	20,57	31,06
n-C15	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
n-C16	41,86	16,96	10,66	17,40	12,34	42,51	23,94	12,76	131,37	24,52	50,86	37,09
n-C17	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Pristano	39,83	42,02	n.q.	116,90	18,12	83,01	31,59	n.q.	32,18	45,40	84,93	26,97
n-C18	28,11	16,95	n.q.	12,40	2,06	29,31	24,96	n.q.	57,03	14,62	39,03	23,76
Fitano	33,80	47,15	23,84	45,42	n.q.	48,38	52,16	n.q.	42,72	37,87	70,10	34,89
n-C19	55,87	84,74	n.q.	28,64	22,71	101,30	61,90	20,64	46,11	68,49	117,64	48,15
n-C20	31,51	38,95	n.q.	20,67	9,34	39,66	23,17	1,91	30,33	19,53	33,56	24,18
n-C21	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
n-C22	41,01	60,16	n.q.	22,58	23,88	58,16	32,91	7,26	27,32	61,80	43,76	35,48
n-C23	64,28	140,64	1,74	37,55	130,20	144,82	108,05	85,91	98,84	98,33	93,54	80,14
n-C24	71,18	207,08	n.q.	26,61	127,30	164,74	101,24	58,37	74,55	113,03	82,68	75,62
n-C25	104,64	249,54	n.q.	40,21	252,80	274,32	217,10	266,60	318,34	165,09	152,51	191,94
n-C26	59,10	121,40	n.q.	1,26	8,95	110,04	59,79	22,79	70,21	100,72	88,32	78,79
n-C27	214,10	423,51	n.q.	63,30	368,59	459,96	387,84	364,58	411,96	301,55	266,24	300,89
n-C28	136,38	156,87	n.q.	14,40	84,01	173,14	139,38	80,41	110,30	151,69	131,06	118,33
n-C29	611,45	1117,59	6,92	226,49	979,16	1137,07	1111,66	753,14	739,70	614,92	650,37	636,06
n-C30	154,20	241,38	n.q.	22,82	121,50	295,34	270,30	179,70	166,71	36,34	225,93	199,25
n-C31	676,55	993,95	21,11	233,93	758,10	1055,03	1075,89	727,03	771,74	616,54	637,23	573,24
n-C32	122,23	162,27	6,92	52,37	105,28	193,37	156,54	109,75	107,34	111,14	122,75	108,35
n-C33	341,86	473,16	n.q.	n.q.	323,81	546,01	518,03	n.q.	448,50	306,51	312,94	287,27
Σ n-alc	3011	4750	94	1016	3472	4934	4482	2799	3881	2874	3076	3019

Concentração dos n-alcenos individuais (ng.g<sup>-1</sup>) (continuação).

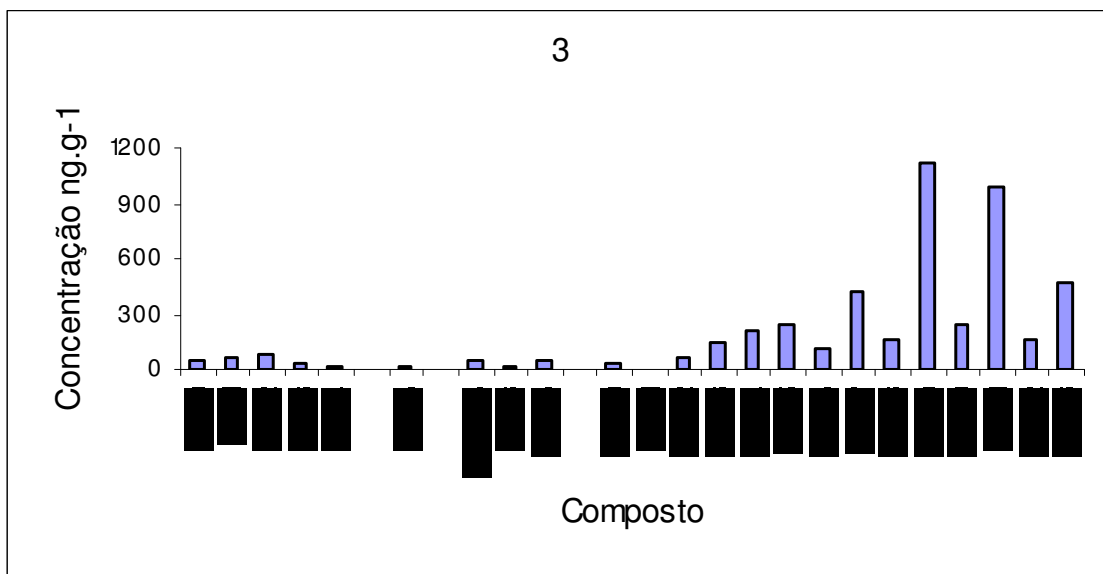
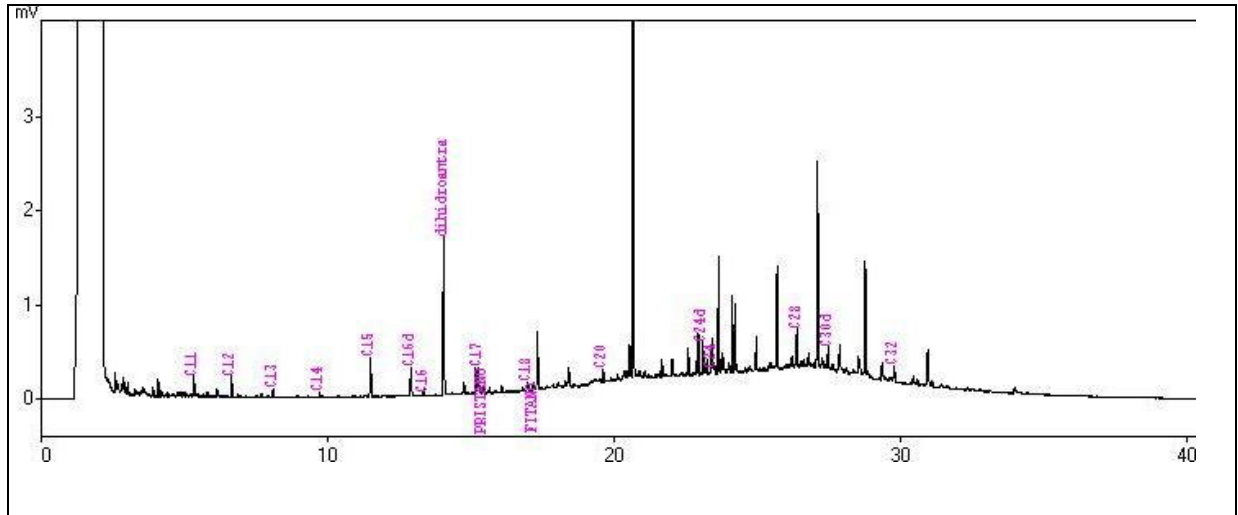
Composto	21	23	26	27	27.1	29	32	33	35	39	48	49
n-C10	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	14,02	n.q.	26,08	n.q.	n.q.	33,23	n.q.
n-C11	n.q.	10,29	21,52	15,73	n.q.	51,16	17,31	45,77	16,17	10,75	52,66	14,91
n-C12	n.q.	36,25	44,68	41,28	n.q.	73,38	39,58	51,35	44,83	42,16	78,36	36,17
n-C13	11,06	37,39	40,12	43,46	n.q.	55,97	29,07	38,03	34,56	37,82	46,99	26,60
n-C14	24,92	40,76	78,47	63,58	47,53	44,50	27,97	24,76	29,46	34,91	28,57	22,34
n-C15	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
n-C16	46,60	42,69	42,06	44,41	155,70	36,83	42,94	25,24	32,17	39,53	19,59	25,22
n-C17	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
Pristano	117,63	78,79	58,69	60,79	67,26	30,93	21,40	72,37	30,68	62,28	n.q.	n.q.
n-C18	38,23	28,31	41,85	45,72	120,18	24,85	15,74	28,23	27,03	69,24	7,50	6,54
Fitano	66,21	67,47	43,20	46,71	62,72	62,63	45,23	n.q.	56,41	164,48	56,32	n.q.
n-C19	147,14	190,67	86,93	123,13	133,64	58,17	64,77	174,61	63,52	211,38	45,55	20,02
n-C20	37,57	22,55	35,39	29,90	96,48	38,52	5,95	48,87	28,03	70,46	5,61	3,21
n-C21	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
n-C22	54,79	38,18	49,14	46,82	76,18	52,34	15,83	75,88	41,20	86,51	17,55	14,79
n-C23	110,90	65,55	94,88	109,91	181,68	135,56	49,68	164,95	121,11	154,25	57,34	50,14
n-C24	114,78	42,89	74,94	89,01	177,26	124,69	31,12	181,77	70,37	143,57	44,59	60,00
n-C25	179,54	128,28	158,63	189,33	512,33	211,72	77,14	301,94	216,51	237,82	85,42	97,72
n-C26	130,17	62,06	61,65	67,15	204,45	112,58	54,30	185,55	98,93	94,92	103,59	97,77
n-C27	316,88	316,31	318,71	398,64	690,31	505,22	214,44	713,84	492,18	476,30	236,41	166,29
n-C28	165,94	136,30	127,24	190,81	241,66	251,95	110,72	570,08	218,52	327,74	157,33	117,08
n-C29	713,51	804,14	845,14	1042,42	1021,74	1549,37	527,70	1552,27	1183,44	1261,44	598,88	274,64
n-C30	213,91	224,58	257,77	280,58	274,81	372,02	170,40	396,52	304,90	392,43	241,95	199,96
n-C31	805,02	920,84	905,56	1098,47	837,07	1262,27	573,56	1471,99	1089,79	1386,85	570,20	338,24
n-C32	157,57	171,48	163,01	243,77	156,50	237,97	115,93	288,67	218,97	343,63	159,63	89,41
n-C33	426,82	575,61	537,84	674,15	465,00	786,39	373,90	1074,33	706,78	947,27	338,83	193,03
Σ n-alc	3695	3895	3986	4838	5393	6000	7547	7441	5038	6369	2930	1854

# C – CROMATOGRAMAS E HISTOGRAMAS DE BARRAS DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA BAÍA DE SEPETIBA

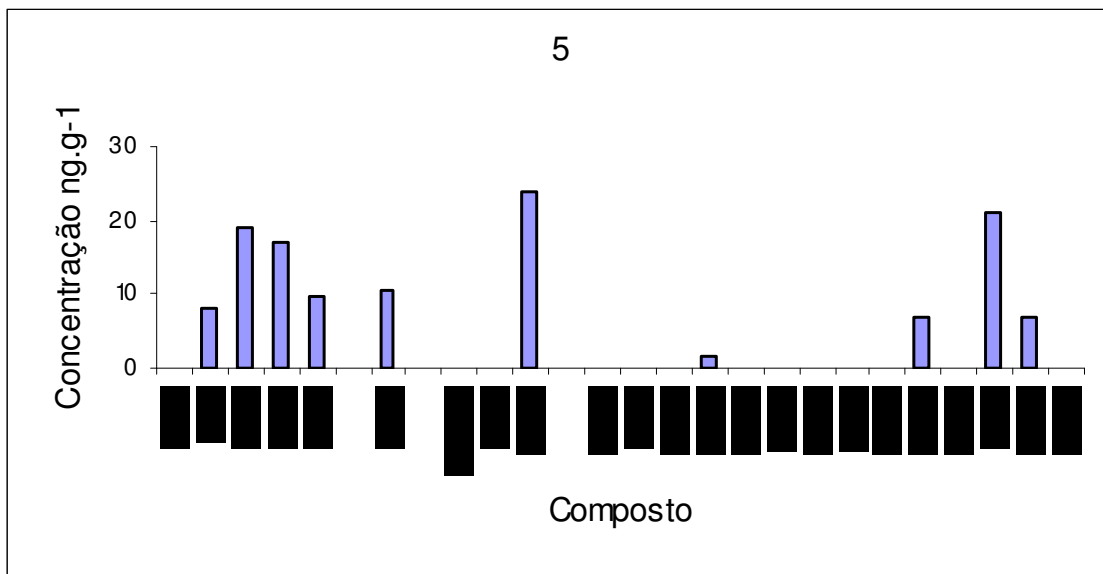
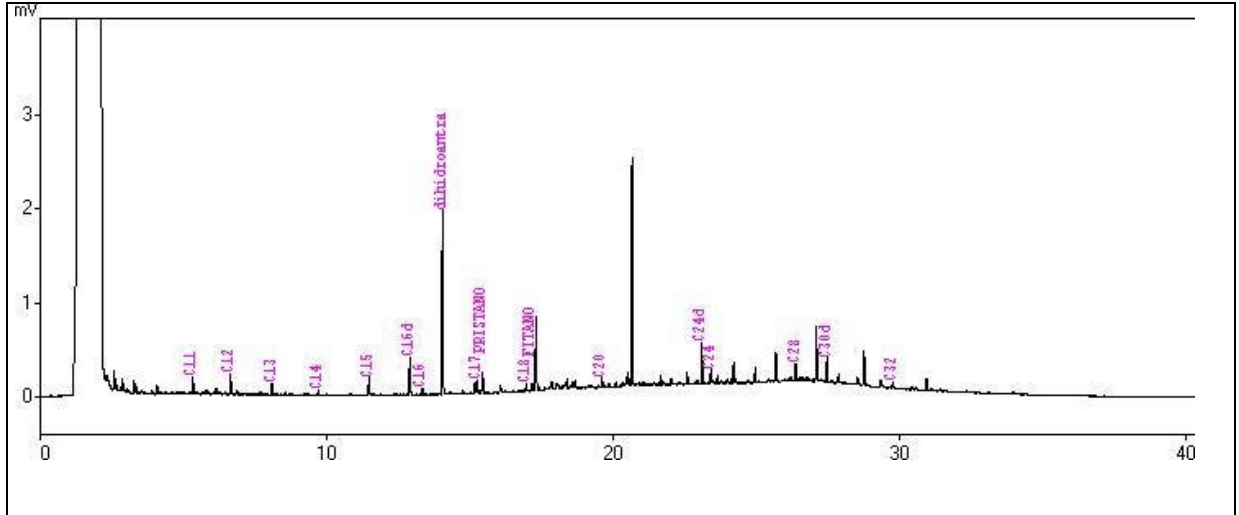
Estação 1.1.



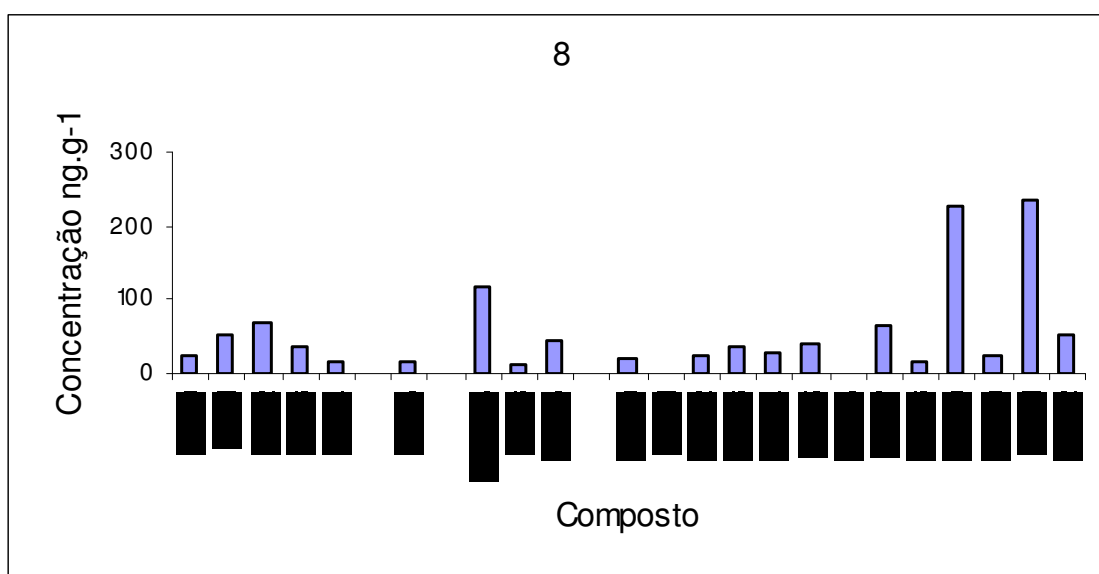
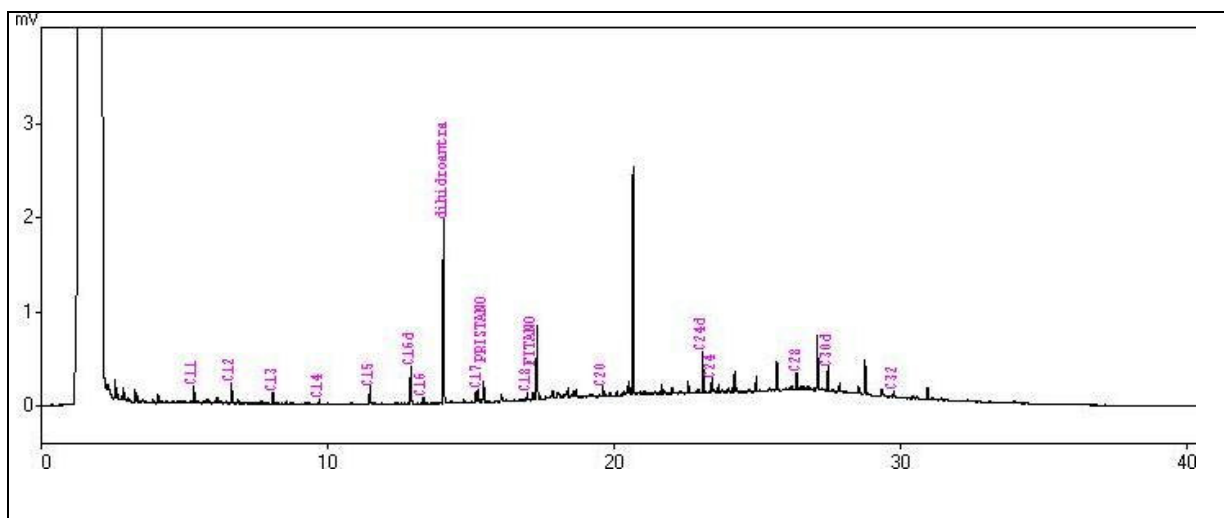
Estação 3.



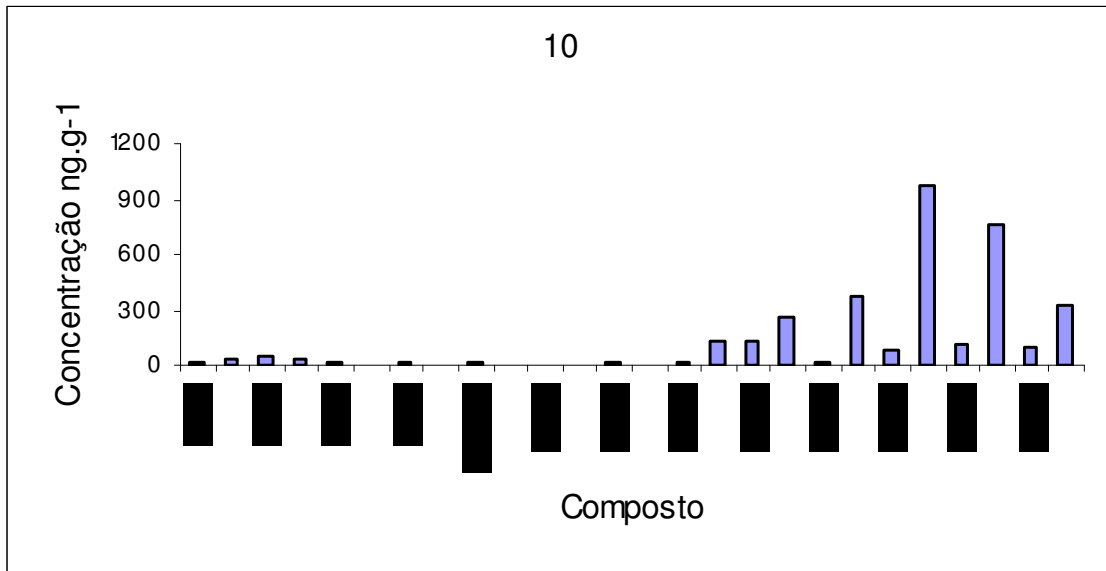
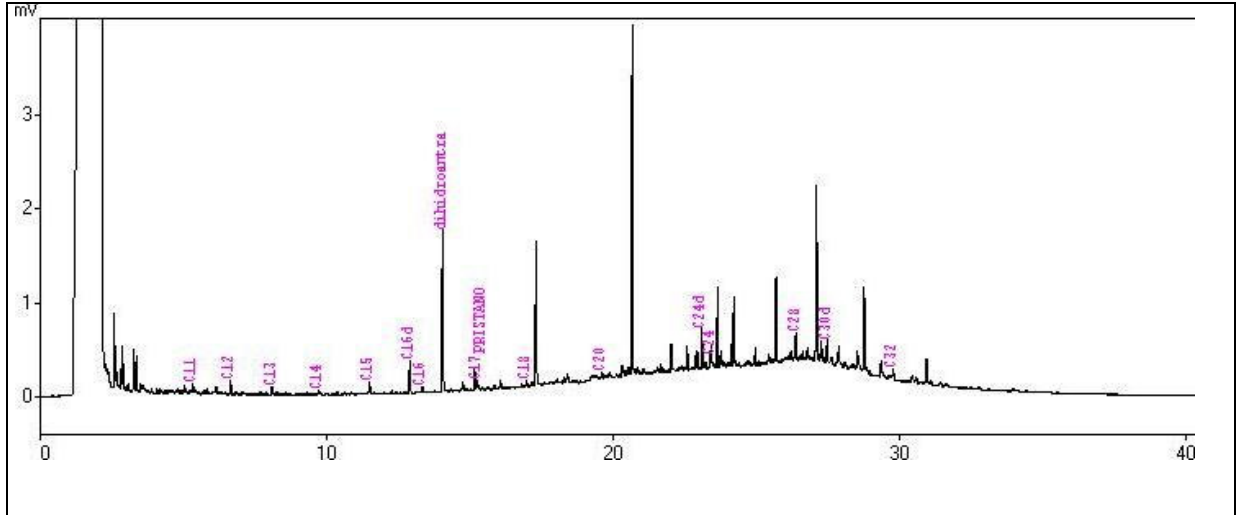
Estação 5.



Estação 8.

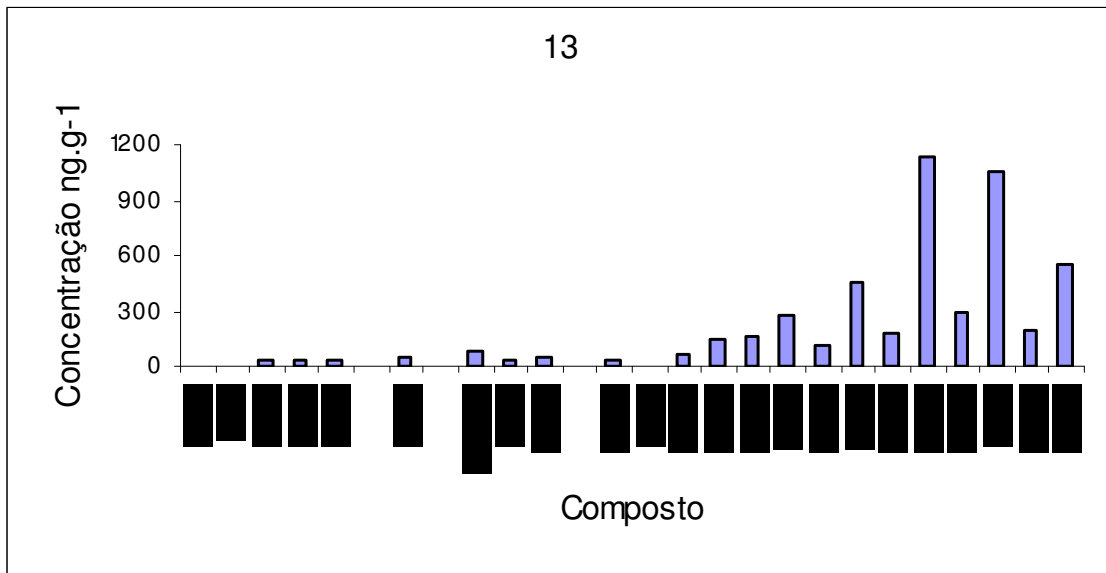
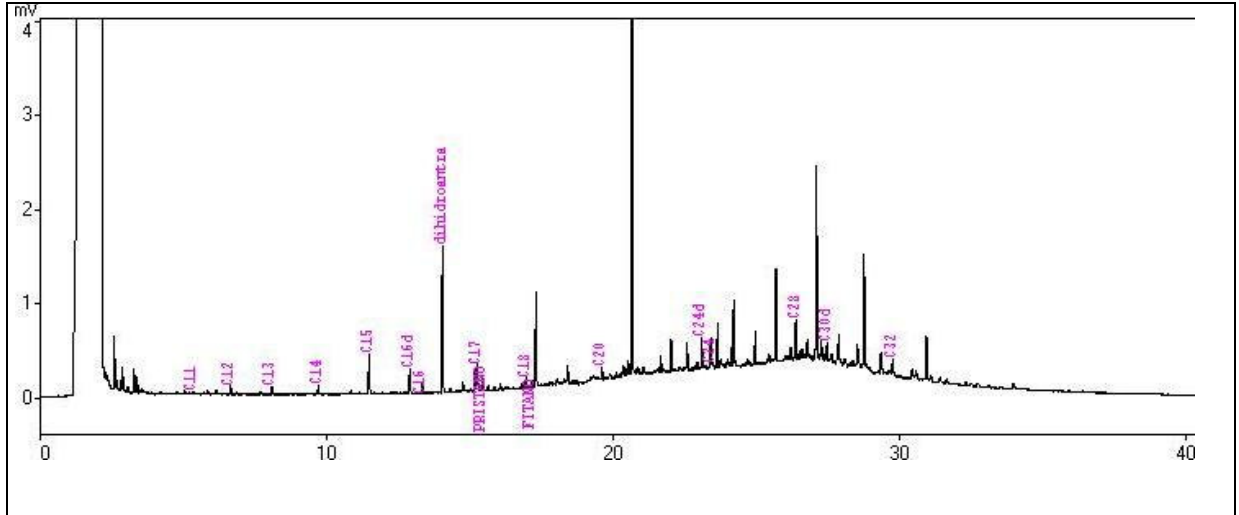


Estação 10.

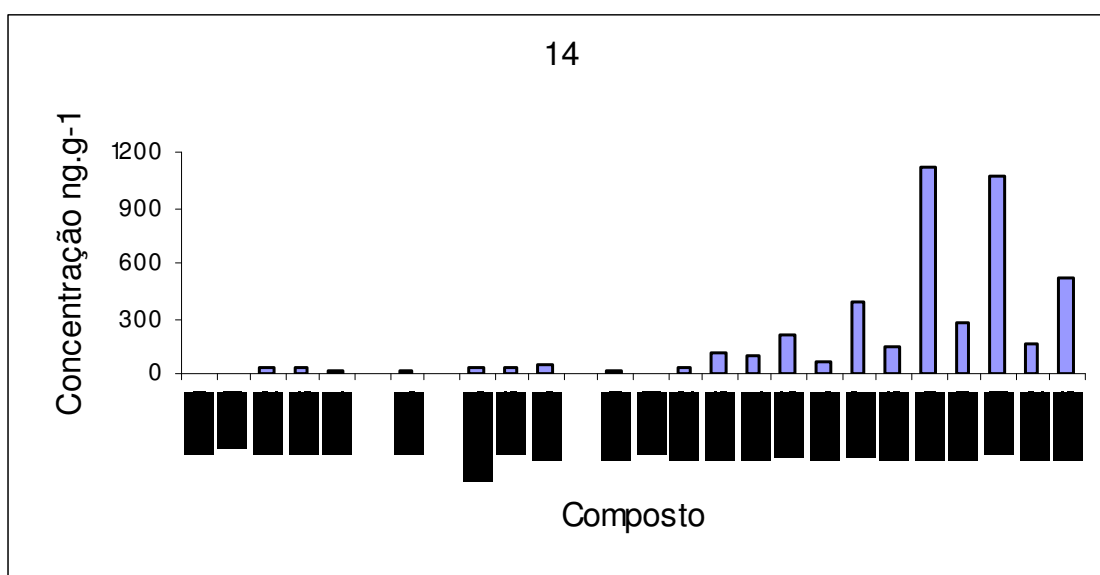
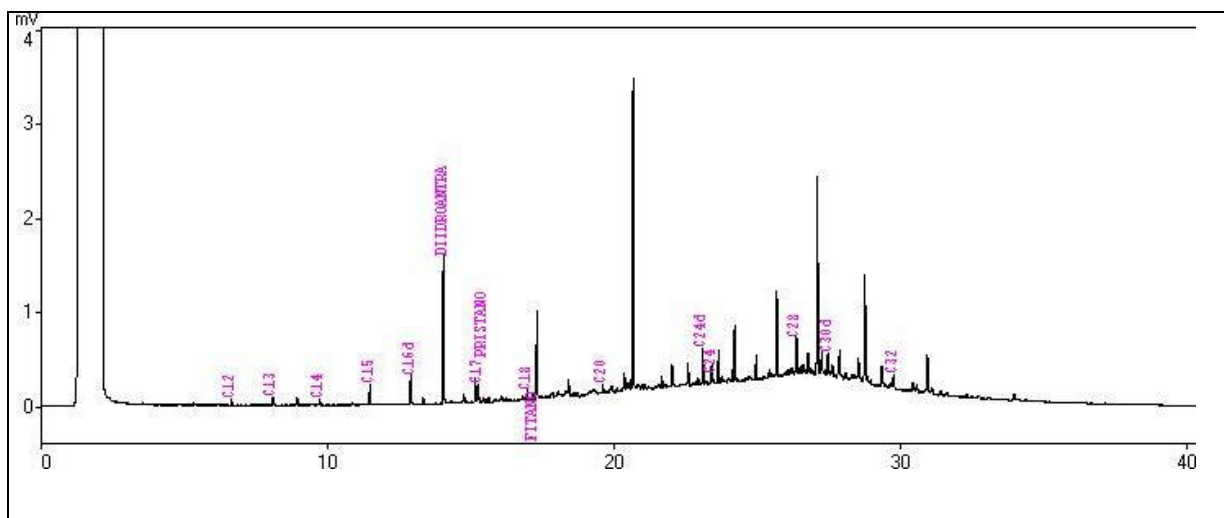




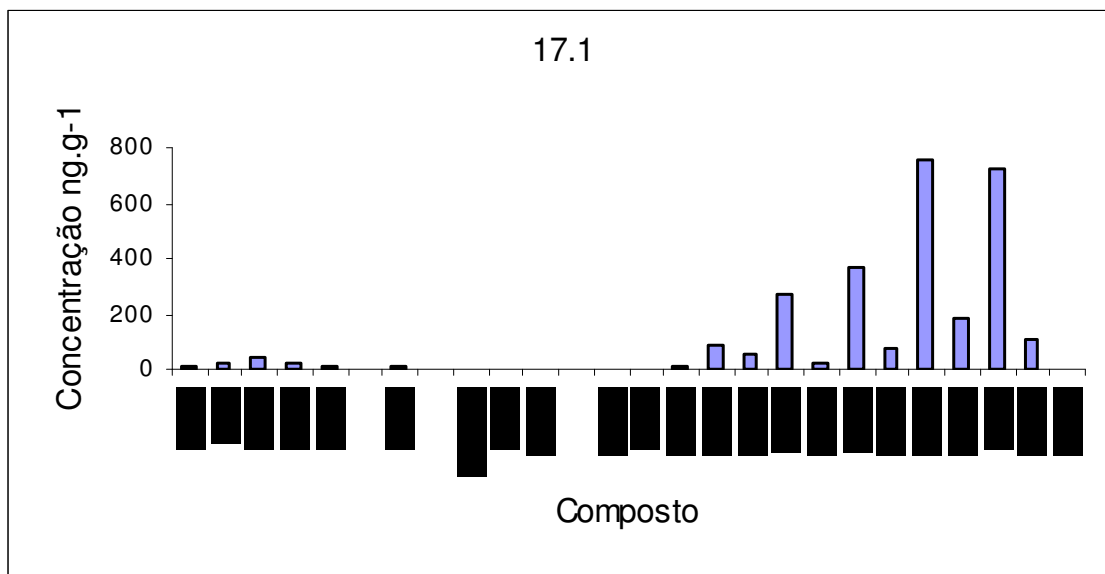
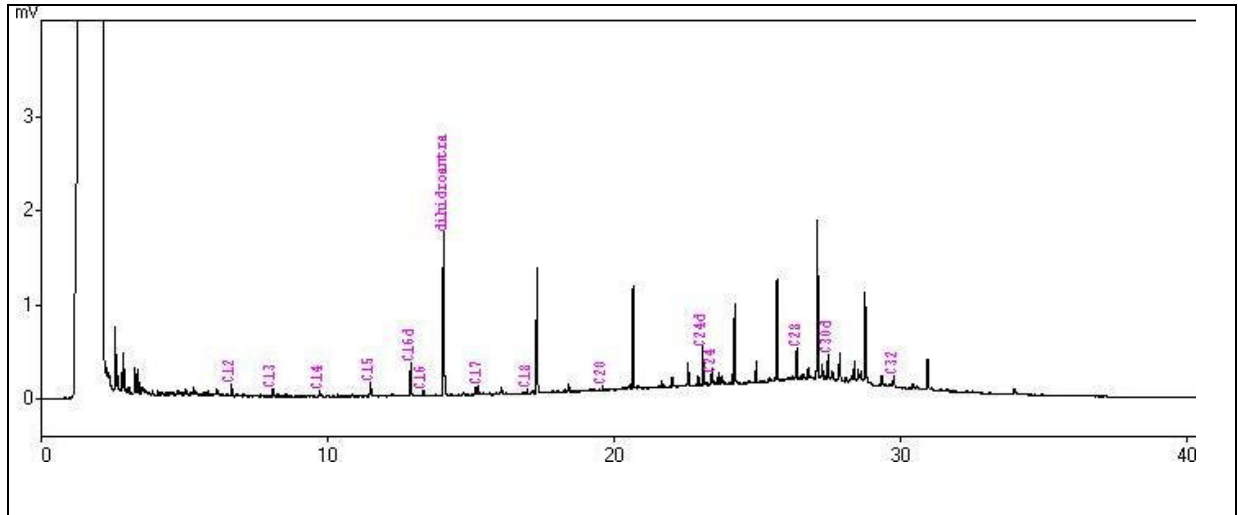
Estação 13.



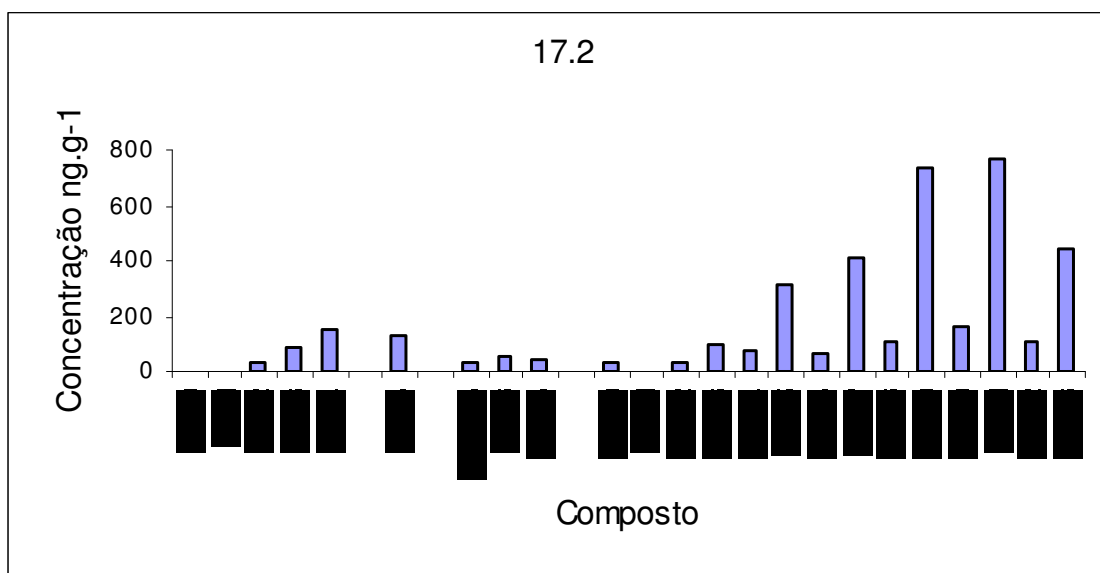
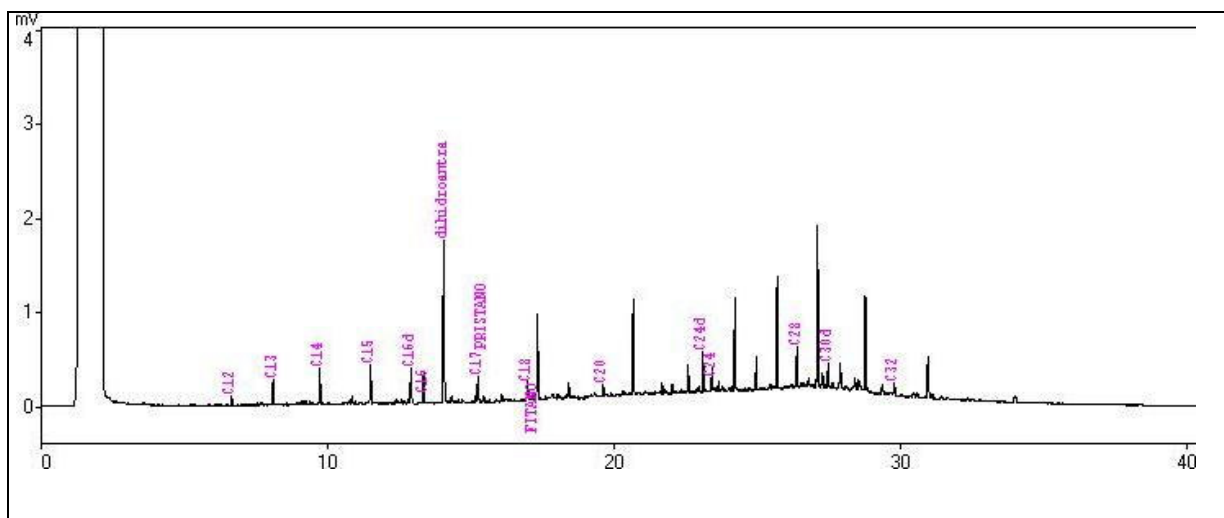
Estação 14.



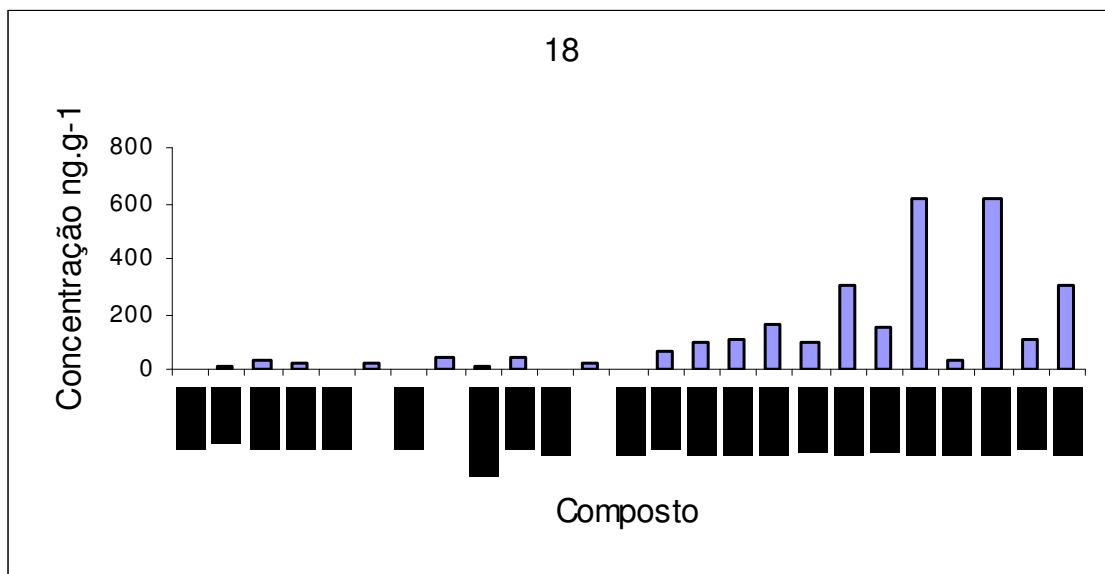
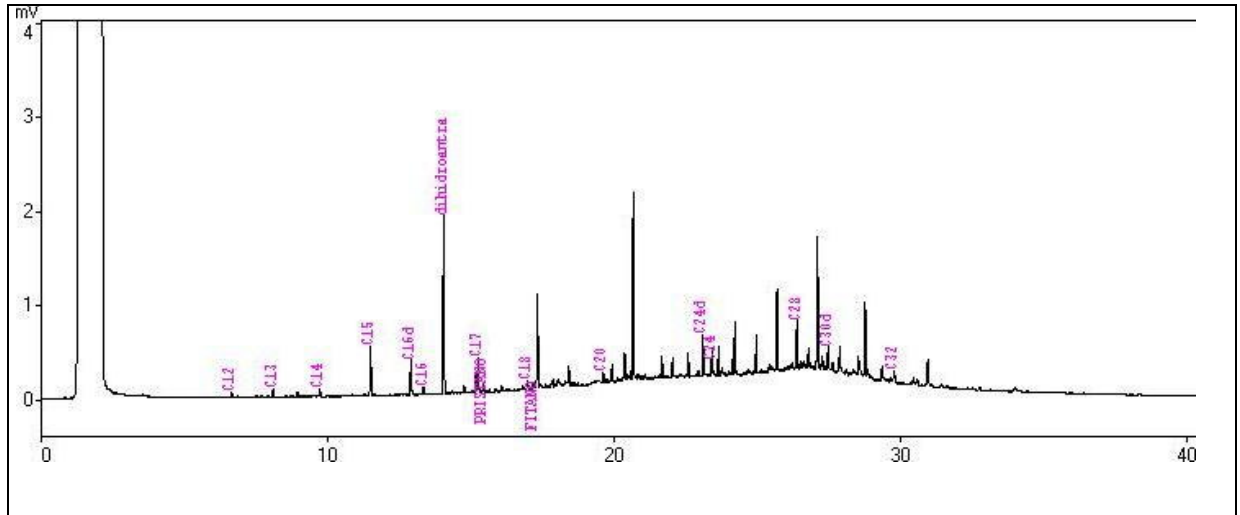
Estação 17.1.



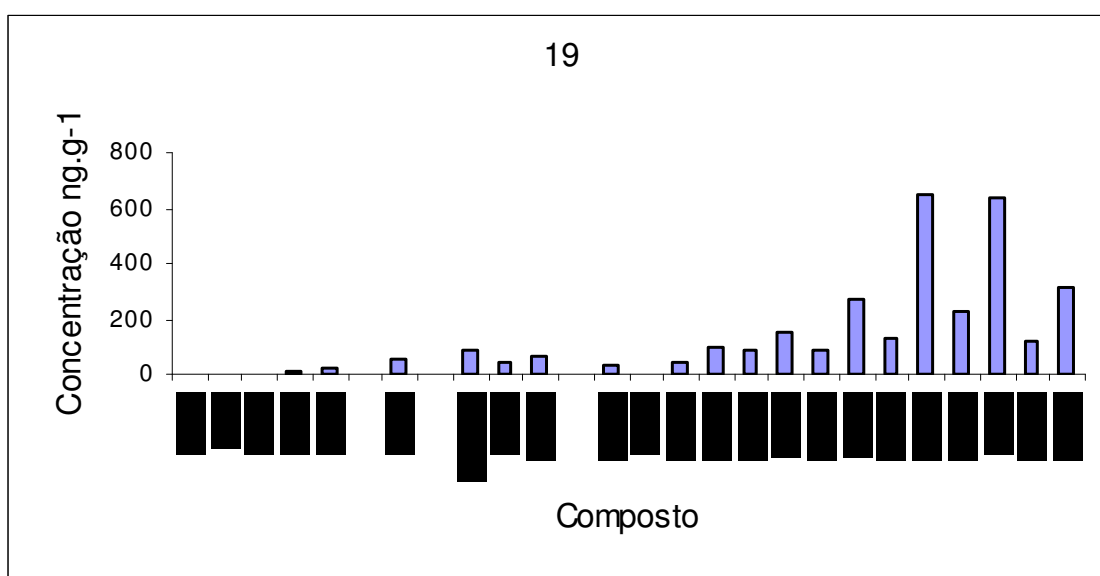
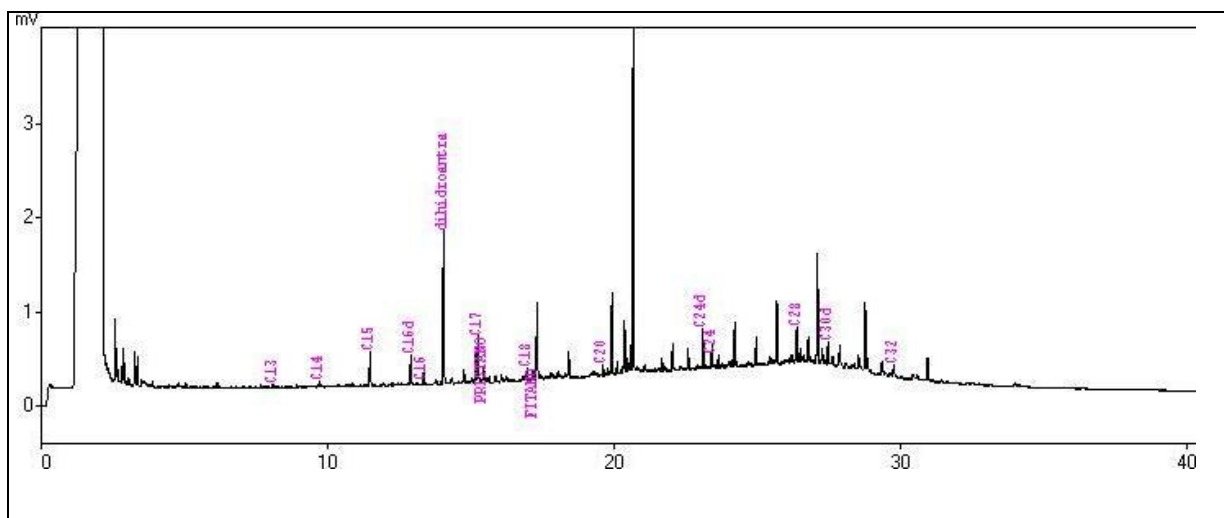
Estação 17.2.



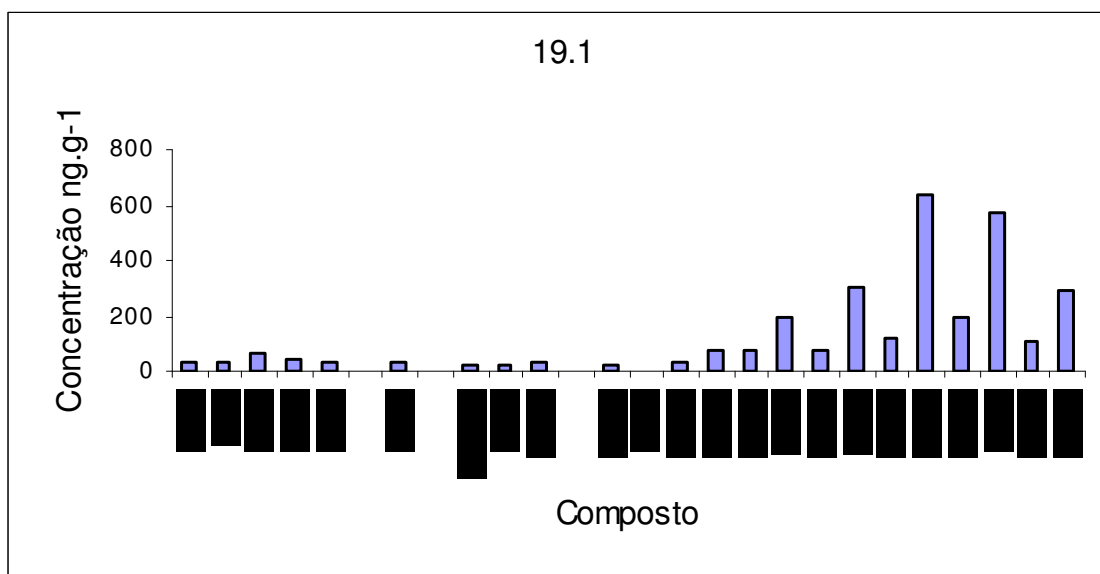
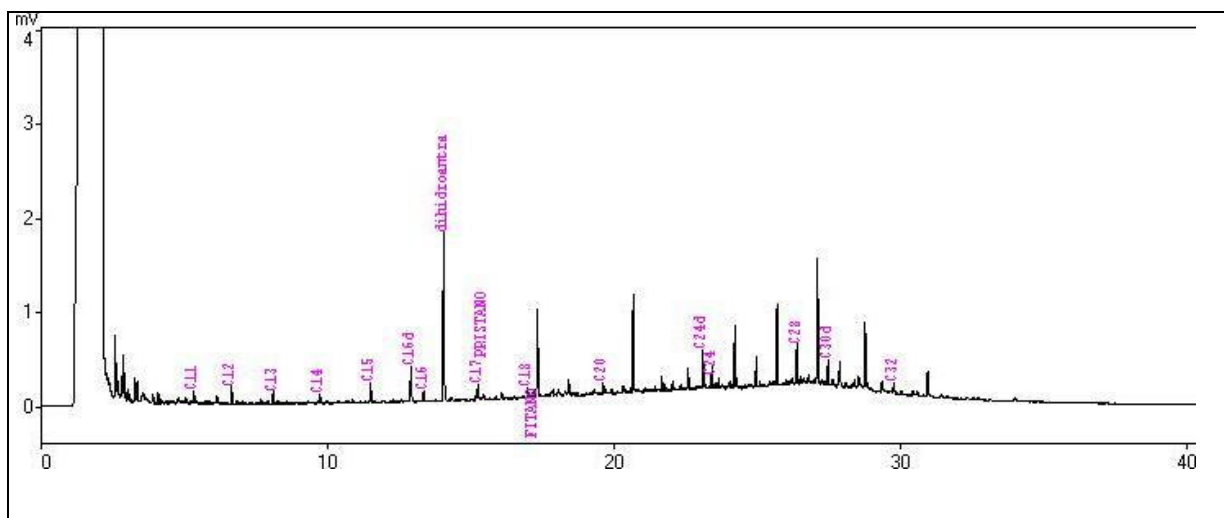
Estação 18.



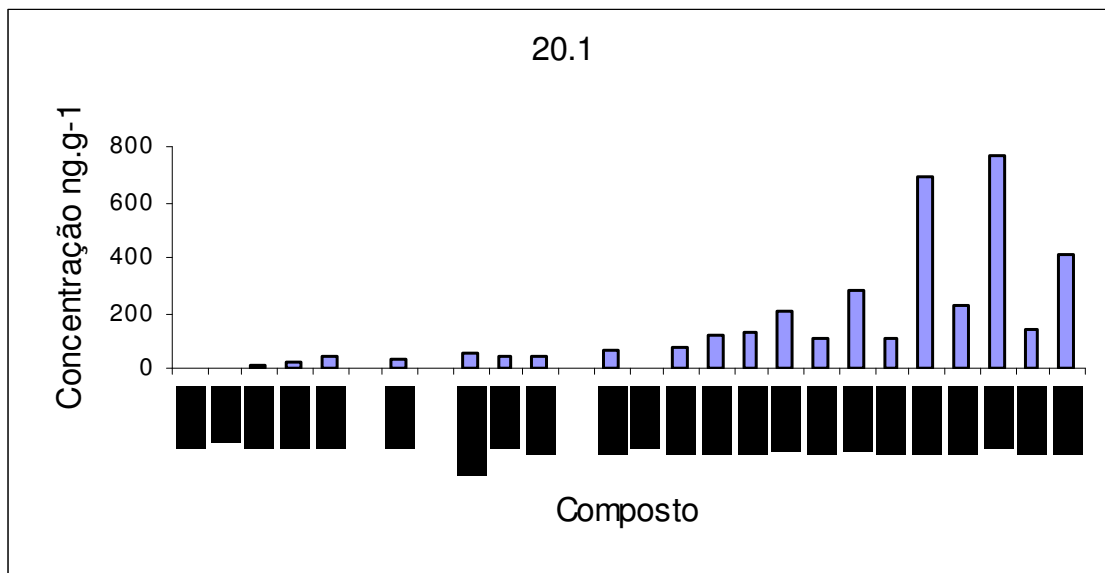
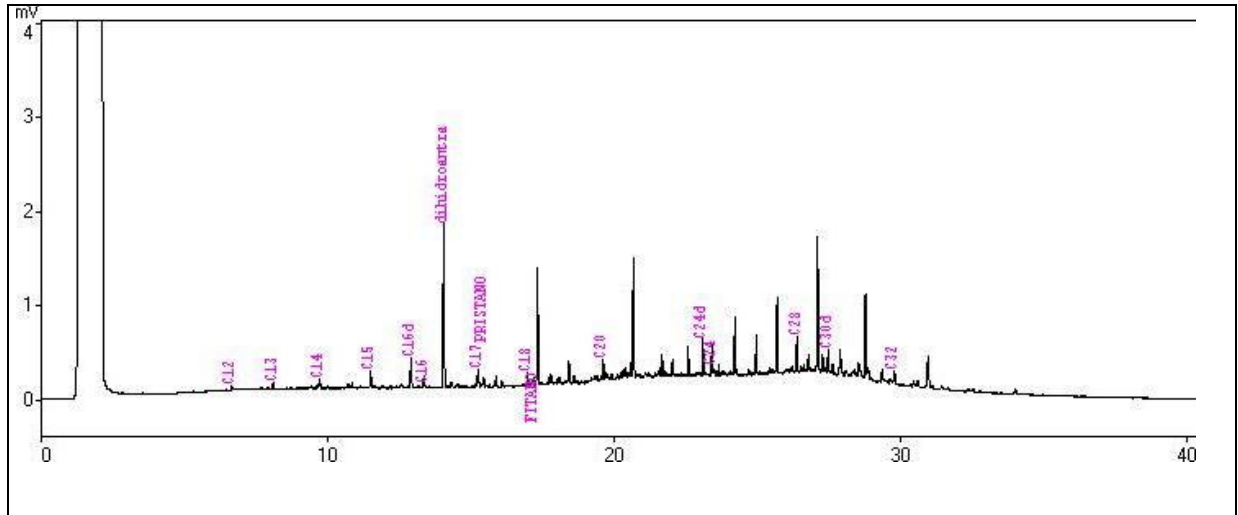
# Estação 19.



Estação 19.1.

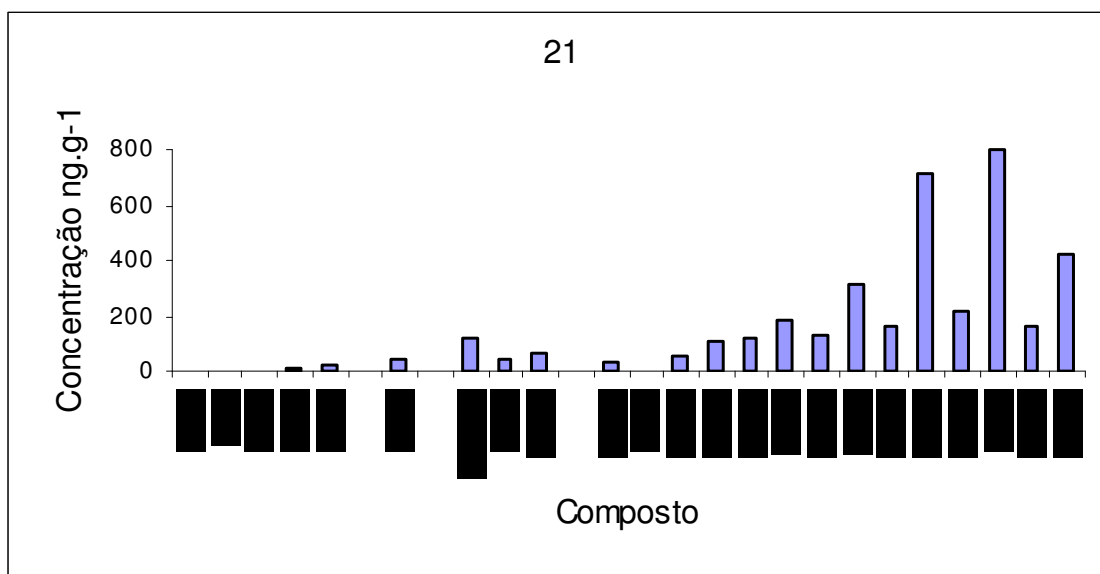
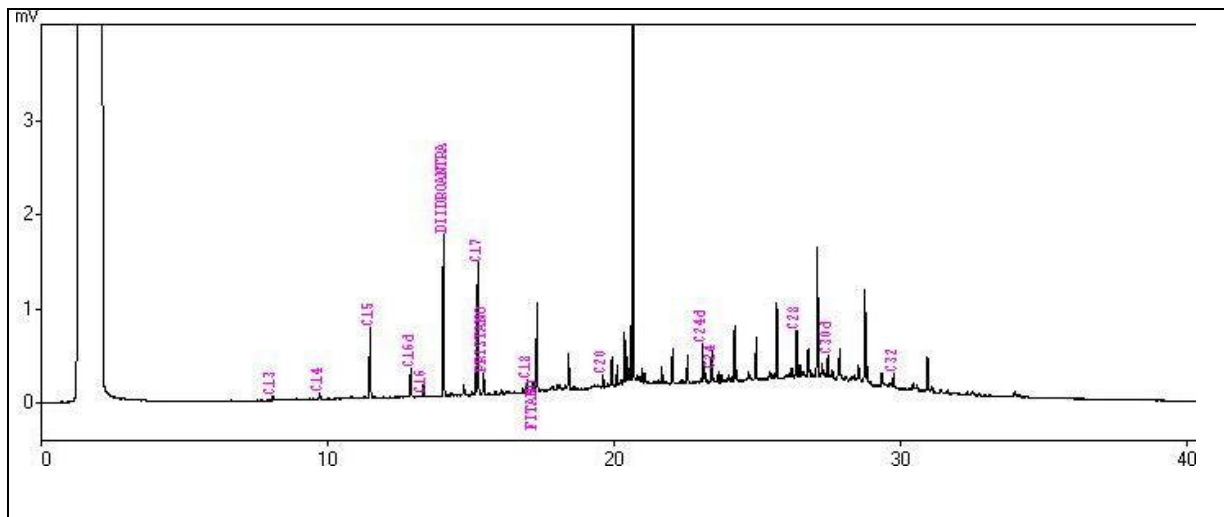


Estação 20.1.

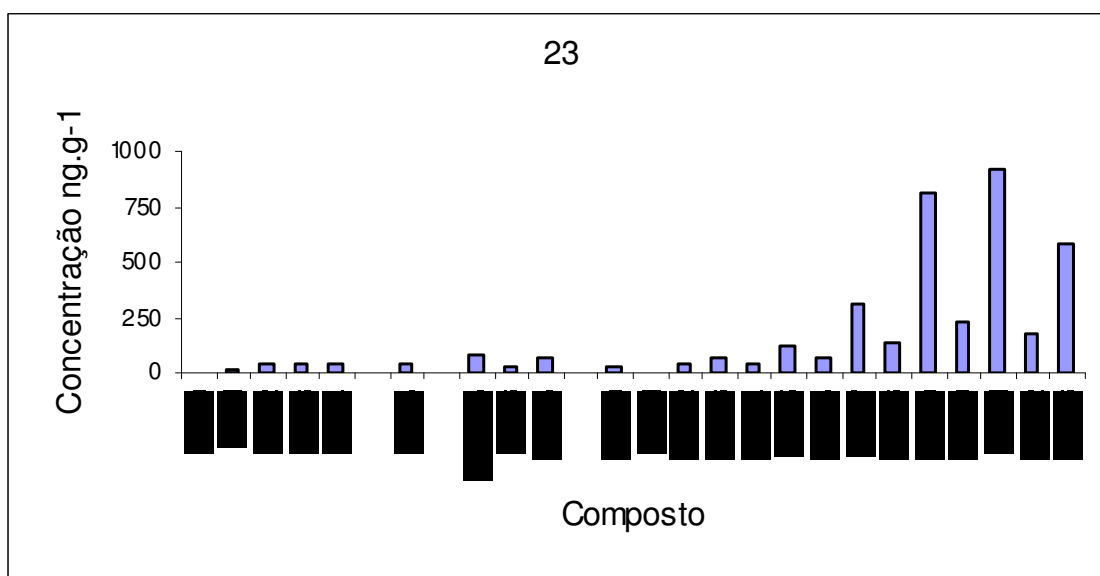
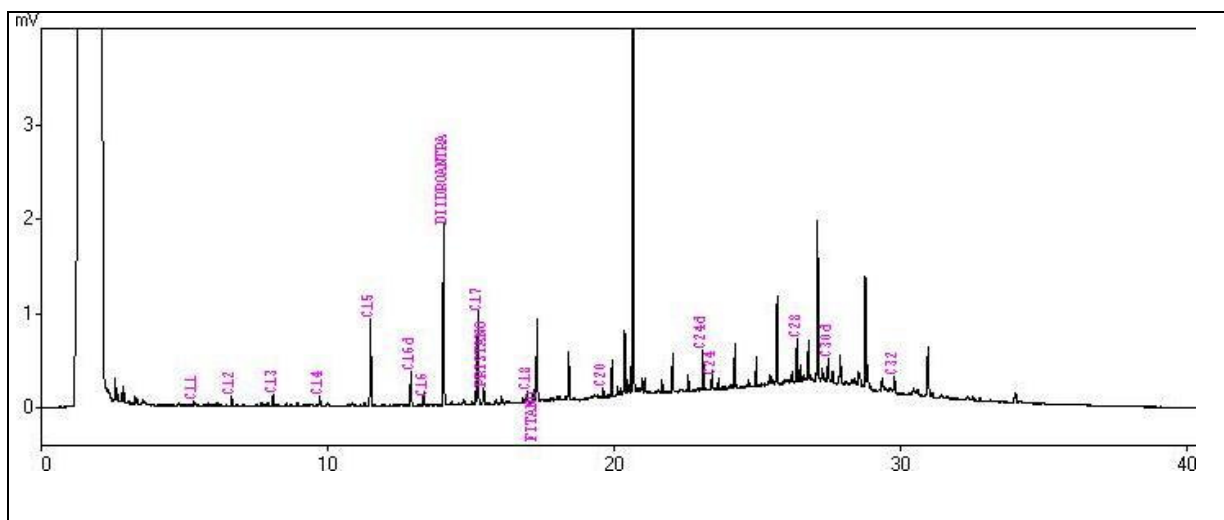




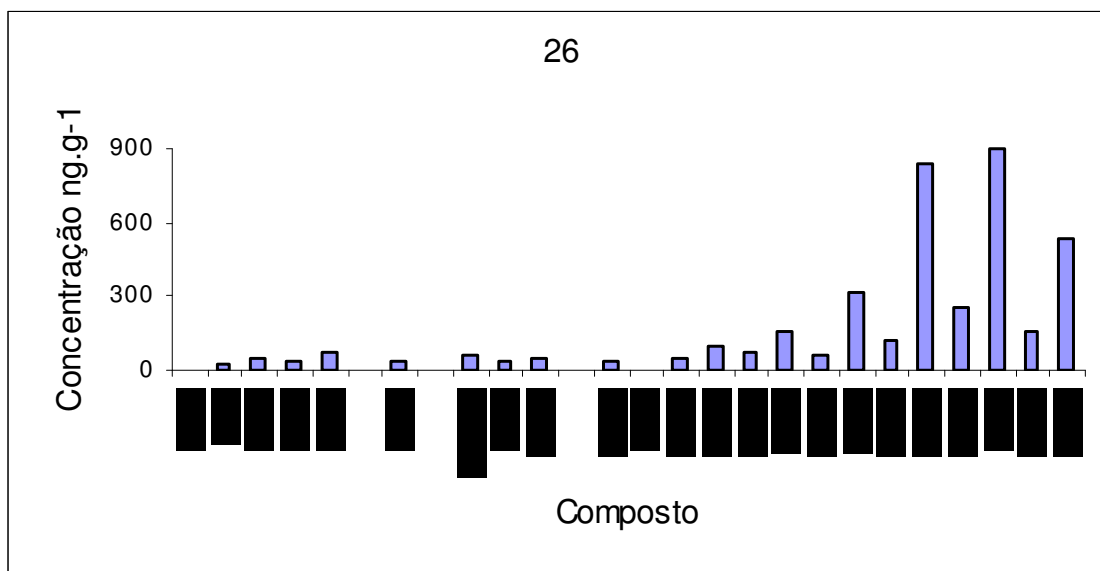
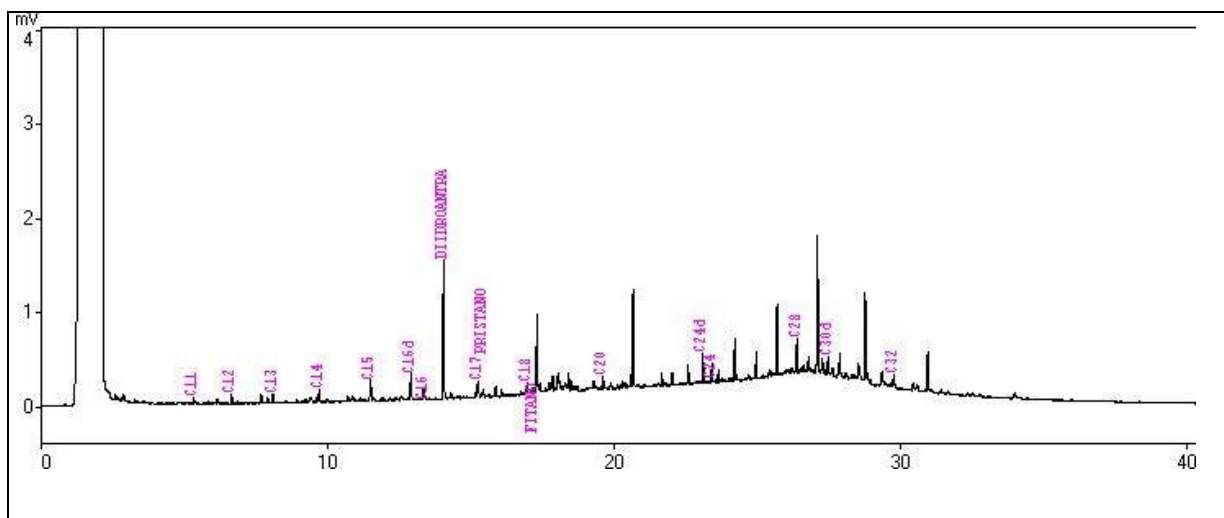
Estação 21.



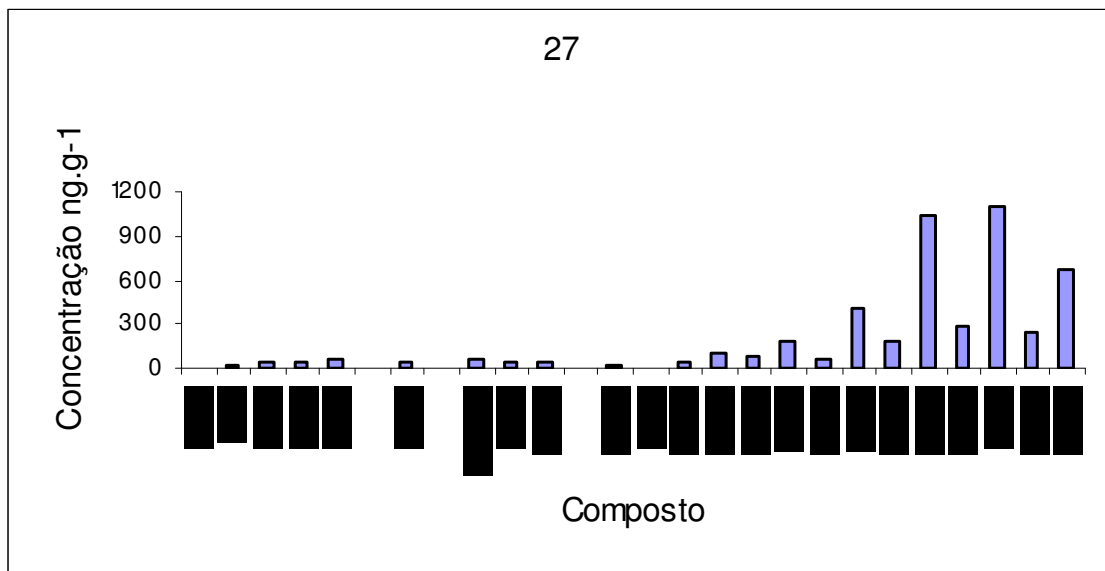
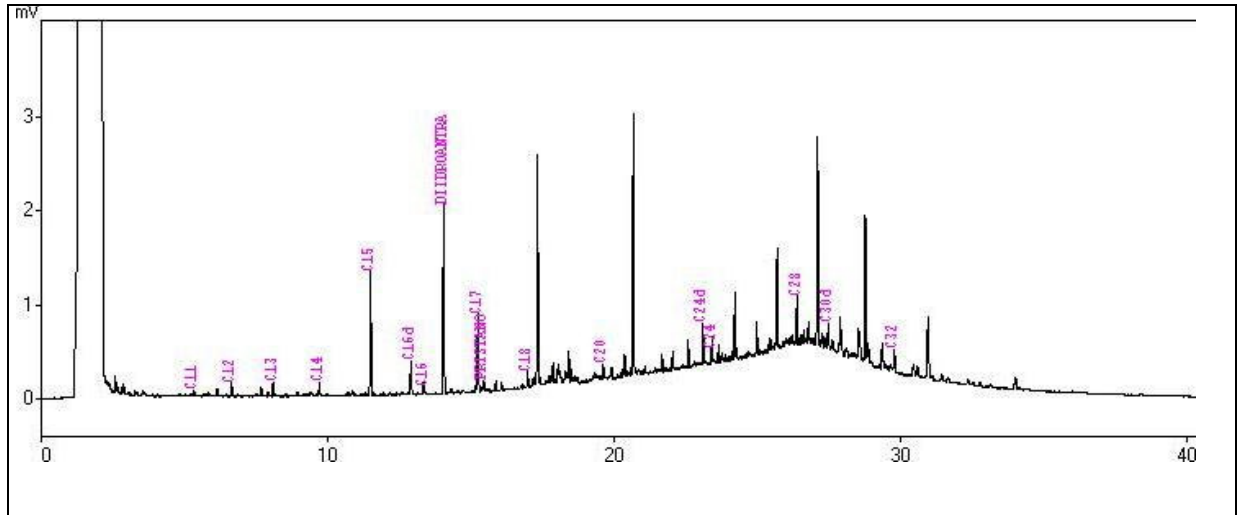
Estação 23.



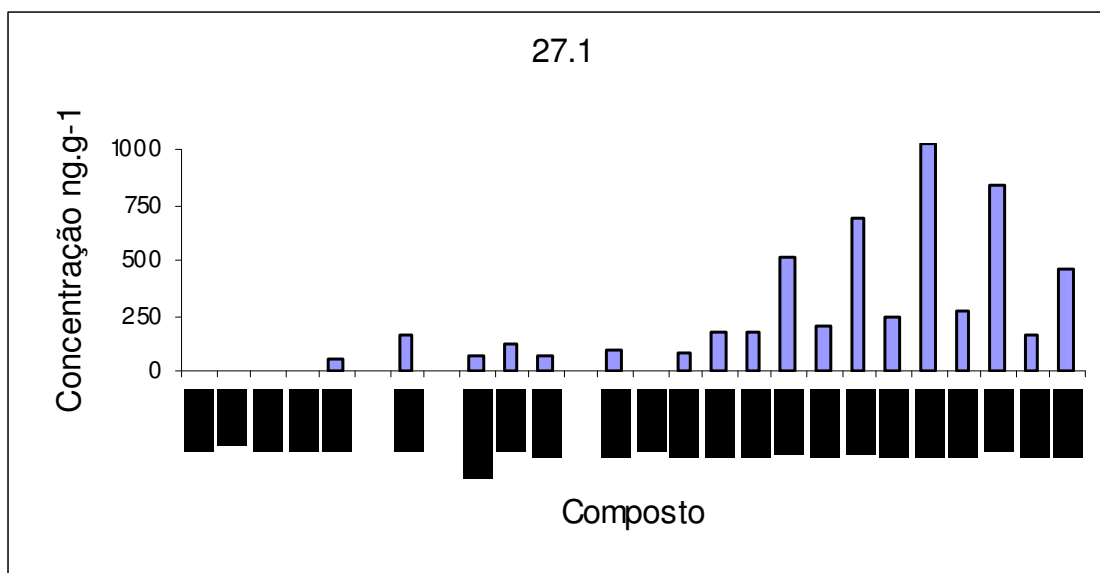
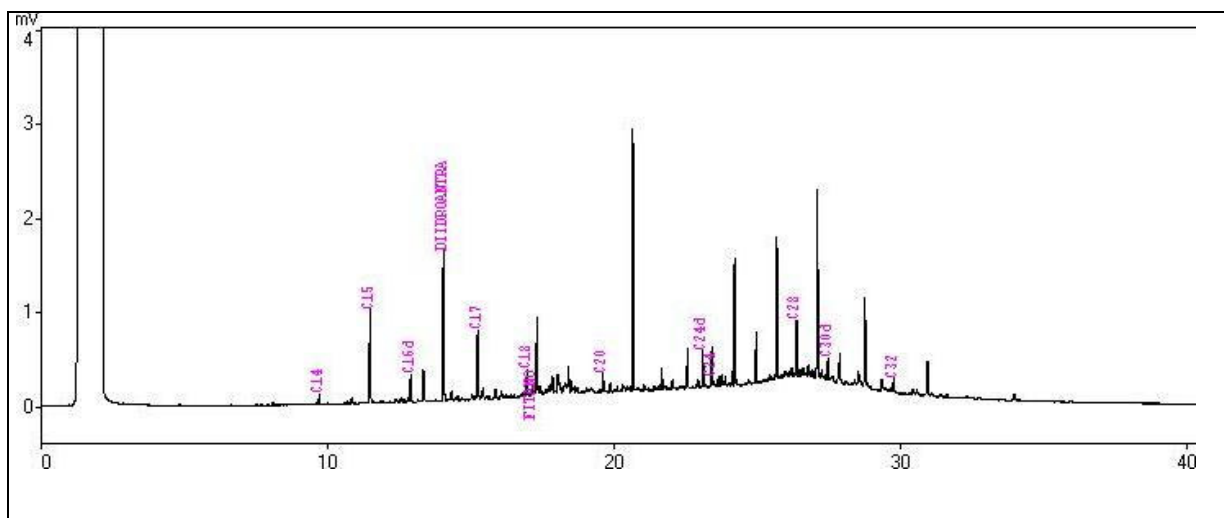
Estação 26.



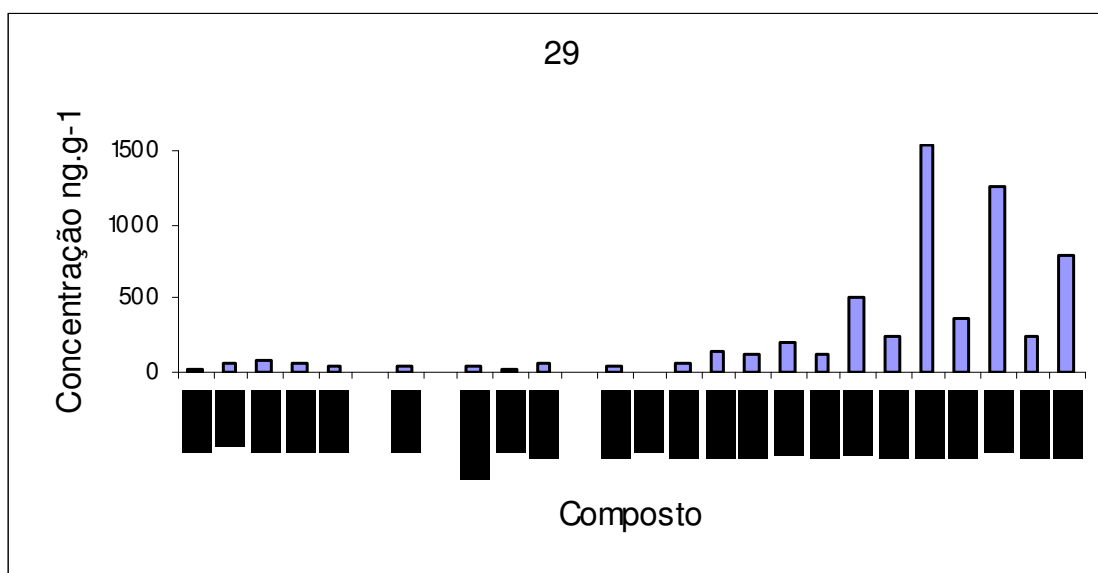
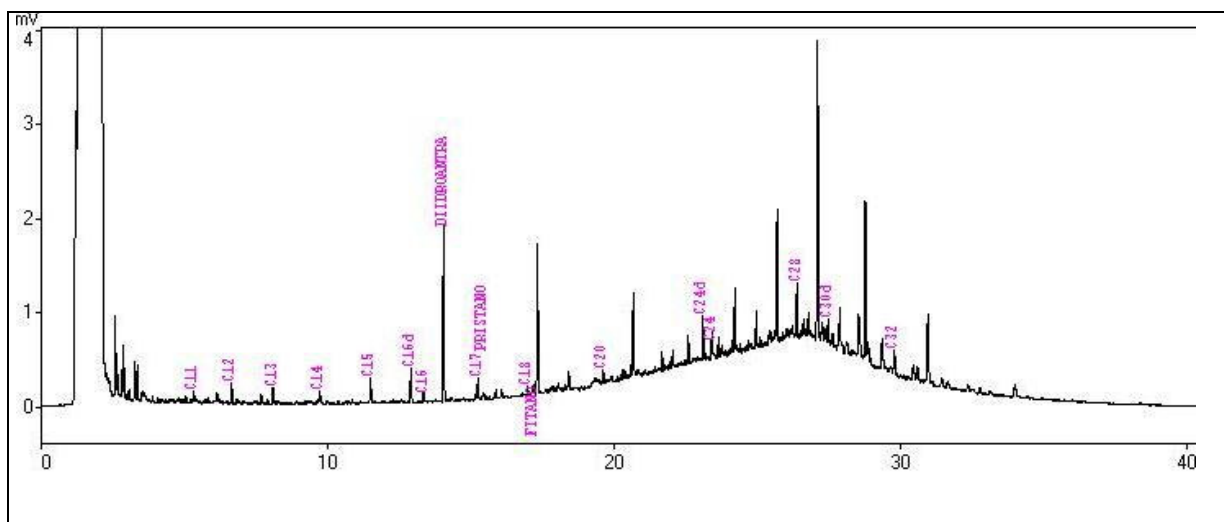
Estação 27.



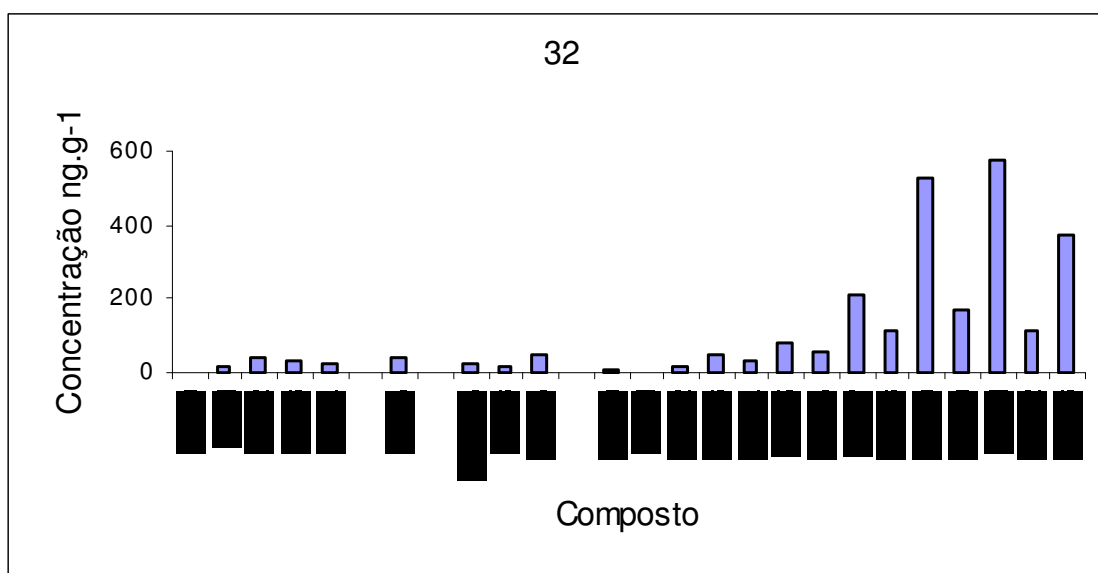
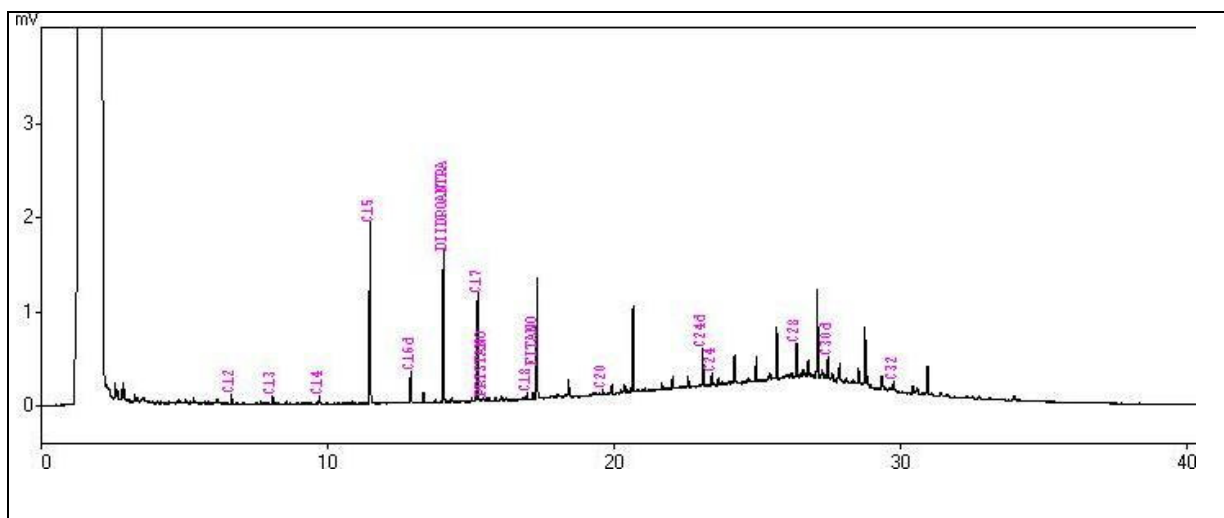
Estação 27.1.



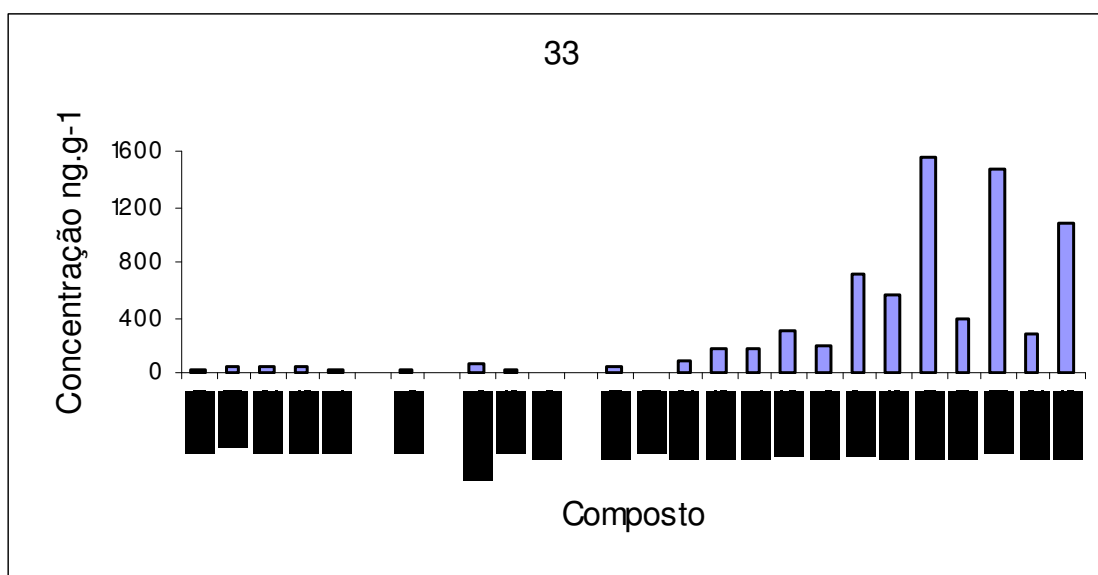
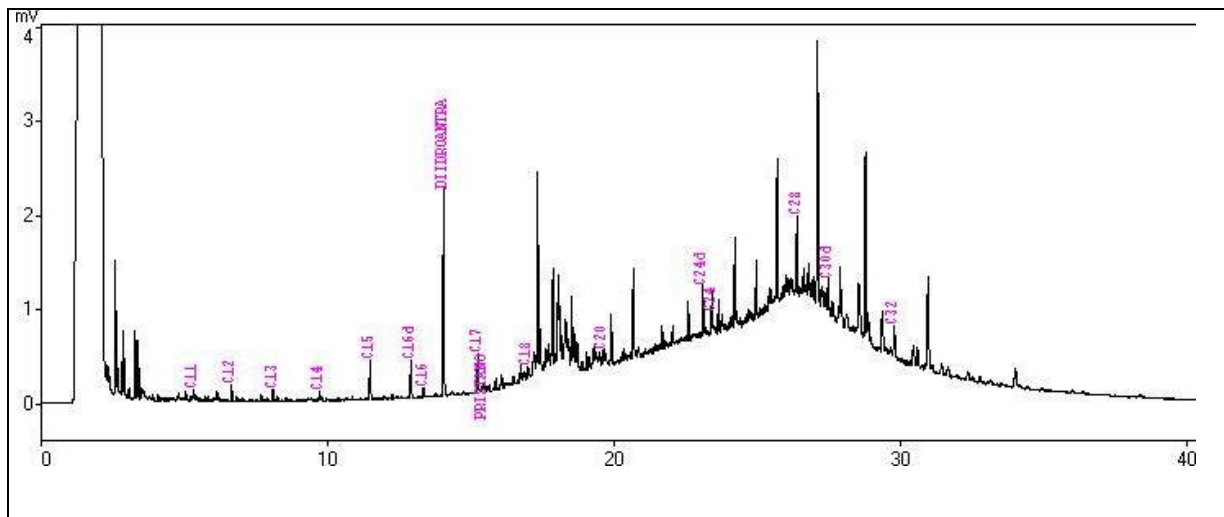
Estação 29.



Estação 32.

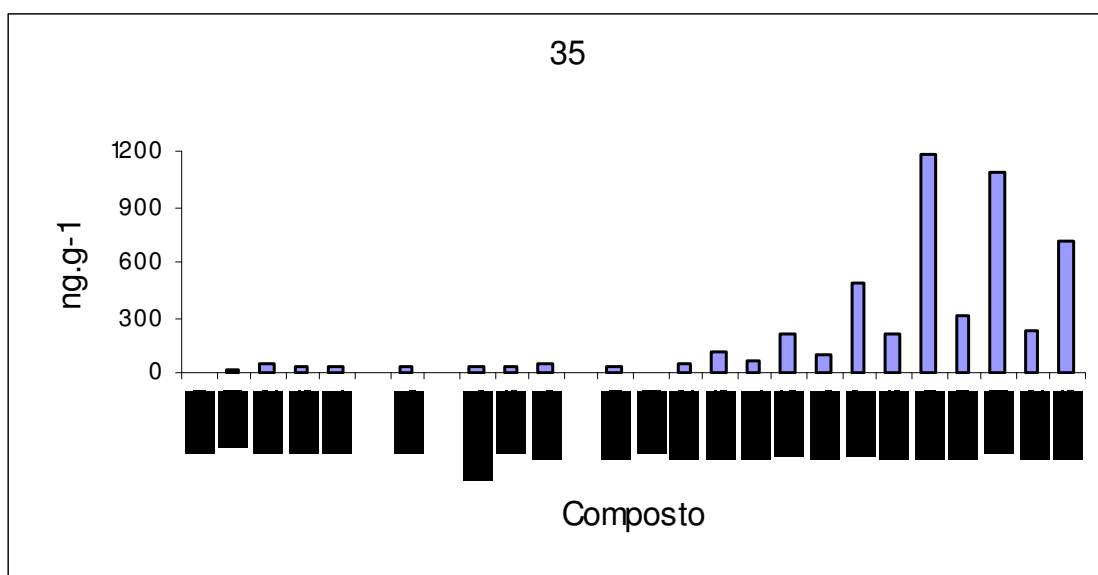
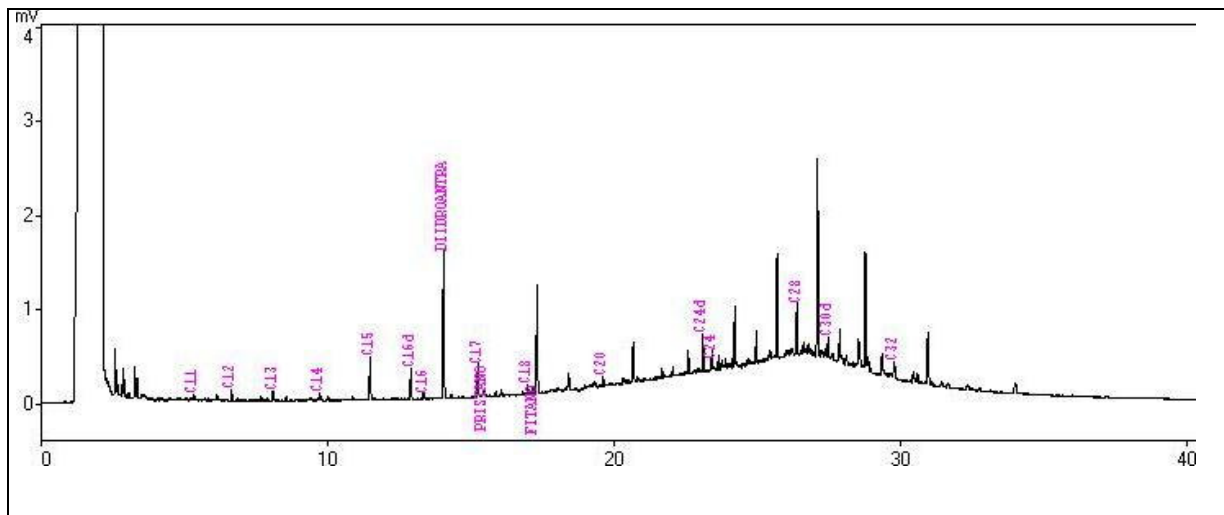


Estação 33.

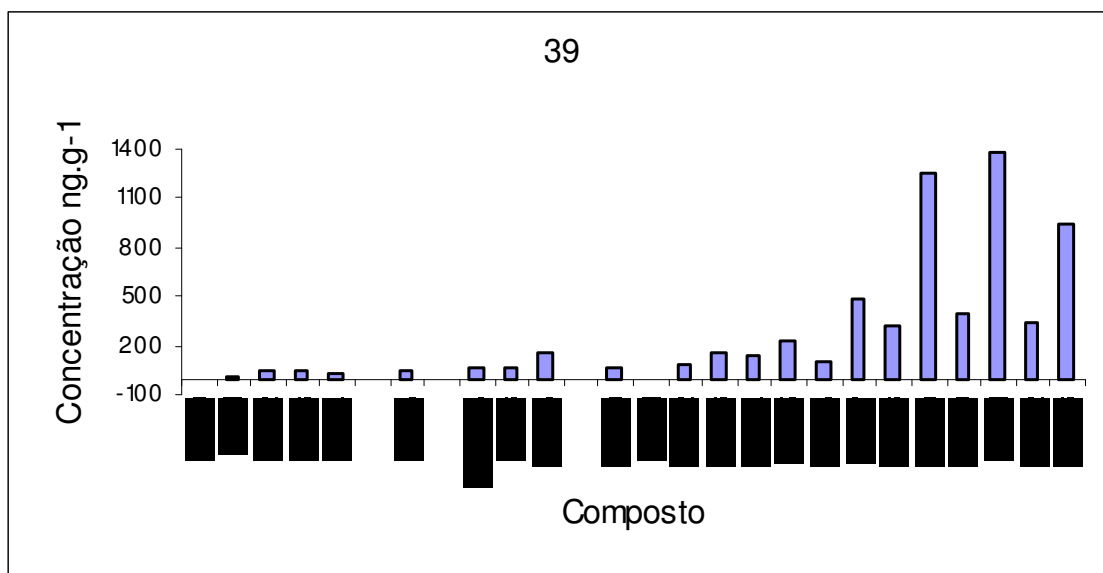
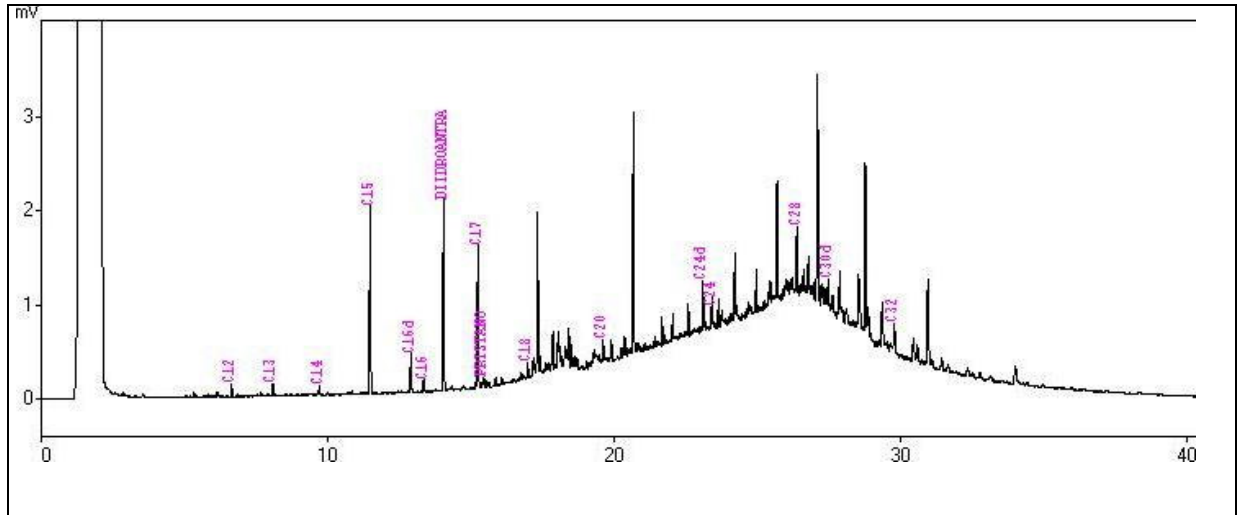




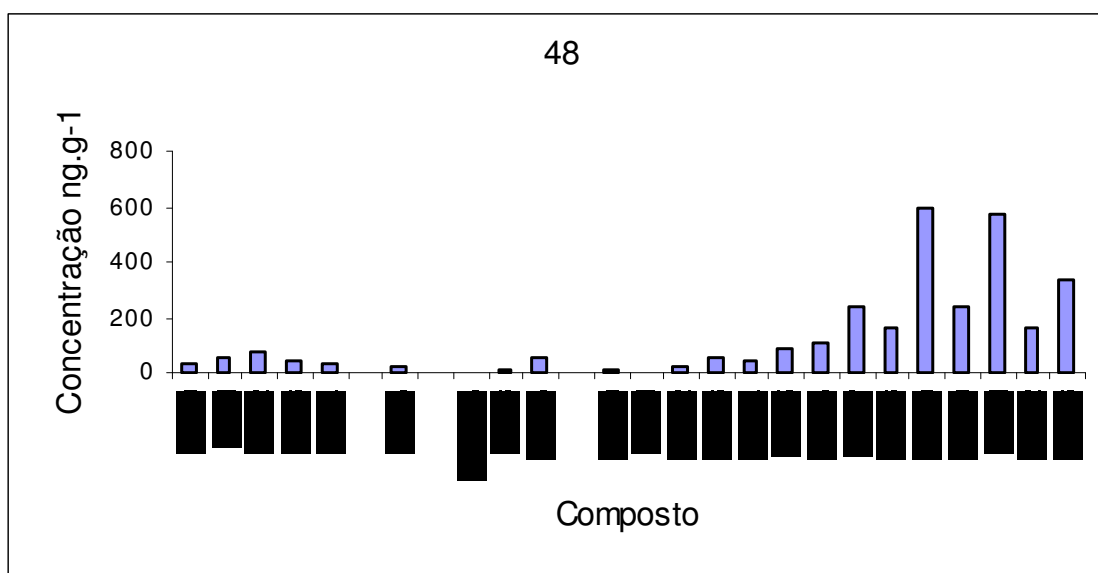
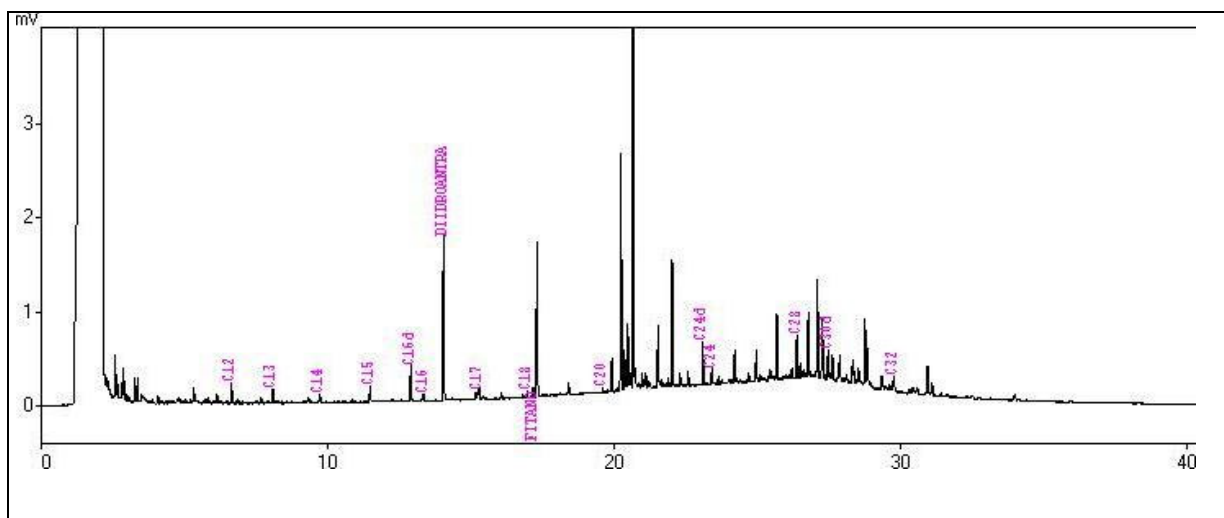
Estação 35.



Estação 39.



Estação 48.



‘Estação 49.

