

Cássia de Oliveira Farias

**Avaliação da degradação de óleo
em sedimentos de manguezal:
Estudo de caso, Baía de
Guanabara, RJ**

TESE DE DOUTORADO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Rio de Janeiro, julho de 2006.



Cássia de Oliveira Farias

**Avaliação da degradação de óleo em sedimentos
de manguezal: Estudo de caso, Baía de
Guanabara, RJ**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Química Analítica. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Orientadores:

Prof.^a Angela de Luca Rebello Wagener

Dr^a Cláudia Hamacher

Rio de Janeiro, julho de 2006.



Cássia de Oliveira Farias

Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química Analítica. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof.^a Angela de Luca Rebello Wagener

Orientadora - Departamento de Química - PUC-Rio

Dr.^a Cláudia Hamacher

Co-orientadora - Departamento de Química – PUC-Rio

Dr. Jari Nóbrega Cardoso

Instituto de Química - UFRJ

Dr. Arthur de Lemos Scofield

Pesquisador PUC-Rio

Dr. Mario Luiz Gomes Soares

Departamento de Oceanografia – UERJ

Dr. Ricardo Queiroz Aucélio

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação e Pesquisa

Rio de Janeiro, 31 de julho de 2006.

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

Cássia de Oliveira Farias

Graduou-se em Oceanografia na UERJ (Universidade do Estado do Rio de Janeiro) em 1993. Obteve o grau de Mestre em Ciências na Universidade Federal Fluminense, no Programa de Geoquímica em 1997. Foi contratada no Depto. de Oceanografia da UERJ de 1996 a 2002. Participou de diversas atividades de campo, estágios, bancas examinadoras e congressos na área ambiental.

Ficha Catalográfica

Farias, Cássia de Oliveira

Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ / Cássia de Oliveira Farias ; orientadores: Ângela de Luca Rebello Wagener, Cláudia Hamacher. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2006.

301 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses. 2. Baía de Guanabara. 3. Manguezal. 4. Sedimento. 5. Biomarcadores moleculares.

CDD: 540

Para meus Pais, Dair e Marlene, pelo amor,
carinho e constante incentivo.

Agradecimentos

A Deus, por tudo o que tem feito por mim.

À Professora Angela Wagener, pela orientação, confiança e total apoio para a execução do trabalho.

À Co-orientadora e acima de tudo grande amiga Cláudia Hamacher, pelo seu grande incentivo, colaboração, parceria, confiança e orientação, indispensáveis na elaboração do trabalho. Mais uma vez muito obrigada!!!

Ao Dr. Arthur Scofield, pelas inúmeras dúvidas tiradas e orientação no trabalho realizado.

À Elaine, pela grande ajuda nas análises, agilizando os resultados. Valeu!!!

À equipe de campo: Filipe, André, Anderson, Ricardo, Maurão, Johnny, Victor, Rodrigo, Cláudia, Adriana, Tereza Cristina, Juliana, sem a qual seria inviável a coleta das amostras.

À equipe do LABMAM Francine, Priscila, Ricardo, Wellington e Rafael, pelo apoio ao longo do trabalho.

À CAPES e à PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Ao Depto de Química da PUC-Rio, em especial à secretária Fátima Almeida.

Ao Dr. Reinaldo Calixto de Campos, por ceder o laboratório para as análises de metais.

Aos técnicos Rodrigo, André, Vanessa e Maurício pelo grande auxílio nas análises de metais.

Ao Silvio (Pato Rouco), pelo empréstimo do equipamento de coleta.

Ao Prof. Renato Carreira, pelo incentivo e confecção dos mapas.

Ao Prof. Mario Luiz, pelas informações e bibliografias cedidas.

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica do Departamento de Oceanografia, da UERJ, pela análise granulométrica.

Ao Prof. José Marcus de Oliveira Godoy (PUC-Rio) e ao IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria) pela análise de datação.

À grande amiga Lívia, fundamental na editoração final e por sua amizade.

Ao amigo Carlos Massone, pela grande ajuda na estatística e bibliografia cedida.

Ao Estefan, pela confecção do abstract.

Às amigas Letícia e Aída, sempre me apoiando.

À amiga Andréia, pela grande amizade.

Às companheiras de laboratório, Adriana, Tereza Cristina, Aída e Letícia, pelo ótimo ambiente de trabalho.

À toda a minha família, pais, irmão, cunhada, sobrinho, tios e primos, pelo constante apoio e carinho ao longo da minha vida.

À tia Cicy, pela acolhida durante todos esses anos.

Aos amigos da PIB de Maricá, por se importarem comigo.

À turma de 89 de Oceanografia da UERJ, onde tudo começou.

E a todos que colaboraram para a execução deste trabalho.

Resumo

Farias, Cássia de Oliveira; Wagener, Angela de Luca Rebello e Hamacher, Cláudia (orientadores). **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: Estudo de Caso, Baía de Guanabara, RJ.** Rio de Janeiro, 2006. 310p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O Brasil vem apresentando crescimento acentuado da indústria petrolífera, o que gera aumento de acidentes envolvendo petróleo e seus derivados. Como grande parte da zona costeira brasileira é coberta por manguezais, importante ecossistema para a procriação e preservação de espécies marinhas e terrestres, torna-se urgente estudar a dinâmica do óleo nestes ambientes. Para tal, escolheu-se a Baía de Guanabara, local sujeito à poluição crônica e aguda de petróleo e derivados. Em 2000 ocorreu o maior derramamento de óleo na história desta baía. Cerca de 1.800 m³ de óleo naval, do tipo MF380, foram liberados, atingindo importantes áreas de manguezais. Entre estes bosques, foram escolhidos 3 para realizar um monitoramento da evolução ao longo do tempo do óleo derramado. Os manguezais de Suruí e de Nova Orleans foram selecionados porque foram diretamente atingidos no acidente. Já o de Piedade, serviu como área de referência, uma vez que não foram encontradas evidências de contaminação. Em todas as áreas foram realizadas coletas anuais, a partir de 2000, totalizando 5 campanhas. Em cada manguezal foram obtidas amostras de sedimento em perfil em profundidade para a análise de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, hopanos e esteranos. Além destes parâmetros, também foram analisados os seguintes dados acessórios: teor de umidade, carbono orgânico, granulometria, pH e Eh. Em apenas uma amostragem (quarta amostragem) foi realizada a análise de sulfetos ácidos voláteis (SAV) e de metais associados aos sulfetos (MES). A extração dos compostos orgânicos (alifáticos, HPAS, hopanos e esteranos) foi feita em Soxhlet (EPA 3540C), o extrato foi concentrado, fracionado em cromatografia em coluna e analisado por CG-DIC (alifáticos) CG-EM (HPAs, hopanos e esteranos) (EPA-8270D). Os SAV foram analisados pelo método colorimétrico e no extrato resultante da acidificação da amostra foram determinados os metais associados aos SAV. O Zn e o Al foram lidos em espectrofotometria de absorção

atômica com detector de chama e os demais metais (Ni, Cu, Cd e Pb) foram lidos em espectrofotometria de absorção atômica com forno de grafite. Os resultados demonstram que passados 4 anos do acidente houve uma queda de aproximadamente 70 % da concentração inicial dos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs nos manguezais atingidos. Apesar deste decréscimo, ainda pode-se detectar a presença de HPAs em concentrações muito elevadas no Suruí (cerca de $28 \mu\text{g g}^{-1}$). Já em Piedade não foi observada variação da concentração de HPAs ao longo das amostragens, apresentando valores de aproximadamente 600 ng g^{-1} . A cinética de degradação dos HPAs apresentou valores mais elevados nos compostos de menor peso molecular e com o menor grau de alquilação. Os dados de hopanos e esteranos comprovam a existência do óleo derramado nos manguezais do Suruí e Nova Orleans, já em Piedade a sua presença não foi evidenciada. Com base na interpretação de espectros de massa e comparação com dados da literatura foi possível sugerir a presença de HPAs de origem diagenética de diversos compostos tetra e penta cíclicos. Também a distribuição dos n-alcenos de maior peso molecular nos sedimentos evidenciou a presença de produtos oriundos de vegetais superiores. Os resultados obtidos para a relação MES/SAV mostram que nas amostras profundas dos manguezais de Piedade e Nova Orleans e na amostra superficial do manguezal de Suruí foram encontrados valores acima de 1, indicando a ocorrência de metais biodisponíveis. Por se tratar do sistema da Baía de Guanabara esperavam-se valores de metais mais elevados. Porém, como esta região está localizada próxima a APA de Guapimirim, esses manguezais não têm sido influenciados diretamente pela região industrial.

Palavras-chave

Baía de Guanabara, manguezal, sedimento, biomarcadores moleculares, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, SAV, metais.

ABSTRACT

Farias, Cássia de Oliveira; Wagener, Angela de Luca Rebello and Hamacher, Cláudia (Advisors). **Assessment of the degradation of oil in mangrove sediment: Study case, Guanabara Bay, RJ.** Rio de Janeiro, 2006. 310p. Dr.. Thesis - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Brazil is observing an increasing growth in the petroleum industry resulting in an equally increased risk of accidents involving petroleum and derivatives. A great part of the Brazilian coastal plain is covered by mangroves, which are an important ecosystem for procreation and preservation of marine and terrestrial species. As a result it is urgent the need to study the oil dynamics in this environment. To do so, the Guanabara Bay was chosen, since this area is subjected to intense pollution by oil and its derivatives. In the year 2000, occurred the largest oil spill in the Bay. Around 1,800 m³ of oil, type MF380, were spilled, reaching important mangrove areas. In the mangrove forests were chosen three sites to monitor the evolution of the spilled oil through time. The mangrove sites in Surui and Nova Orleans were chosen, since they were directly reached by the accident. The site at Piedade, was chosen as a reference area, since there was not evidences of contamination in this site. In all areas it was carried out annual sampling since the year 2,000, adding up to five surveys. In each mangrove site sediment samples were collected in depth profiles in order to analyze the aliphatic hydrocarbons, PAH, hopanes and steranes. Besides these parameters, the following accessory data were also analyzed: humidity content, organic carbon, grain size, pH and Eh. Only in one sampling (fourth) the acid volatile sulfides (AVS) and sulfide associated metals were analyzed (SEM). The extraction of organic compounds (aliphatic, PAHs, hopanes and steranes) was done in Soxhlet (EPA 3540C), the extract was concentrated, fractionated in column chromatography and analyzed by CG-DIC (aliphatic) CG-EM (PAHs, hopanes and steranes) (EPA-8270D). The AVS were analyzed by colorimetric method and in the extract resulted from the sample acidification were determined the associated metals to the AVS. The Zn and Al were read by atomic absorption spectrophotometry with flame detector and the other metals (Ni, Cu, Cd and Pb) were analyzed by atomic absorption spectrophotometry with graphite oven. The

results demonstrated that after four years since the accident, occurred a decrease of approximately 70% of the initial concentration of aliphatic hydrocarbons and PAH in the impacted mangroves. Even though the observed decrease, it is still detected the presence of HPAs in high levels of concentration in Surui Site (28 ug g^{-1}). In Piedade Site however, it was not observed variations in the concentration of PAHs in the samplings, showing approximate values of 600 ng g^{-1} . The kinetic degradation of the PAHs presented higher values in the lower molecular weight compounds and with lower alquilation grades. The hopanes and steranes data attested the existence of the spilled oil in the Surui and Nova Orleans mangroves, however in Piedade, the presence of oil was not detected. Based in the interpretation of the mass spectra and comparison with literature data it was possible to suggest the presence of diagenetic PAHs from different tetra and penta cyclic compounds. Also the distribution of higher molecular weight n-alkanes in the sediments highlighted the presence of plant products. The results obtained for the relation SEM/AVS shows that the deeper samples in Piedade and Nova Orleans sites and in the superficial samples at Surui site, present values higher than 1, indicating the occurrence of bioavailable metals. The metal content values for Guanabara Bay was expected to be higher. However, as the analyzed sites are located near the Guapimirim Preservation Area, these mangroves are not directly subjected to the industrial region.

Keywords

Guanabara Bay, mangrove, sediment, molecular biomarker, aliphatic hydrocarbons, aromatic polycyclic hydrocarbons, AVS, metals.

Lista de Figuras

Figura 3.1	Uso e cobertura do solo da área de estudo (Fonte: Fundação CIDE, 2001).	29
Figura 3.2	Mapa com a localização das estações de coleta.	30
Figura 3.3	Mapa da Baía de Guanabara, mostrando as regiões atingidas pelo derrame do óleo MF380 em janeiro de 2000 (Fonte: Michel, 2000 - modificado).	31
Figura 5.1	Espectro de Massas do $17\alpha(H)21\beta C_{30}$ Hopano obtido de uma solução do padrão de hopano com concentração de 1600ng mL^{-1} . Equipamento: Finnigan Ion-Trap Polaris Q - IE 30eV e fonte a $175\text{ }^{\circ}\text{C}$.	52
Figura 5.2	Espectro de Massas do $17\alpha, 21\beta(H)C_{30}$ -hopano obtido de uma solução do padrão de hopano com concentração de 1.600 ng mL^{-1} . Equipamento: Finnigam Ion-Trap Polaris Q.- Energia de ionização: 70 eV e fonte a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (condições usuais de funcionamento).	53
Figura 5.3	Espectro de Massas do $17\alpha, 21\beta C_{30}$ Hopano obtido de uma solução do padrão de hopano com concentração de 1.600 ng mL^{-1} . Equipamento: Finnigam Quadrupolo DSQ. Energia de ionização: 70 eV e fonte a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (condições usuais de funcionamento).	53
Figura 5.4	Espectro de Massas do $C_{29} 17\alpha, 21\beta(H)$ hopano obtido com detector do tipo Íon-Trap. Condições: energia de ionização - 30eV e fonte a 175°C . Fração de hidrocarbonetos saturados de um petróleo iraniano leve.	54
Figura 5.5	Espectro de Massas do $C_{29} 17\alpha, 21\beta(H)$ hopano obtido com detector do tipo Íon-Trap. Condições: energia de ionização - 70eV e fonte a 200°C . Fração de hidrocarbonetos saturados de um petróleo iraniano leve.	55
Figura 5.6	Espectro de Massas do $C_{29} 17\alpha, 21\beta(H)$ hopano obtido com detector do tipo Quadrupolo DSQ (Finnigam). Energia de ionização: 70 eV e fonte a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (condições usuais de funcionamento). Fração de hidrocarbonetos saturados de um petróleo iraniano leve.	55
Figura 5.7	Espectro de Massas do $C_{31} 17\alpha, 21\beta(H)(22S)$ hopano obtido com detector do tipo Íon-Trap. Condições: energia de ionização 30eV e fonte a 175°C . Fração de hidrocarbonetos saturados de um petróleo Iraniano leve.	56
Figura 5.8	Espectro de Massas do $C_{31} 17\alpha, 21\beta(H)(22S)$ hopano obtido com detector do tipo Íon-Trap. Condições: energia	56

	de ionização 70eV e fonte a 200°C. Fração de hidrocarbonetos saturados de um petróleo Iraniano leve.	
Figura 5.9	Espectro de Massas do C ₃₁ 17 α , 21 β (H)(22S) hopano obtido com detector do tipo Quadrupolo (Finnigam). Energia de ionização: 70 eV e fonte a 200 °C (condições usuais de funcionamento). Fração de hidrocarbonetos saturados de um petróleo Iraniano leve.	57
Figura 5.10	Distribuição dos marcadores moleculares no óleo MF380, onde os valores do eixo X são os compostos identificados na Tabela 5.1.	59
Figura 5.11	Distribuição dos marcadores moleculares no manguezal do Suruí para a amostra superficial coletada na 1 ^a amostragem, onde os valores do eixo X são os compostos identificados na Tabela 5.1.	60
Figura 5.12	Distribuição dos marcadores moleculares no manguezal do Suruí para a amostra superficial coletada na 5 ^a amostragem, onde os valores do eixo X são os compostos identificados na Tabela 5.1.	60
Figura 6.1	Distribuição das concentrações de n-alcanos, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas amostras coletadas de 2000 a 2004 nos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade.	77
Figura 6.2	Cromatograma da amostra superficial coletada na 4 ^a amostragem no manguezal de Piedade.	79
Figura 6.3	Variação das concentrações de n-alcanos, MCNR, alifáticos totais e HPAs Totais nas amostras superficiais do manguezal de Suruí.	80
Figura 6.4	Perfis cromatográficos das amostras superficiais provenientes da 1 ^a e 5 ^a amostragem nos manguezais do Suruí (a), Nova Orleans (b) e Piedade (c).	83
Figura 6.5	Perfil cromatográfico do óleo MF380.	84
Figura 6.6	Razões n-C ₁₇ /Pristano, n-C ₁₇ /C ₃₀ hopano, n-C ₁₈ /Fitano, n-C ₁₈ /C ₃₀ hopano, Pristano/Fitano, Pristano/C ₃₀ hopano e Fitano/C ₃₀ hopano nas amostras superficiais do manguezal de Suruí de 2000 a 2004.	87
Figura 6.7	Perfil em profundidade dos HPAs Totais no primeiro ano de coleta (2000) e no quinto (2004) nos manguezais de Nova Orleans, Suruí e Piedade.	90
Figura 6.8	Relação C2DBT/C2Fen (C2-dibenzotiofeno/C2-fenantreno) versus C3DBT/C3Fen (C3-dibenzotiofeno/C3-fenantreno) nas amostras coletadas no manguezal do Suruí e no óleo MF380, onde cada gráfico representa uma amostragem realizada na área, ou seja, Suruí 4 = amostras coletadas no manguezal de Suruí durante a quarta amostragem.	95

Figura 6.9	Relação C2DBT/C2Fen (C2-dibenzotiofeno/C2-fenantreno) versus C3DBT/C3Fen (C3-dibenzotiofeno/C3-fenantreno) nas amostras coletadas no manguezal de Piedade e no óleo MF380, onde cada gráfico representa 1 amostragem realizada, ou seja, Piedade 4 = amostras coletadas no manguezal de Piedade durante a quarta amostragem.	96
Figura 6.10	Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , no óleo MF380 (derramado em 2000).	99
Figura 6.11	Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na primeira amostragem no manguezal do Suruí.	99
Figura 6.12	Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na quinta amostragem no manguezal do Suruí.	100
Figura 6.13	Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na primeira amostragem no manguezal de Nova Orleans.	100
Figura 6.14	Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na primeira amostragem no manguezal de Piedade.	101
Figura 6.15	Concentrações de HPAs Totais normalizados pelo C_{30} hopano nas amostras superficiais de sedimento coletada no manguezal do Suruí ao longo do tempo.	102
Figura 6.16	Concentrações de HPAs nas amostras superficiais de sedimento ao longo do tempo, onde (\blacklozenge) e y1 representam dados do Suruí e, (\square) e y2 dados de Nova Orleans.	103
Figura 6.17	Ajuste polinomial de segundo grau para os dados de C1N – Amostras coletadas no manguezal de Suruí.	105
Figura 6.18	Dendograma relativo às concentrações do C_{30} hopano e dos HPAs individuais em função da concentração dos HPAs Totais. Onde P111 = manguezal de Piedade, 1ª amostragem, 1ª estação, 1ª camada.	108
Figura 6.19	Análise de componente principal utilizando-se as concentrações dos HPAs individuais normalizadas pelas de HPAs Totais, além dos dados do C_{30} hopano.	108
Figura 6.20	Análise de componente principal, com a distribuição das estações de coleta em relação às concentrações de HPAs individuais normalizadas pelos HPAs Totais e C_{30} hopano. Onde: S411 = manguezal do Suruí, 4ª amostragem, 1ª estação, 1ª camada; e a legenda 1, 2 e 3 significa os números de grupos gerados no dendograma.	109
Figura 7.1	Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004,	120

	primeira estação, camada 2 (3 – 8 cm).	
Figura 7.2	Estrutura dos Diaromáticos Tetracíclicos $C_{22}H_{28}$.	121
Figura 7.3	Estrutura dos Triaromáticos Tetracíclicos $H_{21}C_{22}$.	121
Figura 7.4	Estrutura dos Triaromáticos Pentacíclicos $C_{26}H_{30}$.	121
Figura 7.5	Estrutura dos Tetraromáticos Pentacíclicos $C_{25}H_{24}$.	122
Figura 7.6	Estrutura dos Pentaromáticos Pentacíclicos $C_{24}H_{18}$ (DiMetilPiceno).	122
Figura 7.7	Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 1 (0 – 3 cm).	123
Figura 7.8	Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 8 (33 – 38 cm).	123
Figura 7.9	Cromatograma da amostra de sedimento, coletada no manguezal de Nova Orleans em setembro de 2004, primeira estação, camada 11 (58 – 68 cm).	124
Figura 7.10	Processo de aromatização do lupeol. Fonte: Wolff <i>et al.</i> (1989).	125
Figura 8.1	Perfil vertical de ASV ($\mu\text{mol g}^{-1}$) nos manguezais de Piedade, Nova Orleans (estações 1 e 2) e Surui (estações 1 e 2).	134
Figura 8.2	Razão da atividade de equilíbrio das espécies de manganês, calculada usando as medidas de pH e Eh versus a concentração de manganês encontrada no sedimento.	137
Figura 8.3	Perfil vertical das razões Zn/Al, Pb/Al, Ni/Al e Cu/Al no manguezal de Nova Orleans (NO1 e NO2 são referentes às estações 1 e 2).	139

Lista de Tabelas

Tabela 5.1	Nomenclatura dos diterpanos, hopanos e esteranos identificados.	51
Tabela 5.2	Razões de hopanos e esteranos calculadas para as amostras superficiais coletadas na 1ª amostragem e para o óleo MF380.	61
Tabela 6.1	Resultados obtidos do sedimento padrão IAEA 417 (média de quatro replicatas).	72
Tabela 6.2	Distribuição do percentual de carbono orgânico total nas amostras dos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade.	75
Tabela 6.3	Parâmetros da cinética de primeira ordem para degradação relativa e absoluta dos saturados para o manguezal do Suruí. A degradação relativa refere-se aos dados normalizados pelo C ₃₀ hopano.	88
Tabela 6.4	Correlação de Spearman nas amostras coletadas no manguezal de Suruí. Valores em negrito são significativos a $p < 0,05$.	92
Tabela 6.5	Correlação de Spearman para todos os dados das amostras coletadas no manguezal de Nova Orleans. Valores em negrito são significativos a $p < 0,05$.	92
Tabela 6.6	Correlação de Spearman nas amostras coletadas no manguezal de Piedade. Valores em negrito são significativos a $p < 0,05$.	93
Tabela 6.7	Valores médios, mínimos e máximos (estes dois últimos em parênteses) das razões diagnósticas de HPAs nos manguezais de Suruí, Nova Orleans, Piedade e no óleo derramado em 2000 (MF380).	94
Tabela 6.8	Níveis de concentração, em ng g^{-1} , de HPAs relacionados à sua toxicidade.	97
Tabela 6.9	Parâmetros da cinética de primeira ordem para degradação relativa de HPAs, onde as concentrações de HPAs individuais foram normalizadas com a concentração do C ₃₀ hopano.	104
Tabela 6.10	Ajuste dos dados para equações polinomiais de segundo grau para compostos não alquilados.	105
Tabela 6.11	Parâmetros do ajuste linear entre HPAs e C ₃₀ hopano.	106
Tabela 8.1	Parâmetros instrumentais para os metais analisados.	131
Tabela 8.2	Limite de detecção para os metais analisados, expressos	131

	em mg Kg ⁻¹ .	
Tabela 8.3	Concentração média dos metais, Corg e finos < 63 µm num testemunho de 88 cm e desvio padrão em %.	133
Tabela 8.4	Concentração de metais em diversos manguezais.	138

Nomenclatura do código de amostra

S – manguezal do Surui

NO – manguezal de Nova Orleans

P – manguezal de Piedade

S124 – manguezal do Surui, 1^a campanha, 2^a estação, 4^a camada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	Introdução	20
	1.1. Referências Bibliográficas	24
CAPÍTULO 2	Objetivos	26
CAPÍTULO 3	Área de Estudo	27
	3.1. Referências Bibliográficas	32
CAPÍTULO 4	Fundamentação Teórica	34
	4.1. Hidrocarbonetos Alifáticos	34
	4.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	36
	4.3. Biomarcadores Moleculares	39
	4.4. Referências Bibliográficas	41
CAPÍTULO 5	Biomarcadores Moleculares	46
	5.1. Introdução	46
	5.2. Área de Estudo	47
	5.3. Metodologia	47
	5.3.1. Metodologia de Amostragem	47
	5.3.2. Metodologia de Análise	48
	5.3.2.1. Hopanos e Esteranos	48
	5.4. Resultados e Discussão	57
	5.5. Conclusões	63
	5.6. Referências Bibliográficas	64
CAPÍTULO 6	Origem e Degradação de Hidrocarbonetos Alifáticos e Policíclicos Aromáticos em Sedimentos de Manguezais Impactados por Derramamento de Óleo	67
	6.1. Introdução	67
	6.2. Área de Estudo	69

	6.3. Metodologia	69
	6.3.1. Metodologia de Amostragem	69
	6.3.2. Metodologia de Análise	69
	6.3.2.1. Análise de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos	69
	6.3.2.2. Carbono Orgânico Total	73
	6.4. Resultados e Discussão	73
	6.4.1. Carbono Orgânico Total	73
	6.4.2. Hidrocarbonetos Alifáticos	76
	6.4.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	89
	6.5. Conclusão	110
	6.6. Referências Bibliográficas	112
CAPÍTULO 7	Identificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos de Origem Diagenética nos Sedimentos de Manguezais	117
	7.1. Introdução	117
	7.2. Área de Estudo	118
	7.3. Metodologia	118
	7.3.1. Metodologia de Amostragem	118
	7.3.2. Metodologia de Análise	118
	7.4. Resultados e Discussão	119
	7.5. Conclusão	126
	7.6. Referências Bibliográficas	126
CAPÍTULO 8	Contaminação de metais traços em sedimentos de manguezais: Caso de Estudo Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil.	128
	8.1. Introdução	128
	8.2. Área de Estudo	130
	8.3. Metodologia	130

	8.3.1. Metodologia de Amostragem	130
	8.3.2. Metodologia de Análise	130
	8.4. Resultados e Discussão	132
	8.5. Conclusão	143
	8.6. Referências Bibliográficas	144
CAPÍTULO 9	Considerações Finais	148
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		151
ANEXOS		165
	Anexo I	165
	Anexo II	210
	Anexo III	254
	Anexo IV	298