

Capítulo 6

Origem e Degradação de Hidrocarbonetos Alifáticos e Policíclicos Aromáticos em Sedimentos de Manguezais Impactados por Derramamento de Óleo

6.1. Introdução

O processo de eliminação do óleo uma vez presente no ambiente aquático é determinado pela sua interação com o sistema e controlado por fatores físicos, químicos e microbiológicos, tais como: sua composição, o hidrodinamismo local, a irradiação solar, a temperatura, a granulometria do sedimento, a composição da comunidade microbiana, a disponibilidade de nutrientes, entre outros (Atlas, 1982; Sugiura *et al.*, 1997; Colombo *et al.*, 2005).

O conhecimento da geoquímica do petróleo é uma ferramenta que permite identificar um dado óleo a partir de sua composição singular, a qual é denominada “impressão digital”. Permite, ainda verificar alterações na sua composição original, ao ser liberado no meio ambiente, bem como o grau de intemperismo – todas as transformações resultantes da ação física, química ou biológica - resultante da permanência no ambiente (Wang *et al.*, 1999; Boehm *et al.*, 2001; Colombo *et al.*, 2005).

Os compostos saturados são mais suscetíveis ao intemperismo, isto é, à evaporação, biodegradação e à dispersão no ambiente. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixo peso molecular são parcialmente solúveis em água, mas a solubilidade decresce com o aumento no peso molecular (May *et al.*, 1978). Alguns compostos, tal como os hopanos, são mais dificilmente degradados em função de sua estrutura química.

Os hopanos são constituintes comuns do óleo cru e são muito resistentes à biodegradação. Devido a sua elevada estabilidade, podem servir como um padrão de referência para avaliação do processo de biodegradação de outros componentes do petróleo.

Por exemplo, o 17 α (H), 21 β (H) hopano resiste à biodegradação por períodos de tempo compatíveis com a recuperação de um meio ambiente sujeito a derrame de óleo e, portanto, pode ser utilizado como padrão de referência para o estudo da evolução da presença de petróleo em ambientes impactados por derramamentos.

Prince *et al.* (1993) mostraram que o 17 α (H), 21 β (H) hopano não é degradado ou regenerado em meio bacteriano (enriquecido com solução salina Bushnell-Haas, composta por biotina, ácido p-aminobenzóico, vitamina B12, tiamina, cloreto de sódio e óleo), sendo, assim, um excelente marcador com propriedades apropriadas para a avaliação da degradação.

A maioria dos componentes do óleo sofre intemperismo, mas a magnitude deste processo ainda é de difícil conhecimento. As razões de n-C₁₇/Pristano e n-C₁₈/Fitano vêm sendo usadas para avaliar a degradação. Porém esses isoprenóides são relativamente lábeis e, além disto, podem também provir da degradação da clorofila no meio ambiente, o que, muitas vezes, altera o resultado destas razões.

O derramamento de 1300 m³ de óleo tipo combustível marinho (MF380) ocorrido em janeiro de 2000 na Baía de Guanabara, resultou na contaminação de diversos manguezais, entre eles o de Suruí e Nova Orleans. Tal evento danoso ofereceu uma oportunidade para o estudo das variações espaço-temporais do óleo nestes ambientes de elevada importância ecológica e econômica. No presente trabalho foram realizados estudos sobre a presença e transformação do óleo em sedimentos dos manguezais acima citados e de uma área de referência, o manguezal de Piedade

Assim, este trabalho apresenta o grau de contaminação por hidrocarbonetos oriundos do derrame, avalia as concentrações ao longo do tempo e no perfil sedimentar, identificando os possíveis processos de remoção, degradação e remobilização dos hidrocarbonetos no sedimento do manguezal, através da utilização de marcadores moleculares.

6.2. Área de Estudo

A descrição da área de estudo está apresentada no Capítulo 3.

6.3. Metodologia

6.3.1. Metodologia de Amostragem

A metodologia de amostragem foi descrita no Capítulo 5.

6.3.2. Metodologia de Análise

Aqui serão descritas as metodologias utilizadas para a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e carbono. Os hopanos foram determinados de acordo com a metodologia descrita no capítulo 5.

6.3.2.1. Análise de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos

A extração dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos, se baseou no método EPA 3540C. A aproximadamente 12 g de sedimento úmido foram adicionados 30 g de sulfato de sódio anidro e os padrões subrogados (d-C₁₆, e d-C₃₀ para os hidrocarbonetos alifáticos e p-terfenil-d₁₄ para os HPAs), os quais serviram para verificar a eficiência de todo o processo analítico. Em seguida, foi feita a extração em Soxhlet por 24 horas, com uma mistura de diclorometano-acetona (1:1, v/v). O volume do extrato foi reduzido em evaporador rotatório e sob fluxo suave de N₂, trocando-se o solvente para n-hexano antes da fase de fracionamento.

O extrato concentrado foi adicionado a uma coluna de vidro com 1,3 cm de diâmetro interno, preenchida com 11 g de sílica e 1 g de alumina (5 % (p/v) desativada). As frações alifática e aromática foram, então, eluídas com hexano (F1) e com mistura diclorometano/hexano (1:1, v/v – F2). A fração F1, contendo os hidrocarbonetos alifáticos e os hopanos, foi concentrada em evaporador rotatório e sob fluxo de N₂ até cerca de 1 mL e avolumada a 1 mL em balão, onde foi adicionado o padrão interno de quantificação (d-C₂₄), cuja concentração final foi fixada em 2500 ng mL⁻¹.

O extrato dos hidrocarbonetos alifáticos foi injetado em cromatógrafo a gás Focus (Termo Finnigan) equipado com detector DIC, com uma coluna HP5 de 30 m

de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e filme de 0,25 μm , e com um sistema eletrônico de coleta e tratamento dos dados (ChromQuest). A quantificação dos compostos foi realizada a partir do padrão interno (PI) d-C₂₄.

A seguir apresentam-se as condições cromatográficas otimizadas:

50 °C → 0,75 min

20 °C/min → 80 °C → 0 min

6 °C/min → 310 °C → 20 min

Gás carreador: Hélio (2,0 mL min⁻¹)

Temperatura do injetor: 290 °C

Temperatura do detector: 300 °C

A identificação dos hidrocarbonetos alifáticos baseou-se no tempo de retenção, verificado pela injeção prévia de padrões contendo os compostos contemplados (n-C₁₂ a n-C₃₄, incluindo os isoprenóides pristano e fitano). A partir da análise das soluções padrões, se calculou, ainda, o fator de resposta relativo (RRF) através da equação abaixo:

$$RRF = \frac{A_c}{A_{pi}} \times \frac{C_{pi}}{C_c}$$

Onde:

A_c = área do composto alvo

A_{pi} = área do padrão interno (n-C₂₄)

C_c = concentração do composto alvo

C_{pi} = concentração do padrão interno (n-C₂₄)

A determinação dos HPAs (contidos na fração F2) foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Antes da introdução no sistema cromatográfico, a fração F2 foi concentrada em evaporador rotatório e sob fluxo de N₂ a aproximadamente 1 mL, sendo em seguida avolumada a 1 mL em balão, com adição do padrão interno de quantificação, constituído por uma mistura de naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 com concentração final de 100 ng mL⁻¹

Para a determinação dos HPAs foi utilizado o método EPA-8270D modificado. A quantificação destes compostos foi baseada em padronização interna, a partir dos padrões adicionados após a avolumação.

O equipamento foi calibrado utilizando-se oito soluções (5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1.000 ng mL⁻¹) contendo os 16 HPAs controlados pelo método, o 2-metilnaftaleno, o 1-metilnaftaleno, o dibenzotiofeno, o 2,3-dimetilnaftaleno, o perileno e os padrões internos deuterados (100 ng mL⁻¹).

A análise incluiu os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos que podem estar presentes no petróleo, mas que são formados, principalmente, durante os processos de combustão incompleta da matéria orgânica, os hidrocarbonetos poliaromáticos alquilados, que são excelentes marcadores da contaminação de petróleo e o dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados, como traçadores adicionais da contaminação por petróleo.

Os seguintes compostos foram determinados: (1) no conjunto dos 16 HPAs estão o naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)pireno; (2) o dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados (C1, C2 e C3), 1 e 2 metilnaftalenos; C2, C3 e C4 naftalenos, C1, C2 e C3 fluorenos; C1, C2, C3 e C4 fenantrenos; C1 e C2 pirenos; C1 e C2 crisenos.

A dificuldade da análise dos alquilados é a falta de padrões disponíveis no mercado. Neste caso, a determinação de cada grupo foi feita com base no fator de resposta do componente não alquilado, por exemplo, os C3 fluorenos foram determinados com base no fator de resposta do fluoreno. As linhas base foram ajustadas manualmente neste caso.

As condições instrumentais otimizadas foram as seguintes:

CG: Cromatógrafo a gás ThermoFinnigan

50 °C → 5 min

50 °C/min → 80 °C → 0 min

6 °C/min → 280 °C → 20 min

Temperatura do injector: 250 °C

EM: Polaris Q

Temperatura da fonte: 200 °C

Full scan: 55-450 u.m.a.

Scan time: 0,45 seg

Energia do feixe de elétrons = 70 eV

Corrente de emissão: 250 A

Incluído no processo de controle da qualidade analítica, foi realizada a análise de um sedimento em vias de certificação (IAEA 417), para fins de comparação dos resultados com os de outros laboratórios. A Tabela 6.1 abaixo mostra os valores encontrados aqui e os obtidos pelos laboratórios que participaram do exercício de intercalibração. Foram realizadas 4 replicatas, incluindo análise de branco.

Tabela 6.1 - Resultados obtidos do sedimento padrão IAEA 417 (média de quatro replicatas), expressos em ng g^{-1} .

<i>Composto</i>	<i>Valor Obtido</i>	<i>Valor Esperado</i>
n-C ₁₇	549,71 ± 34,82	200 ± 140
Pristano	399 ± 27	420 ± 630
n-C ₁₈	237 ± 23	230 ± 200
Fitano	413 ± 20	370 ± 330
n-Alcanos	15,9 ± 0,5	9,5 ± 6,8
Resolvidos	39 ± 2,0	14 ± 5,2
MCNR	285 ± 199	230 ± 150
Alifáticos	325 ± 200	230 ± 190
Fen	2986 ± 82	3900 ± 1500
C2Fen	660 ± 27,3	580 ± 230
Ft	7132 ± 283	7700 ± 3000
Pi	6870 ± 569	6000 ± 2200
Cri	3531 ± 90,4	3600 ± 1700
BbFt	4174 ± 213	4100 ± 2000
BaPi	2152 ± 98	2800 ± 1200
BghiPe	1564 ± 100	2300 ± 1300

Onde: n-Alcanos = somatório dos n-alcanos do n-C₁₂ ao n-C₃₄, Resolvidos = somatório de todos os picos presentes no cromatograma da fração alifática, MCNR = mistura complexa não resolvida, Fen = fenantreno, C2Fen = C2 fenantrenos, Ft = fluoranteno, Pi = pireno, Cri = criseno, BbFt = benzo(b)fluoranteno, BaPi = benzo(a)pireno, BghiPe = benzo(g,h,i)perileno.

Dentre os compostos listados, somente o n-C₁₇ e os Resolvidos ficaram acima do valor esperado. Como se tratou de um sedimento no processo de certificação, não foi informada a faixa de tempo de retenção a ser considerada para determinação dos resolvidos, o que pode ter levado à diferença observada entre valor encontrado e valor esperado.

6.3.3.2. Carbono Orgânico Total

As alíquotas das amostras de sedimento para a análise de carbono orgânico total foram secas em estufa a baixa temperatura (50 °C) e maceradas em gral de porcelana. Em seguida, foram pesadas sub-amostras de cerca de 5 mg, em barquinhas de cerâmica, Estas foram descarbonatadas com ácido clorídrico Suprapur 2M. A determinação da concentração de carbono foi obtida em autoanalisador de carbono (Shimadzu TOC-5000A com módulo para amostras sólidas SSM-5000A).

O princípio de funcionamento do autoanalisador de carbono se baseia na queima catalisada a alta temperatura (900 °C) da amostra e determinação do CO₂ formado por espectroscopia no infra vermelho. A concentração de carbono orgânico da amostra é obtida a partir uma curva de calibração feita com soluções-padrão de ftalato de potássio em concentrações conhecidas. Apenas curvas de calibração com coeficientes de correlação superiores a 0,99 foram consideradas para o cálculo da concentração de carbono orgânico das amostras.

6.4. Resultados e Discussão

6.4.1. Carbono Orgânico Total

A Tabela 6.2 apresenta os resultados de carbono orgânico, em percentual, para as amostras de sedimento coletadas nos 3 manguezais estudados.

Os teores de carbono orgânico nas amostras de sedimento variaram de 1,16 a 6,12 % no manguezal de Suruí, 1,56 a 13,41 % em Nova Orleans e 1,94 a 10,29 % em Piedade. Em geral, há uma tendência de diminuição dos valores com o aumento da profundidade da amostra no testemunho sedimentar devido aos processos

naturais de degradação da matéria orgânica. Esse comportamento foi claramente observado nas amostragens 4 e 5 de Suruí e na amostragem 5 de Piedade.

Nos sedimentos superficiais de Nova Orleans e Suruí, há um aumento das concentrações de carbono orgânico na estação mais interna da floresta (estação 2). Nesse ecossistema onde o principal agente transportador de material é a ação das marés, como a inundação é mais efetiva na franja, neste local há maior transporte do material depositado no sedimento. O contrário ocorre nos locais mais internos onde há, normalmente, um maior acúmulo de matéria orgânica.

Comparando-se as áreas entre si, observa-se que, via de regra, os valores de carbono orgânico determinados no manguezal do Suruí são menores que os de Nova Orleans e de Piedade. Este fato se deve à granulometria destas áreas. Enquanto Suruí é dominada pela fração areia, as duas outras florestas possuem sedimento de menor tamanho de grão, susceptíveis, portanto, ao acúmulo de matéria orgânica. A ação da maré é mais eficiente na remobilização de material depositado em sedimento arenoso.

A grande variabilidade dos dados de carbono orgânico entre as amostragens (Tabela 6.2) demonstra a própria variabilidade espacial das características físicas do sedimento. Neste estudo, a opção pela coleta de amostras em diversos pontos em cada estação para a formação de amostras compostas objetivou a diminuição desta variabilidade.

Tabela 6.2 – Distribuição do percentual de carbono orgânico total, expressos em %, nas amostras dos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade.

C A M A D A	Suruí					Nova Orleans										Piedade								
	1 ^a coleta		2 ^a coleta		3 ^a coleta		4 ^a coleta		5 ^a coleta		1 ^a coleta		2 ^a coleta		3 ^a coleta		4 ^a coleta		5 ^a coleta		1 ^a coleta	2 ^a coleta	4 ^a coleta	5 ^a coleta
	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#2	#1	#1	#1	#1
1	3,75	5,38	4,32	6,12	4,09	3,46	3,98	4,01	4,08	2,37	2,18	8,68	3,59	4,12	3,83	7,61	4,73	6,34	6,47	9,93	2,84	2,88	2,71	10,29
2	5,70	4,41	2,12	3,80	2,15	2,51	1,35	3,66	3,91	3,56	4,25	7,09	2,79	2,85	4,49	6,72	3,23	7,64	7,19	7,32	4,92	3,55	4,74	5,88
3	5,95	2,96	1,97	5,14	5,09	1,98	2,11	3,31	4,70	2,70	7,58	8,37	2,37	2,53	6,36	6,30	5,35	7,03	7,08	10,19	6,72	4,69	5,89	6,30
4	3,03	4,27	4,36	5,29	4,45	2,66	2,64	1,95	4,26	2,52	3,05	3,87	2,05	2,09	4,17	6,25	6,24	8,15	7,60	9,41	2,73	1,94	5,37	4,62
5	2,93	4,77	2,07	4,61	4,15	3,26	2,48	2,73	2,81	3,80	6,71	5,41	2,60	2,36	4,95	7,92	13,41	7,54	9,31	9,38	5,14	6,09	5,55	7,21
6	4,14	3,18	2,49	4,81	3,37	2,84	3,78	2,93	3,92	3,17	-	4,08	2,19	2,91	6,27	7,26	10,11	8,65	9,03	9,42	5,87	5,97	6,55	6,60
7	3,72	3,39	3,87	3,02	3,69	2,71	5,40	2,97	5,34	2,53	4,84	12,14	1,56	2,52	6,40	9,08	6,80	7,80	6,52	9,71	4,95	4,81	5,77	7,27
8	-	-	3,88	3,57	5,65	2,64	3,32	3,40	5,02	5,28	-	-	3,35	8,13	6,07	8,70	6,61	8,52	6,30	9,73	6,48	4,88	4,95	6,90
9	-	-	5,45	4,73	5,18	3,84	5,92	3,07	5,87	3,99	-	-	5,10	7,85	5,62	-	3,79	8,88	6,88	10,03	-	4,03	3,92	6,06
10	-	-	6,06	4,14	3,97	4,30	3,39	4,70	5,35	5,25	-	-	5,50	7,44	5,25	4,30	4,36	8,40	4,52	8,93	-	4,34	3,51	5,48
11	-	-	-	-	-	-	2,82	4,79	5,75	5,48	-	-	5,64	7,56	3,49	-	2,90	7,28	5,21	8,95	-	3,15	5,02	5,19
12	-	-	-	-	-	-	1,16	3,69	3,35	4,41	-	-	3,74	10,27	3,85	-	3,20	7,00	5,97	8,97	-	-	5,02	5,15
13	-	-	-	-	-	-	1,55	5,00	1,86	4,88	-	-	-	-	3,60	-	3,18	7,85	5,38	8,42	-	-	-	-

Onde: 1 = 3cm; 2 = 8cm; 3 = 13 cm; 4 = 18 cm; 5 = 23 cm; 6 = 28 cm; 7 = 33 cm; 8 = 38 cm; 9 = 48 cm; 10 = 58 cm; 11 = 68 cm; 12 = 78 cm; 13 = 88 cm; #1 = estação 1; #2 = estação 2.

6.4.2. Hidrocarbonetos Alifáticos

A Tabela II (Anexo 2) apresenta as concentrações dos n-alcenos individuais, de n-C₁₂ a n-C₃₄, incluindo os isoprenóides pristano e fitano, n-alcenos totais, mistura complexa não resolvida (MCNR), total de picos resolvidos e de hidrocarbonetos saturados (picos resolvidos + MCNR) nos perfis dos sedimentos coletados anualmente de 2000 a 2004 nos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade.

Em geral, em todos os manguezais estudados as concentrações de n-alcenos nos sedimentos superficiais diminuíram com o tempo, o que refletiu, ao fim do estudo, uma eliminação acentuada destes compostos após 4 anos do derramamento. O decréscimo dos valores de n-alcenos chegou a mais de 60 % da concentração inicialmente determinada no manguezal do Suruí (de 76,4 a 27,2 $\mu\text{g g}^{-1}$), como pode ser visto na Figura 6.1.

Na Tabela II (Anexo 2) pode-se verificar que na primeira amostragem no manguezal de Suruí na estação 1, os sedimentos apresentaram concentrações de n-alcenos totais entre 23,6 e 76,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo o maior valor na camada superficial. Nesta mesma área, a terceira amostragem merece destaque, pois o valor de n-alcenos totais na amostra superficial sofreu um incremento em relação às anteriores, atingindo 318 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Figura 6.1). Também a MCNR sofre aumento nesta amostragem. Considerando-se os valores de hopanos do óleo derramado e do material presente na terceira coleta, verifica-se que este último tem origem distinta. Portanto, há a hipótese de uma nova contaminação local em 2002.

Nas demais amostragens no Suruí as concentrações superficiais diminuíram, porém as camadas subseqüentes passaram a apresentar um incremento, principalmente na estação 2, o que pode caracterizar a migração do material contaminante, possivelmente devido à bioturbação do sedimento derivada da atividade dos caranguejos e de outros animais, além da própria ação da maré. A variação vertical dos valores dos n-alcenos, observada na quarta amostragem, foi de 21,8 a 113,1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Via de regra, os valores de n-alcenos determinados na estação 2, em relação à 1, são menores, principalmente nas camadas superficiais, indicando um amortecimento da contaminação nesta estação.

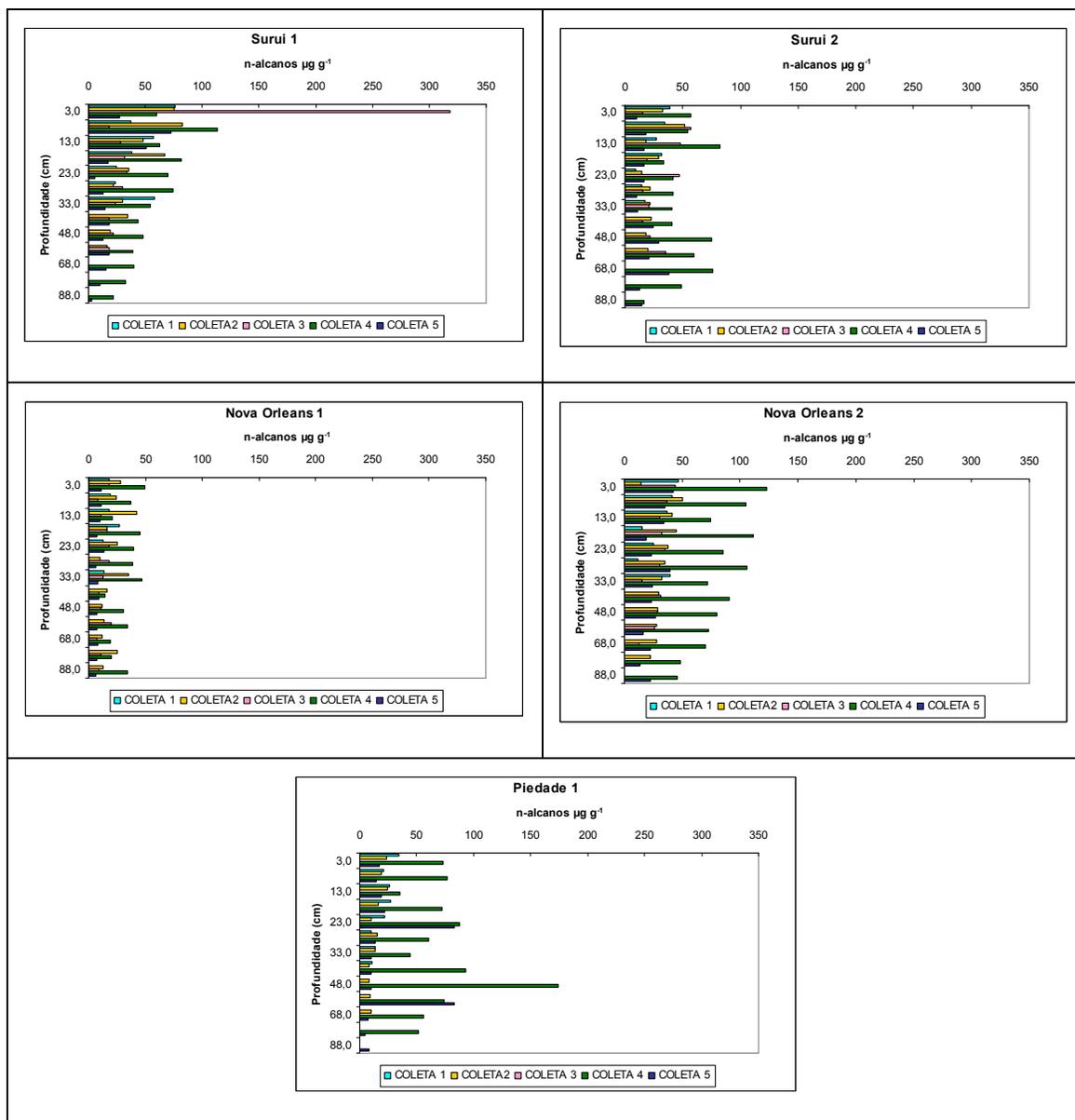


Figura 6.1 – Distribuição das concentrações de n-alcenos, expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas amostras coletadas de 2000 a 2004 nos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade.

Apesar de visitas realizadas ao manguezal de Nova Orleans, após o derrame, indicarem presença de óleo (UFRJ *et al.*, 2000), as concentrações de n-alcenos totais encontradas em todas as amostragens, em ambas as estações de coleta, foram inferiores àquelas do manguezal do Suruí. A variação das concentrações de n-alcenos totais ficou entre 6,6 e 122,7 $\mu\text{g g}^{-1}$ em todas as amostragens realizadas.

O manguezal de Piedade apresentou concentrações de n-alcenos, que

variaram de 4,1 a 87,7 $\mu\text{g g}^{-1}$, apresentando a predominância dos compostos com número ímpar de carbono, principalmente os pesados, característico de fontes biogênicas de plantas superiores, conforme será discutido mais adiante.

Bernard *et al.* (1996) em estudo em duas lagoas margeadas por manguezais na ilha de Guadalupe, poluídos por hidrocarbonetos, encontraram concentrações de n-alcenos nos sedimentos superficiais de cerca de 383 $\mu\text{g g}^{-1}$, valor próximo aos máximos obtidos para o manguezal do Suruí. Este exemplo corrobora a hipótese que as concentrações encontradas no manguezal de Suruí após o derrame foram elevadas, típicas de regiões contaminadas.

Em estudo realizado por Le Dréau e colaboradores (1997) em sedimentos superficiais da Enseada de Carteau, no Golfo de Fos, no Mar Mediterrâneo, os n-alcenos mostraram um decréscimo linear em função do tempo na camada superficial, associado à degradação microbiana, que é um dos principais processos de remoção do óleo no ambiente. Porém igualmente como no Suruí, não pode ser descartada a remoção via lavagem pela ação da maré.

Em relação aos compostos individuais, observou-se que em quase todas as amostras, o n-alceno n-C₂₉ foi o mais abundante, seguido do n-C₂₇, mesmo nos manguezais que sofreram impacto direto do derrame (Tabela II – Anexo 2). Notou-se, portanto, um forte predomínio de compostos de cadeia carbônica ímpar, originados de vegetais superiores. Apesar de contaminação por hidrocarbonetos petrogênicos no manguezal do Suruí, também a influência da origem biogênica é bem acentuada neste local.

Os hidrocarbonetos alifáticos não são, usualmente, considerados tóxicos uma vez que grande parte encontrada em amostras ambientais tem origem natural. Contudo a presença de concentrações elevadas destes compostos pode indicar a presença de produtos de origem antrópica.

De acordo com Bouloubassi e Saliot (1993) pode-se considerar que sedimentos estuarinos estão contaminados quando as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais ultrapassam 100 $\mu\text{g g}^{-1}$. Já concentrações na faixa de 0,1 a 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ são típicas de ambientes não contaminados. Contudo, muito cuidado deve ser tomado em áreas com alta produtividade, como no caso de manguezais, onde a origem natural é muito importante, o que pode gerar valores

mais elevados de hidrocarbonetos alifáticos.

Em relação aos hidrocarbonetos alifáticos totais, pôde-se observar, na maioria das amostras coletadas no manguezal de Suruí, concentrações acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, o que poderia caracterizá-lo como um ambiente contaminado. A variação das concentrações de alifáticos totais observada nesta floresta, considerando-se todas as campanhas, estações e camadas, foi de $25,6$ a $9184 \mu\text{g g}^{-1}$. É claro que a análise isolada da concentração de hidrocarbonetos alifáticos não permite inferir o estágio de degradação de um determinado ambiente, outras importantes feições, que serão discutidas adiante, irão embasar esta avaliação.

Em Nova Orleans, a variação de concentração foi de 25 a $2434 \mu\text{g g}^{-1}$, obtidas em todas as amostragens realizadas. Apesar deste manguezal ter sido atingido pelo óleo derramado em 2000, a maioria dos alifáticos apresenta número ímpar de átomos de carbonos e são de alto peso molecular. Isto sugere grande contribuição biogênica para estes elevados valores.

O manguezal de Piedade possui uma característica própria, ou seja, onde as concentrações de alifáticos não ultrapassaram $100 \mu\text{g g}^{-1}$. Além disso, a maior contribuição para a concentração total deriva de n-alcenos de cadeia ímpar de alto peso molecular, típicos da composição de plantas superiores. Um exemplo marcante encontra-se na amostra coletada na quarta amostragem, na camada superficial, como pode ser visto na Figura 6.2.

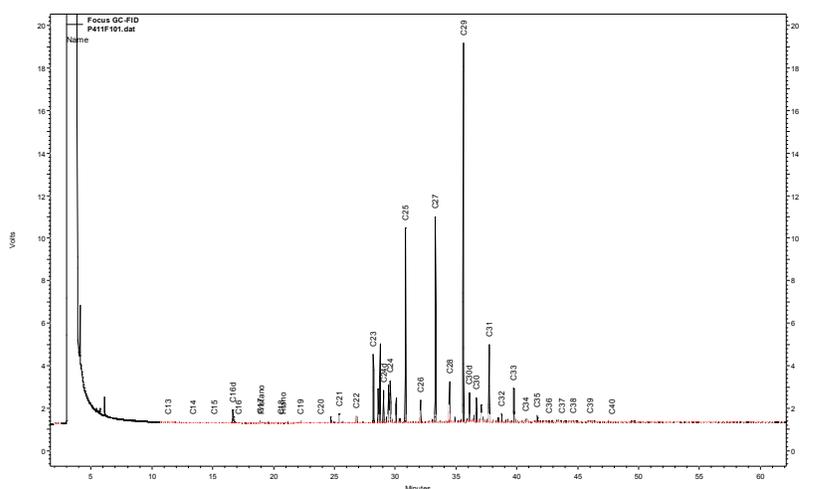


Figura 6.2 – Cromatograma da amostra superficial coletada na 4ª amostragem no manguezal de Piedade.

Em estudos realizados em manguezais dominados pela espécie de mangue vermelho, foram observados efeitos sub-letais e redução da biomassa foliar, sempre que as concentrações de alifáticos nos sedimentos contaminados com óleos encontravam-se entre 100 e 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Levings and Garrity, 1997). Com base nesta observação, pode-se levantar a possibilidade de que, as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos do manguezal de Suruí são passíveis de influenciar negativamente a estrutura do manguezal.

Em relação à MCNR (Mistura Complexa Não Resolvida), a Figura 6.3 mostra a evolução, ao longo dos anos monitorados (2000-2004), das concentrações nos manguezais de Suruí, Nova Orleans e Piedade. Em Suruí a concentração da MCNR na camada superficial, na primeira amostragem, foi de 2813 $\mu\text{g g}^{-1}$. Já na quinta amostragem, observou-se um decréscimo acentuado da MCNR, que passou a ter uma concentração igual a 437 $\mu\text{g g}^{-1}$.

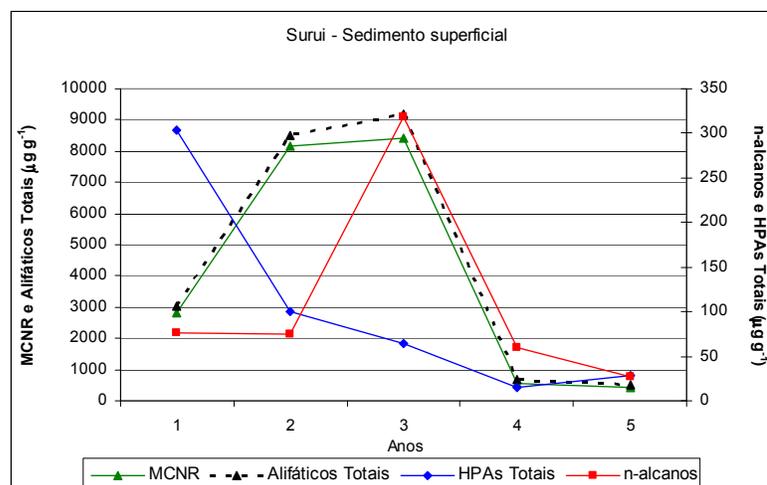


Figura 6.3 – Variação das concentrações de n-alcenos, MCNR, alifáticos totais e HPAs Totais nas amostras superficiais do manguezal de Suruí.

Como já destacado para os n-alcenos, o valor da MCNR cresce na segunda e terceira amostragens, o que seria um forte indicativo da degradação dos hidrocarbonetos alifáticos. Mas a concentração dos n-alcenos permanece pouco alterada e, na campanha 3, até mesmo aumenta, o que descarta a hipótese da degradação dos n-alcenos inicialmente presentes. Uma explicação plausível para o aumento da MCNR seria que, além da presença de óleo no sedimento do manguezal, a própria atividade microbiana de degradação da matéria orgânica

natural contribui para elevar o valor da MCNR. Contudo, segundo os dados dos hopanos houve, provavelmente, a chegada de novo material contaminante na terceira campanha, diferente do óleo derramado de 2000.

As concentrações da MCNR, na faixa entre 3,3 a 2194 $\mu\text{g g}^{-1}$, em Nova Orleans foram bem menores às obtidas no Suruí. Apenas na primeira amostragem o maior valor de MCNR foi encontrado na camada superficial. Nas demais, as maiores concentrações aparecem nas camadas intermediárias. Esta feição foi observada nas duas estações de coleta e indica uma possível remoção do óleo a partir da camada superficial, embora a contribuição da degradação da matéria orgânica natural nessas camadas não possa ser desprezada.

De uma forma geral, dentre os manguezais estudados, o de Piedade foi o que apresentou os menores valores de hidrocarbonetos alifáticos, mais especificamente, de MCNR (4,0 a 785,2 $\mu\text{g g}^{-1}$). Este valor elevado pode estar relacionado à degradação da matéria orgânica, visto que foi constatada a presença de hidrocarbonetos de origem biogênica, principalmente de vegetais superiores, neste manguezal. No entanto, há a possibilidade de que decorra de antigos aportes de óleo.

Além do valor absoluto da MCNR também sua forma no cromatograma pode indicar a origem do material presente em uma amostra. Em geral, o petróleo bruto, uma vez intemperizado no ambiente, é caracterizado por uma MCNR que engloba compostos em ampla faixa de peso molecular (Farrington & Tripp, 1977). Segundo Tam *et al.* (2005) a presença de uma MCNR em faixa de menor peso molecular, entre n-C₁₄ e n-C₂₆, em amostras de sedimentos superficiais, indica contaminação por óleo leve.

Tolosa *et al.* (1996), sugerem que concentrações da MCNR abaixo de 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ são comuns em sedimentos de ambientes costeiros, nos quais não há introdução de hidrocarbonetos antropogênicos. Considerando-se este critério, a maior parte das amostras estudadas, provenientes de todas as amostragens e de todas as camadas, apresentaram teores que sugerem contaminação. Porém, cuidados devem ser tomados na aplicação deste limite em manguezais uma vez que há abundância de material orgânico no sedimento e, portanto, maior probabilidade de se encontrarem valores relativamente elevados de MCNR de origem natural. No entanto, a degradação bacteriana de compostos orgânicos naturais pode gerar uma

MCNR que engloba compostos numa faixa de pequeno peso molecular (Venkatesan e Kaplan, 1982).

Como pode ser observado na Figura 6.4 a MCNR nas amostras dos manguezais encontra-se entre $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{32}$ e apresenta característica unimodal. Segundo Farrington e Tripp (1977) e Bouloubassi (1990), quando a MCNR unimodal aparece nesta faixa de peso molecular, está relacionada à presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos.

Segundo Farrington e colaboradores (1977) consideram que a MCNR também pode originar-se da combustão incompleta, uma vez que se formam produtos ricos em estruturas ramificadas. Esta fonte não pode ser destacada para a Baía de Guanabara, uma vez que, segundo estudos realizados com amostras de sedimento de infralitoral (Hamacher, 1996; Lima, 1996; Meniconi, 2002), há grande aporte de HPAs de origem pirolítica.

O manguezal no estuário do rio Pearl em Hong Kong sofreu um derramamento em novembro de 2000 de mais de 60.000 galões de óleo cru. Após 1 ano de monitoramento, as concentrações de MCNR diminuíram significativamente nos sedimentos superficiais, podendo ter ocorrido degradação por processos físicos e/ou químicos e biodegradação (Tam *et al.*, 2005). Estudos realizados por Wong *et al.* (2002) na mesma região apresentaram valores médios de MCNR de $20,7 \mu\text{g g}^{-1}$. No manguezal de Suruí a redução da concentração da MCNR nos sedimentos superficiais também foi expressiva, (de 2813 para $437 \mu\text{g g}^{-1}$), ao redor de 85%.

A razão MCNR/Resolvidos também é utilizada para indicar a origem dos hidrocarbonetos presentes em um sedimento. Quando a razão obtida é superior a 4 pode-se supor que os compostos são, na sua maior parte, de origem petrogênica (Mazurek & Simoneit, 1984). Os sedimentos do manguezal de Suruí, durante a primeira amostragem para ambas as estações, apresentaram valores acima de 4, o que caracteriza a origem petrogênica dos hidrocarbonetos alifáticos presentes.

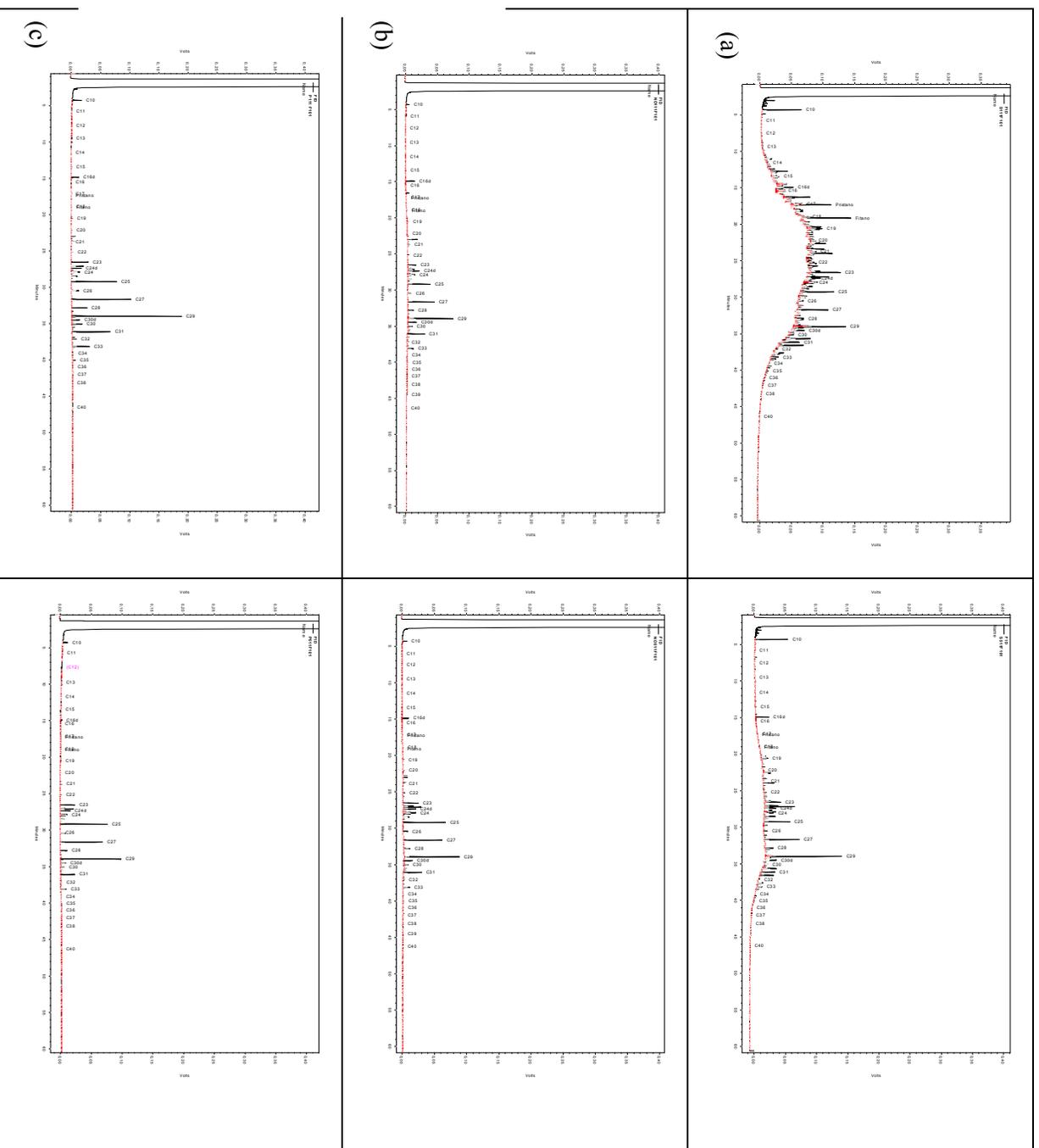


Figura 6.4 – Perfis cromatográficos das amostras superficiais provenientes da 1^a e 5^a amostragem nos manguezais do Suruí (a), Nova Orleans (b) e Piedade (c).

A partir da segunda amostragem, observaram-se crescentes indícios da presença de hidrocarbonetos alifáticos de origem petrogênica em camadas do sedimento cada vez mais profundas. Na última amostragem, por exemplo, na camada mais profunda do testemunho (88 cm) se obteve um valor acima de 4 para a razão MCNR/Resolvidos.

A Figura 6.5 mostra o perfil cromatográfico do óleo MF380, que é basicamente

uma mistura de óleo pesado com diesel. O maior pico de n-alcanos foi o n-C₁₈ e a grande maioria dos compostos se situa na faixa de peso molecular entre n-C₁₁ e n-C₂₉. Para este óleo, obteve-se um valor de 4,5 para a razão MCNR/Resolvidos, o que reforça a proposta que valores acima de 4 são característicos de origem petrogênica.

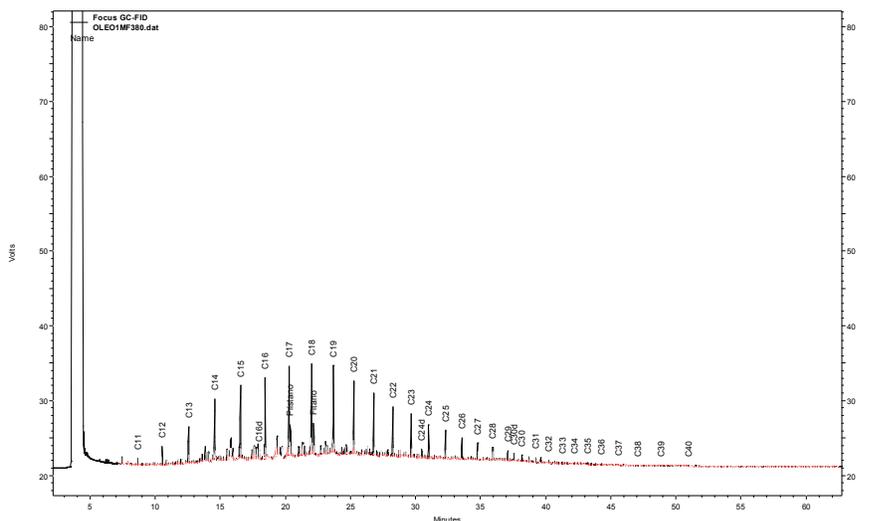


Figura 6.5 – Perfil cromatográfico do óleo MF380.

Com o passar do tempo, os valores da relação MCNR/Resolvidos tendem a aumentar em função da diminuição dos compostos resolvidos pelo processo de degradação.

No manguezal de Nova Orleans, na primeira amostragem, apenas a camada superficial e a de 23 cm de profundidade apresentaram valores da razão MCNR/Resolvidos acima de 4 na estação 1. Na segunda amostragem valores acima de 4 só foram encontrados para a estação 1, nas camadas mais profundas. A terceira amostragem (na estação 1), ainda em Nova Orleans, foi caracterizada pela presença de hidrocarbonetos alifáticos petrogênicos degradados, pois a maioria dos valores da razão MCNR/Resolvidos superou o valor 4.

Foram calculados 3 tipos de índice preferencial de carbono (IPC), o total, que abrange a faixa de compostos de n-C₁₂ a n-C₃₄, a faixa de peso molecular leve, referente à contribuição fitoplactônica (n-C₁₂ a n-C₂₂) e a de maior peso molecular, (n-C₂₄ a n-C₃₄), que indica a influência de vegetais superiores. Para um detalhamento

das fórmulas para o cálculo do IPC ver Capítulo 4 – Fundamentação Teórica.

Inicialmente observou-se que logo após o derrame, apenas o sedimento superficial apresentou um valor do IPC total inferior a 4, o que caracterizaria um predomínio de n-alcenos de origem petrogênica. As demais camadas, onde a contaminação não foi tão expressiva no primeiro momento, houve um predomínio de hidrocarbonetos alifáticos de origem de vegetais superiores. Já na 2ª estação, os valores do IPC total estavam todos acima de 4.

A partir da 2ª amostragem, nota-se que o óleo foi infiltrando no perfil sedimentar, pois até a camada 5 (23 cm de profundidade) foram encontrados valores de IPC total em torno de 2, sendo o mesmo comportamento observado para o IPC de baixo peso molecular (n-C₁₂ a n-C₂₂). Mas aplicando o IPC de maior peso molecular (n-C₂₄ a n-C₃₄) os resultados mostram uma contribuição do material biogênico de vegetais superiores. Todos os cálculos do IPC estão listados nas Tabelas I (Anexo 2).

Em relação ao IPC, com exceção da segunda amostragem e das camadas 4 e 5 da 3ª amostragem e a camada superficial da 4ª amostragem, todos os resultados obtidos no manguezal de Nova Orleans apresentaram valores entre 4 e 7, indicando a predominância de origem biogênica dos compostos.

Como já foi dito anteriormente, apesar desse manguezal ter sido atingido pelo óleo derramado, a presença relativamente grande de hidrocarbonetos de origem biogênica influencia bastante os resultados obtidos. Tanto em Nova Orleans quanto no Suruí, observa-se, de uma forma geral, uma assinatura biogênica com predominância de compostos de cadeia carbônica ímpar de alto peso molecular (do n-C₂₇ ao n-C₃₃), assinatura típica de plantas superiores, isto é, das próprias árvores de mangue. Dependendo da quantidade de aportes petrogênicos esta assinatura pode ser mais ou menos evidente. Desta forma, no manguezal do Rio Suruí, mais afetado pelo derramamento de óleo de 2000, embora seja evidente a origem biogênica dos n-alcenos mais pesados, há também outros fortes indícios da contaminação petrogênica, como uma MCNR bem pronunciada.

Pode-se dizer que na faixa de menor peso molecular não há presença marcante de n-alcenos naturais, uma vez que o IPC referente a esta faixa sempre se apresentou com valores menores que 3, em todos os manguezais estudados.

Pela razão MCNR/Resolvidos o manguezal de Piedade, em geral, não apresenta predomínio de hidrocarbonetos de origem petrogênica. Apenas poucas amostras ultrapassaram o limite de 4 (apenas 7 amostras, representado 15,9 % do total de amostras analisadas). Também, os valores de IPC, na maioria das amostras do manguezal de Piedade, apontam uma dominância de n-alcenos de alto peso molecular de origem biogênica, principalmente de vegetais superiores.

Pristano e fitano são isoprenóides comumente encontrados em sedimentos marinhos costeiros, cuja abundância depende das condições locais. Estes compostos são produzidos pela decomposição da clorofila, por isto a razão entre eles usada para avaliar degradação nem sempre fornece informações adequadas da presença de óleo recente ou degradado. Le Dréau *et al.*, (1997).

Biomarcadores moleculares de difícil degradação têm sido utilizados para avaliação da degradação de petróleo e/ou derivados no meio ambiente. No presente trabalho optou-se pelo uso do C₃₀-hopano para normalização dos dados de n-alcenos, o que permitiu observar uma tendência de diminuição das concentrações ao longo do tempo, principalmente a partir da terceira amostragem (veja Figura 6.6 para um exemplo do n-C₁₇ para o manguezal do Suruí). Esta diminuição significa, portanto, degradação preferencial do n-C₁₇ em relação ao hopano. Por outro lado, os dados da razão n-C₁₇/pristano apontam, para as amostras superficiais do manguezal de Suruí, um incremento desta relação. A combinação destas duas informações leva à conclusão que o aumento da razão C₁₇/pristano deve-se a uma eliminação mais acentuada do pristano e não a um aumento da concentração do n-C₁₇. Observa-se um padrão similar para a razão n-C₁₈/fitano, já que quando normalizado pelo C₃₀-hopano, o n-C₁₈ apresenta uma tendência de decréscimo ao longo do tempo.

Para os manguezais de Nova Orleans e Piedade não foi possível calcular as razões acima porque na maioria das amostras não foram detectadas as concentrações do pristano, fitano, n-C₁₇ e n-C₁₈.

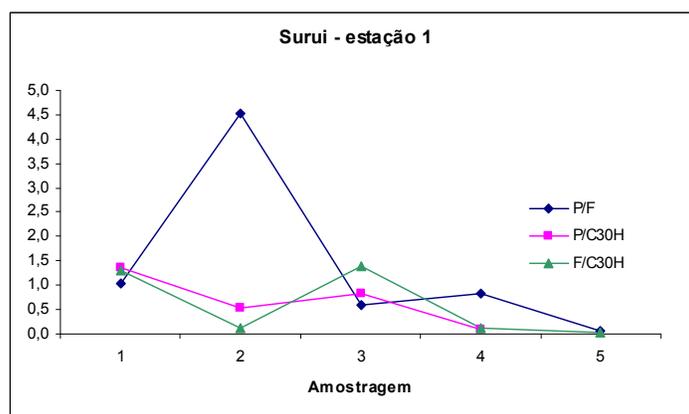
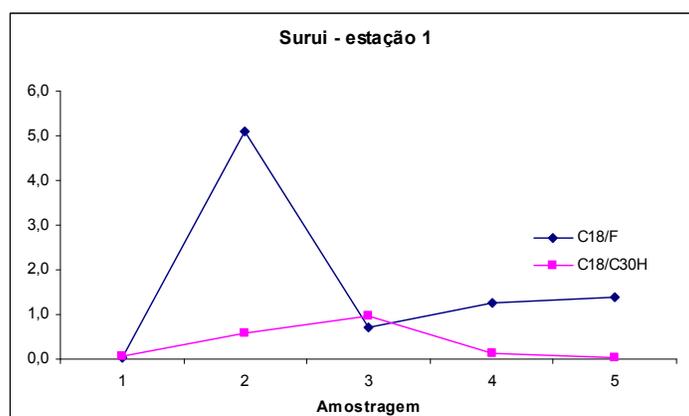
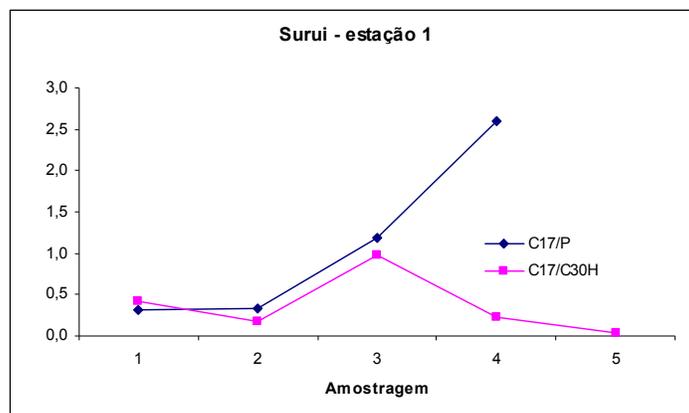


Figura 6.6 – Razões $n\text{-C}_{17}$ /Pristano, $n\text{-C}_{17}/\text{C}_{30}$ hopano, $n\text{-C}_{18}$ /Fitano, $n\text{-C}_{18}/\text{C}_{30}$ hopano, Pristano/fitano, Pristano/ C_{30} hopano e Fitano/ C_{30} hopano nas amostras superficiais do manguezal de Suruí de 2000 a 2004.

Uma vez que foram obtidos dados de hidrocarbonetos alifáticos ao longo de 4 anos foi realizada uma tentativa de cálculo da constante de degradação de alguns hidrocarbonetos alifáticos individuais, da MCNR, do somatório dos n -alcanos e da

fração alifática como um todo. Estes cálculos foram feitos para o manguezal do Suruí, local mais contaminado por hidrocarbonetos de petróleo. Como ocorreu um aumento dos valores da fração saturada na 3ª amostragem, foram retiradas do cálculo da constante de degradação as duas amostragens iniciais.

A Tabela 6.3 mostra os resultados da constante de degradação e o coeficiente de correlação obtidos para alguns compostos individuais nas amostras de sedimento superficiais. Nota-se que compostos mais leves apresentaram uma maior constante de degradação, tanto normalizada pelo C₃₀ hopano quanto absoluta, em relação aos mais pesados, sendo a mesma seqüência de degradação proposta por vários experimentos em campo e em laboratório (Colombo *et al.*, 1996; Grossi *et al.*, 2002; Colombo *et al.*, 2005). Porém, os compostos isoprenóides apresentaram os maiores valores da constante de degradação.

Ao analisarmos as constantes de degradação na Tabela 6.3, nota-se que os valores normalizados com C₃₀ hopano são menores do que os valores absolutos. Os valores normalizados são, a princípio, oriundos do processo de degradação, já os absolutos envolvem todos os possíveis processos de remoção que o óleo pode sofrer no ambiente, da degradação à lavagem pela maré.

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 C₃₀ hopano.

Composto	Constante de degradação (ano ⁻¹)		Coeficiente de correlação (R ²)	
	normalizado	absoluto	normalizado	absoluto
n-C ₁₇	-0,71	-0,78	0,995	0,978
Pristano	-0,96	-1,32	1,000	1,000
n-C ₁₈	-0,67	-0,74	0,975	0,882
Fitano	-0,82	-0,89	0,961	0,880
n-C ₂₀	-0,51	-0,59	0,995	0,894
n-C ₂₅	-0,45	-0,53	1,000	0,917
n-C ₂₈	-0,46	-0,53	0,963	0,980
n-C ₃₀	-0,89	-0,97	0,954	0,999
n-C ₃₄	-0,59	-0,67	0,943	0,999
n-alcanos	-0,46	-0,53	0,986	0,959
Alifáticos Totais	-0,56	-0,63	0,952	0,826
MCNR	-0,57	-0,64	0,942	0,816

Destaca-se nesta tabela os ótimos coeficientes de correlação das curvas de degradação o que atesta a qualidade dos resultados obtidos no presente estudo.

6.4.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Na Tabela III (no Anexo 3) encontram-se as concentrações (expressas em ng g^{-1} de sedimento seco) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) individuais, incluindo os alquilados, o somatório dos 16 HPAs prioritários segundo USEPA e o somatório total dos valores de todos os HPAs determinados (HPAs Totais).

De uma forma geral, pode-se observar o predomínio de valores elevados dos HPAs Totais no manguezal do Suruí, impactado diretamente pelo derrame de óleo ocorrido em 2000. A grandeza da contaminação deste manguezal fica mais evidente ao se comparar os teores de HPAs Totais ali obtidos (de 83 a 2.427.277 ng g^{-1}) com os da área controle, o manguezal de Piedade, na qual a maior concentração observada foi de 2.033 ng g^{-1} na camada superficial, na primeira amostragem. Igual comparação, entre o manguezal de Nova Orleans, cujo valor de HPAs Totais alcançou 8.924 ng g^{-1} na camada superficial da segunda amostragem, e a área controle confirma que o óleo derramado chegou a atingir o manguezal, mas com menor intensidade que no Suruí.

A Figura 6.7 mostra a distribuição dos valores de HPAs Totais ao longo do perfil sedimentar nos 3 manguezais estudados, na primeira amostragem (2000) e na última (2004). Nas áreas atingidas pelo derramamento (Nova Orleans e Suruí), a redução das concentrações nas camadas superficiais ao longo do período estudado é clara. Nestes mesmos locais, nas camadas mais profundas, é observado um incremento dos HPAs na coleta 5 (2004) em relação à 1 (2000), sugerindo a “percolação” do óleo para as camadas mais profundas. Este movimento descendente é provocado em grande parte pela atividade de escavação dos caranguejos e de outros animais e resulta no aumento do tempo de permanência dos compostos no sedimento, uma vez que as camadas mais profundas tendem a ser subóxicas ou anóxicas e, portanto, com baixa concentração de oxigênio molecular, essencial para degradação do óleo.

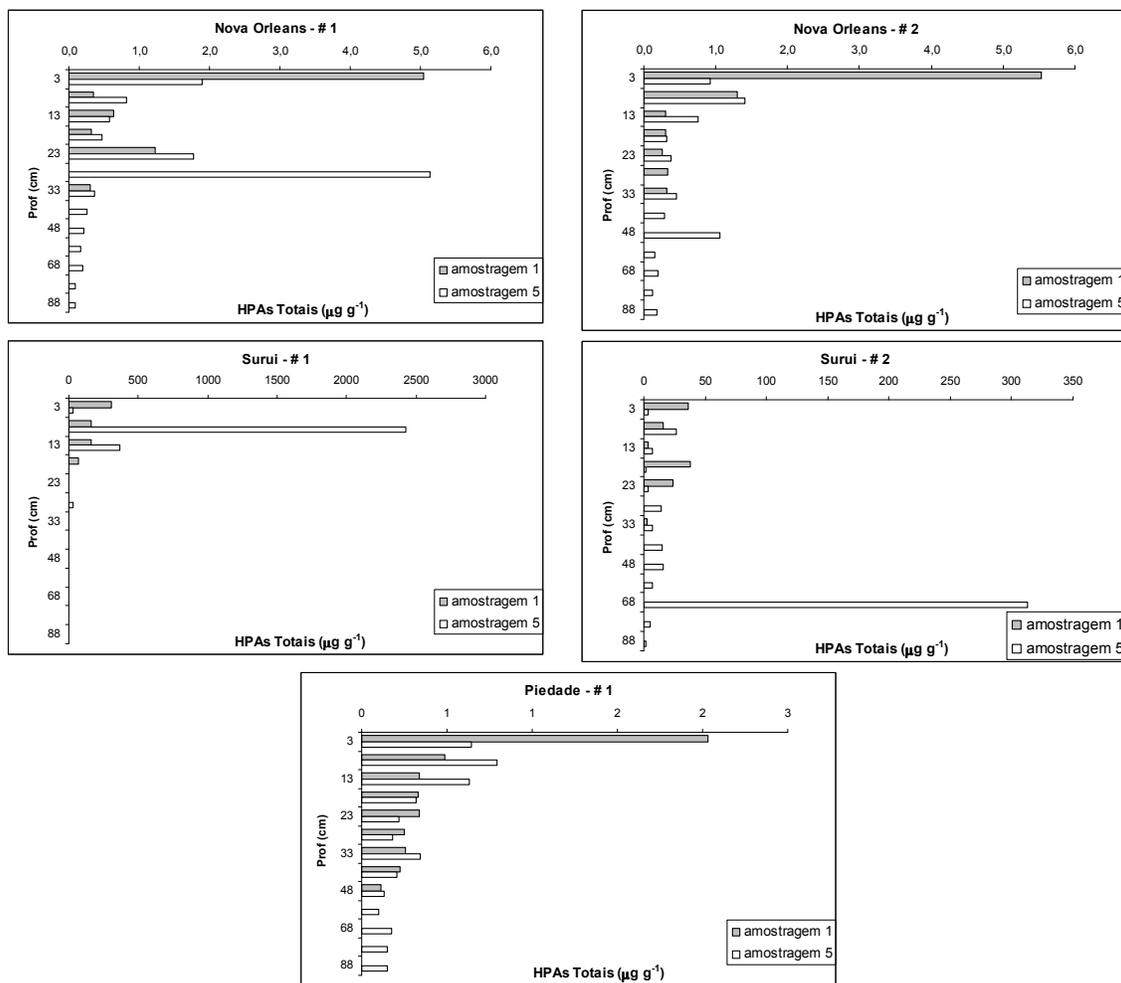


Figura 6.7 – Perfil em profundidade dos HPAs Totais no primeiro ano de coleta (2000) e no quinto (2004) nos manguezais de Nova Orleans, Suruí e Piedade.

No estudo de Bernard *et al.* (1996), onde o autor considera que no ecossistema manguezal, por possuir alta produtividade primária e abundância de detritos orgânicos, há o favorecimento de condições de anoxia, características propícias à retenção de HPAs de origem antrópica e/ou natural. Note-se, porém, que a exudação de oxigênio pelas raízes das árvores pode gerar um horizonte oxidante, entre os períodos de maré, a cerca de 20-40 cm de profundidade. As medidas de Eh realizadas nos manguezais estudados não demonstraram, no entanto, indícios deste processo (para um detalhamento desta discussão ver Capítulo 8 – Contaminação de metais traços em sedimentos de manguezais: Caso de Estudo Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brasil).

No manguezal de Piedade, em contraste com a condição observada nos bosques atingidos pelo derramamento de óleo de 2000, o perfil de HPAs (Figura 6.7) não se modifica da amostragem de 2000 para a de 2004. Há sempre um decréscimo das concentrações de HPAs da camada superficial para a mais profunda. Este perfil pode representar tanto o processo de degradação ao longo da coluna sedimentar, quanto maior aporte recente de HPAs. Considerando-se somente as amostras coletadas em superfície, observa-se um decréscimo acentuado de 2000 para 2004, o que pode ser indício de que, embora não se tenha registrado qualitativamente na ocasião do derrame a presença do óleo derramado, a área de Piedade pode ter sido afetada pelo acidente de 2000.

Passados 4 anos da contaminação aguda, os resultados indicam que as concentrações de HPAs nos sedimentos superficiais dos manguezais contaminados (Suruí e Nova Orleans) diminuíram em torno de 70 % do valor original. Os valores de HPAs Totais nas amostras de sedimento superficial no manguezal de Suruí chegaram a alcançar $303.410 \text{ ng g}^{-1}$. Na 1ª amostragem, nota-se a presença de HPAs em todas as camadas do testemunho, porém diminuindo com a profundidade. Nas demais campanhas esta distribuição é menos clara e há valores relativamente elevados de HPAs associado à camadas intermediárias, conforme já destacado.

As concentrações de HPAs Totais na camada superior decrescem ao longo das amostragens, como pode ser visto na Figura 6.7. Esta tendência deriva de processos diversos de intemperismo, que incluem a remoção por ação da maré e o deslocamento vertical decorrente da bioturbação, principalmente causada por caranguejos, além da degradação microbiana dos hidrocarbonetos.

Em relação às duas estações de coleta nos manguezais do Suruí e de Nova Orleans (estação 1 mais nas franja e a 2 mais interna), aplicando-se o teste de Mann-Whitney, pode-se observar que não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre os valores de HPAs nestas duas estações de coleta e portanto, as mesmas podem ser consideradas em conjunto na análise dos dados.

Os dados de HPAs Totais no manguezal do Suruí apresentaram correlação significativa (Correlação de Spearman, $p < 0,05$), como pode ser observado na Tabela 6.4, com a profundidade do sedimento (-0,695), com o C_{30} hopano (0,884) e com a concentração de n-alcenos (0,398). A correlação negativa com a profundidade comprova a já discutida distribuição dos HPAs no perfil sedimentar.

Isto é, maiores valores em superfície e diminuição com o aumento da profundidade. Já a correlação positiva entre os valores de HPAs e do C₃₀ hopano indica a origem comum dos mesmos.

Apesar do valor da correlação dos HPAs com os n-alcenos ser baixo, devido ao grande número de amostras foi considerado significativo ($p < 0,05$). Na verdade, o que foi observado foi a existência de poucos valores extremos destas duas variáveis que estariam ajudando a tornar esta correlação significativa. No entanto, na faixa onde se encontra a maior parte dos dados não há correlação entre estas variáveis.

Os resultados de HPAs no manguezal de Nova Orleans também mostraram correlação significativa entre essas variáveis (HPAs versus n-alcenos, profundidade e C₃₀ hopano - Tabela 6.5). Porém, em Piedade não foi observada boa correlação entre os valores de HPAs e os de n-alcenos e hidrocarbonetos alifáticos totais, como mostra a Tabela 6.6. Em geral, embora significativas nas florestas do Suruí e de Nova Orleans, as correlações entre HPAs e n-alcenos são mais fracas do que entre as demais variáveis. Este fato deve estar associado às diferentes origens destas classes de compostos. Enquanto os HPAs contemplados pela metodologia têm origem principalmente antrópica, os n-alcenos, conforme já discutido são, em sua maioria, compostos biogênicos.

Tabela 6.4 – Correlação de Spearman nas amostras coletadas no manguezal de Suruí. Valores em negrito são significativos a $p < 0,05$.

	HPAs Totais	n-alcenos	C ₃₀ hopano	Corg
n-alcenos	0,398			
C ₃₀ hopano	0,884	0,427		
Corg	-0,040	-0,087	0,016	
MCNR	0,645	0,383	0,662	-0,080

Tabela 6.5 – Correlação de Spearman para todos os dados das amostras coletadas no manguezal de Nova Orleans. Valores em negrito são significativos a $p < 0,05$.

	HPAs Totais	n-alcenos	C ₃₀ hopano	Corg
n-alcenos	0,349			
C ₃₀ hopano	0,824	0,217		
Corg	-0,092	0,193	-0,164	
MCNR	0,386	0,355	0,301	-0,096

Tabela 6.6 – Correlação de Spearman nas amostras coletadas no manguezal de Piedade. Valores em negrito são significativos a $p < 0,05$.

	HPAs Totais	n-alcanos	C ₃₀ hopano	Corg
n-alcanos	0,033			
C ₃₀ hopano	0,663	0,137		
Corg	-0,071	-0,151	-0,352	
MCNR	-0,116	0,752	0,158	-0,031

Relações entre certos HPAs e a presença de determinados hidrocarbonetos são utilizadas para avaliar a origem dos compostos presentes nas amostras de sedimento (para um maior detalhamento, ver Capítulo 4 – Fundamentação Teórica). Optou-se por utilizar as seguintes razões diagnósticas, dentre as propostas na literatura especializada (Douglas *et al.*, 1996; Wakeham, 1996; Wang *et al.*, 1999; Tam *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2002): fluoranteno/pireno (Ft/Pi), benzo(a)antraceno/criseno (BaA/Cri), C1fenantreno/fenatreno (C1Fen/Fen), \sum HPAs 3-6 anéis/ \sum serie dos 5 HPAs alquilados, este doravante representado por \sum 3-6 anéis/ \sum 5 alq.

Tem sido demonstrado que os compostos C2 e C3-dibenzotiofenos (C2DBT e C3DBT) e, respectivamente, os C2 e C3-fenantrenos (C2Fen e C3Fen) apresentam taxas de degradação semelhantes no meio ambiente e, como a razão das suas concentrações é característica para cada tipo de petróleo ou derivado, são utilizados como indicadores da identidade do óleo (Wakeham, 1996; Wang *et al.*, 1999). Já o criseno é mais resistente à degradação que o dibenzotiofeno e, com o passar do tempo, há uma tendência de diminuição da relação C2DBT/C2Cri pela degradação em menor velocidade do C2Cri.

As razões obtidas mostram que os hidrocarbonetos no manguezal de Suruí apresentam impressão digital petrogênica, como pode ser visto na Tabela 6.7.

Nos demais manguezais, as razões diagnósticas apontam para uma mistura de HPAs de origem pirolítica e petrogênica. Há, na verdade, um *background* pirolítico na baía de Guanabara, ao qual se sobrepõe a impressão digital petrogênica, em maior ou menor intensidade, dependendo da proximidade de fontes ou da ocorrência de derramamentos.

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).

	FT/Pi	C1Fen/Fen	BaA/Cri	Σ 3-6 anéis/ Σ 5 alq	C2DBT/C2Cri	C2DBT/C2Fen	C3DBT/C3Fen
S11	0,3 (0,1; 0,6)	3,0 (1,9; 4,1)	0,2 (0,1; 0,5)	0,1 (0,01; 0,4)	3,2 (1,2; 4,9)	0,5 (0,4; 0,6)	0,6 (0,5; 0,6)
S12	0,7 (0,1; 2,2)	3,2 (1,1; 6,6)	0,1 (0,0; 0,3)	0,1 (0,01; 0,4)	2,3 (0,5; 4,2)	0,5 (0,3; 0,6)	0,6 (0,5; 0,9)
S21	0,4 (0,1; 0,9)	3,2 (2,2; 7,2)	0,2 (0,03; 0,4)	0,04 (0,01; 0,1)	3,6 (2,0; 4,7)	0,5 (0,5; 0,7)	0,9 (0,5; 2,3)
S22	0,5 (0,1; 0,9)	4,4 (1,7; 8,1)	0,3 (0,1; 0,9)	0,1 (0,01; 0,3)	5,1 (1,1; 33,3)	0,6 (0,3; 0,8)	1,2 (0,3; 3,9)
S31	0,4 (0,1; 0,9)	4,7 (1,5; 11,9)	0,1 (0,04; 0,3)	0,03 (0,01; 0,1)	3,2 (0,8; 4,4)	0,6 (0,4; 0,7)	0,7 (0,6; 0,7)
S32	0,3 (0,2; 0,6)	9,4 (2,7; 42,8)	0,3 (0,1; 1,3)	0,03 (0,01; 0,1)	1,1 (0,2; 1,8)	0,7 (0,6; 0,8)	1,0 (0,6; 2,8)
S41	0,5 (0,1; 1,2)	6,5 (1,9; 24,7)	0,3 (0,1; 0,6)	0,1 (0,01; 0,8)	1,9 (0,4; 4,4)	0,6 (0,2; 0,7)	0,9 (0,4; 2,8)
S42	0,4 (0,1; 0,9)	3,3 (0,4; 6,5)	0,4 (0,1; 1,4)	0,1 (0,02; 0,2)	1,0 (0,3; 2,1)	0,6 (0,5; 0,7)	1,0 (0,5; 4,3)
S51	0,7 (0,2; 1,4)	14,2 (1,5; 92,3)	0,3 (0,1; 0,6)	0,1 (0,01; 0,3)	2,4 (0,4; 3,7)	0,6 (0,5; 0,9)	0,8 (0,5; 1,7)
S52	0,2 (0,1; 0,8)	24,9 (0,5; 160)	0,2 (0,1; 0,3)	0,03 (0,01; 0,1)	1,5 (0,2; 4,3)	0,7 (0,1; 1,1)	0,6 (0,1; 0,9)
NO11	0,8 (0,4; 1,4)	3,9 (1,7; 7,7)	0,7 (0,3; 1,8)	0,4 (0,03; 0,8)	1,1 (0,1; 1,6)	0,4 (0,03; 0,7)	1,4 (0,6; 2,3)
NO12	1,0 (0,6; 1,6)	4,0 (0,8; 9,9)	0,4 (0,1; 0,6)	0,4 (0,03; 0,7)	1,1 (0,4; 2,4)	0,5 (0,3; 0,8)	2,5 (0,6; 8,4)
NO21	0,9 (0,5; 1,4)	2,7 (1,1; 6,1)	0,5 (0,2; 1,3)	0,3 (0,03; 0,8)	0,9 (0,2; 2,6)	0,4 (0,1; 0,8)	1,7 (0,5; 4,5)
NO22	1,0 (0,4; 1,7)	4,4 (2,3; 10,3)	0,3 (0,1; 0,6)	0,3 (0,04; 0,6)	1,3 (0,3; 2,7)	0,5 (0,1; 0,7)	1,9 (0,1; 6,2)
NO31	0,8 (0,3; 3,1)	4,8 (0,8; 16,8)	0,6 (0,3; 0,9)	0,3 (0,03; 0,9)	0,5 (0,2; 0,9)	0,4 (0,2; 0,7)	5,7 (0,4; 38,4)
NO32	0,9 (0,6; 1,4)	3,3 (1,8; 5,2)	0,4 (0,1; 0,7)	0,3 (0,1; 0,7)	0,9 (0,1; 1,2)	0,5 (0,1; 0,6)	0,9 (0,1; 2,5)
NO41	1,0 (0,4; 1,3)	2,3 (1,6; 4,8)	0,4 (0,2; 0,5)	0,4 (0,04; 0,8)	1,8 (0,2; 5,8)	0,8 (0,2; 2,0)	2,0 (0,3; 6,6)
NO42	1,2 (0,8; 1,9)	3,4 (2,4; 5,1)	0,4 (0,2; 0,5)	0,3 (0,1; 0,6)	1,6 (0,6; 3,5)	0,6 (0,4; 1,3)	2,0 (0,5; 5,4)
NO51	0,8 (0,4; 1,2)	3,2 (1,7; 7,5)	0,6 (0,3; 1,1)	0,3 (0,03; 0,7)	0,8 (0,1; 1,5)	0,5 (0,3; 1,0)	2,5 (0,7; 7,2)
NO52	0,8 (0,6; 0,9)	4,2 (2,4; 8,6)	0,5 (0,3; 0,9)	0,3 (0,1; 0,8)	1,0 (0,5; 2,1)	0,4 (0,2; 0,5)	2,1 (0,5; 5,8)
P11	1,0 (0,7; 1,5)	1,5 (0,8; 2,0)	0,3 (0,2; 0,4)	0,8 (0,7; 1,0)	0,6 (0,4; 0,8)	0,4 (0,3; 0,6)	1,1 (0,6; 1,3)
P21	1,1 (0,6; 1,6)	1,2 (0,9; 2,0)	0,2 (0,05; 0,4)	0,8 (0,5; 1,3)	0,5 (0,3; 0,9)	0,3 (0,1; 0,5)	1,0 (0,04; 1,9)
P41	0,8 (0,4; 1,4)	1,4 (1,0; 1,9)	0,3 (0,1; 0,5)	0,9 (0,6; 1,1)	0,6 (0,4; 1,0)	0,4 (0,3; 0,5)	2,2
P51	1,3 (0,8; 1,7)	1,4 (0,8; 1,9)	0,2 (0,2; 0,3)	0,7 (0,2; 1,1)	0,5 (0,2; 1,0)	0,3 (0,2; 0,4)	1,5 (0,1; 2,3)
Óleo MF380	0,3	2,0	0,05	0,01	4,9	0,5	0,6
Fonte Piroclítica	> 1	< 2	> 0,9	> 0,8	-	-	-
Fonte Petrogênica	< 1	> 2	≤ 04	< 0,05	-	-	-

Onde: FT/Pi: fluoranteno/pireno; C1Fen/Fen: C1 fenantrenos/fenantreno; BaA/Cri: Benzo(a)antraceno/Criseno; Σ 3-6 anéis/ Σ 5 alq: somatório (acenaftileno, acenafteno, antraceno, fluoranteno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno)/ somatório das séries dos 5 HPAs alquilados (nafatleno, fenantreno, fluoreno, pireno, criseno, dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados); C2DBT/C2Cri: C2 dibenzotiofenos/C2 crisenos; C2DBT/C2Fen: C2 dibenzotiofenos/C2 fenantrenos; C3DBT/C3Fen: C3 dibenzotiofenos/C3 fenantrenos. A sigla das estações de coleta podem ser assim identificadas: S21= manguezal do Suruí, 2ª amostragem.

As razões C2DBT/C2Fen e C3DBT/C3Fen foram utilizadas para confirmar a presença do óleo MF380 nas amostras coletadas nos manguezais do Suruí e Nova Orleans. No Suruí, na primeira amostragem, as médias destas razões foram iguais às obtidas para o óleo MF380 (óleo combustível marinho). No entanto, a origem dos HPAs em Piedade é distinta do óleo derramado, como pode ser observado nas figuras 6.8 e 6.9, uma vez que estas razões assumem valores totalmente distintos do óleo.

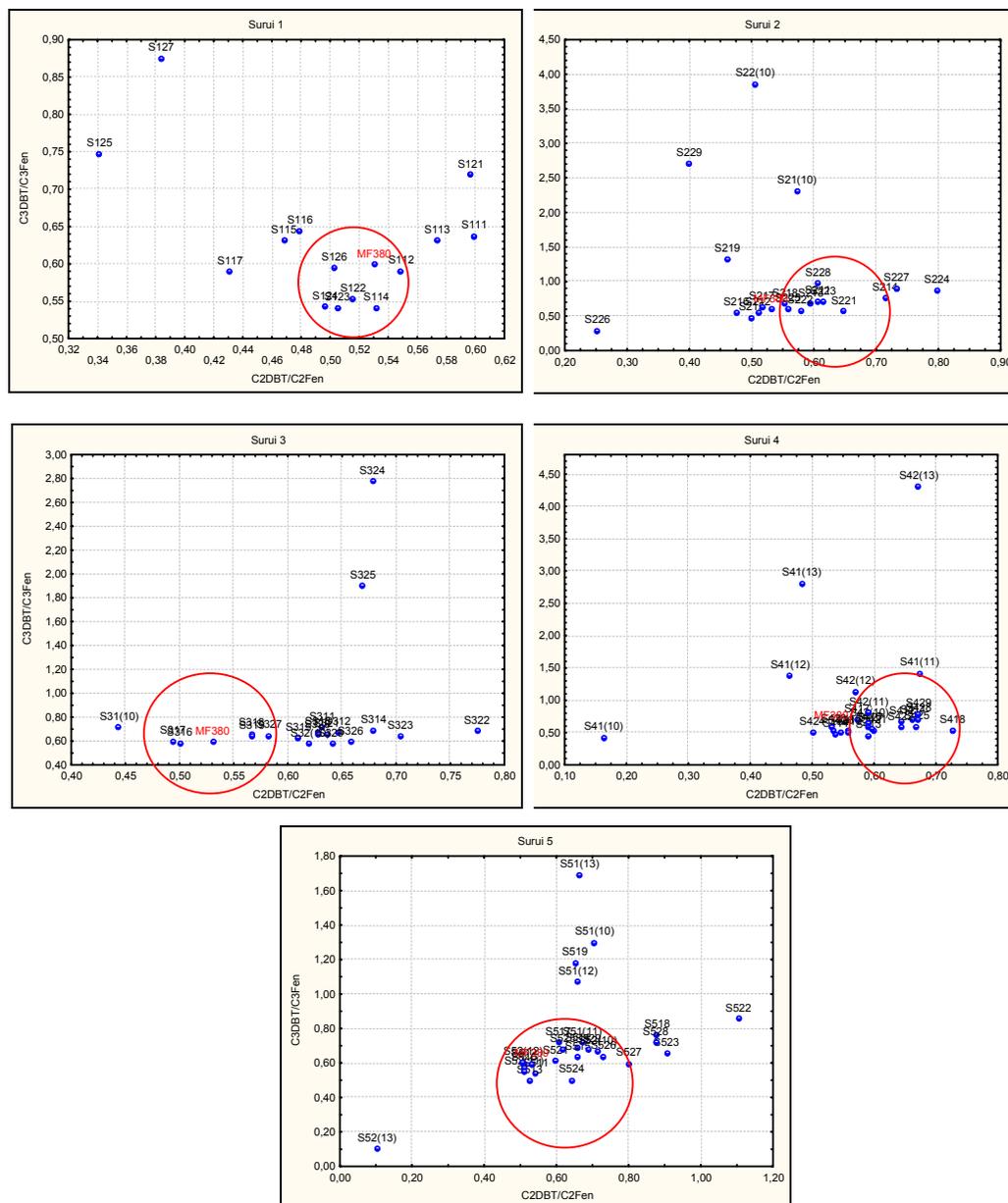


Figura 6.8 – Relação C2DBT/C2Fen (C2-dibenzotiofeno/C2-fenantreno) versus C3DBT/C3Fen (C3-dibenzotiofeno/C3-fenantreno) nas amostras coletadas no manguezal do Suruí e no óleo MF380, onde cada gráfico representa uma amostragem realizada na área, ou seja, Suruí 4 = amostras coletadas no manguezal de Suruí durante a quarta amostragem.

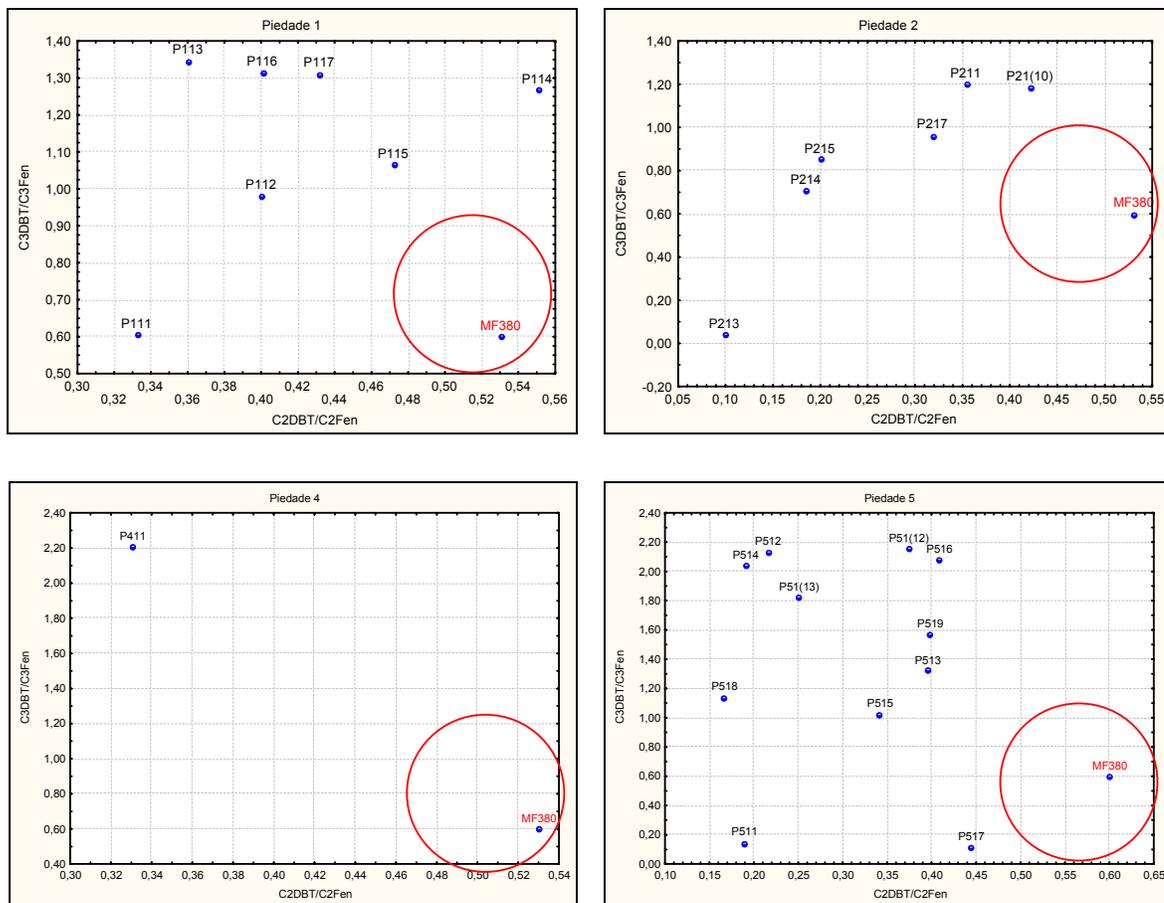


Figura 6.9 – Relação C2DBT/C2Fen (C2-dibenzotiofeno/C2-fenantreno) versus C3DBT/C3Fen (C3-dibenzotiofeno/C3-fenantreno) nas amostras coletadas no manguezal de Piedade e no óleo MF380, onde cada gráfico representa 1 amostragem realizada, ou seja, Piedade 4 = amostras coletadas no manguezal de Piedade durante a quarta amostragem.

A quarta amostragem no manguezal de Piedade está representada apenas por 1 amostra, porque as demais apresentaram valores de ao menos um dos compostos C2DBT, C2Fen, C3DBT e C3Fen abaixo do limite de detecção, impossibilitando o cálculo dessas razões.

De acordo com critérios de qualidade ambiental internacionais, a concentração do somatório dos 16 HPAs prioritários (USEPA) é tóxica à biota quando ultrapassa 4.022 ng g^{-1} (Buchman, 1999) ou 7.071 ng g^{-1} (www.ccme.ca/assets/pdf/e1_06.pdf). Os valores dos 16 HPAs obtidos nos sedimentos analisados foram bem inferiores aos acima propostos, com exceção da amostra coletada na 1ª estação em 2000 no manguezal do Suruí, onde este somatório atingiu uma concentração igual a 8.163 ng g^{-1} .

A toxicidade dos HPAs também pode ser acessada em relação aos compostos individuais, sendo dividida em dois níveis: o ER-L (Effects Range-Low), onde os efeitos biológicos adversos são raramente observados e ER-M (Effects Range-Median), onde os efeitos tóxicos são verificados com frequência. Esses índices podem ser encontrados na Tabela 6.8:

Tabela 6.8 - Níveis de concentração, em ng g^{-1} , de HPAs relacionados à sua toxicidade.

Composto	ER-L	ER-M
N	160	2100
Aceft	44	640
Ace	16	500
Flu	19	540
Fen	240	1500
Ant	85	1100
Ft	600	5100
Pi	665	2600
Cri	384	2800
BaPi	430	1600
DbahA	63	260

Onde: ER-L significa Effects Range-Low, efeitos biológicos adversos raramente observados e, ER-M significa Effects Range-Median, efeitos tóxicos verificados com frequência. As siglas significam: N = naftaleno, Aceft = acenaftileno, Ace = acenafteno, Flu = fluoreno, Fen = fenantreno, Ant = antraceno, Ft = fluoranteno, Pi = pireno, Cri = criseno, BaPi = benzo(a)pireno e DbahA = dibenzo(a,h)antraceno.

Apenas no manguezal do Suruí foram encontrados, para alguns compostos, valores acima dos limites propostos acima. Destaca-se a 1ª amostragem, na estação

1, cuja camada superficial apresentou elevadas concentrações de acenafeno (Ace), fluoreno (Flu) e fenantreno (Fen). Este último composto foi encontrado em concentrações acima do limite até a camada 4 (18 cm de profundidade), inclusive na 2ª amostragem da camada 2 a 4 e na camada 5 (23 cm) na 3ª amostragem. Após essa amostragem não foi observada a presença em concentrações elevadas de fenantreno.

As figuras 6.10 a 6.14 a seguir mostram o perfil de concentração dos HPAs individuais do óleo MF380 (derramado no acidente de 2000) e das amostras superficiais dos manguezais do Suruí, Nova Orleans e de Piedade, coletadas na primeira amostragem.

Nota-se a clara semelhança entre o perfil do óleo e o da amostra proveniente do Suruí. Decorridos quatro anos do derrame, na quinta amostragem, há uma diferenciação substancial entre estes dois perfis de distribuição dos HPAs (veja as figuras 6.11 e 6.12) decorrente do intemperismo, com o desaparecimento ou diminuição das concentrações dos compostos mais lábeis (mais leves e com menor grau de alquilação). No manguezal de Nova Orleans (Figura 6.13) o perfil dos HPAs se assemelha, já na primeira campanha, ao do Suruí passados 5 anos do derramamento (Figura 6.12), como se o óleo tivesse chegado neste local mais intemperizado. No entanto, em Nova Orleans a presença do dibenzotiofeno e seus homólogos alquilados é bem menor que em Suruí. O perfil encontrado em Piedade não se assemelha em nada ao óleo derramado. Neste local há claro predomínio de compostos com maior número de anéis aromáticos, que tem a combustão como origem mais provável. Este fato comprova mais uma vez a presença do óleo em Suruí e HPAs de origem diversa no manguezal de Piedade.

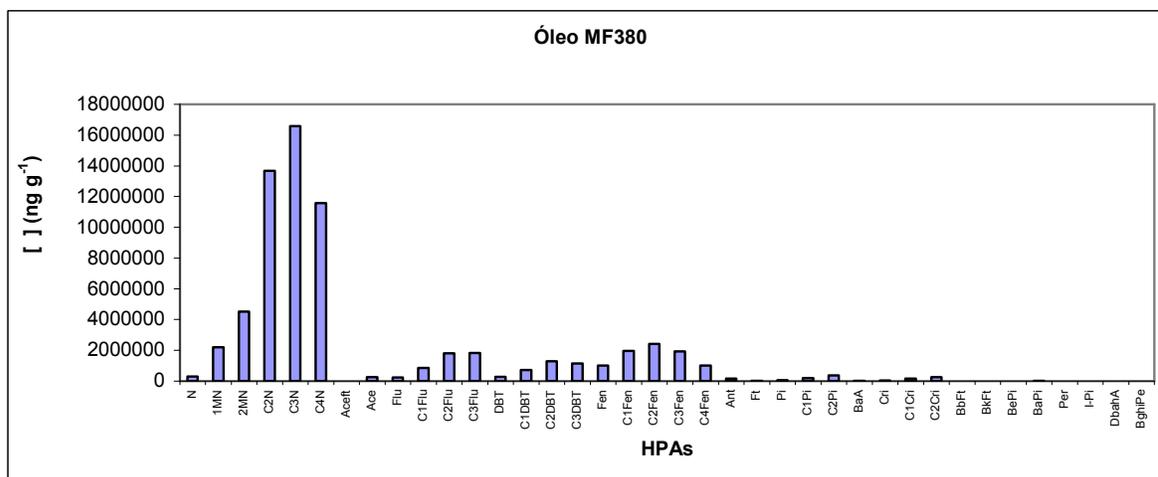


Figura 6.10 – Valores dos HPAs individuais, em ng g⁻¹, no óleo MF380 (derramado em 2000). Onde: N:Naftaleno; 2MN: 2Metilnaftaleno; 1MN: 1Metilnaftaleno; C2N: C2 naftalenos; C3N: C3 naftalenos; C4N: C4 naftalenos; Ace: Acenafteno; Aceft: Acenaftileno; Flu: Fluoreno; C1Flu: C1 fluorenos; C2Flu: C2 fluorenos; C3Flu: C3 fluorenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT: C1 dibenzotiofenos; C2DBT: C2 dibenzotiofenos; C3DBT: C3 dibenzotiofenos; Fen: Fenantreno; C1Fen: C1 fenantrenos; C2Fen: C2 fenantrenos; C3Fen: C3 fenantrenos; C4Fen: C4 fenantrenos; Ant: Antraceno; Ft: Fluoranteno; Pi: Pireno; C1Pi: C1 pirenos; C2Pi: C2 pirenos; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; C1Cri: C1 crisenos; C2Cri: C2 crisenos; BbFt: Benzo(b)fluoranteno; BkFt: benzo(k)fluoranteno; BePi: Benzo(e)pireno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno; I-Pi: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbahA: Dibenzo(a,h)antraceno; BghiPe: Benzo(ghi)perileno.

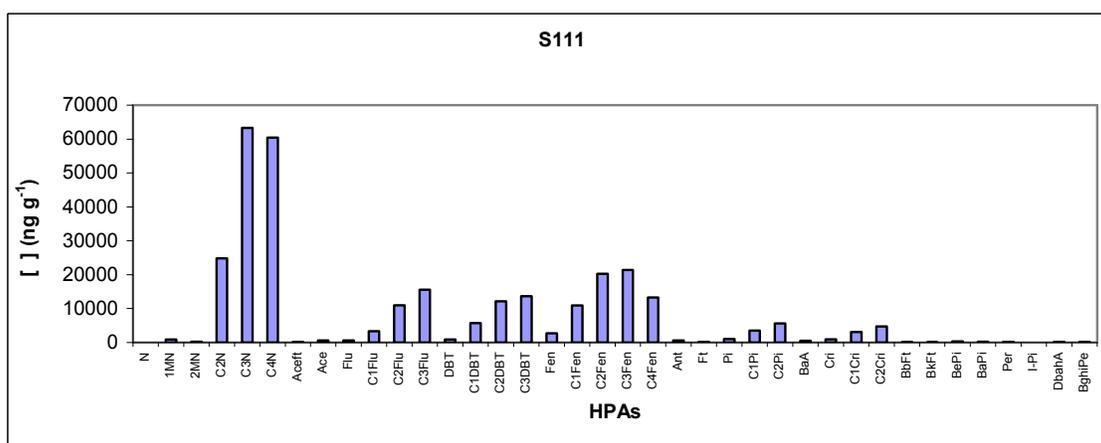


Figura 6.11 – Valores dos HPAs individuais, em ng g⁻¹, determinados na amostra coletada na primeira amostragem no manguezal do Suruí. Onde: N:Naftaleno; 2MN: 2Metilnaftaleno; 1MN: 1Metilnaftaleno; C2N: C2 naftalenos; C3N: C3 naftalenos; C4N: C4 naftalenos; Ace: Acenafteno; Aceft: Acenaftileno; Flu: Fluoreno; C1Flu: C1 fluorenos; C2Flu: C2 fluorenos; C3Flu: C3 fluorenos; DBT: Dibenzotiofeno; C1DBT: C1 dibenzotiofenos; C2DBT: C2 dibenzotiofenos; C3DBT: C3 dibenzotiofenos; Fen: Fenantreno; C1Fen: C1 fenantrenos; C2Fen: C2 fenantrenos; C3Fen: C3 fenantrenos; C4Fen: C4 fenantrenos; Ant: Antraceno; Ft: Fluoranteno; Pi: Pireno; C1Pi: C1 pirenos; C2Pi: C2 pirenos; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; C1Cri: C1 crisenos; C2Cri: C2 crisenos; BbFt: Benzo(b)fluoranteno; BkFt: benzo(k)fluoranteno; BePi: Benzo(e)pireno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno; I-Pi: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbahA: Dibenzo(a,h)antraceno; BghiPe: Benzo(ghi)perileno

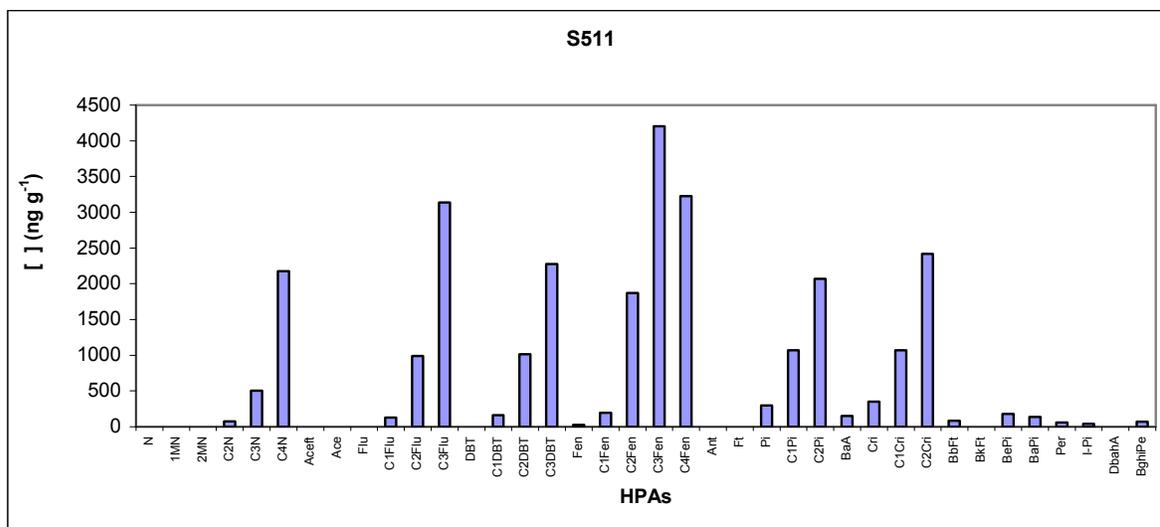


Figura 6.12 – Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na quinta amostragem no manguezal do Suruí. Onde: **N**:Naftaleno; **2MN**: 2Metilnaftaleno; **1MN**: 1Metilnaftaleno; **C2N**: C2 naftalenos; **C3N**: C3 naftalenos; **C4N**: C4 naftalenos; **Ace**: Acenafteno; **Aceft**: Acenaftileno; **Flu**: Fluoreno; **C1Flu**: C1 fluorenos; **C2Flu**: C2 fluorenos; **C3Flu**: C3 fluorenos; **DBT**: Dibenzotiofeno; **C1DBT**: C1 dibenzotiofenos; **C2DBT**: C2 dibenzotiofenos; **C3DBT**: C3 dibenzotiofenos; **Fen**: Fenantreno; **C1Fen**: C1 fenantrenos; **C2Fen**: C2 fenantrenos; **C3Fen**: C3 fenantrenos; **C4Fen**: C4 fenantrenos; **Ant**: Antraceno; **Fl**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **C1Pi**: C1 pirenos; **C2Pi**: C2 pirenos; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **C1Cri**: C1 crisenos; **C2Cri**: C2 crisenos; **BbFt**: Benzo(b)fluoranteno; **BkFt**: benzo(k)fluoranteno; **BePi**: Benzo(e)pireno; **BaPi**: Benzo(a)pireno; **Per**: Perileno; **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DbahA**: Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe**: Benzo(ghi)perileno.

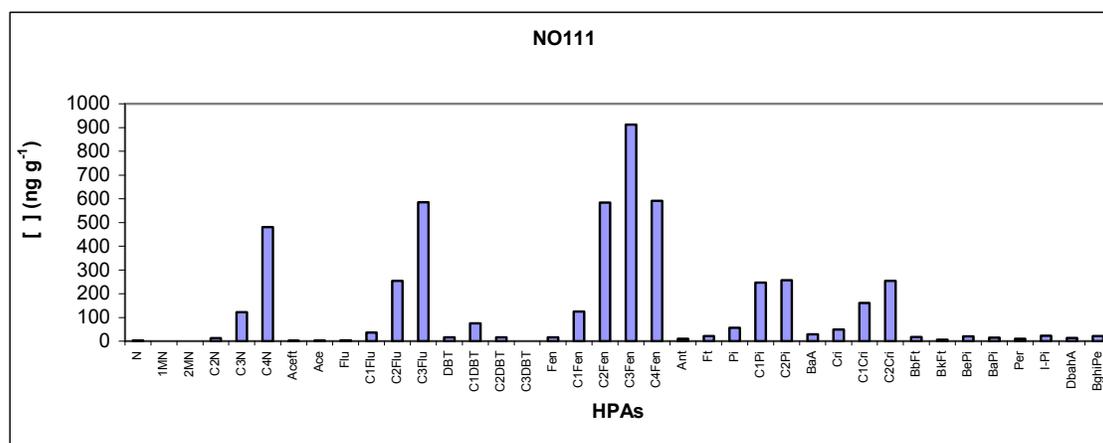


Figura 6.13 – Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na primeira amostragem no manguezal de Nova Orleans. Onde: **N**:Naftaleno; **2MN**: 2Metilnaftaleno; **1MN**: 1Metilnaftaleno; **C2N**: C2 naftalenos; **C3N**: C3 naftalenos; **C4N**: C4 naftalenos; **Ace**: Acenafteno; **Aceft**: Acenaftileno; **Flu**: Fluoreno; **C1Flu**: C1 fluorenos; **C2Flu**: C2 fluorenos; **C3Flu**: C3 fluorenos; **DBT**: Dibenzotiofeno; **C1DBT**: C1 dibenzotiofenos; **C2DBT**: C2 dibenzotiofenos; **C3DBT**: C3 dibenzotiofenos; **Fen**: Fenantreno; **C1Fen**: C1 fenantrenos; **C2Fen**: C2 fenantrenos; **C3Fen**: C3 fenantrenos; **C4Fen**: C4 fenantrenos; **Ant**: Antraceno; **Fl**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **C1Pi**: C1 pirenos; **C2Pi**: C2 pirenos; **BaA**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **C1Cri**: C1 crisenos; **C2Cri**: C2 crisenos; **BbFt**: Benzo(b)fluoranteno; **BkFt**: benzo(k)fluoranteno; **BePi**: Benzo(e)pireno; **BaPi**: Benzo(a)pireno; **Per**: Perileno; **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DbahA**: Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe**: Benzo(ghi)perileno.

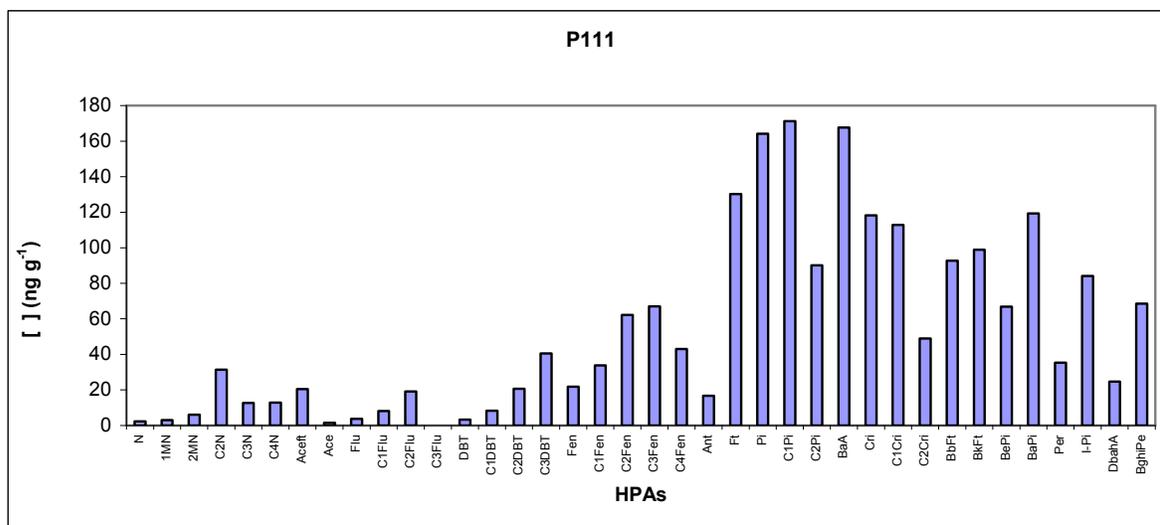


Figura 6.14 – Valores dos HPAs individuais, em ng g^{-1} , determinados na amostra coletada na primeira amostragem no manguezal de Piedade. **Onde:** **N:** Naftaleno; **2MN:** 2Metilnaftaleno; **1MN:** 1Metilnaftaleno; **C2N:** C2 naftalenos; **C3N:** C3 naftalenos; **C4N:** C4 naftalenos; **Ace:** Acenafteno; **Aceft:** Acenaftileno; **Flu:** Fluoreno; **C1Flu:** C1 fluorenos; **C2Flu:** C2 fluorenos; **C3Flu:** C3 fluorenos; **DBT:** Dibenzotiofeno; **C1DBT:** C1 dibenzotiofenos; **C2DBT:** C2 dibenzotiofenos; **C3DBT:** C3 dibenzotiofenos; **Fen:** Fenantreno; **C1Fen:** C1 fenantrenos; **C2Fen:** C2 fenantrenos; **C3Fen:** C3 fenantrenos; **C4Fen:** C4 fenantrenos; **Ant:** Antraceno; **Ft:** Fluoranteno; **Pi:** Pireno; **C1Pi:** C1 pirenos; **C2Pi:** C2 pirenos; **BaA:** Benzo(a)antraceno; **Cri:** Criseno; **C1Cri:** C1 crisenos; **C2Cri:** C2 crisenos; **BbFt:** Benzo(b)fluoranteno; **BkFt:** benzo(k)fluoranteno; **BePi:** Benzo(e)pireno; **BaPi:** Benzo(a)pireno; **Per:** Perileno; **I-Pi:** Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DbahA:** Dibenzo(a,h)antraceno; **BghiPe:** Benzo(ghi)perileno.

A degradação dos hidrocarbonetos ao longo dos 4 anos deste estudo foi verificada através de duas ferramentas. Primeiro, através da razão C2DBT/C2Cri, a qual variou de 1,7 em 2000 a 0,4 em 2004 no manguezal de Suruí. Como os crisenos são mais estáveis do que os naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos, o enriquecimento relativo em crisenos é um indício qualitativo de degradação. Já no manguezal de Nova Orleans os valores médios obtidos para C2DBT/C2Cri nas amostras superficiais foram de 0,10 em 2000 e 0,14 em 2004 e, portanto, não há evidência de enriquecimento de criseno ou de degradação pronunciada por meio deste indicador.

O óleo pode ser eliminado do meio ambiente por um conjunto de forças que se denomina intemperismo. Para que se possa avaliar a fração do intemperismo relacionada à degradação é necessário normalizar os dados em relação a um componente que seja sabidamente resiliente. No presente caso, pode-se utilizar o C₃₀ hopano, que é considerado resistente ao intemperismo químico e biológico (Simoneit, 1984).

Ao normalizar as concentrações dos HPAs em função do C₃₀ hopano obtém-se uma taxa de degradação relativa, a qual foi calculada pressupondo-se uma cinética de primeira ordem. A declividade da curva no gráfico da Figura 6.15 é a constante de degradação expressa em ano⁻¹, ou seja, $K = -0,17 \text{ ano}^{-1}$.

Para esses cálculos só foram utilizados os valores obtidos nas camadas superficiais do manguezal de Suruí, visto que não foi encontrado um padrão definido de distribuição ao longo do perfil devido á remobilização e percolação do óleo no sedimento.

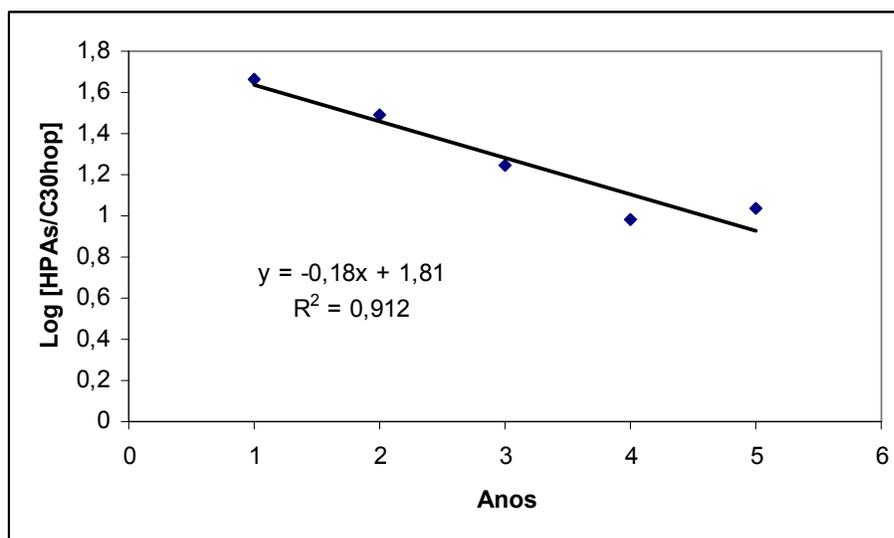


Figura 6.15 - Concentrações de HPAs Totais normalizados pelo C₃₀ hopano nas amostras superficiais de sedimento coletada no manguezal do Suruí ao longo do tempo.

O gráfico da Figura 6.16 mostra o resultado do ajuste dos dados originais de HPAs Totais para o Suruí e Nova Orleans. Verifica-se que o valor da constante de “eliminação” (na realidade representa aqui o decréscimo total derivado de vários processos de remoção) é muito maior do que na Figura 6.15 e igual a $-0,29$ no Suruí. Esse resultado, mostra que uma parcela significativa do material é removida por outros processos.

O mesmo tratamento foi aplicado aos HPAs individuais para que se verifique as diferenças relativas na persistência dos compostos no meio ambiente estudado.

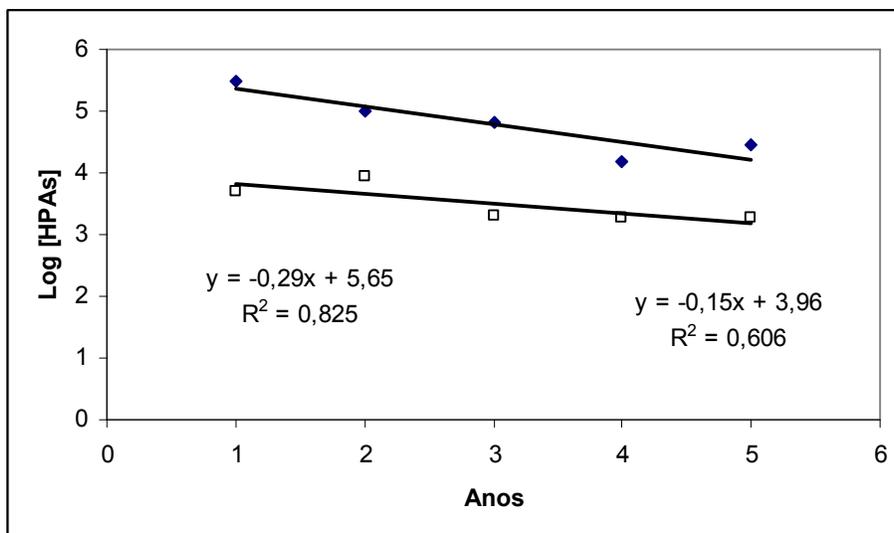


Figura 6.16 - Concentrações de HPAs nas amostras superficiais de sedimento ao longo do tempo, onde (♦) e y1 representam dados do Suruí e, (□) e y2 dados de Nova Orleans.

A Tabela 6.9 mostra para a série de naftalenos um pico de degradação em C3N. Para o naftaleno (N) não foi possível o cálculo e para C1N, como se verá abaixo, a cinética é distinta. Para os dibenzotiofenos (DBT), fluorenos (Flu) e fenantrenos (Fen) é observada a diminuição da taxa de degradação relativa com o aumento do grau de alquilação, como deveria ser esperado. Geralmente a degradação dos compostos alquilados diminui com o aumento do grau de alquilação, sendo assim espera-se uma série de degradação na qual $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$ para cada família de compostos (Bayona *et al.*, 1986; Burns & Codi, 1998; Barakat *et al.*, 2001).

É interessante notar que C2Fen e C2DBT apresentam taxas de degradação similares (Tabela 6.9), enquanto que a taxa para C3Fen é o dobro daquela para o C3DBT. Esta observação inviabiliza a utilização da relação C3Fen/C3DBT para a avaliar origem de óleo derramados com o passar do tempo (pelo menos para os manguezais da baía de Guanabara), uma vez que esta se modificará em função das diferentes velocidades de degradação.

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 C₃₀ hopano.

Composto	Constante de degradação (ano⁻¹)	Coefficiente de correlação (R²)
C2N	-0,29	0,944
C3N	-0,58	0,957
C4N	-0,46	0,948
C1Flu	-0,27	0,972
C2Flu	-0,17	0,881
C3Flu	-0,07	0,615
C1DBT	-0,29	0,985
C2DBT	-0,17	0,881
C3DBT	-0,08	0,615
C1Fen	-0,36	0,973
C2Fen	-0,18	0,798
C3Fen	-0,16	0,903
C4Fen	-0,09	0,666
Aceft	-0,37 (3 primeiros anos)	0,992
Ace	-0,49	0,945
Ant	-0,25	0,904

Onde: C2N: C2 naftalenos; C3N: C3 naftalenos; C4N: C4 naftalenos; Ace: Acenafteno; Aceft: Acenaftileno; C1Flu: C1 fluorenos; C2Flu: C2 fluorenos; C3Flu: C3 fluorenos; C1DBT: C1 dibenzotiofenos; C2DBT: C2 dibenzotiofenos; C3DBT: C3 dibenzotiofenos; C1Fen: C1 fenantrenos; C2Fen: C2 fenantrenos; C3Fen: C3 fenantrenos; C4Fen: C4 fenantrenos; Ant: Antraceno.

Pode-se afirmar que o C3Flu, C3DBT e C4Fen apresentam degradação relativa muito baixa, o que se reflete também no menor coeficiente de correlação das curvas. O C4Fen fica praticamente constante após o segundo ano, mostrando a sua baixa degradabilidade. Na 5^a coleta as concentrações do C3Fen, C4Fen e fenantreno apresentaram um incremento, o que prejudicou o melhor ajuste. Neste caso, considerando-se somente as 4 primeiras coletas, os parâmetros da curva para o fenantreno são: $dy/dx = K = -0,62 \text{ ano}^{-1}$; $R^2 = 0.933$.

Compostos com maior peso molecular do que o antraceno apresentaram um comportamento de degradação completamente distinto, que será discutida abaixo.

Os demais compostos não alquilados, pertencentes às 5 famílias de alquilados, e o C1N (1MN + 2MN) mostram uma cinética bastante diferente, representada pela curva da Figura 6.17. A cinética segue uma equação polinomial de segundo grau e verifica-se o rápido decréscimo relativo da concentração. Muitos

destes outros compostos alquilados apresentaram na 4^a e/ou 5^a coleta concentrações abaixo do limite de detecção.

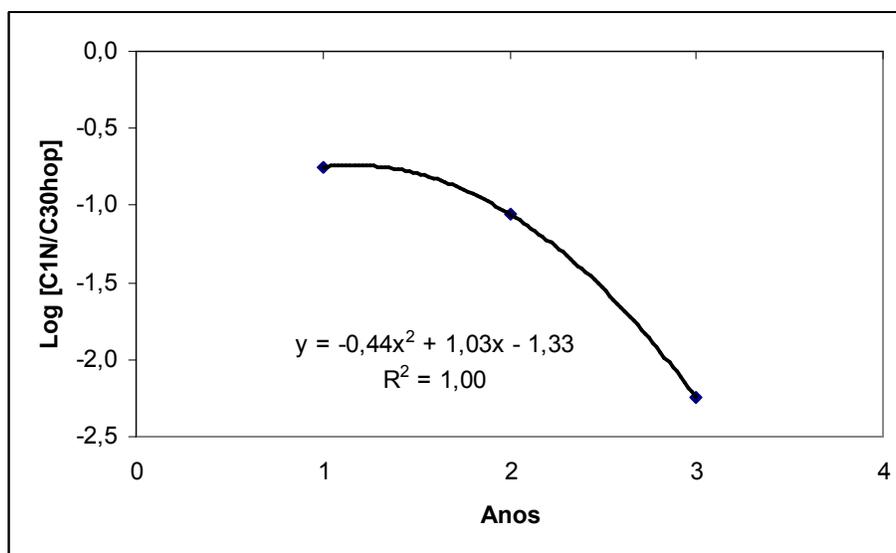


Figura 6.17 - Ajuste polinomial de segundo grau para os dados de C1N – Amostras coletadas no manguezal de Suruí.

A Tabela 6.10 mostra a equação resultante do ajuste polinomial para os compostos não alquilados. Nota-se que a partir deste ajuste, tanto o fluoreno (Flu) como o dibenzotiofeno (DBT), apresentaram coeficientes de correlação excelentes e observa-se uma diferença na taxa de degradação desses compostos. De acordo com as equações obtidas pode-se dizer que a degradação do fluoreno é mais acelerada do que o dibenzotiofeno. Estudos realizados por Prince *et al.* (1993) e Elmendorf *et al.* (1994) em laboratório para avaliar a biodegradação de óleo cru em sistemas fechados também demonstraram que o fluoreno é mais susceptível à degradação do que o dibenzotiofeno.

Tabela 6.10 - Ajuste dos dados segundo equações polinomiais de segundo grau para compostos não alquilados.

Composto	Polinômio	Coefficiente de correlação (R ²)
Flu	$y = -0,42x^2 + 1,06x + 0,33$	1,00
DBT	$y = -0,13x^2 + 0,28x + 0,98$	0,999

Onde: Flu: Fluoreno; DBT: Dibenzotiofeno.

Os crisenos não apresentam uma clara tendência de alteração com o tempo. Isto pode estar relacionado às concentrações de crisenos obtidas, que foram próximas ao limite de detecção e que já eram relativamente baixas no óleo derramado.

Há relação linear da concentração de fluoranteno (Ft), pireno (Pi), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BkFt), benzo(a)pireno (BaPi), benzo(e)pireno (BePi), benzo(ghi)perileno (BghiPe) com a concentração de C₃₀ hopano. Isto pode indicar uma taxa de degradação semelhante ou uma fonte comum. Como o C₃₀ hopano é um marcador de petróleo de difícil degradação, estas correlações indicam que o óleo é uma das fontes destes HPAs mais pesados nos sedimentos do Suruí.

Tabela 6.11 - Parâmetros do ajuste linear entre HPAs e C₃₀ hopano.

Composto	Declividade			Coeficiente de correlação (R ²)		
	Suruí	Nova Orleans	Piedade	Suruí	Nova Orleans	Piedade
Ft	0,03	0,11	1,30	0,861	0,878	0,574
Pi	0,17	0,06	1,84	0,962	0,179	0,557
BkFt	0,02	0,05	1,11	0,801	0,759	0,499
BaA	0,1	0,05	2,08	0,947	0,555	0,593
BePi	0,05	-0,01	0,67	0,737	0,133	0,571
BaPi	0,03	0,04	1,28	0,703	0,536	0,524
Per	0,03	0,01	0,31	0,766	0,040	0,752
BghiPe	0,02	0,06	0,54	0,591	0,762	0,524

Onde: Ft: Fluoranteno; Pi: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; BkFt: benzo(k)fluoranteno; BePi: Benzo(e)pireno; BaPi: Benzo(a)pireno; Per: Perileno; BghiPe: Benzo(ghi)perileno.

Parece evidente que os compostos mais pesados que o fluoranteno, incluindo este, apresentam taxas de eliminação semelhantes às do C₃₀ hopano. Há indicativos de fonte comum, pelo menos de parte do material, visto que as curvas apresentaram baixa declividade, o que já não foi observado no manguezal de Piedade (Tabela 6.11). Como em Piedade estes compostos se apresentam em concentrações muito mais baixas, é bastante provável que os excessos em Suruí sejam derivados do óleo derramado em 2000.

A Figura 6.18 mostra o agrupamento das amostras superficiais coletadas nos manguezais estudados ao longo das 5 amostragens da região. Este dendograma foi construído a partir dos valores dos HPAs individuais normalizados pela

concentração dos HPAs Totais de cada amostra juntamente com o valor do C₃₀ hopano.

A partir do gráfico gerado (Figura 6.18) pôde-se separar as amostras em três grupos distintos, assim distribuídos: (i) o primeiro refere-se às amostras coletadas no manguezal de Piedade (todas as amostragens) e a amostra coletada na 2ª campanha em Nova Orleans; (ii) no segundo agrupam-se as amostras coletadas nas 3 primeiras amostragens no Suruí; (iii) o terceiro, constituído pelas demais amostragens de Nova Orleans (à exceção da 2ª) e a 4ª e 5ª coletas no Suruí. Este agrupamento está refletindo o que já havia sido observado antes na distribuição qualitativa dos HPAs. Isto é, as amostras mais parecidas com óleo derramado (S111, S112 e S113) se agrupam juntas, com perfil muito similar. Já as amostras que sofreram mais intemperismo no Suruí (4ª e 5ª campanhas) apresentam-se semelhantes às de Nova Orleans, que, conforme já levantado, apresentaram um perfil que se assemelha ao óleo intemperizado. As amostras de Piedade, por seu lado, se encontram totalmente separadas das demais, à exceção da amostra NO211 que estranhamente se agrupou junto às de Piedade, por terem uma distribuição de HPAs totalmente distinta de petróleo.

Também foi realizada a análise de componente principal (ACP) com os mesmos dados (de HPAs individuais das amostras superficiais normalizados pela concentração dos HPAs Totais e do C₃₀ hopano). A ACP dividiu os compostos nos quatro quadrantes (I a IV) dessa maneira: no quadrante III estão os HPAs mais leves, já no IV os C1 alquilados do criseno e do pireno e todos os HPAs parentais mais pesados. No quadrante II estão distribuídos os HPAs com maior alquilação e no quadrante estão os compostos de HPAs alquilados intermediários nas séries, incluindo o C₃₀ hopano. Essa distribuição está representada na Figura 6.19.

Ao se plotar as estações sobre estes mesmo eixos, se obteve a figura abaixo:

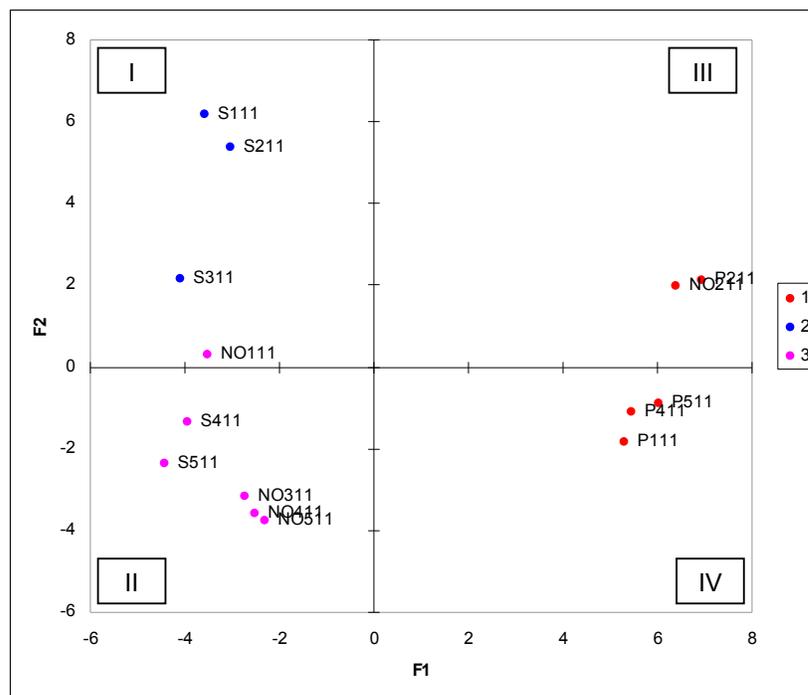


Figura 6.20 - Análise de componente principal, com a distribuição das estações de coleta em relação às concentrações de HPAs individuais normalizadas pelos HPAs Totais e C₃₀ hopano. Onde: S411 = manguezal do Suruí, 4ª amostragem, 1ª estação, 1ª camada; e a legenda 1, 2 e 3 significa os números de grupos gerados no dendograma.

Comparando as figuras 6.19 e 6.20 observa-se a concordância da distribuição gerada pela ACP. No quadrante onde se encontram os compostos mais pesados e não alquilados (quadrante IV) se reúnem às amostras coletadas no manguezal de Piedade, uma vez que estes compostos têm como fonte principal a pirolítica, a análise coincide com a distribuição dos compostos nesse manguezal, que não foi atingido pelo óleo.

Na parte superior (quadrante I), onde estão distribuídos os compostos alquilados e o C₃₀ hopano, observa-se que as estações do manguezal de Suruí (amostragens de 1 a 3) e a 1ª amostragem de Nova Orleans estão alocadas neste setor. Esses compostos são típicos de contaminação petrogênica, o que evidencia a contaminação desses manguezais nas amostragens citadas.

No quadrante II são observados os outros compostos alquilados, que são mais resistentes à degradação (com maior grau de alquilação das séries), daí a sua ocorrência nas últimas amostragens do Suruí e em Nova Orleans.

6.5. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos o manguezal do Suruí pode ser caracterizado como um ambiente contaminado em relação aos valores de alifáticos totais. A relação MCNR/Resolvidos indica a origem petrogênica desses compostos no Suruí e, com uma menor intensidade, no manguezal de Nova Orleans. Já em Piedade os compostos alifáticos podem ser considerados, na sua maioria, de origem biogênica.

Houve uma redução nas concentrações de n-alcenos nos sedimentos superficiais ao longo do tempo, refletindo uma eliminação acentuada, após 4 anos da ocorrência do derrame. Esse decréscimo chegou a mais de 60 % da concentração inicialmente determinada no manguezal de Suruí (de 76,4 para 27,2 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Um aumento na concentração de alifáticos totais no sedimento superficial coletado na terceira amostragem em Suruí, em relação às coletas anteriores, leva à hipótese de uma nova contaminação local, em 2002.

Mesmo sendo claramente contaminado por hidrocarbonetos petrogênicos, no manguezal do Suruí a presença de n-alcenos de origem biogênica é bem marcante. Analisando os compostos individuais, observou-se que em quase todas as amostras, o n-C₂₉ foi o n-alceno mais abundante, seguido do n-C₂₇, e que houve predomínio de compostos de cadeia carbônica ímpar oriundos de vegetais superiores, mesmo nos manguezais que sofreram impacto direto do derrame.

Quando normalizados pelo C₃₀hopano, os n-alcenos apresentaram uma tendência de decréscimo ao longo do tempo relacionado ao processo de degradação. Para a fração saturada foi observado o aumento da constante de degradação inversamente proporcional ao peso molecular. Em relação aos HPAs, a fração saturada apresentou valores de degradação mais elevados, indicando a preferência de degradação destes compostos.

Foram determinadas as maiores concentrações de HPAs Totais no manguezal do Suruí, floresta impactada diretamente pelo derramamento de óleo ocorrido em 2000. No de Nova Orleans foram observados valores de HPAs um pouco menores que em Suruí. Esta área foi impactada parcialmente pelo acidente. Os menores valores de HPAs foram obtidos para a área selecionada como controle, Piedade.

Após 4 anos do acidente, os resultados indicaram que as concentrações dos HPAs inicialmente presentes nos sedimentos superficiais dos manguezais contaminados (Suruí e Nova Orleans) diminuíram em torno de 70 % do valor original.

Ao se aplicar as razões que indicam a origem dos HPAs no ambiente, estas demonstram que os hidrocarbonetos no manguezal do Suruí apresentam características petrogênicas. Nos demais manguezais, as razões diagnósticas apontaram para uma mistura de HPAs de origem pirolítica e petrogênica. O que ocorre na verdade, é um *background* pirolítico na baía de Guanabara, que se sobrepõe a impressão digital petrogênica, em maior ou menor intensidade, sendo relacionado à proximidade de fontes ou da ocorrência de derramamentos.

Comparando-se o perfil de HPAs do óleo derramado e da amostra coletada no Suruí após o derrame, observou-se uma nítida semelhança entre os mesmos. Passados quatro anos do derrame, há uma diferenciação substancial entre estes dois perfis, decorrente do intemperismo. Já no manguezal de Nova Orleans, o perfil encontrado na primeira campanha não se assemelha tanto ao óleo derramado. A distribuição dos HPAs em Piedade é totalmente diferente daquela determinada no óleo MF380, o que comprova, mais uma vez, a origem diversa dos hidrocarbonetos nesta floresta, com uma assinatura bem mais pirolítica.

A degradação dos hidrocarbonetos também foi verificada através da razão C2DBT/C2Cri, que variou de 1,7 em 2000 a 0,4 em 2004 no manguezal de Suruí. Como os crisenos são mais estáveis do que os naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos, o enriquecimento relativo em crisenos é um indício qualitativo de degradação. Já no manguezal de Nova Orleans os valores médios obtidos para C2DBT/C2Cri nas amostras superficiais foram de 0,10 em 2000 e 0,14 em 2004 e, portanto, não há evidência de enriquecimento de crisenos ou de degradação pronunciada por meio deste indicador.

Ao se normalizar as concentrações dos HPAs em função do C₃₀-hopano obteve-se uma taxa de degradação relativa, que foi calculada a partir de uma cinética de primeira ordem, onde a declividade da curva é a constante de degradação expressa em ano⁻¹.

Encontrou-se uma relação linear da diminuição da concentração normalizada do fluoranteno (Ft), pireno (Pi), benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno

(BkFt), benzo(a)pireno (BaPi), benzo(e)pireno (BePi), benzo(ghi)perileno (BghiPe) com o tempo (amostragem). Todas as curvas apresentaram ótimos ajustes lineares.

A taxa de degradação relativa dos HPAs (concentrações normalizadas pelo C₃₀ hopano) apresentou um decréscimo inversamente proporcional ao grau de alquilação, como esperado, pois a degradação dos compostos alquilados diminui com o aumento do grau de alquilação. Sendo assim, espera-se uma série de degradação na qual $C_0 < C_1 < C_2 < C_3$ para cada família de compostos.

6.6. Referências Bibliográficas

- Atlas, R.M. 1982. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective. *Microbiological Reviews*, **45**: 180-209.
- Audino, M.; Grice, K.; Alexander, R.; Kagi, R.I. 2001. Macrocyclic-alkanes: a new class of biomarker. *Organic Geochemistry*, **32**: 759-763.
- Barakat, A.O.; Qian, Y.; Kim, M.; Kennicutt, M. 2001. Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alame in, Egypt. *Environment International*, **27**: 291-310.
- Bayona, J.M.; Albaigés, J.; Solanas, A.M.; Parés, R.; Garrigues, P.; Ewald, M. 1986. Selective aerobic degradation of methyl-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by pure microbial cultures. *International Journal Environment Analytical Chemistry*, **23**: 289-303.
- Bernard, D., Pascaline, H.; Jeremie, J.-J. 1996. Distribution and origin of hydrocarbons in sediments from lagoons with fringing mangrove communities. *Marine Pollution Bulletin*, **32**(10): 734-739.
- Blumer, M.; Guillard, R.R.L.; Chase, T. 1971. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, **8**: 183-189.
- Boehm, P.D.; Page, D.S.; Burns, W.A.; Bence, A.E.; Mankiewicz, P.J.; Brown, J.S. 2001. Resolving the origin of the petrogenic hydrocarbon background in Prince William Sound, Alaska. *Environmental Science and Technology*, **35**: 471-479.
- Bouloubassi, I. 1990. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du milieu

côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France. 344p.

Bouloubassi, I.; Saliot, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbons markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, **16**(2): 145-161.

Buchman, M.F. 1999. NOAA Screening Quick Reference. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle. pp. 12.

Burns, K.A.; Codi, S. 1998. Contrasting impacts of localized versus catastrophic oil spills in mangrove sediments. *Mangrove and Salt Marshes*, **2**: 63-74.

Colombo, J.C.; Pelletier, E., Brochu, C.; Khalil, M.; Catoggio, J.A. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, **23**(7): 888-894.

Colombo, J.C.; Barreda, A.; Bilos, C.; Cappelletti, N.; Migoya, M.C.; Skorupka, C. 2005. Oil spill in the Rio de la Plata Estuary, Argentina: 2-hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. *Environmental Pollution*, **134**: 267-276.

Douglas, G.S; Bence, A.E.; Prince, R.C.; McMillen, S.J.; Butler, E.L. 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. *Environmental Science and Technology*, **30**: 2335-2339.

Eglinton, G.; Hamilton, R.J.; Raphael, R.A.; Gonzalez, A.G. 1962. Hydrocarbon constituents of the wax coating of plant leaves: a taxonomic survey. *Nature*, **193**: 739-742.

Eglinton, G.; Hamilton, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, **156**: 1322-1334.

Elmendorf, D.L.; Haith, C.E.; Douglas, G.S.; Prince, R.C. 1994. Relative rates of biodegradation of substituted polyaromatic hydrocarbons. In: Hinchee, R.E.; Leeson, A.; Semprini, L.; Ong, S.K. (Eds). *Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compound*. Lewis Publishers, Ann Arbor, MI.

EPA, Method 3540C: Soxhlet Extraction.

- EPA, Method 8270C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
- Farrington, B.W.; Tripp, B.W. 1977. Hydrocarbons in western North Atlantic surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**: 1627-1641.
- Farrington, J.W.; Frew, N.M.; P.M. e Tripp, B.W. 1977. Hydrocarbons in cores of Northwestern Atlantic coastal and continental margins sediments. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **5**: 793-803.
- Grossi, V.; Massias, D.; Stora, G.; Bertrand, J.-C. 2002. Burial, exportation and degradation of acyclic petroleum hydrocarbons following a simulated oil spill in bioturbated Mediterranean coastal sediments. *Chemosphere*, **48**: 947-954.
- Hamacher, C. 1996. Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da Baía de Guanabara. *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química, PUC, Rio de Janeiro. 105p.
- Le Dréau, Y.; Gilbert, F.; Doumenq, P.; Asia, L.; Bertrand, J.-C.; Mille, G. 1997. The use of hopanes to track in situ variations in petroleum composition in surface sediments. *Chemosphere*, **34**(8): 1663-1672.
- Levings, S.C.; Garrity, S.D. 1997. Sublethal injury to red mangroves two years after oiling. In: *Proceedings of the 1997 International Oil Spill Conference*. American Petroleum Institute, Washington, DC, pp. 1040-1041.
- Lima, A.L.C. 1996. Geocronologia de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) - estudo de caso: Baía de Guanabara. *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Química, Pontificia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 106p.
- May, W.E.; Wasik, S.P.; Freeman, D.H. 1978. Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Analytical Chemistry*, **50**(7): 997-1000.
- Mazurek, M.A.; Simoneit, B.R.T. 1984. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas. In: L.H. Keith (Ed.). Identification and analysis of organic pollutants in air. Ann Arbor Science, Boston, 353-370.

- Meniconi, M.F.G.; Gabardo, I.T.; Carneiro, M.E.R.; Barbanti, S.M.; Silva, G.C.; Massone, C.G. 2002. Brazilian oil spills chemical characterization – Case studies. *Environmental Forensics*, **3**: 303-321.
- Munoz, D.; Guiliano, M.; Doumenq, P.; Jacquot, F.; Scherrer, P. and Mille, G. 1997. Long Term Evolution of Petroleum Biomarkers in Mangrove soil. *Marine Pollution Bulletin*, **34**(11): 868-874.
- Powell, T.G. 1988. Pristane/Phytane ratio as environmental indicator. *Nature*, **333**: 604.
- Prince, R.C.; Hinton, S.M.; Bragg, J.R.; Elmendorf, D.L.; Lute, J.R.; Grossman, M.J.; Robbins, W.K.; Hsu, C.S.; Douglas, G.S.; Bare, R.E.; Haith, C.E.; Senius, J.D.; Minak-Bernero, V.; McMillen, S.J.; Roffall, J.C.; Chianelli, R.R. 1993. Laboratory studies of oil spill bioremediation; Toward Understanding Field Behavior. Proceedings of the ACS Meeting, Denver, CO.
- Readman, J.W.; Preston, M.R.; Mantoura, R.F. 1986. An integrated technique to quantify sewage, oil and PAH pollution in estuarine and coastal environments. *Marine Pollution Bulletin*, **17**(7): 298-308.
- Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.-P.; Catinni, C.; Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, **4**: 48-62.
- Simoneit, B. R. T. 1984. Organic matter of the troposphere. III Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, **18**: 51-67.
- Sugiura, K., Ishihara, M., Shimauchi, T., Harayama, S., 1997. Physicochemical properties and biodegradability of crude oil. *Environmental Science and Technology*, **31**: 45–51.
- Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Wang, X.H.; Wong, Y.S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, **114**: 255-263.
- Tam, N.F.Y.; Wong, T.W.Y.; Wong, Y.S. 2005. A case study on fuel oil contamination in a mangrove swamp in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, **51**: 1092-1100.

- UFRJ; UERJ; PUC; UFF; PETROBRÁS. 2000. *Caracterização preliminar do impacto do vazamento acidental de óleo ocorrido em 18/01/2000 na Baía de Guanabara*, Relatório apresentado ao IBAMA, 51p.
- UNEP/IOC/IAEA. 1992. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. *Reference Methods for Marine Pollution Studies*, **20**. United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency. 75 p.
- Venkatesan, M.I.; Kaplan, I.R. 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**: 2135-2149.
- Volkman, J.K. and Maxwell, J.R. 1980. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam. P. 1-42.
- Wakeham, S.G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. *Marine Chemistry*, **53**: 187-205.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, **843**: 369-411.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Owens, E.H.; Sigouin, L. Brown, C.E. 2001. Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment degradation of petroleum biomarkers. *Journal of Chromatography A*, **926**: 275-290.
- Wong, T.W.Y.; Ke, L.; Wong, Y.S.; Tam, N.F.Y. 2002. Study of the sediment contamination levels in a mangrove swamp polluted by marine oil spill. In: *Proceedings of the 25th Arctic and Marine Oil Spill Technical Seminar*, Environment Canada, Ottawa, Canada, pp. 73-90.
- Yunker, M.B.; Backus, S.M.; Pannatier, E.G.; Jeffries, D.S.; Macdonald, R.W. 2002. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**: 1-31.