



Flávio Fernandes Molina

**Fonte e origem de hidrocarbonetos e isótopos
estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em sedimentos dos
Cânions Grussaí e Almirante Câmara, Bacia de
Campos – Rio de Janeiro**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a Angela de Luca Rebello Wagener
Co-orientadora: Prof^a Cássia Farias

Rio de Janeiro
Abril de 2011



Flávio Fernandes Molina

**Fonte e origem de hidrocarbonetos e isótopos
estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em sedimentos dos
Cânions Grussaí e Almirante Câmara, Bacia de
Campos – Rio de Janeiro**

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profª Angela de Luca Rebello Wagener

Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Profª Cassia de Oliveira Farias

Co-orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Marcelo Corrêa Bernardes

UFF

Dr. Arthur de Lemos Scofield

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Renato da Silva Carreira

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de abril de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Flávio Fernandes Molina

Graduado em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. Participou de inúmeras atividades relacionadas ao estudo e à preservação do meio ambiente.

Ficha Catalográfica

Molina, Flávio Fernandes

Fonte e origem de hidrocarbonetos e isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em sedimentos dos Cânions Grussaí e Almirante Câmara, Bacia de Campos – Rio de Janeiro / Flávio Fernandes Molina ; orientadores: Angela de Luca Rebello Wagener, Cássia Farias. – 2011.

208 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Hidrocarbonetos. 3. HPA. 4. Isótopos de carbono. 5. Isótopos de nitrogênio. 6. Hopanos. 7. Bacia de Campos. 8. Cânion submarino. I. Wagener, Angela de Luca Rebello. II. Farias, Cássia. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Caminhante, são tuas pegadas
o caminho e nada mais.
Caminhante, não há caminho,
faz-se caminho ao andar.
Ao andar se faz o caminho
e ao voltar a vista para trás
se vê a estrada que nunca
há-se de voltar a pisar.
Caminhante não há caminho
Se não rastros muitos.

Antonio Machado
(tradução livre)

A todos que caminham ao meu lado,
Que foram pontes nas travessias difíceis,
Que tamparam buracos e moveram pedras.

Agradecimentos

A Dr^a Angela, minha orientadora, não somente pela orientação neste trabalho, mas por despertar em mim o interesse pela química ambiental, pelo espaço concedido no LabMAM, pelas oportunidades oferecidas ainda na graduação e pelo voto de confiança.

A Dr^a Cássia, minha co-orientadora, pela orientação neste trabalho e extenso auxílio que me oferece desde a época de Iniciação Científica.

Ao CNPq e a PUC-Rio pelo auxílio no período de estudo.

A Adriana Nudi, Arthur Scofield e Renato Carreira por manterem as portas abertas quando tive dúvidas e dificuldades.

Aos alunos, funcionários e demais membros do LabMAM, por propiciarem muito além que um agradável ambiente de trabalho, um local de mutua cooperação e companherismo.

Aos companheiros de pós-graduação, por abrirem as portas de suas casas ao nosso grupo de estudos e todos outros momentos que os tornaram muito mais do que colegas de classe.

A Claudio e Ila, meus pais, a quem devoto cada passo.

Resumo

Molina, Flávio Fernandes; Wagener, Angela de Luca Rebello; Faria, Cassia de Oliveira. **Fonte e origem de hidrocarbonetos e isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) em sedimentos dos Cânions Grussaí e Almirante Câmara, Bacia de Campos – Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2011. 208p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A avaliação da fonte e origem de hidrocarbonetos e isótopos estáveis em sedimentos dos Cânions Grussaí e Almirante Câmara fazem parte do projeto HABITATS, que visa a caracterização ambiental da Bacia de Campos e a melhor compreensão da dinâmica do ecossistema. Neste estudo foram avaliados diversos parâmetros orgânicos como hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, hopanos e esteranos assim como a razão isotópica de carbono e nitrogênio. A fração alifática indica ao longo dos cânions a contribuição de plantas vasculares terrestres, bem como resíduos produtos derivados de petróleo, possivelmente de fluídos de perfuração não-aquosos ou material semelhante. A distribuição da concentração de hopanos e esteranos é característico da presença de óleo recente em todas as estações, o que pode estar associado a exsudações naturais de petróleo. A avaliação das concentrações de HPAs, auxiliadas por razões diagnósticas sugerem fonte pirogênica de contribuição. Na campanha de inverno, observa-se no Cânion Almirante Câmara um forte predomínio da queima de biomassa, no entanto, a razão isotópica de carbono e nitrogênio indica um material orgânico de origem tipicamente marinha, não corroborando as informações obtidas pelas análises de hidrocarbonetos. O largo número de estações e parâmetros empregados permitem uma visão ampliada para avaliação.

Palavras-chave

Química; Hidrocarbonetos; HPA; Isótopos de carbono; Isótopos de nitrogênio; Hopanos; Bacia de Campos; Cânion submarino.

Abstract

Molina, Flávio Fernandes; Wagener, Angela de Luca Rebello (Advisor); Faria, Cassia de Oliveira (Co-advisor). **Hydrocarbon and Stable Isotope ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$) sources in Grussaí and Almirante Câmara canyon sediments, Campos Basin – Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, 2011. 208p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The assessment of source and origin of hydrocarbons and stable isotopes in sediments from Grussaí and Almirante Câmara canyons is part of the HABITATS Project, which aim to characterize the environment of Campos Basin e a better understanding of the ecosystem dynamics. On this study several organic parameters were evaluate, such aliphatic and aromatic hydrocarbons, hopane, sterane and also the isotopic ratio of carbon and nitrogen. The aliphatic fraction over the canyons indicates the contribution of vascular land plants as well as residue oil products, possibly drilling non-aqueous fluids or similar material. The concentration distribution of hopanes or steranes is characteristic at all stations of recent presence of oil, which can be associated to natural oil seeps. The assessment of PAHs concentrations, assisted by diagnostic ratios suggests pyrogenic source contribution. In the winter campaign, is observed in Almirante Câmara canyon a predominance of biomass burning source, however, the isotopic ratio of carbon and nitrogen indicates marine source, which do not corroborate the information obtained by analysis of hydrocarbons. The large number of stations and parameters analyzed allow an amplified view for evaluation.

Keywords

Chemistry; Hydrocarbons; PAHs; Carbon isotopes; Nitrogen isotopes; Hopanes; Campos Basin; Submarine canyon.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	21
2 FERRAMENTAS DE AVALIAÇÃO AMBIENTAL	24
2.1. Hidrocarbonetos alifáticos	25
2.1.1. Identificação de fonte por faixa de concentração:	25
2.1.2. Mistura complexa não-resolvida:	26
2.1.3. Pristano e fitano	27
2.2. HPAS - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	28
2.2.1. Razões diagnósticas de hpas	30
2.2.2. Visualização de histogramas	32
2.2.3. Risco ecológico	35
2.3. Carbono orgânico, nitrogênio e isótopos estáveis	36
2.4. Hopanos	39
3 METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE	41
3.1. Metodologia de Amostragem	41
3.2. Metodologia de Análise	42
3.2.1. Determinação de Hidrocarbonetos	42
3.2.2. Determinação da razão isotópica de carbono e nitrogênio	47
4 CÂNION GRUSSAÍ	49
4.1. Área de estudo e informações de coleta	49
4.2. Hidrocarbonetos Alifáticos	50
4.2.1. Índice Preferencial de Carbono	55
4.2.2. Histogramas de Concentração	56
4.2.3. Mistura Complexa Não-Resolvida	61
4.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	63
4.3.1. Valores de Referência TEL	73
4.4. Hopanos e esteranos	74

4.5. Razão Isotópica e razão C/N	77
4.6. Conclusão	82
5 CÂNION ALMIRANTE CÂMARA	84
5.1. Área de estudo e informações de coleta	84
5.2. Hidrocarbonetos Alifáticos	86
5.2.1. Índice Preferencial de Carbono	90
5.2.2. Histogramas de Concentração	91
5.2.3. Mistura Complexa Não-Resolvida	96
5.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	99
5.3.1. Valores de Referência TEL	111
5.4. Hopanos e esteranos	112
5.5. Razão Isotópica e razão C/N	115
5.6. Conclusão	120
6 CÂNIOS E REGIÃO DE ENTORNO	123
6.1. Informações de Coleta	123
6.2. HPAs	124
6.3. Relação granulometria x concentração de hidrocarbonetos	137
6.4. Hopanos e Esteranos	142
6.5. Isótopos e razão C/N	146
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	156
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159
9 APÊNDICE	166
9.1. Apêndice I Resultados de Hidrocarbonetos Alifáticos	166
9.2. Apêndice II Resultados de Hidrocarbonetos Aromáticos	173
9.3. Apêndice III Resultados de Hopanos e Esteranos	207

Lista de figuras

Figura 1.1. Representação gráfica da geomorfologia generalizada de um cânion submarino. FONTE: Dias J.A, 2001.	22
Figura 1.2 – Localização geográfica das estações do Cânion Grussaí e Almirante Câmara e dos transectos G e H.	23
Figura 2.1. Molécula de clorofila, destacando estrutura do fitol. Fonte: Bayliss et al 1968.	27
Figura 2.2. Esquema demonstrando rota de formação de pristano e fitano a partir do fitol. Fonte: Didky (1978).	28
Figura 2.3. Estrutura molecular dos 16 HPAs prioritários – US.EPA.	30
Figura 2.4. Feição característica de introdução recente de petróleo. Fonte Wells, 1995.	33
Figura 2.5. Feição característica de material degradado. Fonte: Page, 1993.	34
Figura 2.6. Feição característica de fonte pirogênica. Fonte: Wells, 1995.	35
Figura 2.7. Diagrama $\delta^{13}C$ versus razão C/N com grupos indicando origem da matéria orgânica. Adaptado de Boonphakdee, 2008.	38
Figura 3.1. Desenho esquemático de um coletor de sedimento Box-Corer.	40
Figura 3.2. Amostra coletada no Cânion Almirante Câmara, isóbata 9, 2ª Tréplica – CANAC9-R2.	42
Figura 3.3. Cálculo da razão isotópica de carbono.	48
Figura 3.4. Cálculo da razão isotópica de nitrogênio.	48
Figura 4.1. Concentração de n-alcanos, MCNR e resolvidos $\mu g g^{-1}$ agrupados por campanha – Cânion Grussaí.	51
Figura 4.2. Concentração de n-alcanos, MCNR e resolvidos μg	

g^{-1} agrupados por isóbata – Cânion Grussaí.	52
Figura 4.3. Gráfico no formato Box-plot com valores da MCNR em $\mu\text{g g}^{-1}$. Agrupamento por estação e campanha – Cânion Grussaí.	53
Figura 4.4. Gráfico no formato Box-plot com valores de n-Alcanos em $\mu\text{g g}^{-1}$ Agrupamento por estação e campanha – Cânion Grussaí.	53
Figura 4.5. Gráfico no formato Box-plot com valores de Hidrocarbonetos Resolvidos em $\mu\text{g g}^{-1}$. Agrupamento por estação e campanha – Cânion Grussaí.	54
Figura 4.6. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG7, Inverno.	57
Figura 4.7. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG8, Inverno.	57
Figura 4.8. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG9, Inverno.	58
Figura 4.9. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG7, Verão.	58
Figura 4.10. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG8, Verão.	59
Figura 4.11. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG9, Verão.	59
Figura 4.12. Histograma de Hidrocarbonetos Alifáticos – CANG9, Verão, 1ª Tréplica.	60
Figura 4.13. Gráfico no formato Box-plot com resultados da razão MCNR/N-Alcanos agrupados por estação e campanha.	62
Figura 4.14. Imagem cromatográfica da amostra S1355, referente a estação CANG8 – Campanha de inverno.	63
Figura 4.15. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais ng g^{-1} , agrupados por campanha – Cânion Grussaí.	64
Figura 4.16. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais ng g^{-1} , agrupados por isóbata – Cânion Grussaí.	64
Figura 4.17. Gráfico no formato Box-plot com concentrações em	

ng g ⁻¹ do Total de HPAs, agrupados por estação e campanha.	65
Figura 4.18. Gráfico no formato Box-plot com concentrações em ng g ⁻¹ dos 16HPAs, agrupados por estação e campanha.	66
Figura 4.19. Relação $\sum 16\text{HPAs}$ x HPAs no Cânion Grussaí e linha de tendência, agrupados por campanhas.	66
Figura 4.20. Relação entre as razões diagnósticas $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Pi})$ x $\text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Cri})$ – Cânion Grussaí.	69
Figura 4.21. Relação entre as razões diagnósticas $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BgHiPe})$ x $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Pi})$ – Cânion Grussaí.	69
Figura 4.22. Concentração dos compostos de hidrocarbonetos aromáticos – CANG8, Verão, 2ª Tréplica.	70
Figura 4.23. Concentração dos compostos de hidrocarbonetos aromáticos – CANG8, Verão, 3ª Tréplica.	71
Figura 4.24. Relação entre as razões diagnósticas 1,7 / (1,7+2,6) DiMeFen x $\text{Fl}/(\text{Fl}+\text{Pi})$ – Cânion Grussaí.	72
Figura 4.25. Relação entre as razões diagnósticas 1,7 / (1,7+2,6) DiMeFen x $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BgHiPe})$ – Cânion Grussaí.	72
Figura 4.26. Relação entre as razões diagnósticas 1,7 / (1,7+2,6) DiMeFen x $\text{BFI} / (\text{BFI} + \text{BePir})$ – Cânion Grussaí.	73
Figura 4.27. Concentrações de hopanos e esteranos no CANG7, agrupado por campanha.	75
Figura 4.28. Concentrações de hopanos e esteranos no CANG8, agrupado por campanha.	76
Figura 4.29. Concentrações de hopanos e esteranos no CANG9, agrupado por campanha.	76
Figura 4.30. Razões isotópicas de carbono e nitrogênio agrupadas por campanha – Cânion Grussaí.	78
Figura 4.31. Razões isotópicas de carbono e nitrogênio agrupadas por transecto. Cânion Grussaí.	79
Figura 4.32. Relação entre a razão isotópica de carbono e nitrogênio – Cânion Grussaí.	80
Figura 4.33. Relação entre a razão isotópica de carbono e razão C/N – Cânion Grussaí.	80

Figura 4.34. Relação entre a razão isotópica de nitrogênio e razão C/N – Cânion Grussaí.	81
Figura 5.1. Seção transversal do Cânion Almirante Câmara (esq) e entalhamento da valeta (dir). FONTE: Machado et al 2004.	84
Figura 5.2. Concentração de n-alcanos, MCNR e resolvidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) agrupados por campanha – Cânion Almirante Câmara.	87
Figura 5.3. Concentração de n-alcanos, MCNR e resolvidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) agrupados por isóbata – Cânion Almirante Câmara.	88
Figura 5.4. Gráfico no formato Box-plot com resultados do IPC ($\text{C}_{24}\text{-C}_{32}$) agrupados por estação e campanha.	91
Figura 5.5. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC6, Inverno.	92
Figura 5.6. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC7, Inverno.	92
Figura 5.7. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC8, Inverno.	93
Figura 5.8. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC9, Inverno.	93
Figura 5.9. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC6, Verão .	94
Figura 5.10. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC7, Verão.	94
Figura 5.11. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC8, Verão.	95
Figura 5.12. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC9, Verão.	95
Figura 5.13. Gráfico no formato Box-plot com resultados da razão MCNR/N-Alcanos agrupados por estação e campanha ($\mu\text{g g}^{-1}$) – Cânion Almirante Câmara.	97
Figura 5.14. Imagem cromatográfica da amostra S1366, referente a estação CANAC8 – Campanha de Inverno.	98
Figura 5.15. Distribuição da MCNR em duas escalas de	

visualização.	99
Figura 5.16. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais por campanha (ng g^{-1}) – Cânion Almirante Câmara.	100
Figura 5.17. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais por isóbata em ng g^{-1} – Cânion Almirante Câmara.	100
Figura 5.18. Gráfico no formato Box-plot com concentrações em ng g^{-1} do Total de HPAs, agrupados por estação e campanha.	101
Figura 5.19. Gráfico no formato Box-plot com concentrações em ng g^{-1} dos 16HPAs, agrupados por estação e campanha.	102
Figura 5.20. Relação $\sum 16\text{HPAs} \times \text{HPAs}$ no Cânion Almirante Câmara e linha de tendência, agrupados por campanhas.	102
Figura 5.21. Relação entre as razões diagnósticas $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Pi}) \times \text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Cri})$ – Cânion Almirante Câmara.	105
Figura 5.22- Relação entre as razões diagnósticas $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BghiPe}) \times \text{FI}/(\text{FI}+\text{Pi})$ – Cânion Almirante Câmara.	105
Figura 5.23. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ng g^{-1} – CANAC6, Verão, 1ª Tréplica.	106
Figura 5.24– Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ng g^{-1} – CANAC7, Verão, 1ª Tréplica.	107
Figura 5.25– Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ng g^{-1} – CANAC8, Verão, 1ª Tréplica.	107
Figura 5.26 – Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ng g^{-1} – CANAC8, Verão, 3ª Tréplica.	108
Figura 5.27. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ng g^{-1} – CANAC9, Verão, 2ª Tréplica.	108
Figura 5.28. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6) \text{ DiMeFen} \times \text{FI}/(\text{FI}+\text{Pi})$ – Cânion Almirante Câmara.	109
Figura 5.29. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6) \text{ DiMeFen} \times \text{IP}/(\text{IP}+\text{BghiPe})$ – Cânion Almirante Câmara.	110
Figura 5.30. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 /$	

(1,7+2,6)DiMeFen x BFI/(BFI+BePir) – Cânion Almirante Câmara.	110
Figura 5.31. Concentrações de hopanos e esteranos no CANAC6, agrupado por campanha.	113
Figura 5.32. Concentrações de hopanos e esteranos no CANAC7, agrupado por campanha.	113
Figura 5.33. Concentrações de hopanos e esteranos no CANAC8, agrupado por campanha.	114
Figura 5.34. Concentrações de hopanos e esteranos no CANAC9, agrupado por campanha.	114
Figura 5.35. Razões $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N agrupadas por campanha – Cânion Almirante Câmara.	116
Figura 5.36. Razões $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N agrupadas por isóbata – Cânion Almirante Câmara.	117
Figura 5.37. Relação entre a razão isotópica de carbono e nitrogênio – Cânion Almirante Câmara.	118
Figura 5.38. Relação entre a razão isotópica de carbono e razão C/N – Cânion Almirante Câmara.	119
Figura 5.39. Relação entre a razão isotópica de nitrogênio e razão C/N – Cânion Almirante Câmara.	119
Figura 6.1. Mapa geográfico da região da Bacia de Campos destacando estações e faciologia.	123
Figura 6.2. Gráfico no formato box-plot com concentrações (ng g^{-1}) dos 16 HPAs, agrupados por estação e campanha.	124
Figura 6.3. Gráfico no formato box-plot com concentrações (ng g^{-1}) do Total de HPAs, agrupados por estação e campanha.	125
Figura 6.4. Relação $\Sigma 16\text{HPAs}$ x HPAs (concentração em ng g^{-1}) e linha de tendência, agrupados por campanhas.	127
Figura 6.5. Relação entre as razões diagnósticas $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Pi})$ x $\text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Cri})$, agrupados por campanha	129
Figura 6.6. Relação entre as razões diagnósticas $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BgHiPe})$ x $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Pi})$, agrupados por campanha.	130
Figura 6.7. Histograma de concentração de hidrocarbonetos	

aromáticos – H04, Inverno	131
Figura 6.8. Histograma de concentração de hidrocarbonetos aromáticos – H07, Inverno	132
Figura 6.9. Histograma de concentração de hidrocarbonetos aromáticos – FOZ29, Inverno	132
Figura 6.10. Relação entre as razões diagnósticas 1,7 / (1,7+2,6) DiMeFen x FI/(FI+Pi), agrupados por campanha.	134
Figura 6.11. Relação entre as razões diagnósticas 1,7 / (1,7+2,6) DiMeFen x IP / (IP + BghiPe), agrupados por campanha.	135
Figura 6.12. Relação entre as razões diagnósticas 1,7 / (1,7+2,6)DiMeFen x BFI/(BFI+BePir), agrupados por campanha.	136
Figura 6.13. Relação entre granulometria e hidrocarbonetos aromáticos.	138
Figura 6.14. Relação entre granulometria e hidrocarbonetos alifáticos.	139
Figura 6.15. Concentração de n-alcanos, resolvidos e MCNR agrupados pela granulometria – Transecto G e H.	140
Figura 6.16. Concentração de 16 HPAs e Total HPAs agrupados pela granulometria. Transecto G e H.	141
Figura 6.17. Distâncias Euclidianas segundo método de Ward.	143
Figura 6.18. Distâncias Euclidianas segundo método de Ward.	145
Figura 6.19. Razão isotópica de carbono no transecto G.	147
Figura 6.20. Razão isotópica de carbono no transecto H.	147
Figura 6. 21. Histograma de concentração de hidrocarbonetos alifáticos – Tréplicas de Inverno, G12.	149
Figura 6.22. Relação entre a razão isotópica de carbono e nitrogênio, agrupado por estação e campanha.	152
Figura 6.23. Relação entre a razão isotópica de carbono e razão C/N, agrupado por estação e campanha.	153
Figura 6.24. Relação entre a razão isotópica de nitrogênio e razão C/N, agrupado por estação e campanha.	154

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Valores de referência para razões diagnósticas de HPAs.	32
Tabela 2. 2. Valores de referência para TEL (Buchmann, 2008).	35
Tabela 2.3. Faixa usual de valores para razão isotópica de carbono, segundo Fry & Sherr (1984).	37
Tabela 3.1. Condições cromatográficas para determinação de hidrocarbonetos alifáticos.	44
Tabela 3.2. Condições cromatográficas para determinação de hopanos e esteranos.	45
Tabela 3.3. Condições instrumentais para determinação de HPAs individuais.	47
Tabela 4.1. Informações da campanha de coleta de sedimentos para o Cânion Grussaí.	50
Tabela 4.2. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Grussaí – Campanha Inverno 2008.	54
Tabela 4.3. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Grussaí – Campanha Verão 2009.	55
Tabela 4.4. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de inverno.	67
Tabela 4.5. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de verão.	68
Tabela 4.6. Comparação da concentração do CANG8-Inverno com valores de referência TEL.	74
Tabela 4.7. Razões diagnósticas de hopanos e esteranos – Cânion Grussaí.	75
Tabela 4.8. Valores das razões isotópicas de carbono – Cânion Grussaí.	77
Tabela 4.9. Valores das razões isotópicas de nitrogênio – Cânion Grussaí.	78

Tabela 5.1. Informações da campanha de coleta de sedimentos para o Cânion Almirante Câmara.	86
Tabela 5.2. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de inverno.	89
Tabela 5.3. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de verão.	89
Tabela 5.4. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de inverno.	103
Tabela 5.5. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de verão.	104
Tabela 5.6. Comparação da concentração do CANAC6-Verão com valores de referência TEL.	111
Tabela 5 7. Resultado de razões diagnósticas em hopanos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de Inverno 2008 e Verão 2009.	112
Tabela 5.8. Resultado de razão isotópica $\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N}$ - Cânion Almirante Câmara.	115
Tabela 5 9. Resultado de razão isotópica $\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C}$ - Cânion Almirante Câmara.	116
Tabela 6.1. Valor de p paramétrico (ANOVA) entre os agrupamentos inverno e verão.	125
Tabela 6.2. Valores de p calculados entre a diferença de concentração na fração areia e silte – Agrupamento por transecto.	140
Tabela 6.3. Razões diagnósticas de hopanos e esteranos – Cânion Almirante Câmara	142
Tabela 6.4. Análise de Componente Principal em razões diagnósticas de hopanos.	144
Tabela 6.5. Estações da região de Foz, transectos G e H que possuem concentrações de hopanos indicando presença de óleo.	145
Tabela 6.6. Resultado das razões isotópicas de carbono e nitrogênio – Arraste 1 e Arraste 2.	150
Tabela 9.1. Resultados I de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	166
Tabela 9.2. Resultados II de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	167

Tabela 9.3. Resultados III de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	168
Tabela 9.4. Resultados IV de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	169
Tabela 9.5. Resultados V de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	170
Tabela 9.6. Resultados VI de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	171
Tabela 9.7. Resultados VII de Hidrocarb. Alifáticos em $\mu\text{g g}^{-1}$.	172
Tabela 9.8. Resultados VIII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	173
Tabela 9.9. Resultados IX de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	174
Tabela 9.10. Resultados X de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	175
Tabela 9.11. Resultados XI de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	176
Tabela 9.12. Resultados XII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	177
Tabela 9.13. Resultados XIII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	178
Tabela 9.14. Resultados XIV de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	179
Tabela 9.15. Resultados XV de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	180
Tabela 9.16. Resultados XVI de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	181
Tabela 9.17. Resultados XVII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	182
Tabela 9.18. Resultados XVIII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	183
Tabela 9.19. Resultados XIX de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	184
Tabela 9.20. Resultados XX de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	185
Tabela 9.21. Resultados XXI de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	186
Tabela 9.22. Resultados XXII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	187
Tabela 9.23. Resultados XXIII de Hidrocarb. Aromáticos em ng g^{-1} .	188
Tabela 9.24. Resultados XXIV de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	189
Tabela 9.25. Resultados XXV de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	190
Tabela 9.26. Resultados XXVI de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	191
Tabela 9.27. Resultados XXVII de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	192
Tabela 9.28. Resultados XXVIII de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	193
Tabela 9.29. Resultados XXIX de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	194
Tabela 9.30. Resultados XXX de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	195
Tabela 9.31. Resultados XXXI de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	196
Tabela 9.32. Resultados XXXII de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	197
Tabela 9.33. Resultados XXXIII de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	198
Tabela 9.34. Resultados XXXIV de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	199
Tabela 9.35. Resultados XXXV de Hidrocarb. Aromáticos ng g^{-1} .	200

Tabela 9.36. Resultados XXXVI de Hidrocarb. Aromáticos ng g ⁻¹ .	201
Tabela 9.37. Resultados XXXVII de Hidrocarb. Aromáticos ng g ⁻¹ .	202
Tabela 9.38. Resultados XXXVIII de Hidrocarb. Aromáticos ng g ⁻¹ .	203
Tabela 9.39. Resultados XXXIX de Hidrocarb. Aromáticos ng g ⁻¹ .	204
Tabela 9.40. Resultados XL de Hidrocarb. Aromáticos em ng g ⁻¹ .	205
Tabela 9.41. Resultados XLI de Hidrocarb. Aromáticos em ng g ⁻¹ .	206
Tabela 9.42. Resultados I de Hopanos e Esteranos em ng g ⁻¹ .	207
Tabela 9.43. Resultados II de Hopanos e Esteranos em ng g ⁻¹ .	208