AVALIAÇÃO DA ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE MANGUEZAIS DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS / BAHIA

ISA GUIMARÃES VEIGA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA E EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO - LENEP

MACAÉ - RJ
DEZEMBRO - 2003

AVALIAÇÃO DA ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE MANGUEZAIS DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS / BAHIA

ISA GUIMARÃES VEIGA

Dissertação apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Reservatório e de Exploração.

Orientador: Jorge Alberto Trigüis, Ph.D.

MACAÉ - RJ
DEZEMBRO - 2003

551.908142
V426a
2003

Veiga, Isa Guimarães.
Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia/ Isa Guimarães Veiga. --- Macaé: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro / Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, 2003.
xvii, 205p. : il.
Bibliografia
Tese de mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração.

1. Engenharia de reservatório – tese. 2. Biomarcadores moleculares - tese. 3. Hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) – tese. 4. Meio ambiente – Baía de Todos os Santos – tese. 5. Manguezal – tese. I. Título.

Dedico este trabalho à minha mais doce memória de infância, minha avó Flora de Souza Martins, cujo nome faz lembrar a vida, e a toda vida que veio depois dela.

À Senhora, com todo meu amor.

ÍNDICE

PAG

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO 1

I.1 – Apresentação do tema de estudo 2

I.2 – Objetivos 5

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

II.1 – Caracterização do meio ambiente natural e antrópico da Baía de Todos os Santos 6

II.1.1 – Introdução 6

II.1.2 – Bacias hidrográficas 8

II.1.3 – Aspectos climáticos, geológicos e geomorfológicos 10

II.1.4 – A História do petróleo na Baía de Todos os Santos 16

II.1.5 – Acidentes ambientais na Baía de Todos os Santos decorrentes das atividades do complexo petrolífero 25

II.1.6 – Os movimentos em defesa da qualidade ambiental na Baía de Todos os Santos 29

II.2 – Hidrocarbonetos em sedimentos marinhos 36

II.2.1 – Composição do petróleo 36

II.2.2 – Principais características geoquímicas dos hidrocarbonetos 39

II.2.3 – Toxicidade e poluição ambiental causada pelos hidrocarbonetos 45

II.2.4 – Fonte dos hidrocarbonetos em ambientes marinhos 49

II.2.5 – Identificação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos marinhos 53

II.2.5.1 – Origem dos hidrocarbonetos saturados 55

II.2.5.2 – Origem e distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 63

II.3 - Manguezal: características, importância ecológica e suas reações diante do petróleo 67

II.3.1 - Manguezal: características e importância ecológica 68

II.3.2 – Comportamento geoquímico dos hidrocarbonetos em 74

sedimentos do substrato dos manguezais
II.3.3 – Conseqüências adversas na fauna e flora, decorrentes da presença do óleo no manguezal 81
CAPITULO III – MATERIAIS E MÉTODOS 84
III.1 – Materiais 84
III.1.1 – Amostragem geoquímica de sedimentos do substrato do manguezal 84
III.1.1.1 – Definição da malha de amostragem 84
III.1.1.2 – Coleta de sedimentos superficiais do substrato de manguezal 87
III.2 – Métodos analíticos 96
III.2.1 – Determinação de carbono orgânico total (COT) 96
III.2.2 – Determinação da área superficial (AS) dos sedimentos 97
III.2.3 – Cromatografia líquida 98
III.2.4 – Análise por cromatografia gasosa de hidrocarbonetos saturados 98
III.2.5 – Análise de biomarcadores saturados cíclicos 99
III.2.6 – Análise de compostos policíclicos aromáticos (HPA) – USEPA 8270 99
III.3 – Análise estatística 100
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO 101
IV.1 – Caracterização preliminar dos sedimentos 102
IV.2 – Análise da proveniência da matéria orgânica sedimentar estocada na porção superior do substrato de alguns manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos 108
IV.2.1 – Alcanos normais, isoprenóides, mistura complexa não resolvida e hidrocarbonetos totais de petróleo 108
IV.2.2 – Alcanos cíclicos 123
IV.2.3 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) 130
IV.3 – Avaliação do grau de comprometimento ambiental dos sedimentos superficiais de alguns manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos 136
IV.3.1 – Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP), alcanos normais e 136

mistura complexa não resolvida (MCNR)
IV.3.2 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) 143
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 152
V.1 – Conclusões 152
V.2 – Considerações finais 154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 157
Anexo I – Identificação das amostras 168
Anexo II – Cromatografia líquida 169
Anexo III – cromatografia gasosa 170
Anexo IV – Biomarcadores saturados cíclicos 189
Anexo V – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 194

ÍNDICE DE FIGURAS

N° DA FIGURA		PAG
I.1	Vista do cais do município S.Francisco do Conde /Ba:	1
II.1	Mapa da Baía de Todos os Santos / Bahia	7
II.2	Mapa da bacia hidrográfica do rio Subaé, com estuário no município de S. Francisco do Conde, na região norte da Baía de Todos os Santos	10
II.3	Mapa geológico da Baía de Todos os Santos	11
II.4	Mapa esquemático com ocorrências de hidrocarbonetos líquidos e gasosos na Bacia do recôncavo e Baía de Todos os Santos	12
II.5	Carta estratigráfica da Bacia do Recôncavo	13
II.6	Mapa de distribuição de sedimentos segundo sua textura na Baía de Todos os Santos	14
II.7	RLAM (ao fundo) e construções urbanas com condições sanitárias precárias, localizadas às margens dos manguezais da Baía de Todos os Santos, vista do município de Madre Deus	17
II.8	Participação das refinarias brasileiras no refino de petróleo – 2001	18
II.9	Refinarias brasileiras: volume de petróleo refinado e capacidade nominal – 2001	18

II.10	Madre Deus: terminal portuário (à direita) e dutos atravessam o manguezal da Baía de Todos os Santos, que se encontra fortemente degradado.	20
II.11	Impacto visual e descaracterização da paisagem natural no município de Madre Deus / Ponta do Mirim: vista dos tanques de combustível (ao fundo) e dutos (à esquerda).	20
II.12	Madre Deus: descaracterização da paisagem natural e poluição, causadas pela presença de equipamento da fábrica de asfalto, às margens do manguezal.	21
II.13	Madre Deus - Porto do Mirim: transporte de passageiros em convívio constante com os tanques de combustível e dutos do TEMADRE (ao fundo).	21
II.14	Descaracterização da paisagem urbana da ilha de Madre Deus causada pela presença de dutos	22
II.15	Caípe, município de S. Francisco do Conde: desmatamento do manguezal e emissões gasosas para a atmosfera, provenientes da refinaria (ao fundo)	22
II.16	Caípe, município de S. Francisco do Conde: dutos que transportam petróleo e derivados, interligam a refinaria ao terminal portuário e atravessam o manguezal.	22
II.17	Ilha das Fontes: vegetação do manguezal em idade jovem exibindo folhas amareladas, indicando stress da vegetação.	24
II.18	Horto de produção de mudas de mangue atividade em parceria com a PETROBRÁS e CENTROMANGUE	32
II.19	Plantio de mudas de mangue, atividade em parceria com a PETROBRÁS e CENTROMANGUE	32
II.20	Equipamentos da industria do petróleo na região norte da Baía de Todos os Santos (campo D.João Mar, S.F. do Conde)	34
II.21	Vista do campo D. João Mar após a retirada das instalações petrolíferas - S.F.do Conde	34
II.22	Composição média do petróleo	36
II.23	Estrutura molecular dos HPA prioritários	40
II.24	Reservas e produção mundiais de petróleo – 1998	51
II.25	Cromatograma exibindo picos de n-alcanos e mistura complexa	60

não resolvida (MCNR)

II.26 Vista do manguezal da Baía do Iguape, município de Maragogipe / BA 68

II.27 Exemplares de Rhizophora mangle – Ilha de Cajaíba, município de S. Francisco do Conde 71

II.28 Exemplares de Avicennia e Laguncularia – Ilha das Fontes, município de S. Francisco do Conde 71

II.29 Variação espacial da concentração de hidrocarbonetos em ambiente de manguezal 75

II.30 Variação espacial da concentração de HPA totais em sedimentos costeiros úmidos ao longo de uma seção transversal à linha de costa em ambiente sub-tropical. 76

II.31 Variação nas concentrações de HPA totais em sedimentos de manguezal, em coletas de inverno e verão. 77

II.32 Vegetação de mangue exibindo folhas amareladas em função da presença de óleo no ambiente – Coqueiro Grande, município de S. Francisco do Conde. 83

II.33 Diminuição da densidade total de árvores e indivíduos jovens em bosque de manguezal em virtude da presença de equipamentos da indústria petrolífera – Ilha de Madre Deus. 83

III.1 Mapa da BTS com localização das estações amostrais agrupadas por atividade principal. 86

III.2 Desenho amostral da coleta 01 88

III.3 Desenho amostral da coleta 02 88

III.4 Amostras de sedimentos coletadas com colher metálica previamente lavada na água do manguezal e acondicionada em vasilhame de vidro (Ilha de Cajaíba, Município de S. Francisco do Conde). 91

III.5 Cuidados durante a coleta de sedimentos: amostras acondicionadas em gelo, ainda no campo (Ilha do Pecado, município de Maragogipe). 91

IV.1 Distribuição espacial da área superficial e carbono orgânico (COT) dos sedimentos do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos 105

IV.2	Relação entre a área superficial e o conteúdo de carbono orgânico dos sedimentos do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos	105
IV.3	Concentração de óleo nos sedimentos superficiais do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos (valores médios)	106
IV.4	Distribuição das concentrações de alcanos normais (ng/g) nos sedimentos do substrato de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – valores médios	108
IV.5	Diagrama com distribuição característica de valores médios de concentração de alcanos normais (ng/g) por número de carbono, pristano e fitano nos sedimentos de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos	109
IV.6	Cromatograma dos hidrocarbonetos saturados – Área de Produção (D. João)	112
IV.7	Cromatograma dos hidrocarbonetos saturados – Área de Refino (Coqueiro Grande)	113
IV.8	Cromatograma dos hidrocarbonetos saturados – Área Portuária (Madre Deus)	114
IV.9	Cromatograma dos hidrocarbonetos saturados – Área Controle (Maragogipe)	115
IV.10	Participação relativa dos alcanos normais na composição dos hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP) e HTP (hidrocarbonetos totais) em sedimentos do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos	116
IV.11	Índices IPC para diferentes intervalos de alcanos normais em sedimentos superficiais do substrato dos manguezais na região norte da Baía de Todos os Santos	119
IV.12	Razões nC_{17}/ P x nC_{18} / F em sedimentos do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos	122
IV.13	Cromatograma e fragmentogramas do óleo do Recôncavo Baiano	126
IV.14	Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área de Produção (A) Subaé (B) D. João	127
IV.15	Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e	127

	m/z 217) – Área Portuária (A) Madre Deus (B) Caípe	
IV.16	Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área de Refino (Coqueiro Grande)	128
IV.17	Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área Controle (Maragogipe)	128
IV.18	Diagrama de correlação das razões entre biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217).	129
IV.19	Benzo()flluorantenos / Benzo()Pireno em sedimentos superficiais do substrato do manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos (seta indica limite entre HPA petrogênicos e pirolíticos).	131
IV.20	Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA – Área de Produção	132
IV.21	Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA – Área de Refino	133
IV.22	Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA – Área Portuária	134
IV.23	Distribuição espacial dos HPA de alto peso molecular (pirolítico) e baixo peso molecular (petrogênico) em sedimentos superficiais do substrato do manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.	135
IV.24	Distribuição espacial das concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) dos sedimentos superficiais do substrato de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos	138
IV.25	Relação entre a concentrações de hidrocarbonetos totais e o conteúdo de carbono orgânico (HTP / COT) dos sedimentos do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos	139
IV.26	Concentrações médias de HPA totais em sedimentos do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos	144
IV.27	Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos – Área de Produção	150
IV.28	Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato dos manguezais da região	150

norte da Baía de Todos os Santos – Área de Refino
IV.29 Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos – Área Portuária 152
IV.30 Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos – Área Controle 151

ÍNDICE DE TABELAS

N° DA TABELA **PAG**
II.1 Características dos HPA prioritários:número de anéis aromáticos, fórmula molecular e massa molecular 40
II.2 Propriedades físico-químicas dos HPA prioritários 42
II.3 Riscos à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPA prioritários adotadas por diversas agências regulamentadoras. 48
II.4 Contribuição das diferentes fontes de hidrocarbonetos em ambiente marinho 50
II.5 Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos hidrocarbonetos, envolvendo n-alcanos, pristano e fitano. 58
II.6 Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos hidrocarbonetos, envolvendo alcanos normais 59
II.7 Parâmetros geoquímicos usados na identificação de origem dos HPA 66
II.8 Intervenções antrópicas em ecossistemas de manguezal 73
II.9 Efeitos do óleo no manguezal 82
III.1 Altura das marés durante os períodos de coleta (DHN / CHN / BNDO) - Tábua das marés – Porto de Salvador e Madre Deus / Ba 87
III.2 Identificação e coordenadas das estações amostrais. 92
IV.1 Área superficial (AS), carbono orgânico total e concentração de 102

óleo dos sedimentos superficiais do substrato dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos: médias, valores máximos e mínimos e coeficientes de correlação (CR) entre as variáveis.

IV.2 Índices IPC e razão nC_{29} / nC_{17} para diferentes intervalos de alcanos normais em sedimentos superficiais de zonas de manguezal na região norte da Baía de Todos os Santos. 118

IV.3 Concentrações médias (ng/g) e parâmetros geoquímicos envolvendo os isoprenóides pristano e fitano, para os sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos. 121

IV.4 Razões diagnósticas com hidrocarbonetos saturados cíclicos para os sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos. 123

IV.5 Coeficientes de correlação entre os valores de razões de biomarcadores saturados cíclicos. 125

IV.6 Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA 130

IV.7 Padrões de qualidade ambiental baseados nas concentrações de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) em sedimentos de zonas de manguezal e estuarino 136

IV.8 Concentrações médias de HTP, MCNR, razões HTP / COT, HRP/HTP, MCNR/HRP e coeficientes de correlação entre as variáveis, em sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos. 137

IV.9 Concentração dos alcanos normais e MCNR (ng/g) em sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos: os valores obtidos por Veiga, 2003 e Tavares et al., (1995). 142

IV.10 Concentrações de HPA em sedimentos superficiais de substrato de zonas de manguezal para região norte da Baía de Todos os Santos 144

IV.11 Concentrações médias, mínima e máxima de HPA e razões diagnósticas em sedimentos superficiais de zonas de manguezal para região norte da Baía de Todos os Santos e partes do mundo (concentração em ng/g) 145

IV.12 Concentrações dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais 147

marinhos para vários locais do mundo - áreas portuárias
IV.13 Concentrações dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais marinhos para vários locais do mundo - região costeira e estuarina 148

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

An	Antraceno
ANP	Agência Nacional de Petróleo
APA	Área de Proteção Ambiental
BaA	Benzo(a) antraceno
BaP	Benzo(a) pireno
Bghi	Benzo (ghi)perileno
BTS	Baía de Todos os Santos
Blow out	Produção descontrolada de um poço de petróleo
CG – EM	Cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa
CG – EM – EM	Cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa com detector de massa
CIA	Centro Industrial de Aratu
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
Ch	Criseno
CRA	Centro de Recursos Ambientais
ERL	limite mínimo de teor possível de causar efeitos nocivos à biota – Effects range median
ERM	limite mínimo de teor no qual ocorrem efeitos nocivos à biota freqüentemente – E ffects range median
Fen	Fenantreno
Fl	Fluoranteno
FID	detector de ionização de chama – Flame ionization detector
GPS	sistema de posicionamento global – Global position system
IP	Indeno (1,2,3 – cd) pireno
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
HTP	Hidrocarbonetos totais de petróleo

HRP	Hidrocarbonetos resolvidos de petróleo
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HL	Hidrocarbonetos leves
HP	Hidrocarbonetos pesados
IPC	Índice preferencial de carbono
LEM	Laboratório de Estudos Biogeoquímicos de Manguezais – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia
MCNR	Mistura complexa não resolvida
MMA	Ministério do Meio Ambiente
N.D.	Não detectável (concentração abaixo do limite de detecção do método analítico)
NEP	Níveis de efeito provável
ng/g	nanograma / grama
µg/g	Micrograma / grama
PEL	nível de contaminação provável de causar efeitos nocivos à biota – probable effects level
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
RECUPETRO	Rede Corporativa em recuperação de áreas contaminadas por atividades petrolíferas
tarbal	Pelotas de alcatrão
TEL	nível de contaminação possível de causar efeitos nocivos à biota – treshold effects level
Py	Pireno
PQT	Padrão de qualidade temporário
RLAM	Refinaria Landulpho Alves – Mataripe
TEMADRE	Terminal marítimo de Madre Deus
TRANSPETRO	Petrobrás Transportes S.A.
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – United States Environmental Protection Agency

AGRADECIMENTOS

Sozinha, nada poderia ter feito nesta vida. Muitas pessoas participaram, direta ou indiretamente, de mais esta conquista:

- Meus pais, Arina e João Veiga, minhas irmãs, Kátia, Rosana, Elba e Jaqueline, minha madrinha Heloisa, pelo incentivo constante, desde os tempos de menina;
- Meus filhos João Gabriel e Janaína, pelo amor, por cada afago, cada sorriso, simplesmente por fazerem parte da minha vida;
- Paulo Jonoel Araújo, pela presença e apoio constantes em todos os momentos desta jornada;
- Roselane Azeredo, que cuidou dos meu filhos enquanto eu cuidava do meu mestrado;
- Prof. Dr. Jorge Alberto Trigüis, pela orientação, dedicação e, acima de tudo, pela confiança. Mais que Geoquímica Orgânica, ensinou-me preciosas lições de vida: Deus o abençoe;
- Querida professora da UFBA / IGEO, Alba Maria Tanner de Oliveira, que me iniciou nos caminhos das Ciências;
- Prof. Dr. Antônio Fernando Queiroz, Rita Nano, Jaciara Santos, Cícero Gonçalves, Elinaldo Sales e demais membros do LEM / IGEO / UFBA, por todo apoio e companheirismo durante a realização deste mestrado;
- Prof. Dr. Joil José Celino, UFBA, pelo incentivo e amizade;
- Profa. Dra. Marlene Peso Aguiar, UFBA / IBIO, pelas referências e discussões;
- Colegas, amigos, funcionários e professores do UENF / LENEP, pelo incentivo e companheirismo;
- Prof. Dr. Carlos Eduardo de Rezende, UENF / CCB, pela realização de análises químicas de carbono orgânico total e área superficial;
- Agência Nacional do Petróleo (ANP), pela concessão da bolsa de mestrado e financiamento de despesas referentes a trabalhos de campo e laboratório;
- FENORTE – Fundação Universidade Norte Fluminense, pelo financiamento de análises laboratoriais.

Meu agradecimento todo especial a Maria, minha mãe e de todos nós.

Nossa senhora, mãe de Jesus
Mãe de todos nós
Roga por tudo que tudo é teu
Por cada coisa, por cada ser
Pelos que cantam, pelos que choram
Pelos que te esqueceram
E pelos que te imploram
Santa Maria, nossa senhora,
Maria dos tamarineiros
Dos riachos, manguezais
Dos dendezeiros floridos
Maria dos canaviais
Maria das fontes limpas
Maria das cachoeiras
Maria das águas claras
Que brincam por sobre seixos
Maria do Subaé
De águas tristes pesadas
Maria dos barcos, canoas
De velas cheias de vento
Maria dos pescadores
Maria das canas doces
Dos alambiques, do mel
Maria das flores e folhas
Das sementes, dos espinhos
Maria de cada casa
E de todos os caminhos
Maria de nossa infância
Maria de toda gente
Maria de todo amor
Maria de cada igreja
De azulejos, alfaias
Redomas e lindos altares
Maria das procissões
Das festas, das romarias
Dos cânticos, da alegria
Maria de cada noite
Maria de todo dia
Das praças, coretos, cinemas
Maria dos meus amores
Dos meus sobrados tristonhos
Dos meus mais doces sonhos
Maria dos seresteiros
Dos cantadores, poetas
Maria dos sinos plangentes
Maria das torres acesas
Das palmeiras solitárias
Das pontes, moringas e rios
Maria de todo sonho
De música e harmonia
Dos pratos e dos pandeiros
Das festas de fevereiro
Maria das chegadas
E também das despedidas
Maria de todas as vidas
Maria de todas as horas
Maria nossa senhora
Mãe do menino Jesus
Rainha de toda luz
Cuida de tudo
Que tudo é teu.

Ladainha de Santo Amaro do Recôncavo da Bahia, Mabel Velloso

RESUMO

A Baía de Todos os Santos, localizada no Recôncavo Baiano, é a maior baía navegável do Brasil. Com aproximadamente 450 Km de extensão, sua orla é recoberta por extenso manguezal que se desenvolve sobre um substrato úmido, rico em minerais argilosos e matéria orgânica.

As regiões de manguezal da região norte da baía assistiram à implantação das primeiras unidades de exploração, produção e refino de petróleo em território brasileiro. Como conseqüência desse pioneirismo, um grande passivo ambiental se faz sentir pela biota local (fauna e flora) e está registrado nos sedimentos superficiais dos manguezais, sob a forma de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo, aportados ao meio graças a derrames acidentais durantes as operações de exploração, produção e refino.

O objetivo do presente trabalho é, usando-se biomarcadores moleculares específicos (alcanos saturados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), avaliar a origem da matéria orgânica sedimentar, identificando as contribuições naturais e antrópicas, estas últimas relacionadas ou não ao complexo petrolífero instalado.

Os resultados obtidos comprovam que, ao longo das últimas décadas, volumes consideráveis de petróleo e derivados, com características distintas, foram introduzidos às regiões de manguezal da região norte da BTS. Adicionalmente, matéria orgânica continental, relacionada à vegetação do manguezal, contribui para a carga orgânica dos sedimentos superficiais.

ABSTRACT

Todos os Santos Bay, located in Recôncavo Bahiano, is the largest navigable bay of Brasil. Its seafront has about 450 km and is recovered by extensives mangroves, which have developed over an humid substract rich in argillaceous minerals and organic mater.

Coastal matine ecosystems, specially the semi-enclosed systems like bays, are under unrelenting stress caused by urban and industrial development. Mangroves are classified as being the most sensitive coastal environmental and can be seriously affected by oil.

Petroleum causes alteration on the mangrove that are common to several spills studies. This evidence shows a pattern on the vegetation answer to stress, either on individual level or the mangrove´s structural and functional level. In most of the events it was observed that mangrove recovery is a long process requiring years to be accomplished.

In order to accomplish the assessment of oil spills impacts on mangrove a long term monitoring must take place. Monitoring plays a vital role in strategies to identify, assess and control stressors. However, there is a demand for new and innovative approachs, that are easy and cheap, to provide timely and accessible information to environmental managers and policy makers.

This study was undertaken in the north area of Todos os Santos Bay to evaluate the possibility of chronic environmental impact induced by 50 years of exposure to the local petreoleum industriy. It will also describe the effect of oil spill in the mangrove vegetation, considering its structural and functional aspects and, finally, analyse the sampling methodology to determine those effects. Pollution was investigated by determination of aliphatic and PAH concentrations and a compaison was made with the sediment from a reference site, located outside of the bay.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

"Os cientistas têm sido acusados de levar muito tempo para responder a consultas, ou de viver em torres de marfim, ou de serem perfeccionistas nunca totalmente satisfeitos com seus resultados, sempre querendo realizar mais e mais pesquisa antes de dar respostas definitivas aos tomadores de decisão. Em grande parte isso é verdade, mas também é verdade que, considerando-se a diversidade dos manguezais, não pode haver resposta estereotipada; qualquer resposta séria, para ser válida, deve ser específica para aquele local".

Vannucci (1999)

Figura I.1 – Vista do cais do município de São Francisco do Conde.

I. 1 – APRESENTAÇÃO DO TEMA DE ESTUDO

Uma das atribuições dos profissionais das ciências da Terra é a análise das características físicas dos componentes do meio ambiente, visando estabelecer a melhor ou mais adequada forma de utilização do patrimônio ambiental (solo, água, ar, fauna e flora), com os menores riscos de degradação, seja para fins urbanos, industriais, agropastoris ou outros. Os estudos do meio ambiente devem, portanto, apresentar as relações e dinâmicas entre os componentes físicos, biológicos e sócioeconômicos para que possam servir de subsídios para o desenvolvimento sustentado.

O desenvolvimento sustentado pode ser definido como "mudanças na qual a exploração dos recursos, o direcionamento dos investimentos, a orientação do desenvolvimento tecnológico e as mudanças institucionais se dirigem à satisfação das necessidades das gerações presentes, sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras satisfazerem as suas" (Novelli et al., 2000). Ele baseia-se numa relação harmoniosa com a natureza, otimizando o potencial do meio ambiente em suprir as carências das populações e produzindo como resultado níveis de vida mais elevados. Defendido como modelo de produção de riquezas no qual não se destrói o maior patrimônio da humanidade – **o meio ambiente**, o desenvolvimento sustentável ainda é, para o povo brasileiro, um sonho a ser conquistado.

O Decreto 28.687 de 11/02/82 do Estado da Bahia define: ***"meio ambiente é tudo o que envolve e condiciona o homem, constituindo o seu mundo e dá suporte material à sua vida biopsicossocial".*** Considera-se sob esta denominação os elementos constituintes do meio físico (o solo, o subsolo, as águas interiores e costeiras, superficiais e subterrâneas e o mar territorial, bem como a paisagem), o ar, a atmosfera, o clima e os elementos do meio biótico (fauna e flora), além de outros fatores condicionantes à salubridade física e social da população.

É importante lembrar que a legislação ambiental brasileira prevê que ***"todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade da vida, impondo-se ao Poder Público o dever de defendê-lo e à coletividade o de preservá-lo para as presentes e***

futuras gerações" (Constituição da República Federativa do Brasil de 1988, artigo 228°).

Cada segmento da superfície da Terra apresenta características próprias que o distingue dos demais e que condicionam suas respostas às intervenções antrópicas. Os manguezais são exemplos de ecossistemas de grande importância ecológica e social: fonte de alimentos, serviços e matéria prima para as comunidades, além de regulador dos processos erosivos costeiros e filtro natural de poluentes. Mesmo assim, são diversos os exemplos de ecossistema de manguezal impactado pelas mais diferentes atividades econômicas.

Desde o século XVIII, as leis brasileiras apresentam sinais de preocupação com os manguezais (Polette, 1995). A atual legislação ambiental brasileira estabelece rígidos critérios técnicos – científicos para a utilização dos bens naturais e pesadas penalidades para os infratores, fato que tem contribuído para desacelerar o processo de destruição dos ecossistemas costeiros, entre eles, o manguezal, instalado em ***"áreas consideradas como de preservação permanente"*** (Lei nº 7.803, artigo 2º).

Apesar disso, ao longo da história, os manguezais vêm sendo constantemente sujeitos às ações agressivas dos homens, em função das suas múltiplas atividades de caráter econômico que ocasionam impactos ambientais. Derrames de petróleo e seus derivados e lançamentos de efluentes industriais, sem tratamento adequado em corpos d'água, são freqüentes na costa brasileira, atingindo os manguezais.

A área escolhida como foco das atenções durante a realização desta pesquisa é representativa do ecossistema manguezal, localizado na região norte da Baía de Todos os Santos / Bahia, onde estão instaladas desde a década de 1950 diversas atividades ligadas à indústria petrolífera (refinaria, porto, campo de produção em mar). Palco das ações pioneiras na produção e refino de petróleo em território brasileiro, o manguezal sofreu, na segunda metade do século XX, inúmeros acidentes ambientais envolvendo derrames de óleo.

Depois de cinqüenta anos de convívio com derrames e vazamentos de óleo e derivados, a região norte da Baía de Todos os Santos é apontada pela literatura

especializada como uma área contaminada por hidrocarbonetos de petróleo, com um passivo ambiental que deve ser resgatado pela sociedade, em especial a científica, pelo bem das futuras gerações. Neste sentido, diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de avaliar a contribuição antrópica no conteúdo de matéria orgânica dos sedimentos costeiros úmidos da área em pauta.

Tavares (1996) desenvolveu um programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos durante o período de 1994/1995, a pedido da Petrobrás, com o objetivo de avaliar a qualidade ambiental do entorno da RLAM quanto à presença de hidrocarbonetos e metais pesados em sedimentos e na biota comestível, em meso e infralitoral.

Machado (1996) estudou o grau de contaminação quanto à presença de hidrocarbonetos em sedimentos de meso e infralitoral dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos durante o período de 1994/1995.

Martins (2001) avaliou a ocorrência de impacto ambiental crônico na região norte da Baía de Todos os Santos em decorrência da presença do complexo petrolífero. O trabalho objetivou relacionar níveis de hidrocarbonetos em sedimentos e as respostas induzidas pela toxicidade em moluscos.

Silva (2002) avaliou o grau de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos de mesolitoral da Baía de Todos os Santos e suas possíveis fontes.

Nos trabalhos acima citados, a quantificação dos contaminantes orgânicos foi realizada em sedimentos superficiais de meso e infralitoral, sem discriminar o tipo de ecossistema local. Torna-se necessário, portanto, um maior detalhamento desses dados, com foco em ecossistemas específicos, uma vez que em cada um deles a dinâmica ambiental e o substrato mineral tem características peculiares que interferem no tempo de permanência dos compostos orgânicos. Neste contexto, insere-se a presente dissertação de mestrado, que tem como alvo algumas zonas de manguezal da região, localizados nos entornos das instalações da indústria petrolífera.

I.2 – OBJETIVOS

A presente dissertação de mestrado tem os seguintes objetivos:

i. Quantificar o teor de hidrocarbonetos de petróleo dos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal situadas na região norte da Baía de Todos os Santos, nos entornos do complexo petrolífero e em áreas remotas (estação controle), com vistas à avaliação do comprometimento da qualidade ambiental;

ii. Identificar as possíveis fontes (se naturais ou antrópicas) dos compostos orgânicos acumulados nos sedimentos, usando-se, para tanto, parâmetros geoquímicos específicos, incluindo-se a ocorrência e distribuição dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos e os hidrocarbonetos biomarcadores.

iii. Discutir as metodologias de monitoramento da poluição por hidrocarbonetos de petróleo do substrato de zonas de manguezal, atualmente em uso na região estudada.

iv. Contribuir para o melhor conhecimento do ecossistema de manguezal na região norte da Baía de Todos os Santos, diante da realidade impactante imposta pela indústria do petróleo.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica acerca dos seguintes temas:

i. Caracterização do meio ambiente natural e antrópico da Baía de Todos os Santos;
ii. Principais características dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos;
iii. Estado da arte do conhecimento sobre a ação do petróleo e derivados em ecossistema manguezal, com foco na região da Baía de Todos os Santos / Bahia.

II.1 – CARACTERIZAÇÃO DO MEIO AMBIENTE NATURAL E ANTRÓPICO DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS / BAHIA

II.1.1 – Introdução

A Baía de Todos os Santos é uma reentrância costeira, inserida na microrregião do Recôncavo Baiano, entre as coordenadas 12º 39' 40 “S – 13º S de latitude e 38º 30' W – 38º 43' 30" W de longitude (figura II.1), sendo considerada a maior e mais importante baía navegável da costa tropical do Brasil (Leão & Dominguez, 2000).

A Baía de Todos os Santos ocupa uma área total de aproximadamente 1.200 Km^2 e se estende por 462 Km de costa. Segundo Orge et al., (2000), alguns fatores morfológicos contribuem para o baixo tempo de residência da água no seu interior: profundidade de 6,9 metros, volume de 6,39 x 10^9 m^3 e correntes com velocidade de 41,0 $cm.s^{-1}$ (valores médios).

Trata-se de uma baía fortemente influenciada pelas massas oceânicas, com salinidade variando entre 28 e 36. Suas características são claramente marinhas, pois o volume de água doce oriunda dos diversos cursos fluviais que nela deságuam é duas ordens de grandeza inferior ao aporte de água salgada que entra pela abertura da baía (Leão & Dominguez, 2000).

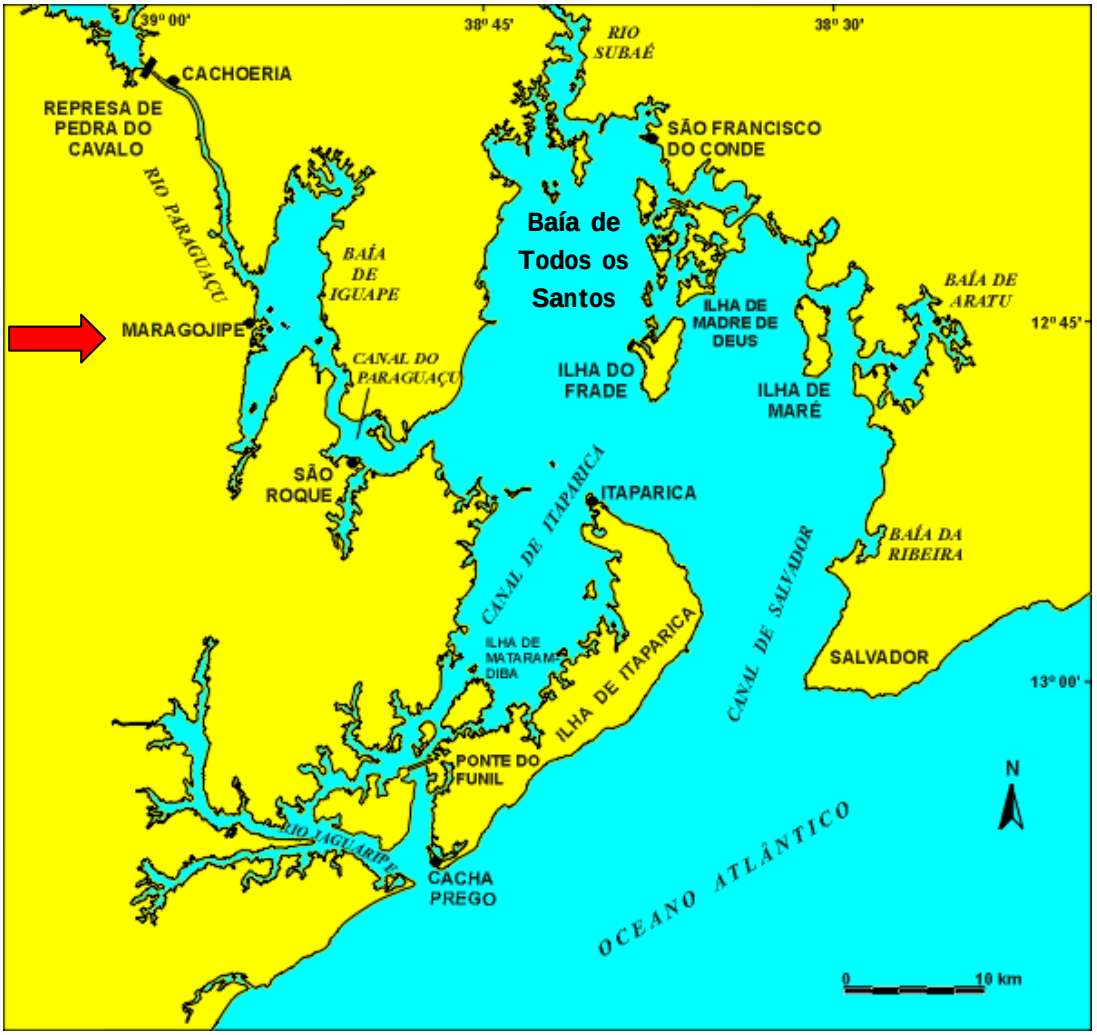


Figura II.1 – Mapa da Baía de Todos os Santos e Baía do Iguape/ Maragojipe – Bahia – Brasil (Lessa et al., 2000)

A fixação humana na Baía de Todos os Santos começou bem antes da chegada dos colonizadores portugueses, quando do seu descobrimento por Américo Vespúcio, em 1501. Por volta de 1000 – 1200 D.C., na então Quirimurê – antiga

denominação local, o litoral da baía foi originalmente ocupado por diversas nações indígenas, cuja presença não representou graves problemas para o meio ambiente, pois permitia a renovação dos recursos naturais explorados. Foi a partir de 1534 que se iniciou a colonização portuguesa na Baía de Todos os Santos (Fonseca, 1997). Segundo dados do último Censo (IBGE, 2000), atualmente, cerca de 3 milhões de habitantes vivem às margens da baía, distribuídos em 12 municípios, incluindo Salvador e 35 ilhas.

O clima agradável e a beleza cênica incomparável das suas inúmeras ilhas justificam a vocação para o turismo da Baía de Todos os Santos. No entanto, a intensa movimentação de embarcações de pesca, lazer e transporte na baía, direta ou indiretamente ligada à indústria do turismo, se constitui numa importante fonte de poluição da água e sedimento por derivados de petróleo.

Do ponto de vista econômico, a região da Baía de Todos os Santos apresenta atualmente o maior produto interno bruto (PIB) do Estado da Bahia, devido principalmente às atividades de produção, refino e transporte de petróleo e derivados. Vale ressaltar que o desenvolvimento da indústria petrolífera possibilitou a criação do Pólo Petroquímico de Camaçari, na década de 1970, o maior complexo petroquímico do hemisfério sul (GÉRMEN/UFBA – NIMA, 1997), mais um fator de risco ambiental associado à geração de divisas para o Estado da Bahia.

II.1.2 – Bacias hidrográficas

As bacias hidrográficas afluentes à Baía de Todos os Santos possuem uma área de captação superior a 60.000 Km^2 e despejam cerca de 95 m^3s^{-1} de água doce no seu interior (Lessa et al., 2000). Os rios Jaguaribe, Paraguaçu, Pojuca, Jacuípe e Joanes são os maiores e mais importantes.

Dentre os menores rios encontra-se o Subaé, cuja foz está localizada na porção norte da baía, no município de S. Francisco do Conde (figura II.2). O sistema estuarino deste rio compreende os últimos 10 Km do seu baixo curso e é bordejado por manguezais. O rio Subaé é considerado como um dos mais poluídos do Estado da Bahia (CRA, 2001) em função da existência de diversas instalações industriais ao longo de todo o seu percurso. O levantamento efetuado pelo CRA (2001) identificou

os principais fatores de pressão do rio Subaé que, segundo Santos (2002), contribuem para poluir os manguezais da região de S. Francisco do Conde:

- lançamentos de efluentes do Centro Industrial do Subaé, desde a nascente, no município de Feira de Santana, até a sua foz;
- lançamentos de esgotos domésticos nas redes municipais da bacia e suas periferias;
- lançamentos de esgotos hospitalares do município de Feira de Santana;
- lançamentos de efluentes industriais e esgotos domésticos do município de Santo Amaro da Purificação, com destaque para a carga de metais pesados relacionados à indústria metalúrgica (atualmente desativada);
- lançamento de agrotóxicos e fertilizantes;
- lançamento de efluentes da indústria petrolífera, no município de S. Francisco do Conde;
- ocupação irregular dos solos (invasões consolidadas)ocorrendo supressão de matas ciliares e vegetação halófita dos manguezais;
- acúmulo de resíduos sólidos ao longo das bacias hidráulicas.

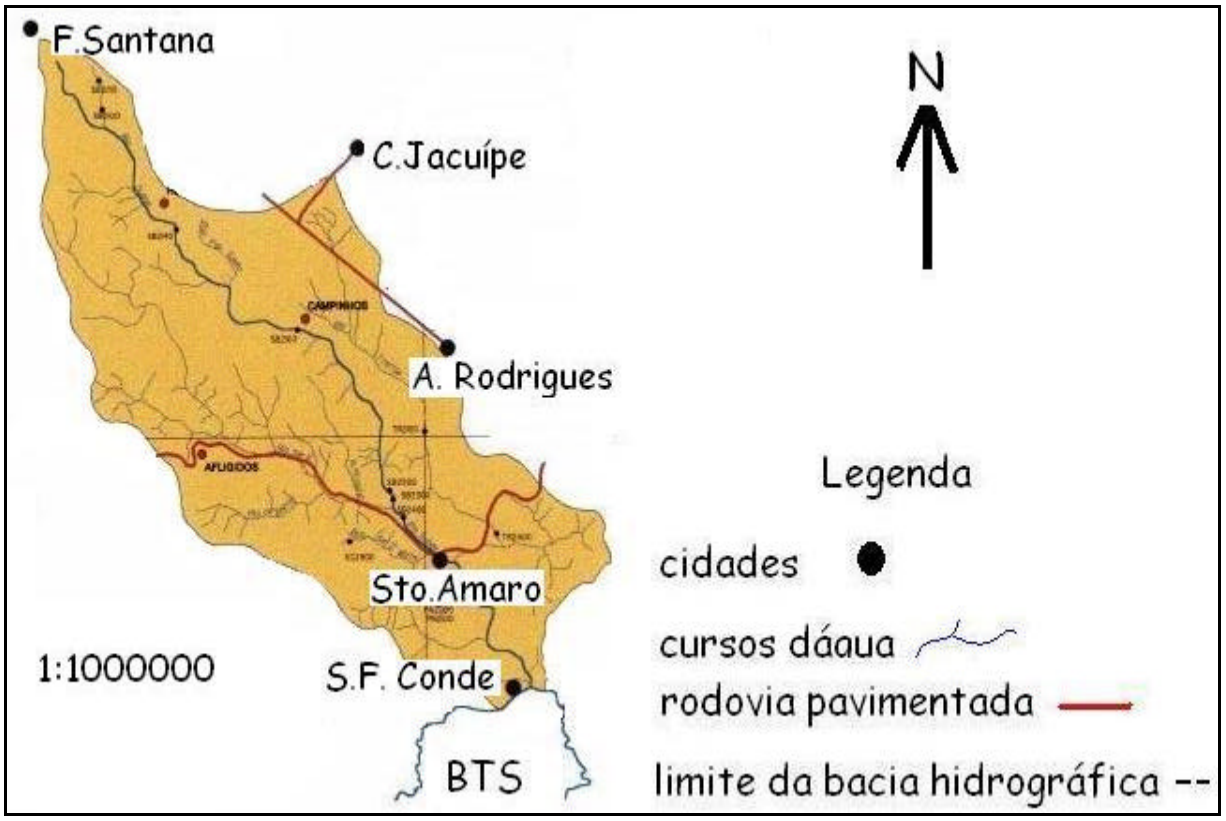


Figura II. 2 – Bacia hidrográfica do rio Subaé, com estuário no município de São Francisco do Conde, na região norte da Baía de Todos os Santos (CRA, 2001)

II.1.3 – Aspectos climáticos, geológicos e geomorfológicos

O clima da região no entorno da Baía de Todos os Santos é classificado como quente e úmido sem estação seca, com chuvas predominantes no inverno, com precipitação média anual de 1900 mm e precipitações maiores em abril e agosto (Guedes & Santos, 1997). No interior da baía, os ventos são geralmente nordestes no verão e sudestes no inverno. A temperatura média anual é de 25º C, com amplitude térmica de 5,5º C, temperaturas máximas de 28º C e mínimas de 22,8º C (CRA, 2001).

Geologicamente, a origem da baía está relacionada à quebra do Gondwana, no Jurássico Inferior / Eocretáceo. Ela é constituída por um sistema de falhas e fraturas que delimitam uma depressão na superfície (Leão & Dominguez, 2000; Leite, 1997).

A Baía de Todos os Santos está localizada em um *graben* encaixado em rochas do embasamento pré – Cambriano, preenchido por sedimentos jurássicos e cretáceos (figura II.3). Os afloramentos das rochas sedimentares ocorrem ao redor de toda a baía, sendo que ao norte, nas ilhas e no município de S.F. do Conde afloram as rochas dos Grupos Santo Amaro e Ilhas, onde se encontram os reservatórios da fase *rift* da Bacia do Recôncavo. Depósitos quartenários, incluindo leques aluviais, terraços marinhos e depósitos de manguezais ocorrem abundantemente nas margens da baía (Lessa et al., 2000).

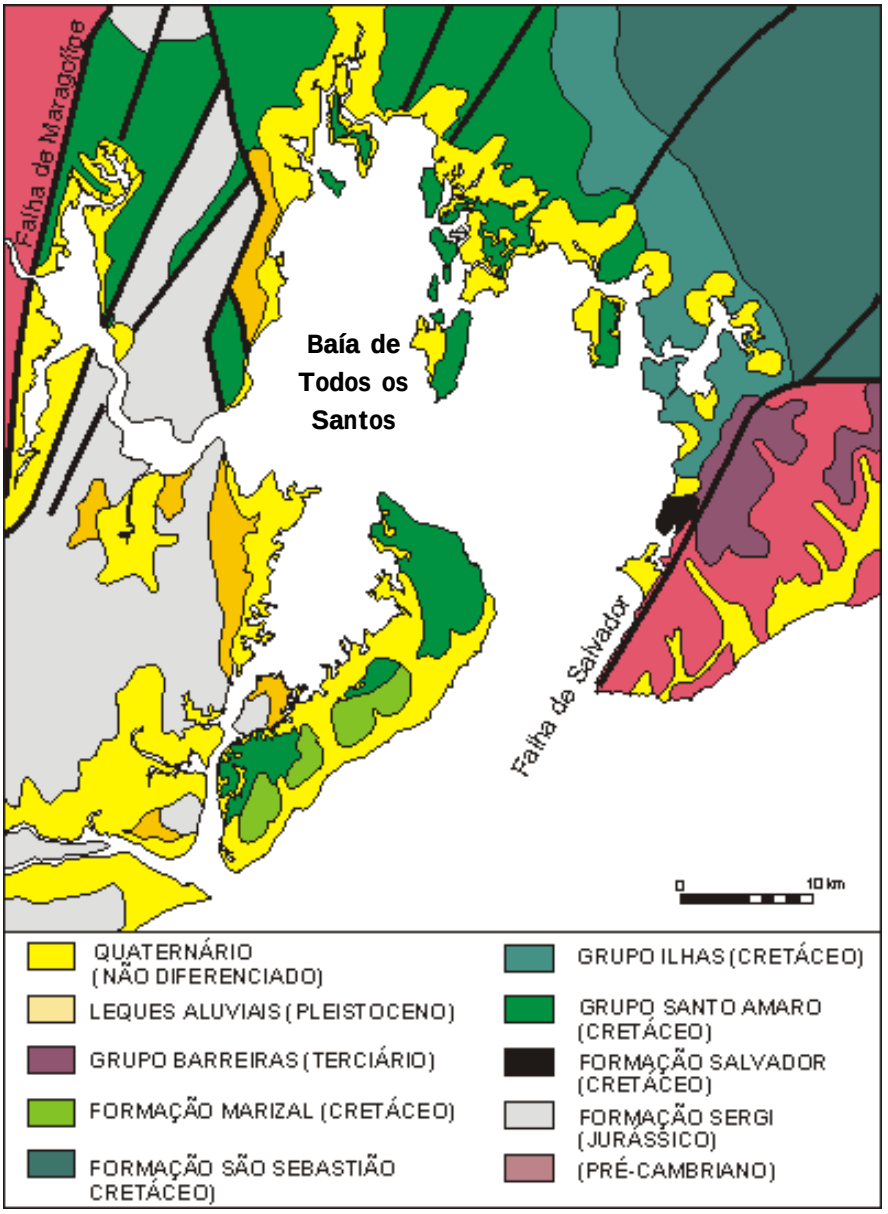


Figura II.3 – Mapa geológico da Baía de Todos os Santos (segundo Lessa et al., 2000).

Diversas ocorrências de hidrocarbonetos líquidos e gasosos ocorrem na Baía de Todos os Santos (figura II.4). A estratigrafia da bacia está ilustrada pela figura II.5. Os folhelhos lacustres da Formação Candeias / Membro Gomo são responsáveis pela geração de petróleo na Bacia do Recôncavo e os principais reservatórios são os sedimentos flúvio-eólicos da Formação Sergi. Os sedimentos da Formação S. Sebastião constituem os mais importantes aqüíferos da região (Feijó, 2002).

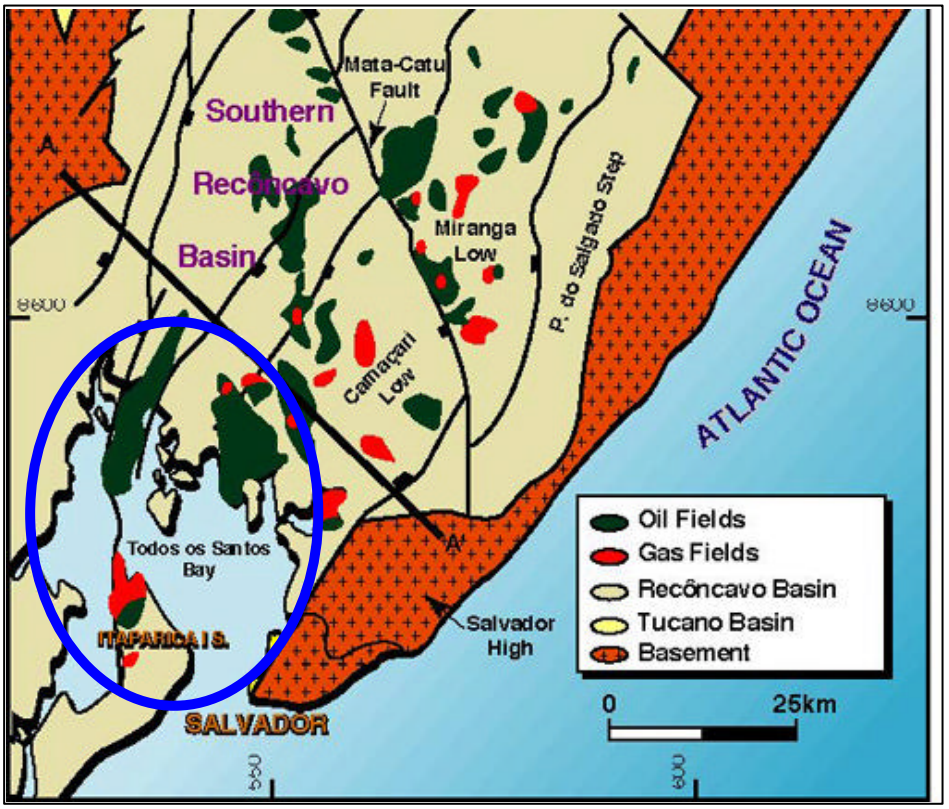


Figura II.4 – Mapa esquemático com ocorrências de hidrocarbonetos líquidos e gasosos na Bacia do Recôncavo e Baía de Todos os Santos (Petrobras, 1994) – a área de estudo encontra-se indicada pela curva em azul.

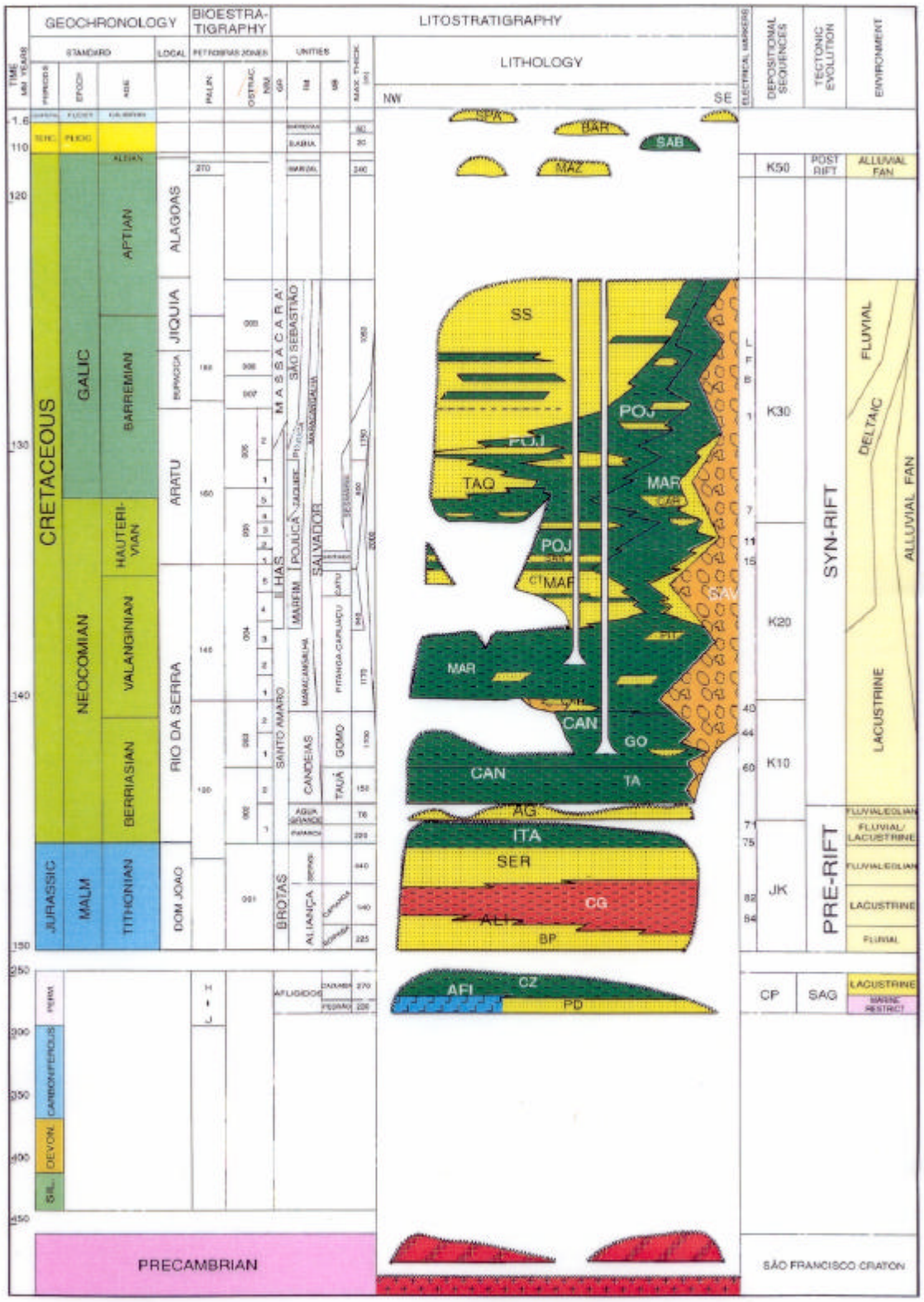


Figura II.5 – Coluna estatigráfica da Bacia do Recôncavo (PETROBRAS, 1994)

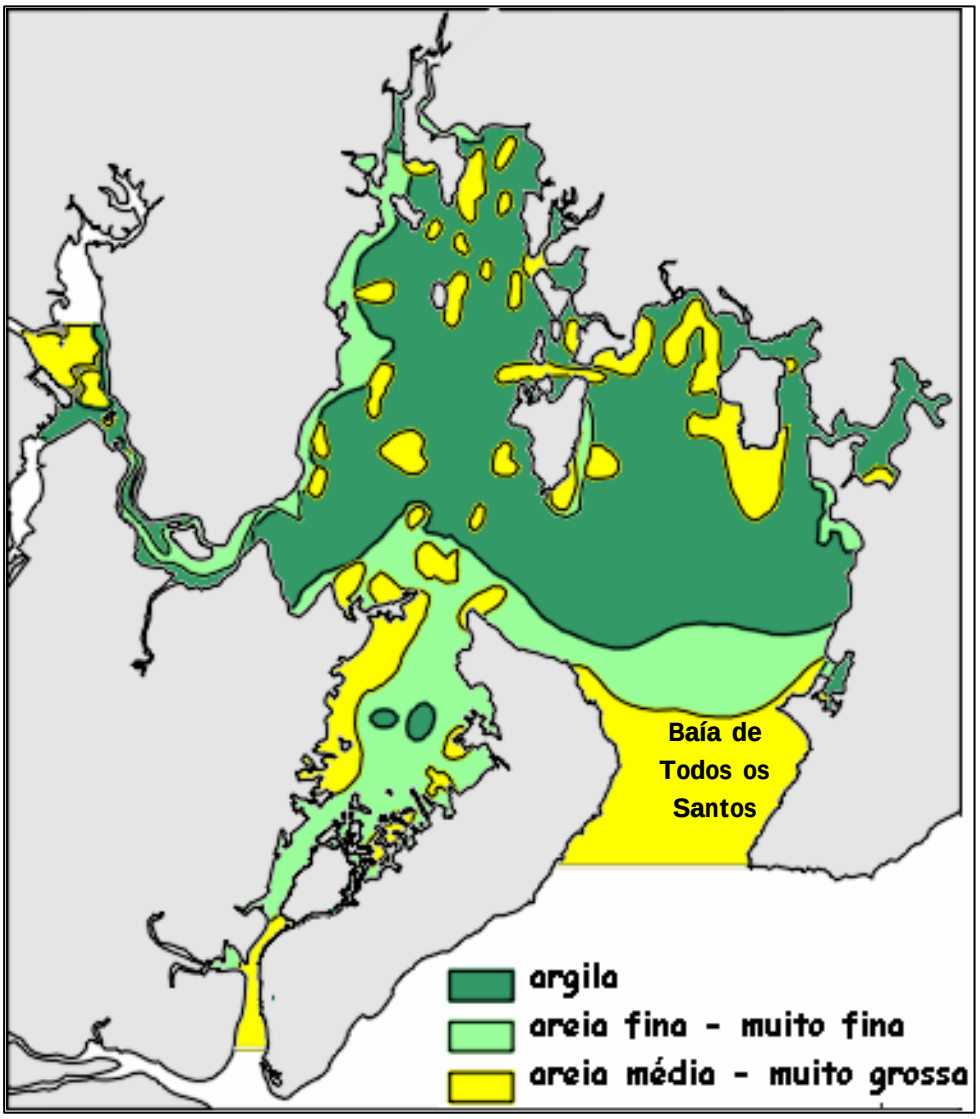


Figura II.6 – Distribuição de sedimentos segundo sua textura na Baía de Todos os Santos (segundo Lessa et al., 2000).

A textura dos sedimentos superficiais de fundo da Baía de Todos os Santos varia desde argila a areia muito grossa (Lessa et al., 2000), com distribuição espacial diferenciada, como pode ser visto na figura II.6.

Os sedimentos argilosos predominam na porção norte da baía enquanto que ao sul verifica-se que as areias médias e grossas são mais expressivas. Sedimentos carbonáticos e bioclastos ocorrem em diversas áreas, tendo sido alvo da exploração comercial por muitos anos, como matéria prima usada na fabricação de cimento. Franjas estreitas, mais ou menos contínuas, de recifes de corais bordejam as ilhas da Baía de Todos os Santos (Leão & Dominguez, 2000; Leite, 1997).

Geomorfologicamente, a Baía de Todos os Santos pode ser considerada como uma baía de maré (uma categoria especial de estuário formada por processos tectônicos de larga escala, apresentando salinidade que varia de oceânica a salobra). A morfologia é tectonicamente controlada pelas falhas geológicas associadas à Bacia Sedimentar do Recôncavo. O sistema em *graben* da bacia promoveu a existência de diversos altos topográficos, além das numerosas ilhas dentro da baía (Lessa et al., 2000). Na região norte estão localizadas as ilhas dos Frades, Maria Guarda, Bom Jesus, Paty, das Fontes, das Vacas, Bimbarra, Cajaíba e Madre de Deus. A Ilha de Itaparica, a maior e mais populosa está localizada na entrada da baía e delimita dois canais: o canal de Itaparica, relativamente raso e estreito, e o de Salvador, largo e profundo.

A geomorfologia local foi descrita por Brazão (1981) e Guedes & Santos (1997), que concluíram que as terras circunvizinhas à Baía de Todos os Santos possuem relevo relativamente plano e formam um ambiente estuarino – lagunar úmido, propício ao desenvolvimento de Mata Atlântica – Floresta Ombrófila densa e seus ecossistemas associados, entre os quais destaca-se o manguezal, que recobre cerca de 30% da extensão costeira da baía. A vegetação encontra-se fortemente degradada pelo uso intensivo a que foi exposta desde a colonização da baía.

II.1.4 – A História do petróleo na Baía de Todos os Santos

A Baía de Todos os Santos pode ser considerada como o berço histórico das atividades petrolíferas em território brasileiro, que começaram no ano de 1939, quando do descobrimento do petróleo, no subúrbio ferroviário de Lobato (Bahia) com o poço DNPM – 163. Apesar da existência de registro da exploração de petróleo para fins comerciais antes da criação da PETROBRAS, a chegada da estatal ao Recôncavo Baiano, através da instalação da primeira refinaria brasileira, pode ser considerada como um marco, sendo o ponto de partida do processo de industrialização do Estado (Oliveira, 1997).

Os mais importantes reservatórios produtores de óleo, à época, eram arenitos da Formação Sergi, no Campo D. João Mar. Descoberto em 1954, com área de 30 Km^2 e localizado a 40 Km de Salvador, o referido campo encontra-se nas proximidades de S. Francisco do Conde, Candeias e Madre Deus, além de inúmeras ilhas da Baía de Todos os Santos. Para seu desenvolvimento foram perfurados 634 poços, dos quais 07 ainda estão em produção. Até 1998, quando do seu abandono, o campo havia produzido 89 milhões de barris de óleo.

Desde 1940 já existiam no Brasil atividades de refino, relacionadas às Destilaria Sul – Rio – Grandense e Refinaria Ypiranga, ambas no Rio Grande do Sul, e à Refinaria Matarazzo, localizada em São Paulo, todas pertencentes à iniciativa privada e com limitada produção de derivados de petróleo. Nesta época, duas destilarias artesanais já operavam na Bahia, localizadas nos municípios de Aratu e Candeias, produzindo reduzidos volumes de gasolina, querosene e óleo diesel.

A primeira refinaria moderna de petróleo do Brasil foi inaugurada em 17 de setembro de 1950, antes da criação da PETROBRAS, sob o nome de Refinaria Nacional de Petróleo S.A., sendo depois batizada de Refinaria Landulpho Alves – Mataripe / RLAM. Localizada a 56 Km de Salvador, no município de São Francisco do Conde, às margens da Baía de Todos os Santos e dentro de uma região de manguezal, a RLAM ocupa uma área de $6,4 \times 10^6$ m^2 (figura II.7). A locação da refinaria RLAM levou em consideração as condições e volume da produção nacional, a proximidade dos principais poços produtores, que naquele momento estavam centralizados no Campo D. João Mar e a facilidade de escoamento dos produtos derivados.

Figura II.7 – RLAM (ao fundo) e construções urbanas com condições sanitárias precárias, localizadas às margens de regiões de manguezal da Baía de Todos os Santos, vista do município de Madre Deus.

O pioneirismo vivido pela Baía de Todos os Santos deixou um grande passivo ambiental, sentido atualmente pelos ecossistemas locais. À época da criação da RLAM, a componente ambiental ainda não era considerada como parte integrante da tomada de decisões pelas empresas, por isso nota-se que a posição geográfica da refinaria não levou em conta a preocupação com as peculiaridades do meio ambiente local. Esse descaso está bem ilustrado pelo fato de a RLAM estar construída num alto topográfico que corresponde à área de recarga do aqüífero livre e do Rio Mataripe, que deságua no manguezal, constituindo-se, portanto, numa potencial fonte poluidora dessa localidade.

Após passar por diversas ampliações na sua planta industrial, a RLAM atualmente é constituída por 26 unidades de refino, tendo produzido em 2001 205.148 barris/dia de derivados de petróleo (ANP, 2002), ocupando assim um importante papel dentro do cenário nacional do refino de petróleo (figuras II.8 e II.9).

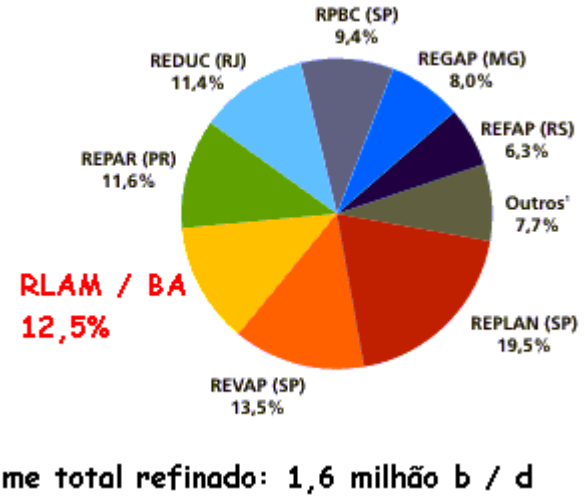


Figura II.8 – Participação das refinarias brasileiras no refino de petróleo – 2001 (ANP, 2002)

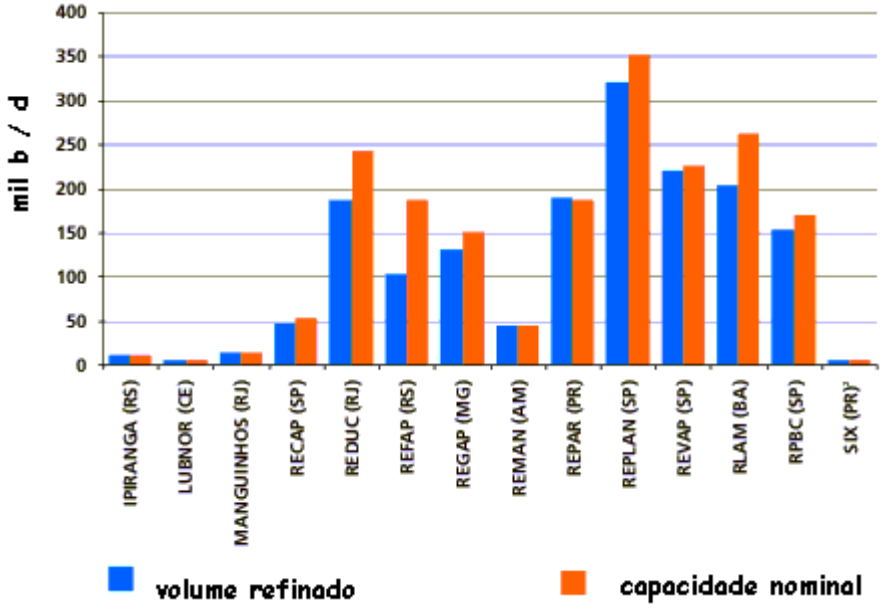


Figura II.9 – Refinarias brasileiras: volume de petróleo refinado e capacidade nominal – 2001 (ANP, 2002)

O transporte marítimo de óleo e derivados é feito por meio do TEMADRE - Terminal Almirante Alves Câmara, unidade operacional da TRANSPETRO, subsidiária da PETROBRAS, segundo terminal portuário mais importante da PETROBRAS, localizado na Ilha de Madre Deus. Até a década de 1950, a ilha era uma pequena aldeia de pescadores e suas praias atraíam turistas da classe média baiana. Hoje, ela é conhecida como “a cidade bomba” em função da instalação do TEMADRE e da proximidade com a RLAM.

Localizado na Ponta do Mirim / Madre Deus, a 65 Km de Salvador e 10 Km da RLAM, o TEMADRE foi construído em 1958 e ocupa cerca de 50% dos 11 Km^2 de solo urbano da Ilha de Madre Deus, movimentando um volume de 1,5 x 10^9 litros / mês de petróleo e derivados em operações de carga e descarga. Seus 45 tanques têm capacidade nominal de armazenamento de 525. 265 m^3 de petróleo e derivados. O TEMADRE recebe em média 45 navios petroleiros por mês e tem capacidade de escoar dez diferentes tipos de produtos através de seu sistema de dutos (ANP, 2002).

O TEMADRE opera ainda um oleoduto com 300 Km de extensão que bombeia gasolina, diesel, álcool e GLP para as cidades de Jequié e Itabuna, no interior do Estado da Bahia.

Na Ponta do Mirim / Madre Deus encontra-se o mais antigo parque de tancagem da PETROBRAS, com capacidade para armazenar 320 milhões de litros de combustível (ANP, 2002) e o Parque de Maria Quitéria, onde são guardados tanques com 28 x 10^6 Kg de GLP (gás liquefeito de petróleo), também transportado por dutos. Observações de campo indicam que o manguezal local encontra-se completamente degradado (figuras II.10 e II.11), sendo atravessado pelo sistema de dutos da PETROBRAS, além de sofrer a ação direta dos diversos derrames que ocorreram desde a instalação do TEMADRE.

Na Ilha de Madre Deus está em operação uma fábrica de asfalto da PETROBRAS, localizada nas proximidades da região portuária e às margens de uma zona de manguezal (figura II.12). A área circunvizinha às instalações apresenta sinais de degradação ambiental, evidenciadas pela erosão das encostas, depósitos de aterros sobre o manguezal e descaracterização da paisagem.

Figura II.10 – Madre Deus: terminal portuário (à direita) e dutos atravessam o manguezal da Baía de Todos os Santos no município de Madre Deus, que se encontra fortemente degradado.

Figura II.11 – Impacto visual e descaracterização da paisagem natural no município de Madre Deus / Ponta do Mirim: vista dos tanques de combustível (ao fundo) e dutos (à esquerda). O manguezal encontra-se fortemente impactado pela presença do complexo petrolífero, embora com sinais de recuperação (indivíduos jovens, em frente aos dutos).

Figura II.12 – Madre Deus: descaracterização da paisagem natural e poluição, causadas pela presença de equipamentos da fábrica de asfalto, às margens do manguezal.

Na Ponta do Mirim / Madre Deus existe em operação um terminal de passageiros, o Porto do Mirim, que é responsável pelo transporte marítimo de moradores locais e turistas entre as ilhas da região (figura II.13). A existência dos terminais marítimos na ilha de Madre Deus, em especial o TEMADRE, representa um risco constante de acidentes ambientais na região.

Figura II.13 – Madre Deus - Porto do Mirim, transporte de passageiros em convívio constante com os tanques e tubulações do TEMADRE (ao fundo).

A descaracterização da paisagem urbana de Madre Deus (figura II.14) se faz sentir nas suas vias públicas, que são ocupadas por residências e outros equipamentos urbanos (escolas, creche, igrejas, hospitais, casa comerciais) em íntima convivência com os dutos expostos. Há no ar da ilha de Madre Deus, outrora agradável, um inconfundível odor de enxofre e de gás, oriundos das chaminés da RLAM e dos parques de armazenamento de combustível do TEMADRE (figura II.15).

Figura II.14 – Descaracterização da paisagem urbana da ilha de Madre Deus, causada pela presença de dutos.

Figura II.15 – Caípe, município de S.F. do Conde: desmatamento do manguezal e emissões gasosas para a atmosfera, provenientes da refinaria (ao fundo)

Quanto à qualidade do ar, pode-se dizer que o conjunto formado pelo complexo RLAM – TEMADRE constitui-se na maior fonte de *n* – alcanos, principalmente os compostos de baixo peso molecular, na atmosfera do Recôncavo Baiano, seja devido às atividades rotineiras ou em conseqüência de incêndios acidentais (Tavares, 1997). A autora registrou eventos chuvosos ácidos em Madre Deus e afirma que os *n* – alcanos estão sendo adsorvidos por materiais particulados em suspensão e transportados sob esta forma até a Baía de Todos os Santos. Apesar do estudo não contemplar a avaliação da origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, é provável que esses compostos também sejam aportados à atmosfera por meio de emissões gasosas oriundas do sistema RLAM – TEMADRE.

O sistema de dutos da PETROBRAS atravessa o manguezal em diversas localidades, a exemplo do que ocorre em Madre Deus, Caípe, Suape e Coqueiro Grande, configurando-se num importante tensor ambiental (figura II.16)

Figura II.16 – Caípe, município de S.F. do Conde: dutos que transportam petróleo e derivados, interligam a refinaria e o terminal portuário e atravessam o manguezal.

A convivência com as zonas industrializadas provocou a extinção ou rarefação da vegetação de manguezal em proporções consideráveis da orla norte da Baía de Todos os Santos. Árvores de manguezal exibem folhagens amareladas, perfuradas ou enrugadas como resultado da exposição ao óleo que, em alguns locais, pode ser visto sobre os troncos e folhas dos vegetais (figura II.17).

Figura II.17 – Ilha das Fontes: vegetação do manguezal em idade jovem exibindo folhas amareladas, indicativo de stress da vegetação.

A fauna marinha que vive no manguezal da região em apreço, e que representa importante fonte de renda para as populações locais, tem apresentado sinais evidentes de contaminação por hidrocarbonetos e metais pesados, ambos relacionados às atividades da indústria petrolífera (Peso-Aguiar et al., 2000; Tavares, 1996).

Os desmatamentos e as queimadas para produção artesanal de carvão são práticas muito comuns entre os habitantes dos manguezais da Baía de Todos os Santos, constituindo-se em importantes tensores ambientais.

II.1.5 – Acidentes ambientais na Baía de Todos os Santos decorrentes das atividades do complexo petrolífero

Ao longo de sua história, a Baía de Todos os Santos passou por diversos ciclos econômicos, desde o ciclo do pau-brasil, cana-de-açúcar, pesca da baleia, do fumo, da farinha-de-mandioca, da indústria têxtil, até chegar ao ciclo do petróleo, da indústria de transformação (CIA) e da indústria petroquímica. Dentre eles, aqueles considerados mais agressivos ao meio ambiente são os ciclos do petróleo e da indústria petroquímica (Gérmen/UFBA - NIMA, 1997). Diversos acidentes ambientais na Baía de Todos os Santos envolvendo vazamentos e derrames de óleo têm sido reportados ao longo dos anos, justificando assim a afirmativa anterior.

Desde a criação da RLAM, derrames e/ou vazamentos de óleo têm comprometido a qualidade de vida da população, deixando um passivo ambiental que se reflete na contaminação dos elementos naturais, incluindo a biota comestível (Tavares et al., 1996; Machado et al., 1996; Peso - Aguiar et al., 2000; A TARDE – reportagens diversas entre 1992 a 2002).

Depoimentos de pescadores e marisqueiros das comunidades de Coqueiro Grande (às margens da RLAM), Caípe e Madre Deus, colhidos durante os trabalhos de campo que subsidiaram esta Dissertação, apontam ainda para a diminuição da quantidade de peixes e mariscos, principais fontes locais de proteína animal e de renda familiar. O gosto de óleo combustível / diesel nos pescados também foi indicado pelos moradores locais, como um problema decorrente dos diversos derrames já vivenciados pela comunidade.

A seguir, são citadas as ocorrências de acidentes ambientais que foram notícias no jornal diário A TARDE, entre os anos de 1992 e 2002. O uso desta fonte de informação deve-se à dificuldade para obter os registros oficiais dos referidos acidentes, à exceção daquele que foi alvo de estudos de Orge et al., (2000).

1. Abril de 1992, durante uma operação de transferência de óleo bruto entre containeres da PETROBRAS na ilha de Madre Deus, um derrame de 48.000 litros de óleo ocorreu próximo a uma zona de manguezal da região norte da baía (Orge et al., 2000), afetando a comunidade pesqueira local;

2. Janeiro de 1998, um “volume considerável de óleo diesel foi derramado no mar da Baía de Todos os Santos”, nas proximidades da RLAM, atingindo diversas praias e o manguezal de Caípe, um povoado pobre que vive das atividades pesqueira e marisqueira, localizado entre S.Francisco do Conde e Madre Deus, devido ao rompimento de um duto da refinaria. Até aquela data, este seria o terceiro acidente acontecido no local;
3. Julho de 1998, um vazamento de óleo atingiu a ilha dos Frades, segunda maior da Baía de Todos os Santos, sujando as praias e embarcações;
4. Setembro de 1998, a ruptura de uma tubulação da RLAM provocou vazamento de óleo e conseqüente incêndio na Unidade 32 da refinaria. A mesma unidade voltou a ser vítima de incêndio em novembro do mesmo ano, apenas onze meses após sua inauguração;
5. Abril de 1999, um vazamento de “aproximadamente 500 litros de óleo ocorreu quando um navio que estava sendo descarregado no TEMADRE desatracou-se durante a operação”. As praias, o manguezal, as embarcações e a fauna marinha de Madre Deus, Bom Jesus, Loreto, Ilha das Vacas, Maria Guarda e Bimbarra foram atingidos;
6. Dezembro de 1999, um vazamento de 1.000 litros de óleo atingiu a costa da ilha de Madre Deus, poluindo as praias e o manguezal. O óleo se espalhou até o manguezal das localidades de Caípe, Cação, Saraíba e a foz do Rio Mataripe, que deságua na Baía de Todos os Santos. O vazamento ocorreu em função de uma manobra técnica realizada na RLAM. Ainda nesse mês, outro vazamento de óleo foi notificado pela imprensa local;
7. Abril de 2000, acidente envolvendo despejo de efluentes ricos em amônia oriundos da RLAM provocou a morte de peixes na Baía de Todos os Santos, nas localidades de Aratu, Caípe, Ilha de Maré e Madre Deus;
8. Abril de 2000, um duto da PETROBRAS, que liga o pólo Petroquímico de Camaçari à RLAM rompeu-se atingindo o Rio Joanes, que abastece

a cidade do Salvador e região metropolitana e deságua na Baía de Todos os Santos;

9. Junho de 2000, um vazamento de propano provocou três explosões seguidas de incêndio na Unidade 11 da RLAM. Um operador morreu em decorrência do acidente;

10. Julho de 2000, um vazamento de aproximadamente 10.000 mil litros de óleo das tubulações da RLAM atingiu a localidade de Caípe. O mal estado de conservação dos dutos foi indicado como responsável pelo acidente;

11. Setembro de 2000, um vazamento de nafta provocou um incêndio na Unidade 32 da RLAM;

12. Outubro de 2000, um vazamento provocou um incêndio de grandes proporções, destruiu parcialmente a Unidade 9 da RLAM, responsável por 25% da produção da refinaria ;

13. Março de 2001, o rompimento de um dos dutos da RLAM provocou o vazamento de 10.000 litros de resíduo de gasóleo, nas imediações da refinaria, local onde existe um manguezal;

14. Setembro de 2001, o manguezal compreendido entre a localidade de Caboto até a foz do Rio São Paulino, nas proximidades da RLAM, apresentava-se borbulhando graças à presença de gás natural oriundo de vazamentos das tubulações subterrâneas da refinaria, que atravessam toda a área;

15. Outubro de 2001, uma área de aproximadamente 500 m^2 de manguezal na localidade de Coqueiro Grande, vizinha à RLAM, foi manchada por óleo em decorrência de vazamentos em diversos focos sobre o terreno, resultantes de uma operação realizada pela PETROBRAS com o objetivo de limpar seu sistema de dutos aéreos. Escavações no local exibiram espessas camadas de sedimentos intercaladas com camadas de óleo. Os tratores que preparavam o terreno destruíram alguns dutos subterrâneos, aumentando o volume de óleo derramado, que se apresentava sob a forma de poças.

16. Setembro de 2002, uma explosão na planta de GLP (gás liquefeito de petróleo) ocorrido na RLAM provocou a morte de 3 trabalhadores.

Além dos acidentes decorrentes de manobras de navios petroleiros ou de rompimentos dos dutos do complexo RLAM – TEMADRE, normalmente atribuídos ao seu precário estado de conservação após 40 anos de uso, outra ameaça à Baía de Todos os Santos é a existência da Lagoa da Farofa nas dependências da RLAM. Construída para servir de receptador do óleo residual proveniente das atividades de refino, a Lagoa da Farofa constitui-se em uma sucessão de camadas de óleo e sedimentos intercalados, sem qualquer tipo de impermeabilização no fundo, o que significa um risco para o manguezal localizado na fronteira da refinaria. Atualmente, a área está desativada e em processo de recuperação.

O levantamento sócio-ambiental realizado por GERMEN / UFBA - NIMA, 1997 concluiu que a constante pressão ambiental sofrida pela porção norte da Baía de Todos os Santos, em função do complexo petrolífero instalado, tem obrigado os moradores locais a conviverem com problemas ambientais decorrentes dos constantes vazamentos de petróleo e derivados.

II.1.6 – Os movimentos em defesa da qualidade ambiental da Baía de Todos os Santos

A Baía de Todos os Santos é, sem dúvida, um patrimônio natural a ser defendido por todos aqueles que nela moram e que dela dependem para viver. Devido à sua inquestionável importância, diversos setores da sociedade organizada tomaram para si o compromisso de ajudar a minimizar os enormes estragos causados ao meio ambiente local, após longos anos de uso intensivo das terras que circundam a baía, através de ações, isoladas ou agrupadas, que objetivam melhor compreender a dinâmica deste complexo conjunto de ecossistemas, além de propor ações mitigadoras aos impactos ambientais identificados.

Objetivando a garantia e a proteção das ilhas da baía, através da ordenação das atividades sócioeconômicas e a preservação de locais de grande significado ecológico e cultural, foi criada a Área de Proteção Ambiental (APA) Baía de Todos os Santos, pelo Decreto Estadual nº 7.595, de 05/06/1999, incluindo as águas e as ilhas, com uma superfície de 800 Km^2. A APA abrange os municípios de Cachoeira, Candeias, Itaparica, Jaguaripe, Madre Deus, Maragogipe, Salinas da Margarida, Salvador, Santo Amaro, São Francisco do Conde, Saubara, Simões Filho e Vera Cruz.

É conveniente registrar que a PETROBRAS, sensível aos novos paradigmas de responsabilidade social e respeito ao meio ambiente, já tem investido em práticas mitigadoras e preventivas de acidentes ambientais e que inseriu essa variável como uma premissa básica a ser respeitada em todos os seus empreendimentos de produção, refino e transporte de petróleo e derivados.

Apontada como maior responsável pela emissão de efluentes nas águas da Baía de Todos os Santos e na sua atmosfera, a PETROBRAS tem investido continuamente na melhoria da qualidade de suas instalações, tanto na área de meio ambiente quanto na segurança industrial. Durante o período de 1994 a 1996, a RLAM financiou um levantamento da distribuição geográfica dos poluentes atmosféricos ambientais da região norte da Baía de Todos os Santos, considerando neste estudo os metais pesados, poluentes reativos convencionais e não – convencionais, *n* – alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que foi

executado pela Universidade Federal da Bahia através do LAQUAM - Laboratório de Química Analítica Ambiental (Tavares, 1997). Os trabalhos do LAQUAM na Baía de Todos os Santos proporcionaram a realização de Dissertações de Mestrado e Teses de Doutorado, além de publicações de trabalhos científicos (Machado, 1996; Beretta et al.,1998; Beretta & Tavares, 1999; Bandeira,1999; Silva, 2002).

Tavares (1996) desenvolveu um programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos durante o período de 1994/1995, a pedido da PETROBRAS, com o objetivo de avaliar a qualidade ambiental do entorno da RLAM, quanto à presença de hidrocarbonetos e metais pesados em sedimentos e na biota comestível, em meso e infralitoral. Os sedimentos foram coletados a profundidades de até 2,0 cm. Os alcanos normais e a mistura complexa não resolvida (MCNR) foram quantificados por meio de CG/DIC e suas concentrações variaram entre 0,77 – 15,8 µg/g e 1,07 – 22,90 µg/g, respectivamente. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram determinados por fluorimetria em fluxo contínuo e os resultados obtidos variaram entre 0,04 – 4,25 µg/g.

Machado (1996) estudou o grau de contaminação quanto à presença de hidrocarbonetos em sedimentos de meso e infralitoral dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos, durante o período de 1994/1995, como um sub-projeto de Tavares (1996). Os sedimentos foram coletados a profundidades de até 2,0 cm. Os alcanos normais e a MCNR foram quantificados por meio de CG/DIC e os HPA, por fluorimetria em fluxo contínuo. O autor propôs um sistema de pontuação ponderal, considerando os limites críticos definidos na literatura especializada, para avaliar os níveis de contaminação dos sedimentos. Dentre as localidades estudadas, aquelas destinadas ao lazer foram consideradas limpas enquanto que as áreas classificadas como urbanas, industriais e com intenso fluxo de embarcações apresentaram diferentes níveis de comprometimento ambiental.

Martins (2001) avaliou a ocorrência de impacto ambiental crônico na região norte da Baía de Todos os Santos em decorrência da presença do complexo petrolífero. O trabalho objetivou relacionar níveis de hidrocarbonetos em sedimentos e as respostas induzidas pela toxicidade em moluscos. Os sedimentos foram coletados em estações secas e chuvosas e os critérios adotados para determinar o

grau de contaminação dos sedimentos foram: concentração dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos, quantificados por CG e CG/EM e toxicidade das amostras. Os teores de HPA variaram entre 203,40µg/g COT e 24,66 mg/g COT e os hidrocarbonetos saturados entre 12,36 e 90,83 mg/g COT. No entorno das áreas de refino e produção de petróleo, foram identificados níveis de concentração que causam efeitos nocivos à biota enquanto que a área considerada sem atividade petrolífera não apresentou comprometimento da qualidade ambiental.

Silva (2002) avaliou o grau de contaminação por HPA em sedimentos de mesolitoral da Baía de Todos os Santos e suas possíveis fontes. Os compostos HPA foram identificados e quantificados por meio de CG/EM para HPA total e CG/EM/EM para os 16 HPA prioritários. A concentração dos HPA totais variou entre 1,3 e 4021 ng/g, com indicadores de origem sugerindo fontes múltiplas para os compostos em questão.

Na localidade de Caípe, após o derrame de óleo ocorrido em janeiro de 1998, a PETROBRAS cadastrou os pescadores e marisqueiros locais para que fossem indenizados e tomou a iniciativa de plantar 1500 sementes e mudas de vegetação de manguezal (figura II.18), numa parceria com a organização não-governamental Centro de Estudos de Manguezal (CENTROMANGUE).

A parceria firmada entre a PETROBRAS e CENTROMANGUE tem por objetivo desenvolver ações de preservação, conservação e recuperação de manguezais nas regiões de Maragogipe, São Francisco do Conde e Candeias. Graças a esta iniciativa, aproximadamente 500.000 m^2 de manguezal em locais impactados pelas atividades da indústria do petróleo foram reflorestados utilizando-se mão-de-obra local. A criação de um horto de produção de mudas de mangue (figura II.19), que compreende desde a coleta das sementes até o plantio das mudas em áreas degradadas, além do desenvolvimento de um programa sócio-cultural envolvendo as comunidades pesqueiras, que vivem nas proximidades dos manguezais, são as demais atividades desenvolvidas.

Figura II.18 – Horto de produção de mudas de manguezal, atividade em parceria com a PETROBRAS e CENTROMANGUE (fotografia PETROBRAS).

Figura II.19 – Plantio de mudas de manguezal, atividade em parceria com a PETROBRAS e CENTROMANGUE (fotografia PETROBRAS)

Uma parceria entre a PETROBRAS e a ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária teve início em 1999 e tem desenvolvido ações educacionais nas comunidades circunvizinhas às áreas de atuação do complexo petrolífero, com o propósito de levar ao público alvo informações sobre segurança, meio ambiente e saúde que possam contribuir para aumentar a consciência ambiental dos moradores locais.

O sistema de dutos da PETROBRAS, apontado como grande responsável pela maioria dos derrames ocorridos na baía, será monitorado por sensores, o que deverá reduzir sensivelmente os riscos ao meio ambiente. No TEMADRE será instalados um programa de automação da atracação dos navios, monitoramento e acionamento à distância de todo o sistema de válvulas do parque de tanques, objetivando a diminuição dos riscos operacionais (dados colhidos de informativos de caráter publicitário da estatal).

A RLAM foi a primeira refinaria brasileira a receber os certificados ISO 9000 (qualidade de produção), ISO 14000 (meio ambiente) e BS 8800 (segurança industrial), sugerindo a existência de preocupação com o meio ambiente nessa unidade da PETROBRAS.

A PETROBRAS promoveu a retirada das sucatas dos equipamentos de produção desativados do antigo campo D. João Mar, que prejudicavam a harmonia da paisagem da região norte da Baía de Todos os Santos, no município de S. Francisco do Conde (figura II.20). A operação retirou 626 dos 634 poços e sete plataformas de petróleo do mar, restando ainda no local uma ponte e alguns tubos no fundo da baía (figura II.21).

Figura II.20 – Equipamentos da industria do petróleo na região norte da Baía de Todos os Santos (campo D.João Mar, S.F. do Conde)

Figura II.21 – Vista do campo D. João Mar após a retirada das instalações petrolíferas - S.F.do Conde (fonte: Revista PETROBRAS)

O LEM – Laboratório de Estudos Biogeoquímicos de Manguezais – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, implementado com recursos de convênios entre a FINEP – CTPETRO – CNPq e a FAPEX, é o primeiro laboratório brasileiro a dedicar-se exclusivamente ao estudo dos manguezais, com vasta publicação científica sobre a Baía de Todos os Santos.

O Laboratório de Estudos Costeiros – Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia desenvolve estudos sobre a dinâmica costeira da baía, dando especial atenção às ocorrências das estruturas de recifes de corais (Leão & Dominguez, 2000).

Equipes de pesquisadores do Instituto de Biologia da Universidade Federal da Bahia, em parceria com a Universidade do Estado da Bahia e a Universidade Estadual de Feira de Santana vêm desenvolvendo trabalhos sobre a malacofauna e a vegetação de manguezal, objetivando monitorar o grau de contaminação da biota, água e sedimentos da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos oriundos das atividades petrolíferas através da utilização de bio-indicadores (Silva et al., 1997; Nascimento et al., 1998; Orge et al., 2000; Nascimento et al., 2000; Peso – Aguiar et al., 2000).

Uma parceria entre universidades nordestinas, a exemplo da Universidade Federal da Bahia, Universidade Católica de Salvador (UCSal), Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Universidade Federal do Ceará (UFC), Universidade Federal Tiradentes (UNIT), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e a Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF / LENEP), com financiamento da FINEP – CTPETRO - CNPq, possibilitou a criação da Rede RECUPETRO – Rede Corporativa em recuperação de áreas contaminadas por atividades petrolíferas, que vem desenvolvendo um rigoroso levantamento da biota, sedimento e água dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, objetivando a elaboração de protocolos ambientais aplicáveis à recuperação de áreas impactadas pela indústria do petróleo, notadamente no seu Projeto Corporativo PROAMB.

Diversas organizações não – governamentais (Onda Azul, Instituto Ingá, Grupo de Recomposição Ambiental – GERMEN, Grupo Ecológico Nativo, Grupo Vovó do Mangue, Centromangue, entre tantos outros) promovem regularmente ciclos de palestras, mesas redondas, manifestações populares e artísticas com o objetivo de promover a educação ambiental entre as comunidades que vivem às margens da Baía de Todos os Santos.

II.2– HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS MARINHOS

II.2.1 – Composição do petróleo

O petróleo é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos e de compostos heteroatômicos. Sua composição varia amplamente em função das características geoquímicas, tipo e qualidade da matéria orgânica original, grau de evolução térmica da rocha geradora, estado de biodegradação do óleo e fracionamento sofrido durante a migração até a rocha reservatório, entre outras.

Geralmente, na composição do petróleo predomina a fração dos hidrocarbonetos saturados, seguida de compostos aromáticos e NSO. A figura II.22 mostra a composição média do petróleo.

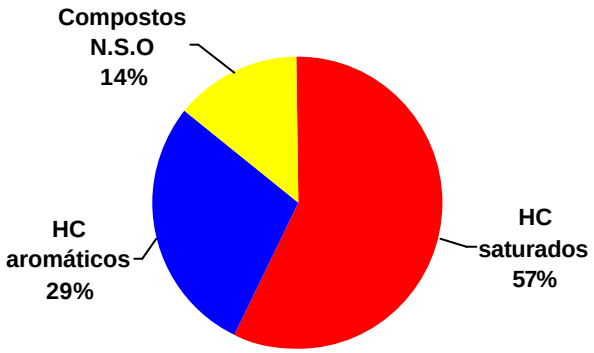


Figura II.22 – Composição média do petróleo (Tissot & Welte, 1984)

Os hidrocarbonetos são substâncias constituídas por moléculas compostas de átomos de hidrogênio e carbono, sendo os constituintes majoritários do petróleo. Em função da sua estrutura molecular classificam-se em três grupos: hidrocarbonetos insaturados, saturados e aromáticos.

Os hidrocarbonetos são freqüentemente encontrados em ambientes marinhos como uma mistura complexa de compostos aromáticos e não aromáticos de origens diversas, introduzidos ao mar por vias naturais ou antrópicas.

Com base na sua origem, os hidrocarbonetos podem ser classificados como petrogênicos (origem diretamente relacionada ao petróleo), pirolíticos (produzidos por combustão de matéria orgânica ou combustível fóssil) ou biogênicos (relacionados à síntese por organismos).

Os hidrocarbonetos insaturados ou oleifinas são aqueles compostos que apresentam ligações duplas ou triplas entre os átomos de carbono. Embora sejam sintetizados abundantemente por organismos, dificilmente são preservados na natureza, sendo considerados precursores de compostos saturados e aromáticos.

Os hidrocarbonetos saturados, também denominados alcanos ou parafinas, são aqueles cujos átomos de carbono estão ligados apenas por ligações simples formando cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não.

Os hidrocarbonetos saturados cuja estrutura é formada por cadeias lineares são denominados de alcanos normais, *n*-alcanos ou *n*-parafinas. A série homóloga de *n*-alcanos é constituída por compostos que diferem do seu sucessor pela adição de uma unidade CH_2, sendo caracterizada pela expressão C_nH_{2n+2}., com "n" normalmente variando de 1 a 40.

A quantidade de *n*-alcanos presente no petróleo é dependente das suas condições genéticas, em especial da natureza da matéria orgânica original, e corresponde a 15 – 20% do total de hidrocarbonetos. Óleos derivados de matéria orgânica terrestre normalmente contêm uma abundância de *n*-alcanos de alto peso molecular enquanto que aqueles derivados de matéria orgânica marinha são mais ricos em compostos cíclicos e em *n*-alcanos de baixo peso molecular (Tissot & Welte, 1984). Os *n*-alcanos < nC_{20} são considerados de baixo peso molecular enquanto que os > nC_{20} são de alto peso molecular.

Os hidrocarbonetos saturados com estrutura ramificada recebem a denominação de isoalcanos, isoparafinas ou parafinas ramificadas, cuja fórmula geral C_nH_{2n+2} é igual a dos *n*-alcanos, podendo apresentar ramificações em um ou mais átomos de carbono. Dentre os isoalcanos, destacam-se os isoprenóides pristano e fitano, em função da sua grande importância para os estudos geoquímicos e da grande abundância relativa (correspondem a cerca de 55% dos isoprenóides presentes na composição do petróleo).

Os hidrocarbonetos saturados de estrutura cíclica têm fórmula geral C_nH_{2n} e são aqueles que apresentam as extremidades de suas cadeias unidas. Recebem as denominações cicloalcanos, cicloparafinas ou hidrocarbonetos naftênicos. Dentre os cicloalcanos, destacam-se os esteranos e terpanos, geoquimicamente importantes no estudo do petróleo.

Os compostos heteroatômicos são aqueles que possuem outros elementos na sua estrutura além do carbono e hidrogênio, como nitrogênio, oxigênio e enxofre (NSO), dentre os quais destacam-se as resinas e asfaltenos.

Os hidrocarbonetos aromáticos são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono (benzeno). Os anéis aromáticos podem se unir a outros, formando os hidrocarbonetos polinucleares ou poliaromáticos (HPA), a anéis saturados formando os hidrocarbonetos cicloaromáticos ou a cadeias saturadas, originando os alquilaromáticos.

II.2.2 – Principais características geoquímicas dos hidrocarbonetos

A avaliação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo exige o conhecimento dos processos de acumulação e dispersão dos compostos considerados contaminantes nos diversos compartimentos ambientais (solo, água, ar, biota). São apresentadas, a seguir, algumas das principais características dos hidrocarbonetos que regulam sua permanência e toxidez no meio ambiente.

Os hidrocarbonetos são compostos químicos apolares (hidrófobos), o que limita sua solubilidade na água do mar, favorecendo a tendência de associação a partículas sólidas (material em suspensão, tecidos biológicos e aos sedimentos) e a destinação final em deposição sedimentar (Readman et al., 2002). Assim sendo, os sedimentos são compartimentos ambientais propícios ao registro dos padrões de distribuição temporal destes compostos.

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) são produtos primários de processos de combustão incompleta a diferentes temperaturas e compreendem moléculas com 2 a 6 anéis aromáticos. Podem ter origem natural ou antropogênica, tendo duas fontes principais, pirolíticas ou petrogênicas (Zakaria et al., 2001). Dentre os HPA, o composto mais simples é o naftaleno, e o de maior massa molecular detectável por cromatografia gasosa é o coroneno ($C_{24}H_{12}$).

Com base no peso molecular, os HPA podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixos pesos moleculares, que possuem dois ou três anéis aromáticos e os de altos pesos moleculares, compostos por quatro a seis ou sete anéis aromáticos.

Os seguintes hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) figuram nas listas de poluentes prioritários estabelecidas pela US Environmental Protection Agency (US EPA) e pela Comunidade Européia (tabela II.1, figura II.23):

Tabela II.1 – Características dos HPA prioritários: número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular (Lee & Yi, 1999)

		COMPOSTOS HPA	N°DE ANÉIS	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLECULAR (g/mol)
PETROGÊNICO	1	Naftaleno	2	C_8H_{10}	128,19
	2	Acenaftileno	3	$C_{12}H_8$	150,20
	3	Acenafteno	3	$C_{12}H_{10}$	154,21
	4	Fluoreno	3	$C_{13}H_{10}$	166,20
	5	Fenantreno	3	$C_{14}H_{10}$	178,20
	6	Antraceno	3	$C_{14}H_{10}$	178,20
PIROLÍTICO	7	Fluoranteno	4	$C_{16}H_{10}$	202,30
	8	Pireno	4	$C_{16}H_{10}$	202,30
	9	Benzo (a) antraceno	4	$C_{18}H_{12}$	228,30
	10	Criseno	4	$C_{18}H_{12}$	228,30
	11	Benzo (b) fluoranteno	5	$C_{20}H_{12}$	252,32
	12	Benzo (k) fluoranteno	5	$C_{20}H_{12}$	252,32
	13	Benzo (a) pireno	5	$C_{20}H_{12}$	252,30
	14	Indeno (1,2,3-cd) pireno	6	$C_{22}H_{12}$	276,34
	15	Dibenzo (a,h) antraceno	5	$C_{22}H_{14}$	278,35
	16	Benzo (g,h,i) perileno	6	$C_{21}H_{16}$	268,36

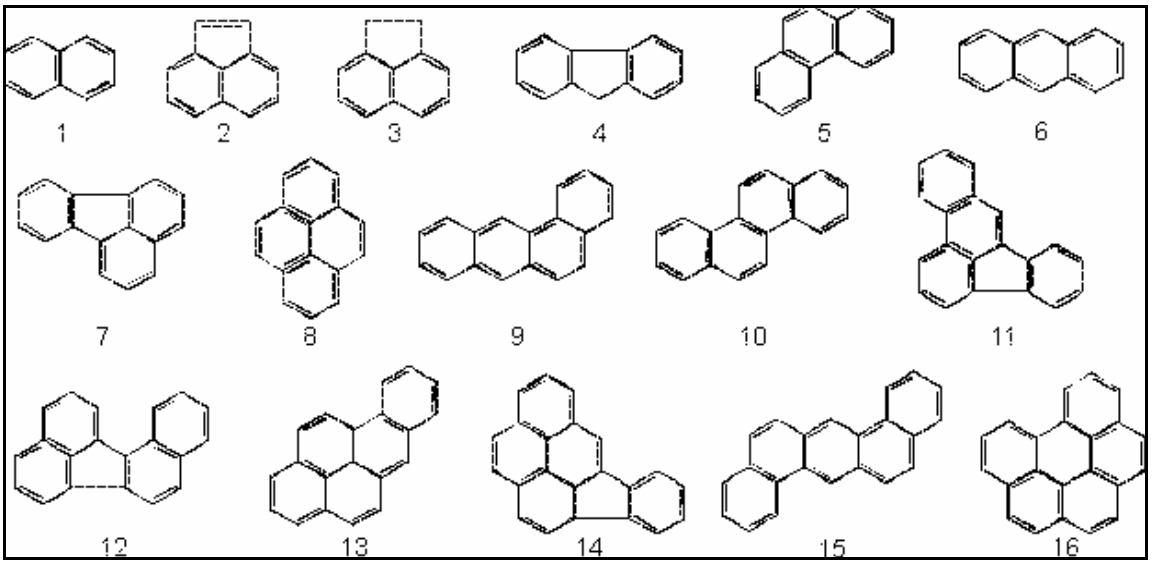


Figura II.23 – Estrutura molecular dos HPA prioritários - os números correspondem aos HPA da tabela II.1. (PETROBRAS, 2002).

A composição dos HPA depende da temperatura de formação: os HPA de baixo peso molecular e grande proporção de homólogos alquilados são formados a partir de alteração de matéria orgânica a baixas temperaturas (HPA petrogênico, derivado da formação de petróleo ou da queima de madeira para fabricação de carvão, por exemplo), enquanto que os processos de combustão a altas temperaturas produzem HPA de alto peso molecular e poucos produtos alquilados. (Yunker et al., 1996; Tolosa et al., 1996; Oahn et al., 1999; Simoneit & Elias, 2000; Zakaria et al., 2001; Readman et al., 2002; Mai et al., 2002).

Diferentes tipos de petróleo fornecem concentrações de HPA petrogênicos que podem variar entre 0,2 – 7,0 %. Esses compostos petrogênicos podem facilmente sofrer intemperismo, quando comparados com HPA pirolíticos de alto peso molecular (Zakaria et al., 2001).

Os processos de distribuição dos HPA mais importantes em áreas costeiras são a partição entre ar e água, entre água e sedimentos e entre água e biota, e são controlados pelos seguintes parâmetros: massa molecular, coeficiente de partição octanol – água, coeficiente de partição com carbono, ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidade em água (tabela II.2). Algumas características dos hidrocarbonetos com respeito à sua distribuição e reatividade em meio ambiente marinho são descritas a seguir.

A solubilidade e a concentração dos HPA na água do mar são baixas e diminuem com o aumento do peso molecular. Os HPA alquilados possuem, normalmente, solubilidade inferior a seus homólogos não-alquilados, sendo que a solubilidade é inversamente proporcional ao grau de alquilação, exemplificado pela baixa solubilidade do antraceno quando comparada à do fenantreno (Witt, 1995).

Observando-se os dados da tabela II.2 pode-se inferir que a biodisponibilidade dos compostos HPA cresce em proporção direta com a solubilidade dos mesmos em água enquanto que a sua volatilidade diminui à medida que aumenta a massa molecular dos compostos considerados.

A tendência à adsorção dos compostos pelo carbono orgânico sedimentar pode ser avaliada pelo coeficiente de partição com carbono (log K_{oc}), que é a razão entre as concentrações das substâncias que se encontram adsorvidas ao carbono

orgânico e à fase aquosa. Quanto maior este parâmetro, maior será a preferência de acumulação dos poluentes poliaromáticos nos sedimentos (tabela II.2).

A tendência à bioacumulação dos HPA pode ser aferida pelo coeficiente de partição octanol – água (log K_{ow}), que é a razão entre as concentrações das substâncias em octanol e água, parâmetro que quantifica a partição dos compostos entre a água e a biota. Altos valores deste coeficiente indicam alta bioacumulação.

Devido à baixa solubilidade e alto coeficiente de partição octanol / água (log Kow), quando em meio aquoso, os HPA tendem a se associar com as partículas sólidas, minerais ou pelotas fecais, sendo acumulados nos sedimentos de fundo, que funcionam como reservatórios de contaminantes hidrofóbicos (Bixian et al., 2001).

Tabela II.2 – Propriedades físico-químicas dos HPA prioritários (PETROBRÁS, 2002)

HPA		Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água a 25°C (mg/l)	log K_{ow}	log K_{oc}
1	Naftaleno	80	218	30	3,4	3,11
2	Acenaftileno	92	265	3,93	4,07	1,4
3	Acenafteno	96	279	3,47	3,92	3,66
4	Fluoreno	116	293	1,98	4,18	3,86
5	Fenantreno	101	340	1,29	4,5	4,15
6	Antraceno	216	340	$7x10^{-2}$	4,6	4,15
7	Fluoranteno	111	-	$2,6x10^{-1}$	5,22	4,58
8	Pireno	149	360	$1,4x10^{-1}$	5,18	4,58
9	Benzo (a) antraceno	158	400	$1,4x10^{-2}$	5,61	5,3
10	Criseno	255	-	$2x10^{-3}$	5,91	5,3
11	Benzo (b) fluoranteno	167	-	$1,2x10^{-3}$	6,12	5,74
12	Benzo (k) fluoranteno	217	480	$5,5x10^{-4}$	6,84	5,74
13	Benzo (a) pireno	179	496	$3,8x10^{-3}$	6,5	6,74
14	Indeno (1,2,3-cd) pireno	163	-	$6,2x10^{-2}$	6,58	6,2
15	Dibenzo (a,h) antraceno	262	-	$5,0x10^{-3}$	6,5	6,52
16	Benzo (g,h,i) perileno	222	-	$2,6x10^{-4}$	7,1	6,2

log K_{ow} = Coeficiente de partição octanol-água;log K_{oc} = Coeficiente de partição com carbono

Os HPA são biodegradáveis em condições aeróbicas, numa velocidade inversamente proporcional ao aumento da massa molecular. Os HPA podem ficar oclusos em partículas de fuligem, retardando possíveis alterações através da degradação microbiana, foto-degradação e oxidação química (Readman et al., 2002).

Alguns parâmetros meteorológicos influenciam diretamente na concentração e distribuição dos HPA no meio ambiente costeiro, dentre os quais destacam-se direção e intensidade dos ventos, temperatura ambiental e pluviosidade. O fluxo atmosférico é considerado um dos maiores contribuintes para os ecossistemas costeiros, sendo estimado em algumas ordens de grandeza superior às fontes de descargas fluviais e/ou esgotos (Motelay – Massei et al., 2003).

Os HPA são compostos semivoláteis presentes na atmosfera, associados tanto à fase de vapor quanto à particulada, e podem ser depositados na superfície pelo impacto direto entre as partículas e as moléculas gasosas (deposição seca) ou por precipitação (deposição úmida).

Embora os HPA sejam principalmente concentrados em zonas urbanas com alta densidade populacional e/ou industrializadas, eles também podem ser encontrados em zonas remotas porque são persistentes no ambiente e têm a habilidade de serem transportados pelo vento por longas distâncias (Motelay – Massei et al., 2003), favorecendo a contaminação de áreas remotas por via atmosférica (Raoux et al., 1999; Mai et al., 2002). Graças às precipitações atmosféricas, esses compostos podem chegar diretamente aos reservatórios hídricos superficiais e serem incorporados às águas do escoamento superficial (Lipiatou & Albaiges, 1997).

Uma vez que a maioria dos HPA é encontrada em aerosol, a deposição seca é a principal responsável pelo seu aporte nas proximidades de áreas urbanas e industriais enquanto que a deposição úmida predomina em áreas remotas, porque as nuvens acumulam HPA particulado e gasoso e os transportam para longe das suas fontes primárias (Motelay – Massei et al., 2003).

A distribuição desses compostos no ambiente é regulada pelas suas propriedades físicas e químicas e pelas características climáticas. As baixas

temperaturas típicas das condições ambientais do inverno diminuem a eficiência da degradação fotoquímica dos HPA e promove a maior acumulação dos HPA de alto e baixo peso molecular na atmosfera. Por outro lado, altas taxas de precipitação contribuem para aumentar a concentração dos HPA de baixo peso molecular (Motelay – Massei et al., 2003). Estes fatos sugerem a necessidade de se promover estudos para avaliação dos níveis de contaminação dos ambientes costeiros tanto em períodos de verão quanto no inverno.

A natureza dos sedimentos (granulometria, conteúdo de matéria orgânica e composição mineralógica), bem como a dinâmica das ondas, influenciam a acumulação de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos. Regiões com sedimentos argilosos e ricos em matéria orgânica, protegidos da ação das ondas, são zonas de preferencial acumulação, quando comparadas com aqueles locais de substrato grosseiro e sob a ação direta das ondas (Le Dréau et al., 1997).

A associação de HPA com partículas sedimentares pesadas (pelotas fecais, por exemplo) em ambiente marinho, é considerada como principal mecanismo de transporte desses compostos da superfície até os sedimentos de fundo, ao longo da coluna dágua (Gogou et al., 2000). Sedimentos finos e anóxicos funcionam, portanto, como depósitos de HPA onde os compostos podem permanecer por muitos anos (Woodhead et al., 1999; Readman et al., 2002). Assim sendo, atenção especial deve ser dispensada aos manguezais, uma vez que as características pedológicas e sedimentológicas do substrato favorecem a fixação de poluentes orgânicos.

II.2.3 – Toxicidade e poluição ambiental causadas pelos hidrocarbonetos

Quando ocorrem acidentes ambientais envolvendo aporte de óleo e/ou derivados em ambientes marinhos, muitos são os tipos de problemas sentidos pela fauna e flora e, conseqüentemente, pela comunidade humana que vive nas proximidades das áreas atingidas pelos poluentes.

De um modo geral, as conseqüências da poluição por hidrocarbonetos de petróleo incluem:

- Morte de organismos marinhos, como peixes, moluscos, crustáceos e aves marinhas;
- Gosto de óleo mineral no marisco para consumo humano;
- Presença de manchas de óleo nos sedimentos, água das praias e nos aqüíferos costeiros;
- Efeitos subletais em organismos: interferência nas funções celulares e fisiológicas; alterações nos padrões de reprodução; ruptura da cadeia alimentar; mudanças nas características populacionais;
- Os alcanos de baixo peso molecular, que apresentam maior solubilidade na água do mar, podem causar necrose e anestesia se em baixas concentrações e danos celulares e morte, se em altas concentrações;

A magnitude dos efeitos da poluição por hidrocarbonetos está condicionada por:

- Natureza química e concentração dos compostos hidrocarbonetos aportados ao meio ambiente;
- Fatores abióticos: hidrodinâmica local, temperatura, oxigênio dissolvido, concentração de nutrientes inorgânicos na água do mar, tipo de substrato;
- Presença de organismos degradadores de hidrocarbonetos;

Dentre os hidrocarbonetos, aqueles que têm merecido especial atenção dos pesquisadores são os HPA. O interesse pela determinação da composição e concentração destes compostos decorre da sua ação tóxica sobre a biota e o homem. O conhecimento sobre suas fontes, comportamento e distribuição no meio ambiente é um requisito essencial para um melhor controle das atividades humanas responsáveis pela contaminação e poluições ambientais por HPA, podendo influenciar a tomada de decisão quanto à limpeza e remediação dos locais considerados contaminados (Figueiredo, 1999; Stout et al., 2001).

Os HPA de baixo peso molecular têm um significado de toxicidade aguda, enquanto que alguns HPA de alto peso molecular exibem grandes efeitos carcinogênicos e mutagênicos. O mais potente destes compostos é o benzo (a) pireno. Além deste, destacam-se benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)pireno e dibenzo(a,i)pireno são também carcinogênicos (Witt, 1995).

Alguns organismos marinhos filtradores apresentam a capacidade de acumular uma série de compostos, em especial os HPA, servindo, portanto como indicadores de poluição nesses ambientes (Shchekaturino et al., 1995).

Os hidrocarbonetos são apontados pela legislação ambiental e por especialistas como poluentes quando presentes no meio aquático em concentrações elevadas.

Entende-se por contaminação *"a introdução, no meio ambiente, de elementos em concentrações nocivas à saúde humana, tais como: organismos patogênicos, substâncias tóxicas ou radioativas"* (Lei nº 6.938/81). Termo usado, muitas vezes, como sinônimo de poluição, porém, quase sempre empregado em relação direta aos efeitos sobre a saúde do homem, a poluição é definida como *"a adição ou o lançamento de qualquer substância, matéria ou forma de energia (luz, calor, som) ao meio ambiente em quantidades que resultem em concentrações maiores que as naturalmente encontradas. A degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem materiais ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (*Lei nº 6.938/81*)".*

Em função da inexistência de critérios quantitativos na legislação brasileira, específicos para a avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos costeiros quanto às concentrações de hidrocarbonetos presentes, opta-se por adotar valores de concentrações estabelecidas para regiões de clima temperado, onde os processos de remoção do óleo não ocorrem na mesma velocidade que a observada em climas tropicais. Esses critérios devem, portanto, ser examinados com cautela uma vez que as condições climáticas brasileiras são distintas daquelas para as quais os valores limites de toxidez dos diversos compostos foram definidos.

A tabela II.3 mostra valores limites de concentração dos compostos HPA prioritários em sedimentos, admitidos por diferentes órgãos regulamentadores.

Os valores **ER – L** (effects range-low) representam um limite inferior para as concentrações dos compostos, abaixo dos quais raramente são observados efeitos biológicos adversos. Quando as concentrações dos poluentes são superiores aos valores **ER – M** (effects range-median), ocorrem freqüentemente efeitos adversos nos sistemas biológicos (Tam et al., 2001).

A agência ambiental canadense (Environment Canada, 1998) estabelece padrões de qualidade temporários (**PQT**) e níveis de efeitos prováveis (**NEP**) para sedimentos marinhos. Efeitos biológicos adversos normalmente não são observados para valores de concentração inferiores ao **PQT** enquanto que são freqüentes para concentrações maiores que o **NEP**.

Tabela II.3 – Risco à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPA adotados por diversas agências regulamentadoras citadas por Lee & Yi, 1999; Tam et al., 2001

	COMPOSTOS	RISCO À SAÚDE	NOAA		Environment Canadá, 1998	
			ERL ng/g	ERM ng/g	PQT ng/g	NEP ng/g
1	Naftaleno	Não carcinogênico	160	2.100	34,6	391
2	Acenaftileno	-	44	640	5,87	128
3	Acenafteno	-	16	500	6,71	88,9
4	Fluoreno	Não carcinogênico	19	540	21,2	144
5	Fenantreno	Não carcinogênico	240	1.500	86,7	544
6	Antrac eno	Não carcinogênico	853	1.100	46,9	245
7	Fluoranteno		600	5.100	113	1.494
8	Pireno	Não carcinogênico	665	2.600	153	1.398
9	Benzo(a)antraceno	Carcinogênico	261	1.600	74,8	693
10	Criseno	Fracamente carcinogênico	384	2.800	108	846
11	Benzo(b)fluoranteno	Fortemente carcinogênico	-	-	-	-
12	Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	-
13	Benzo(a)pireno	Fortemente carcinogênico	430	1.600	88,8	763
14	Indeno(1,2,3 –cd)pireno	Carcinogênico	na	Na	Na	na
15	Dibenzo(a,h,)antraceno	Fortemente carcinogênico	63,4	260	6,2	135
16	Benzo(g,h,i)perileno	Não carcinogênico	-	-	-	-
TOTAL HPA (ng/g)			4022	44.792	-	-

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration **ERL**: limite inferior (effective range low); **ERM**: limite médio (effective range medium)

Environment Canadá, 1998: **PQT** = padrões de qualidade temporários; **NEP** = níveis de efeitos prováveis.

II.2.4 – Fonte dos hidrocarbonetos em ambientes marinhos

Diversos autores (Colombo et al., 1989; Le Dréau et al., 1997; Raoux et al., 1999; Woodhead et al., 1999; Novelli, 1995;Novelli 2000; Figueiredo, 1999; Nishigima et al., 2001; Mai et al., 2002; Stout et al., 2001; Zakaria et al., 2001; Readman et al., 2002, entre outros) identificaram as principais fontes de hidrocarbonetos antropogênicos e naturais em sedimentos marinhos, citadas a seguir.

a) Fontes de hidrocarbonetos antropogênicas:

- ✓ Efluentes industriais e esgotos urbanos;
- ✓ Drenagem fluvial;
- ✓ Derrames acidentais de óleo envolvendo operações de abastecimento e lavagem de tanques de navios petroleiros em zonas portuárias;
- ✓ Produção de petróleo no mar: vazamentos de óleo produzido; drenagem de material presente nas estruturas das plataformas; água de produção; lama e cascalho decorrentes da perfuração;
- ✓ Transporte (em especial por tubovias), estocagem e refino de petróleo;
- ✓ Aporte atmosférico, devido à queima de gás natural, carvão e derivados de petróleo (em especial, nos grandes centros urbanos e industriais).

b) Fontes de hidrocarbonetos de ocorrência natural:

- ✓ Atividades magmáticas em fundo oceânico;
- ✓ Síntese por organismos marinhos ou terrestres;
- ✓ Combustão espontânea de biomassa;
- ✓ Diagênese de precursores naturais;
- ✓ Erosão de sedimentos continentais.

A tabela II.4 mostra o volume de hidrocarbonetos de petróleo que é lançado anualmente ao mar.

Tabela II.4 – Contribuição das diferentes fontes de hidrocarbonetos em ambiente marinho (modificado de PETROBRÁS, 2002)

FONTES DE HIDROCARBONETO EM AMBIENTE MARINHO	MTA	HC (%)
Operações com navios e outras operações de transporte	1,10	34,30
Esgotos municipais e industriais e descargas pluviais	1,00	31,30
Acidentes com navios petroleiros	0,40	12,50
Deposição atmosférica	0,30	8,40
Exudação e erosão naturais	0,25	7,80
Efluentes de refinarias	0,10	3,10
Produção de óleo no mar	0,05	1,60

HC = hidrocarbonetos; MTA = 10^6 toneladas de hidrocarbonetos / ano

As exudações naturais são responsáveis por aproximadamente 600.000 ton/ano de petróleo lançados ao ambiente. Normalmente, esses são locais onde também existem atividades de produção de petróleo, podendo ser considerados como laboratórios naturais muito importantes, pois permitem estudar e entender a dinâmica do óleo no ambiente, bem como estudar as respostas de organismos marinhos à presença de óleo. Exudações naturais de petróleo são freqüentes ao longo do tempo geológico, porém não há registros de acumulações dos compostos uma vez que ao ser introduzido no ambiente, sob condições favoráveis, o petróleo pode ser degradado.

A produção de óleo e gás responde por aporte de petróleo ao mar graças a derrames acidentais em decorrência de *blow out* (produção descontrolada de um poço de petróleo), descarte de água produzida e lama de produção impregnada com óleo. Tem-se verificado uma diminuição do volume de óleo aportado no mar em função da produção, principalmente devido à maior fiscalização dos órgãos regulamentadores. Apesar do pequeno volume comparado com outras atividades, esse óleo mineral pode provocar contaminação crônica no ambiente marinho.

O consumo de petróleo é a maior fonte de contribuição antropogênica de hidrocarboneto / petróleo no mar. Resulta da queima de combustível e erosão de áreas urbanas. Uma vez que a origem dessa fonte de petróleo está nos continentes, os rios e esgotos urbanos e industriais representam a mais significante fonte de petróleo em ambiente marinho.

Nas últimas décadas ocorreu um aumento do uso de combustíveis fósseis pela sociedade, o que exigiu grandes investimentos globais visando expandir as reservas concentradas em ambiente marinho e incrementar o volume de petróleo produzido. A distribuição geográfica mundial das principais reservas e da produção de petróleo, mostrada na figura II.24, originou uma rede de distribuição de petróleo e derivados aos centros consumidores formada por uma grande frota de navios petroleiros de bandeiras diversas e sistemas de dutos submarinos, interligando as áreas de produção, refino e consumo.

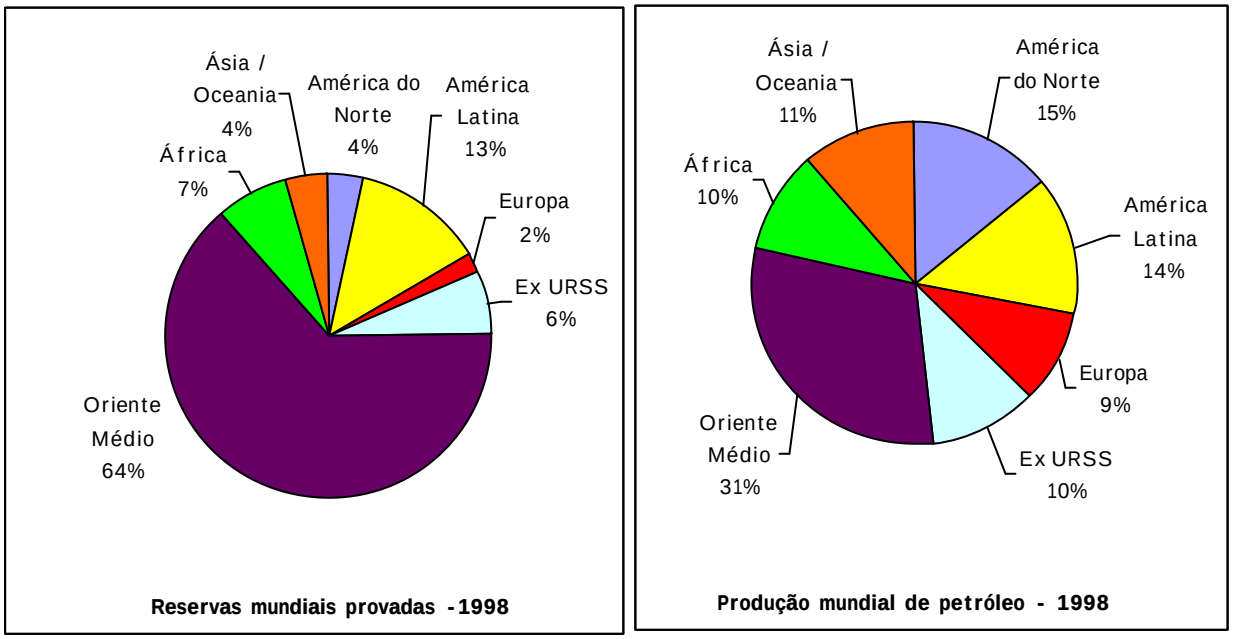


Figura II.24 – Reservas e produção mundiais de petróleo – 1998 (ANP, 2002.)

Levando-se em consideração os dados quantitativos globais, os acidentes envolvendo a cadeia produtiva do petróleo são apontados pela literatura como importantes fontes poluidoras dos ecossistemas marinhos, em especial as operações de transporte de petróleo por meio de navios. Locais onde existem rotas

de navegação estão constantemente sujeitos a acidentes envolvendo lançamentos de petróleo e derivados no mar (Le Dréau et al., 1997).

As refinarias de petróleo e seus efluentes são apontados como principais fontes de hidrocarbonetos em sedimentos estuarinos (Woodhead et al., 1999). O refino de petróleo pode contribuir para aumentar o conteúdo de matéria orgânica nos sedimentos marinhos, uma vez que as áreas adjacentes a refinarias recebem quantidades irregulares de hidrocarbonetos por ano, com composição bastante variável em função dos diferentes óleos crus que são tratados nessas unidades. Assim sendo, nesses locais, a complexidade dos efluentes impede a idealização de um perfil cromatográfico característico, que permita a identificação da origem dos poluentes presentes (Le Dréau et al., 1997).

Nos grandes centros urbanos os lançamentos de esgotos domésticos e industriais em corpos hídricos merecem destaque dentre as diversas fontes de hidrocarbonetos. Volumes consideráveis de petróleo e derivados são introduzidos constantemente no ambiente pelas descargas dos efluentes industriais e acidentes envolvendo derrames de óleo (Raoux et al., 1999; Readman et al., 2002).

Observando-se os dados da tabela II.4, nota-se uma significativa contribuição atmosférica na introdução de hidrocarbonetos ao mar. Os gases provenientes da exaustão veicular e de outros processos de combustão, comuns nos grandes centros urbanos, são fontes importantes de compostos orgânicos, em especial de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Stout et al., 2001; Readman et al., 2002).

Considerando-se ainda os HPA antropogênicos, outras vias de acesso em zonas costeiras próximas a centros urbanos são a erosão continental e a descarga de esgotos (Tolosa et al., 1996; Lipiatou et al., 1997; Raoux et al., 1999).

Os processos erosivos, associados ao crescimento populacional e desmatamento nos centros urbanos e rurais, aportam aos oceanos e baías elevados volumes de hidrocarbonetos associados aos sedimentos carreados pelos cursos hídricos superficiais. Programas institucionais de redução e/ou erradicação do desmatamento e queimadas, práticas agrícolas muito freqüentes em áreas rurais

brasileiras, devem ser conduzidos com vistas a minimizar a contribuição de hidrocarbonetos, promovida pela erosão natural e por descargas pluviais.

II.2.5 – Identificação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos marinhos

A identificação detalhada das fontes de poluição por óleo é essencial para a sua efetiva redução. Neste propósito, a composição molecular do petróleo pode ser usada para a determinação destas fontes e marcadores moleculares têm sido aplicados na investigação de alguns acidentes envolvendo derrames de óleo em ambientes marinhos (Barakat et al., 1999; Barakat et al., 2002; Bence et al., 1996; Boehm et al., 1997; Wang et al., 1999a; Wang et al., 1999b; Zakaria et al., 2000; Zakaria et al.,2001).

Os diferentes tipos de hidrocarbonetos não ocorrem isoladamente, sendo encontrados no ambiente marinho, freqüentemente, sob a forma de misturas complexas de hidrocarbonetos aromáticos e não-aromáticos, originárias de múltiplas fontes, cuja discriminação é possível através do emprego de moléculas específicas, denominadas hidrocarbonetos marcadores, marcadores moleculares ou biomarcadores (Figueiredo, 1999).

Biomarcadores são compostos orgânicos de natureza específica e com estabilidade química numa certa escala de tempo, cujas origens e modificações estruturais podem ser inferidas a partir de suas estruturas moleculares e mesmo de suas composições isotópicas. Os biomarcadores podem ser usados para inferir a origem natural ou antrópica das substâncias orgânicas aportadas ao meio ambiente, ou ainda na correlação entre poluentes orgânicos e agentes poluidores (Peters & Moldowan, 1993).

O destino do óleo derramado em ambiente costeiro depende de inúmeros fatores físico-químicos e biológicos, envolvendo evaporação, foto-oxidação e biodegradação, que combinados recebem a denominação de intemperismo. Esses

processos reduzem a concentração do óleo nos sedimentos e provocam mudanças significativas na composição dos hidrocarbonetos, dificultando a sua identificação (Munoz et al., 1997a; Munoz et al., 1997b).

A compreensão da natureza e distribuição das fontes de petróleo no ambiente marinho é a chave para compreender os seus efeitos potencias, os quais dependem das seguintes propriedades:

a) viscosidade: interfere na velocidade do intemperismo do óleo; óleos com alta viscosidade não são espraiados formando finas camadas de óleo sobre a água, logo são lentamente intemperizados. Pode ocorrer formação de "*tarballs"* (pelotas de alcatrão) que podem ser transportados por longas distâncias ao longo da costa e aumentar o tempo de residência do óleo.

b) densidade: é a propriedade usada na indústria petrolífera para distinguir óleos leves dos pesados, normalmente em escala API. É um parâmetro regulador do seu intemperismo em meio marinho porque vai definir se o óleo vai se espraiar sobre a água ou se depositar. Uma vez que a densidade da água é normalmente 1,0 g/cm^3 a 15°C e do óleo 0,77 - 0,99 g/cm^3 a 15°C, a maioria dos óleos flutuam sobre a água, mesmo os mais pesados. No entanto, os óleos mais leves apresentam alta taxa de intemperização (evaporação + biodegradação) graças à presença de compostos com menor peso molecular enquanto que óleos pesados, devido à sua composição, são mais persistentes no ambiente.

c) solubilidade: normalmente, a solubulidade do óleo na água é de 100 ppm e não interfere na sua evaporação e sim no aumento da toxicidade da água, que pode acarretar problemas para a biota.

Os alcanos de cadeias curtas e hidrocarbonetos aromáticos simples são rapidamente perdidos, mas moléculas cíclicas complexas como as dos hopanos e esteranos são raramente afetadas e freqüentemente usadas em Geoquímica do Petróleo como indicadores de fontes de hidrocarbonetos, grau de alteração e maturação do petróleo na bacia sedimentar. Parâmetros geoquímicos baseados nesses compostos são também os principais discriminantes, os quais permitem a identificação de óleo derramado no ambiente natural (Le Dréau et al., 1997; Readman et al., 2002).

Na tentativa de estimar a contaminação de sedimentos marinhos por petróleo e derivados, numerosos índices geoquímicos têm sido propostos a partir das concentrações dos diferentes compostos aromáticos e saturados. Estudos visando determinar valores máximos e mínimos de concentrações de hidrocarbonetos (alcanos e HPA, principalmente) em sedimentos são realizados em diversas partes do mundo, objetivando a criação de parâmetros referenciais para os estudos de avaliação do comprometimento ambiental dos ecossistemas marinhos (Colombo et al., 1989; Volkman et al., 1980; Readman et al., 2002; Mai et al., 2002, entre outros).

II.2.5.1 – Origem dos hidrocarbonetos saturados

Dentre os hidrocarbonetos saturados, os n-alcanos, iso-alcanos e alcanos cíclicos são freqüentemente reportados na literatura como indicadores da origem da matéria orgânica acumulada nos sedimentos marinhos e para inferir a existência de poluição por óleo no ambiente. Adicionalmente, o uso de índices específicos calculados a partir da ocorrência de HPA diminui a subjetividade do processo de avaliação da origem dos hidrocarbonetos sedimentares.

Diversos grupos de animais e vegetais de origem continental ou marinha sintetizam n-alcanos com predominância de cadeias com número ímpar de carbonos. Os n-alcanos de origem terrestre, derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares apresentam cadeias longas de carbono na faixa de nC_{23} a nC_{35}, com predomínio de nC_{25}, nC_{27}, nC_{29} ou nC_{31}, conforme características da vegetação local. O fitoplâncton marinho sintetiza pristano e n-alcanos, normalmente com compostos entre nC_{15} a nC_{21}. Em sedimentos marinhos recentes, têm-se detectado n-alcanos com predomínio de cadeias pares de carbono, entre nC_{16} a nC_{24}, relacionados a bactérias marinhas (Colombo et al., 1989; Aboul-Kassim & Simoneit, 1995; Aboul-Kassim & Simoneit, 1996; Stout et al., 2001; Nishigima et al., 2001).

A razão nC_{29}/nC_{17} pode fornecer informações sobre a contribuição relativa da matéria orgânica terrestre ou marinha na composição dos hidrocarbonetos

marinhos biogênicos sedimentares, uma vez que nC_{17} predomina na distribuição de lipídios derivados de algas e diversas bactérias marinhas enquanto que nC_{29} é abundante em vegetais terrestres. A predominância de n – alcanos nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} pressupõe compostos de origem continental. (Snedaker et al., 1995; Le Dréau et al., 1997).

Em ambientes próximos aos continentes (os manguezais, por exemplo), normalmente os n-alcanos terrestres predominam sobre os marinhos, principalmente nas proximidades de descargas fluviais (Gogou et al., 2000). A predominância de compostos entre nC_{27} – nC_{31} sobre nC_{15} –nC_{17}, muitas vezes observada nos sedimentos marinhos, pode estar relacionada a diversos fatores, entre os quais pode-se citar a baixa produtividade primária do ambiente considerado ou a preservação preferencial de matéria orgânica de origem terrestre, mais refratária, sobre a planctônica marinha. O transporte atmosférico de matéria orgânica terrestre em direção aos oceanos é outra possível explicação para o fato (Tolosa et al., 1996).

A matéria orgânica de origem aquática ($<nC_{20}$) é preferencialmente remineralizada durante a deposição dos sedimentos e na interfácie água – sedimento, o que resulta numa aparente predominância da matéria orgânica de origem continental (Wu et al., 2001; Wu et al., 2003).

O cálculo do índice preferencial de carbono (IPC), considerado em várias faixas de número de carbono, reflete a abundância relativa de n-alcanos com número de carbono ímpar ou par na estrutura, servindo como indicador de origem biogênica recente ou fóssil dos hidrocarbonetos presentes no meio ambiente. Quando o IPC é maior que 1 verifica-se a predominância de moléculas com número ímpar de carbono, quando menor que a unidade, a predominância é das moléculas com número par de carbono. (Le Dréau et al., 1997; Wu et al., 2001).

Em áreas urbanas ou próximas de descargas fluviais, compostos entre nC_{27} – nC_{31} são diluídos por diferentes proporções de hidrocarboneto fóssil, caracterizado por apresentarem índice preferencial de carbono (IPC) < 1. Isso pode ocorrer juntamente com uma alta mistura complexa não resolvida (MCNR) e hopanos C_{32} – C_{35} (22S e R), características de hidrocarbonetos derivados de petróleo. (Tolosa et al., 1996).

Os isoprenóides pristano e fitano são comumente encontrados em sedimentos marinhos costeiros, com abundância relacionada às características ambientais locais e são considerados bons indicadores de origem da matéria orgânica e contaminação do ambiente por petróleo (Lê Dréau et al., 1997). Em sedimentos marinhos não contaminados por petróleo, o pristano ocorre com concentrações que variam entre 0,4–5,5 $ng.g^{-1}$ (Readman et al., 2002). Quando a razão **P/F** é muito maior que 1 é possível sugerir uma contribuição biogênica no conteúdo da matéria orgânica, uma vez que o zooplâncton sintetiza pristano (Tolosa et al., 1996).

A razão **P/F** varia amplamente entre os diferentes tipos de petróleo, refletindo as características do ambiente deposicional de origem. É usada para estudar a contribuição biogênica ou petrogênica (fóssil) na composição da matéria orgânica sedimentar.

As razões entre $\boldsymbol{nC_{17}}$ **/ P** e $\boldsymbol{nC_{18}}$ **/ F** são usadas como indicadoras do estado de biodegradação ou intemperização diferenciada de n-alcanos e iso-alcanos dos hidrocarbonetos devido à preferencial degradação dos compostos lineares com relação aos ramificados e sugerem contaminação petrogênica (tabela II.5).

Outros parâmetros geoquímicos podem ser usados, adicionalmente, na avaliação da origem da matéria orgânica: **Hl / Hp, S n-alcanos /** $\boldsymbol{nC_{16}}$**; % n-alcanos terrestres; % de n-alcanos marinhos**.

O índice **Hl / Hp** corresponde à razão entre os somatórios dos n-alcanos inferior a nC_{20} (Hl = hidrocarbonetos leves) e superiores a nC_{21} (Hp = hidrocarbonetos pesados). Sua interpretação depende da análise conjunta com outros parâmetros que indiquem origem biogênica ou fóssil para a matéria orgânica sedimentar (Commendatore et al., 2000).

Uma abundância relativa em $\boldsymbol{nC_{16}}$ pode sugerir uma contaminação petrogênica. Assim sendo, a razão entre o somatório dos n-alcanos e a concentração de nC_{16}, tende a ser pequena (<15) para sedimentos contaminados por petróleo e assume valores grandes (> 50) quando se trata de matéria orgânica biológica (Zheng & Richardson, 1999; Commendatore et al., 2000). A quantificação

do nC_{16} pode ser influenciada pela intemperização deste composto no meio ambiente, logo o emprego deste índice deve ser visto com cautela.

As tabelas II.5 e II.6 resumem as principais interpretações possíveis de serem feitas com base nos valores dos parâmetros geoquímicos acima descritos.

Tabela II.5 – Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HC, envolvendo n-alcanos, pristano e fitano.

PARÂMETROS GEOQUÍMICOS	INTERPRETAÇÃO
P / F ≤ 1	Contaminação por petróleo (a,c)
P / F >>1	Matéria orgânica recente (a,c,d,f)
nC_{17} / P e nC_{18} / F altos	Indicativo da presença de óleo bruto recente (b) ou matéria orgânica recente (a)
nC_{17} / P e nC_{18} / F baixos (0 – 1)	Indicativo da presença de resíduos oleosos degradados (a,b)
Altos valores de nC_{23} e nC_{25}	Contribuição de matéria orgânica recente (d)
HC_{Mar} / HC_{Ter} > 1	Predomina HC produzido por plâncton, marinho (e,h)
HC_{Mar} / HC_{Ter} < 1	Predomina HC de origem terrestre (e, g,h)

(a) Le Dréau et al., 1997; (b) Colombo et al., 1989; (c) Readman et al., 2002; (d) Commendatore et al., 2000; (e) Snedaker et al., 1995; (f) Tolosa et al., 1996; (g) Wu et al., 2001; (h) Gogou et al., 2000.

P = pristano; F = fitano; HC Mar = (HC produzido por plâncton, marinho) = nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + P; HC Ter= (HC de origem terrestre) = nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}

Tabela II.6 – Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HC, envolvendo alcanos normais.

PARÂMETROS GEOQUÍMICOS	INTERPRETAÇÃO
S n-alcanos / nC_{16} < 15 S n-alcanos / nC_{16}> 15	sedimentos contaminados por petróleo (c, e) matéria orgânica recente (c, e)
Hl /Hp > 1 Hl /Hp < 1	Algas, plâncton; presença de óleo leve, recentemente derramado no ambiente (c) Bactérias, plantas superiores; reflete a presença de óleo pesado ou biodegradado (c)
IPC < 1	Contaminação do ambiente por petróleo (a,b, c, g, h)
IPC entre 1 – 4	Mistura de hidrocarbonetos de origem biogênica recente e fóssil, sem predominância (b)
IPC entre 3 – 6	sedimentos recentes não contaminados; presença de n-alcanos biogênicos, marinhos ou continentais, inferida a partir do número de carbono do conjunto de compostos considerados (a,b,c)
Predomina IPC $_{16\text{-}20}$	Relativo a fitoplâncton e bactérias (c)
Predomina IPC $_{22\text{-}26}$	Relativo a detritos algais (c)
Predomina IPC $_{26\text{-}36}$	Relativo a vegetação continental (a) (d)

a) Colombo et al., 1989; **(b)** Le Dréau et al., 1997; **(c)** Commendatore et al., 2000; **(d)** Stout et al., 2001; **(e)** Snedaker et al., 1995; **(f)** Yunker et al., 1999; **(g)** Wu et al., 2001; **(h)** Zheng & Richardson, 1999;

Hl (HC leves) / Hp (HC pesados) = S n-alcanos = nC_{20} / S n-alcanos = nC_{21};

IPC a $\rightarrow$ b = $\left\{0{,}5 \bullet \left[\sum_{a+1}^{b-1} nCímpares \div \sum_{a}^{b-2} nCpares\right] + \left[\sum_{a+1}^{b-1} nCímpares \div \sum_{a+2}^{b} nCpares\right]\right\}$, onde a e b são n-alcanos com cadeias carbônicas pares

Nos cromatogramas de hidrocarbonetos saturados (figura II. 25), os picos referem-se principalmente a n-alcanos com número de carbono variando entre nC_{13} a nC_{35}, alcanos ramificados, incluindo os isoprenóides dentre os quais destacam pristano e fitano e alcanos cíclicos (Aboul-Kassim & Simoneit, 1995). Nesses cromatogramas, as feições acima descritas referem-se aos compostos resolvidos por cromatografia gasosa, enquanto que a ondulação na base do cromatograma,

denominada “hump”, relaciona-se à MCNR – mistura complexa não resolvida, geralmente considerada uma mistura de vários compostos de estruturas complexas (isômeros estruturalmente complexos, homólogos de estrutura ramificada e cíclica), que não podem ser resolvidos por cromatografia gasosa (Bouloubassi et al., 1993; Bouloubassi et al., 1997; Bouloubassi et al., 2001; Killops et al., 1990; Le Dréau et al., 1997; Readman et al., 2002).

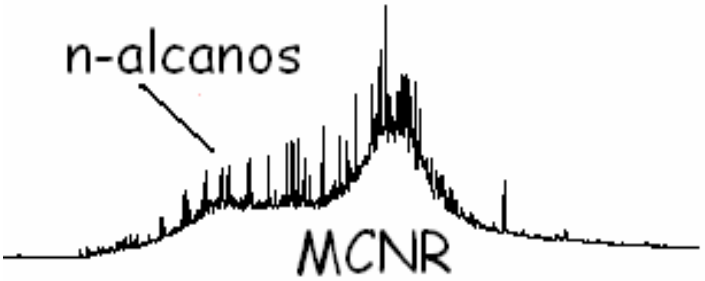


Figura II. 25 – Cromatograma exibindo picos de n-alcanos e mistura complexa não resolvida (MCNR)

A degradação do petróleo, tanto no reservatório quanto em sedimentos recentemente poluídos, resulta na remoção de componentes com cadeias alquiladas, em especial os n-alcanos. A depletação em alcanos nos petróleos biodegradados promove a detecção da MCNR nos cromatogramas pelo aumento relativo das concentrações dos seus componentes, uma vez que as moléculas que a constituem são resistentes à biodegradação e podem ser acumuladas em sedimentos. Neste caso, uma forte depletação ou total ausência de n-alcanos é comum, resultando em um cromatograma com MCNR proeminente. Se a biodegradação é moderada, apenas os n-alcanos de cadeia curta são depletados (Aboul-Kassim & Simoneit, 1995).

A abundância de uma MCNR em cromatogramas de hidrocarbonetos saturados é considerada como indicativo de biodegradação ou intemperização de resíduos de petróleo ou ainda de poluição por óleo (Killops et al., 1990; Le Dréau et al., 1997; Bouloubassi et al., 1993; Bouloubassi et al., 1997; Bouloubassi et al., 2001).

A ocorrência de MCNR tem sido usada por diversos autores na tentativa de identificar a origem, biogênica ou antrópica, dos hidrocarbonetos acumulados nos sedimentos marinhos. A ausência de MCNR é apontada como indicativo de origem biogênica enquanto que pequenas contribuições de MCNR ($<\mu g.g^{-1}$) podem estar relacionadas com atividades biológicas em matéria orgânica sedimentar ou intemperismo de rochas antigas (Readman et al., 2002).

A razão entre a mistura complexa não resolvida (MCNR) e hidrocarbonetos resolvidos do petróleo (HRP) tem sido usada como critério diagnóstico de contaminação por óleo em sedimentos marinhos. Uma razão **MCNR / HRP > 4** confirmaria a presença de resíduos de petróleo no ambiente, quando usada em conjunto com outros índices geoquímicos (Colombo et al., 1989; Killops et al., 1990; Aboul-Kassim & Simoneit, 1995; Readman et al., 2002 entre outros).

O índice **MCNR / HRP** deve ser usado com cautela, sempre analisado em conjunto com outros parâmetros geoquímicos, pois em virtude da alta atividade microbiana dos ambientes marinhos, mesmo sedimentos não poluídos por hidrocarbonetos de petróleo podem apresentar uma razão **MCNR / HRP** elevada como resultado de intensa degradação dos compostos resolvidos (Bernard et al, 1996). Assim sendo, os autores consideram que, sedimentos marinhos com relação **HTP / (COT X 10^{-4}) < 70**, ainda que apresentem uma razão **MCNR / HRP** elevada, não devem ser classificados como poluídos.

A mistura de contribuição petrogênica e biogênica terrestre na composição da matéria orgânica sedimentar produz cromatogramas com MCNR pronunciada, e picos definidos de n-alcanos com predominância de compostos com número ímpar de carbono, pristano e fitano (Aboul-Kassim & Simoneit, 1995).

As áreas urbanizadas onde há despejos de esgotos é comum observar-se nos cromatogramas a detecção de uma MCNR, relacionada ao conteúdo de óleos lubrificantes e resíduos de petróleo presentes nos efluentes (Gogou et al., 2000).

Geralmente, cromatogramas de áreas não industrializadas exibem a predominância de n-alcanos ímpares na faixa de nC_{25}-nC_{31}, indicativo de matéria orgânica de origem terrestre derivada de vegetais. Adicionalmente, esses

cromatogramas não apresentam MCNR proeminente e as concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo são baixas (Stout et al., 2001a).

Compostos como hopanos e esteranos são produzidos por bactérias e por degradação química de lipídios de ocorrência natural. O hopano, quando presente no meio com configuração ßß, é indicativo de fonte petrogênica (Stout et al., 2001). Compostos da família dos triterpanos pentacíclicos, como o oleanano e os bicardinanos são comuns em petróleos crus derivados de plantas (Zakaria et al., 2000; Zakaria et al., 2001). O esqualeno é usualmente atribuído a animais e, secundariamente, a microalgas (Readman et al., 2002).

A distribuição de terpanos em petróleos varia normalmente entre C_{19} – C_{35}, com predominância do C_{30} hopano e do C_{29} norhopano. Em alguns casos, C_{23} e C_{24} tricíclicos terpanos são relativamente abundantes. A distribuição de esteranos varia entre o C_{27} diasterano e o C_{29} esterano. Essas distribuições são específicas para petróleo (Hostettler et al., 1999).

II.2.5.2 – Origem e distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A distribuição dos compostos aromáticos difere em função das diferentes fontes e da composição química e temperatura de combustão da matéria orgânica. Os *fingerprints* dos compostos petrogênicos e pirolíticos podem ser usados para discriminar a origem dos mesmos. No entanto, dificuldades na identificação da origem dos HPA em sedimentos podem estar relacionadas à coexistência de várias fontes de poluição e às transformações intempéricas sofridas pelos HPA em meio natural.

Alguns HPA ocorrem naturalmente em minerais (coroneno) e outros (perileno) são sintetizados por bactérias, fungos ou algas, embora o aporte natural de HPA ao meio marinho seja geralmente baixo se comparado com fontes antropogênicas (Readman et al., 2002; Witt, 1995).

O perileno, considerado o mais importante HPA diagenético encontrado em sedimentos marinhos, embora produzido ***in situ*** por degradação biogênica sob condições anóxicas de precursores, também é relacionado a fontes petrogênicas e pirolíticas (Wakeham, 1996; Baumard et al., 1998). Colônias de microalgas (as diatomáceas, por exemplo) têm sido apontadas como prováveis precursores marinhos para o perileno em ambientes marinhos e lacustres. No entanto, as fontes naturais de perileno podem incluir organismos terrestres (Mai et al., 2002). O perileno está freqüentemente associado à erosão fluvial em sedimentos estuarinos (Readman et al., 2002).

A grande abundância do perileno quando comparada aos demais HPA pode ser usada como indicativo de origem natural deste composto. Concentrações de perileno superiores a 10% do total de isômeros penta-aromáticos indicam uma provável fonte diagenética e inferiores a 10%, uma provável origem pirolítica deste composto (Baumard et al.,1998; Wang et al., 1999; Readman et al., 2002),

Os compostos fluoranteno, pireno, benzo(a)pireno podem ser derivados de restos de incêndios. Ainda com relação ao benzo(a)pireno, ele é considerado um

marcador potencial da origem pirolítica dos HPA, uma vez que sua concentração no petróleo é desprezível (Stout et al., 2001b).

O reteno, em ambientes aquáticos, tem sido usado como marcador de combustão de madeira. Altas concentrações de reteno podem ainda indicar a presença de efluentes de indústrias de papel (Mai et al., 2002). No entanto, também pode ter ocorrência natural, derivado da oxidação diagenética de resinas de vegetação de coníferas em climas temperados, depois da deposição em sedimentos recentes. Outro HPA de ocorrência natural relacionada à degradação da vegetação superior é o simonellite (Yunker et al., 1996; Yunker et al., 1999; Yunker et al., 2002; Gogou et al., 2002; Stout et al., 2001b).

O naftaleno é derivado principalmente de atividades antropogênicas, em especial relacionadas ao aporte de petróleo no ambiente. Esse composto ocorre como uma fração significativa no petróleo cru ou derivados com frações leves e pode ser usado como marcador de origem petrogênica dos HPA (Tam et al., 2001).

A origem de HPA pode ser identificada por razões entre compostos individuais, baseados em peculiaridades da sua composição e distribuição em função da fonte emissora (Colombo et al., 1989). Razões entre Fenantreno e Antraceno e Fluoranteno e Pireno foram usadas por diversos autores, com este propósito (Soclo et al., 2000; Budzinski et al., 1997; Tam et al., 2001; Zeng et al., 1999; Zeng et al., 2002; Readman et al., 2002; Fang et al., 2003, entre outros).

O fenantreno é termodinamicamente mais estável que o antraceno e ocorre em maior concentração no petróleo, enquanto que o antraceno é normalmente associado a fontes pirolíticas, em decorrência de refino de petróleo ou incêndios em florestas. Compostos HPA petrogênicos são normalmente caracterizados por altas razões entre fenantreno e antraceno. O fluoranteno é termodinamicamente menos estável que o pireno, e a predominância de fluoranteno sobre pireno em sedimentos é classicamente atribuída a fontes pirolíticas com altas temperaturas de combustão (Baumard, 1998; Budzinski et al., 1997; Le Dréu et al., 1997; Tam et al., 2001).

A razão entre as concentrações dos compostos benzo(a)antraceno (BaA) e criseno (Ch) tem sido usada como auxiliar no diagnóstico da origem dos HPA sedimentares. Valores de **BaA / Ch < 0,4** são relacionados à lenta maturação da

matéria orgânica durante o soterramento da matriz mineral, indicando origem petrogênica (Soclo et al., 2000; Readman et al., 2002; Fang et al., 2003).

Comparando-se o comportamento dos compostos HPA de baixo e alto pesos moleculares, observa-se que as mudanças intempéricas de intensidades diferenciadas na composição final dos HPA ocorrem porque as reações de evaporação, dissolução e biodegradação são mais efetivas sobre os compostos aromáticos de baixo peso molecular, sendo portanto usadas como índices para avaliar o estado de intemperismo do petróleo (Zakaria et al., 2001).

Adicionalmente, a abundância relativa de razão entre HPA de alto em relação aos de baixo pesos moleculares é tipicamente encontrada em aerosol urbano e é característica de uma origem pirolítica enquanto que poluição petrogênica é caracterizada pela predominância de compostos HPA de baixo peso molecular (Soclo et al., 2000; Tam et al., 2001).

Uma vez que a maturação lenta da matéria orgânica a baixas temperaturas promove a formação de HPA alquilados, as altas razões entre HPA alquilados e seus homólogos não alquilados, a exemplo do metilfenantreno / fenantreno, sugerem origem petrogênica para os compostos poliaromáticos (Fang et al., 2003).

O uso dos índices acima mencionados deve ser levado a termo com reservas, uma vez que em áreas costeiras normalmente coexistem mais de uma fonte de matéria orgânica antropogênica (petrogênica e pirolítica), o que pode proporcionar interpretações conflitantes quanto à definição da origem da matéria orgânica estocada nos sedimentos marinhos.

Em especial, as razões entre os compostos Benzo(a)Antraceno / Criseno e Fluoranteno / Pireno não são sensíveis para definir origem de HPA em zonas onde ocorrem múltiplas fontes de poluentes (Fang et al., 2003). Nestes casos, para ajudar a elucidar a questão, os autores sugerem calcular as razões entre SHPA pirogênicos / SHPA e SHPA petrogênicos / SHPA, onde SHPA refere-se ao total de HPA nos sedimentos. A tabela II.7 sintetiza as observações quanto aos parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA.

Tabela II.7 – Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA

PARÂMETROS GEOQUÍMICOS	INTERPRETAÇÃO
SHPA (baixo MM) / SHPA (alto MM) > 1	Poluição petrogênica ou queima artesanal de carvão (a)
SHPA (baixo MM) / SHPA (alto MM) < 1	Poluição pirolitica (a)
An/ An + Fen < 0,1	Poluição petrogênica (b)
An/ An + Fen > 0,1	Poluição pirolitica
Fl / Fl + Py < 0,4	Poluição petrogênica (b)
Fl / Fl + Py entre [0,4;0,5]	Poluição pirolitica: combustão de petróleo (b)
Fl / Fl + Py > 0,5	Poluição pirolitica: combustão de carvão, grama, lenha (madeira) (b)
BaA / BaA + Ch < 0,2	Poluição petrogênica (b)
BaA / BaA + Ch entre [0,2; 0,35]	Mistura de fontes(b)
BaA / BaA + Ch > 0,35	Poluição pirolitica(b)
IP / IP + Bghi < 0,2	Poluição petrogênica (b)
IP / IP + Bghi entre [0,2; 0,5]	Poluição pirolitica: combustão de petróleo(b)
IP / IP + Bghi > 0,5	Poluição pirolitica: combustão de carvão, grama, lenha (madeira) (b)
BzF / BzP < 1	Poluição petrogênica (a)
BzF / BzP > 1	Poluição pirolitica (a)

(a) (Gogou et al., 2002; Soclo et al., 2000; Budzinski et al., 1997; Tam et al., 2001; Zeng et al., 2002; Yang, 2000; Le Dréu et al., 1997; Readman et al., 2002; Fang et al., 2003); (b) Yunker et al., 2002)

MM = Massa Molecular; HPA combustão = S HPA (alto MM);
S HPA (baixo MM) = S HPA de massa molecular 128, 152, 154, 166, 178;
S HPA (alto MM) = S HPA de massa molecular 202, 228, 252, 276, 278, 300, exceto perileno;
Fen = Fenantreno; An = Antraceno; Fl = Fluoranteno; Py = Pireno; BaA = Benzo(a)antraceno; IP = Indeno (1,2,3-cd) pireno; Bghi = Benzo(g,h,i)perileno; BzF = {Benzo(b)fluorantenos + Benzo(k)fluorantenos}; BzP = benzo(a)pireno; Ch = criseno

II.3 – MANGUEZAL: CARACTERÍSTICAS, IMPORTÂNCIA ECOLÓGICA E SUAS REAÇÕES DIANTE DO PETRÓLEO.

Caranguejo uçá, caranguejo uçá
Apanho ele na lama e boto no meu caçuá
Tem caranguejo, tem gordo guaiamum
Cada corda de dez eu dou mais um
Eu perdi a mocidade
Com os pés sujos de lama
Eu fiquei analfabeto
Mas meus filhos criou fama
Pelo gosto dos meninos
Pelo gosto da mulher
Eu já ia descansar
Não sujava mais meus pés
Os bichinhos tão criados
Satisfiz o meu desejo
Eu podia descansar
Mas continuo vendendo caranguejo

(Vendedor de Caranguejo, Gordurinha)

Fotografia II.26 – Vista do manguezal na Baía do Iguape (estação controle), município de Maragojipe / BA

II.3.1 – Manguezal: características e importância ecológica

O manguezal é um importante ecossistema costeiro característico de regiões tropicais e subtropicais, muito comum na costa brasileira. É um ambiente de transição entre os terrestres e marinhos, estando sujeito ao regime das marés. A vegetação típica do manguezal é caracterizada por colonizar substratos predominantemente finos, ricos em argila e matéria orgânica, anóxicos ou com baixos teores de oxigênio, sendo constituída por espécies lenhosas típicas, adaptadas às variações locais de salinidade (Novelli, 1995).

Regiões de manguezal dispõem de diplomas legais para sua proteção, tanto a nível federal quanto estadual e municipal, sendo considerados áreas protegidas, de preservação permanente ou reservas ecológicas, conforme o Código Florestal, Lei nº. 4.771, Artigo 2º, de 15/09/1965, Artigo 18º da Lei nº 6.938, de 31/08/1981, Decreto nº 89.336, de 31 de abril de 1984 e Resolução nº 4 do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), de 18/09/1985, representando por si só, um grande obstáculo contra a degradação desse ecossistema, uma vez que restringem seu uso a práticas não agressivas ao meio ambiente.

A preocupação com o manguezal é reafirmada a nível estadual pela Constituição do Estado da Bahia, de 05/10/1989, no Capítulo VII (do Meio Ambiente) no seu Artigo 215º, onde são estabelecidas como áreas de preservação permanente. Diversos municípios da região litorânea do Brasil já possuem leis específicas de proteção ao manguezal.

Áreas de manguezal ocorrem entre os Trópicos de Câncer e Capricórnio (23°27’ N e 23°27’ S), podendo estender-se até aproximadamente as latitudes de 32°N e 39°S. No território brasileiro existem registros de zonas de manguezal desde o Amapá até Santa Catarina, sendo Laguna, localizada na latitude 28° 30’ S, a última ocorrência deste ecossistema. O Brasil possui entre 10.000 - 25.000 Km^2 de áreas cobertas por manguezal, dos 162.000 Km^2 existentes no mundo (Novelli, 1995; Lacerda, 1995; Novelli et al., 2000).

A distribuição geográfica dos manguezais está relacionada aos locais que favorecem a deposição de sedimentos, normalmente associados às planícies

costeiras de baixa declividade ou vales fluviais alagados limitados por baixios, estuários e delta. Segundo Vannucci (1999), alguns fatores são decisivos no desenvolvimento dos manguezais: regime e amplitude das marés, fisiografia e topografia da zona costeira, características e suprimento das águas e dos sedimentos, temperatura e regime pluviométrico.

O manguezal desenvolve-se sob as condições ambientais descritas a seguir (Rodrigues, 1997):

- Temperaturas médias maiores que 20° C e mínimas não inferiores a 15° C, com amplitude térmica menor que 5° C;
- Precipitação pluviométrica maior que 1500 mm/ano, sem estação seca prolongada;
- Salinidade entre 50 - 90 (considerada a água intersticial).

Os fatores que condicionam o desenvolvimento da vegetação de mangue sofrem influência direta da latitude e situação climática local. A energia solar, cuja incidência é uma função da latitude, é um elemento determinante da biomassa de um manguezal (Rodrigues, 1997).

O desenvolvimento do manguezal atinge seu ápice, normalmente, em locais de marés moderadas, cuja topografia da planície costeira não é muito acentuada e é regularmente inundada pelas águas do mar.

Quanto à água do manguezal, pode-se dizer que ela é constituída por uma mistura daquela proveniente do escoamento superficial e da água do mar. As marés são responsáveis pelo suprimento de sal, nutrientes e matéria orgânica no ambiente, além de promover a oxigenação do substrato e estabilizar a salinidade do sedimento. Cabe ainda às marés a distribuição dos propágulos da vegetação de manguezal (Rodrigues, 1997; Vannucci, 1999).

A água do escoamento superficial que chega às regiões de manguezal traz consigo sedimentos com granulometria diversa, matéria orgânica predominantemente de origem continental além de poluentes orgânicos e inorgânicos, graças aos lançamentos de esgotos domésticos e industriais sem tratamento nos cursos hídricos.

As características morfológicas e fisiológicas da fauna e flora dos manguezais apresentam adaptações às condições ambientais típicas deste ecossistema, conferindo ao mesmo um aspecto peculiar que o distingue dos demais ambientes costeiros (Novelli et al., 2000; Vannucci, 1999): o sistema radicular da vegetação, que inclui as raízes aéreas da *Rhizophora* em forma de candelabros invertidos e o "paliteiro" formado pelos pneumatóforos da *Avicennia* e *Laguncularia* (figuras IV.2 e IV.3) fazem com que a paisagem de regiões de manguezal seja inesquecível.

Pode-se dizer que a capacidade apresentada pela vegetação dos manguezais de adaptar-se a condições de alta salinidade e deficiência de oxigênio no substrato configura-se num importante fator de competição pelo espaço, uma vez que as espécies de manguezal são halóficas facultativas, isto é, não necessitam de água salgada para viver (Rodrigues, 1997; Novelli, 1995; Vannucci, 1999; Sugiyama, 1995).

Das mais de 50 espécies de vegetação de mangue existentes no mundo, no Brasil ocorrem apenas sete, distribuídas em quatro gêneros: *Rhizophora* (3 espécies), *Avicennia* (2 espécies), *Laguncularia* (1 espécie) e *Conocarpus* (1 espécie), com disposição espacial dentro do ambiente de manguezal, que obedece a uma zonação em função da energia das marés, do tipo de substrato e da salinidade. (Rodrigues, 1997; Lacerda, 1995; Novelli, 1995; Vannucci, 1999).

Rhizophora mangle, ou mangue vermelho (figura II.27) é uma árvore de casca lisa e clara, que ao ser raspada mostra uma cor vermelha, proveniente do tanino, substância abundante nessa espécie vegetal. Seu sistema radicular é formado por rizóforos que permitem a sustentação da árvore.

Avicennia, mangue preto ou siriúba (figura II.28), é uma árvore de casca lisa castanho-clara que ao ser raspada exibe cor amarela. Suas raízes desenvolvem-se horizontalmente, a poucos centímetros da superfície e delas saem ramificações denominadas de pneumatóforos, que crescem com geotropismo negativo.

Laguncularia ou mangue branco, manso ou tinteiro (figura II.28), é normalmente uma árvore de pequeno porte cujas folhas têm pecíolo vermelho. Possui sistema radicular semelhante ao da *Avicennia*, porém menos desenvolvido.

Conocarpus ou mangue botão ou ainda mangue verdadeiro é uma árvore com folhas que apresentam pecíolo ligeiramente alado, além das duas glândulas semelhantes às da *Laguncularia*. Sua tolerância à salinidade é baixa.

Figura II. 27 – Exemplares de *Rhizophora mangle* – Ilha de Cajaíba – Municipio de S.F. do Conde / BA

Figura II.28 – Exemplares de *Avicennia e Laguncularia* – Ilha das Fontes – Município de S.F. do Conde – BA

Regiões de manguezal apresentam condições propícias para alimentação, proteção e reprodução de muitas espécies animais, sendo considerados importantes transformadores de matéria orgânica em nutrientes e geradores de bens e serviços (Lacerda, 1995; Zheng et al., 2002).

O manguezal é habitado por peixes, aves, mamíferos, répteis, anfíbios, moluscos, crustáceos e insetos, que podem viver no substrato (enterrados ou não), nas copas das árvores, ou na água, como residentes fixos ou visitantes. São de origem marinha, terrestre ou de água doce.

O substrato dos manguezais é bastante variável, estando relacionado ao aporte sedimentar dos cursos fluviais e às características geológicas locais. Normalmente é mole, anóxico ou pouco oxigenado, movediço e não oferece firmeza para as árvores.

A distribuição espacial dos sedimentos em regiões estuarinas está condicionada à energia do ambiente, que se traduz na variação textural dos depósitos sedimentares. A região externa dos estuários é dominada pelos processos marinhos enquanto que na interna predominam os processos fluviais. Essas duas regiões apresentam sedimentos grosseiros em função da alta energia reinante. A zona intermediária, geograficamente localizada entre as duas anteriores, corresponde a uma região de baixa energia com predominância de sedimentos de granulação fina onde preferencialmente se instala o manguezal (Santos, 2002).

Em virtude das condições ambientais sob as quais se desenvolve, o manguezal é um ecossistema naturalmente estressado e novos tensores ambientais, dependendo da intensidade, duração e freqüência dos mesmos, podem trazer sérias conseqüências para o meio ambiente que dele depende. Os tensores, que são definidos como formas de matéria e/ou energia introduzidos antropicamente ao meio ambiente, com capacidade para alterar o seu quadro natural, podem agir de modo crônico (episódio contínuo) ou agudo (episódio passageiro), cada qual interferindo diferentemente no equilíbrio do ambiente.

A tabela II.8 apresenta algumas formas de intervenção antrópica (tensores) no ecossistema manguezal.

Tabela II.8 – Intervenções antrópicas no ecossistema manguezal (modificada de Novelli, 1995).

INTERVENÇÃO ANTRÓPICA	CONSEQÜÊNCIAS NO AMBIENTE DO MANGUEZAL
Agricultura e pecuária Extrativismo vegetal	Desmatamento, assoreamento, inundações, barramentos de rios e canais de maré com mudanças no fluxo de água doce e salgada, uso de agrotóxicos e fertilizantes.
Portos	Desmatamento, aterro, mudanças na dinâmica costeira, lavagem e abastecimento de navios, movimentação de cargas tóxicas, com riscos de vazamentos de petróleo e derivados.
Imobiliária	Desmatamento, aterro, despejo de efluentes domésticos e disposição de lixo.
Industrialização (inclusive petrolífera)	Desmatamento, aterro, movimentação de cargas tóxicas, com riscos de vazamentos de petróleo e derivados.
Sistema de dutos	Desmatamento, aterro, movimentação do substrato, riscos de vazamentos de petróleo e derivados.

Da análise da tabela acima se observa que o desmatamento é um problema comum decorrente de diversas formas de uso e ocupação de regiões de manguezal, trazendo consigo conseqüências como a intensificação do assoreamento do ambiente e modificações nas condições hidrológicas locais.

Uma vez que os manguezais recobrem praticamente toda a costa brasileira, principalmente as regiões próximas às áreas urbanizadas e industrializadas, eles se colocam como receptores naturais de poluentes (metais pesados, hidrocarbonetos, pesticidas, entre outros), carreados pelas águas fluviais ou pelo ar.

Dentre os diversos benefícios oferecidos pelo ecossistema manguezal deve-se incluir a produção e exportação de matéria orgânica e o papel de filtro biológico de poluentes oriundos das indústrias e dos centros urbanos, sedimentos e nutrientes, favorecendo a diminuição do assoreamento da costa e atenuação da poluição hídrica (Rodrigues, 1997; Vannucci, 1999).

II.3.2 – Comportamento geoquímicos dos hidrocarbonetos em sedimentos do substrato de regiões de manguezal

A natureza dos sedimentos (granulometria, conteúdo de matéria orgânica e mineralogia), bem como a dinâmica das ondas influenciam a acumulação de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos. Regiões com sedimentos argilosos e ricos em matéria orgânica, protegidos da ação das ondas, tais como aqueles predominantes em regiões de manguezal, são zonas de preferencial acumulação de poluentes orgânicos, quando comparadas com aqueles locais de substrato grosseiro e sob a ação direta das ondas (Le Dréau et al., 1997).

A alta produtividade primária, os abundantes detritos de matéria orgânica, o alto teor de carbono orgânico, aliados aos sedimentos finos e anóxicos de zonas de manguezal, fazem com que as mesmas sejam locais preferenciais para depósito e preservação de HPA antropogênico, onde os compostos podem permanecer por muitos anos (Bernard et al, 1995; Bernard et al, 1996; Woodhead et al., 1999; Readman et al., 1996; Readman et al., 2002).

As concentrações totais de HPA em sedimentos de manguezal são geralmente superiores àquelas de áreas marinhas consideradas poluídas. A concentração de HPA em sedimentos de mar aberto é normalmente 1 a 2 ordens de grandeza inferior àquelas de sedimentos costeiros, demonstrando assim que a natureza do sedimento e a dinâmica do ambiente influenciam a distribuição espacial dos HPA. (Yang, 2000).

Pode-se tentar chegar a uma generalização dizendo-se que sedimentos com alto conteúdo de carbono orgânico (a exemplo dos sedimentos de manguezal) apresentam altas concentrações de HPA (Witt, 1995; Yang, 2000).

Bernard et al., 1995, realizaram uma avaliação da poluição por hidrocarbonetos de petróleo em uma zona de manguezal localizada na Ilha de Guadeloupe (colônia francesa localizada na América Central) e verificaram que as concentrações totais de hidrocarbonetos apresentavam a configuração mostrada na figura II.29. Os altos valores de concentração de hidrocarbonetos nos manguezais sugerem que eles funcionam como uma barreira natural para os poluentes carreados

pelas correntes fluviais em direção ao ambiente marinho e vice-versa. Nota-se ainda que, no manguezal, a maior fração dos hidrocarbonetos encontra-se associada aos materiais particulados, apontando para a importância dos sedimentos do substrato na retenção dos poluentes orgânicos.

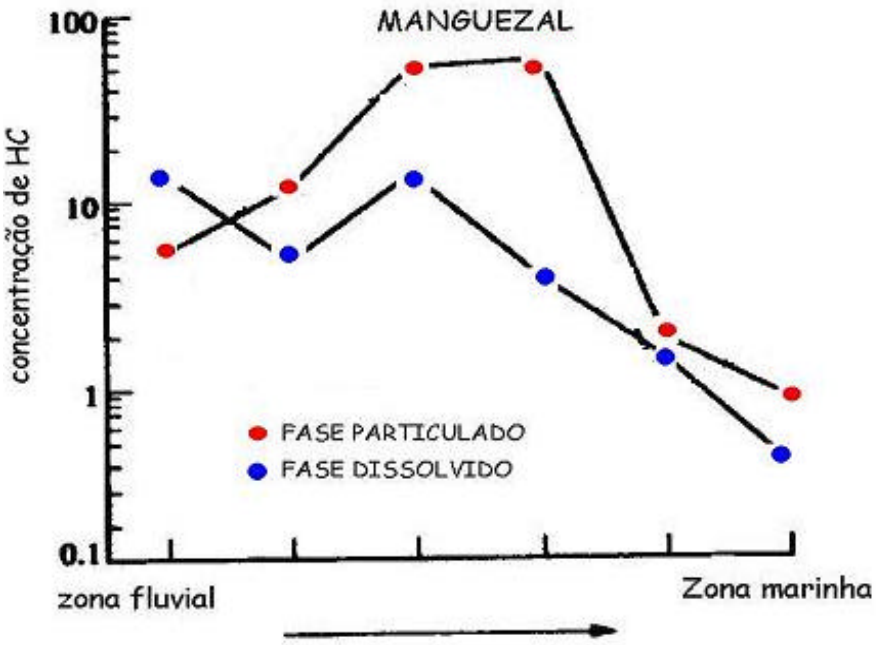


Figura II.29 – Variação espacial da concentração de hidrocarbonetos em ambiente de manguezal (Bernard et al., 1995)

Nos estudos realizados por Bernard et al., (1995), as investigações quanto à origem dos hidrocarbonetos acumulados nos sedimentos mostraram que havia uma forte contribuição da vegetação continental de manguezal no conteúdo da matéria orgânica sedimentar, evidenciado pela predominância de compostos saturados com número ímpar de átomos de carbono sobre os homólogos com número par de átomos de carbono (IPC > 1) e altos valores do índice nC_{29} / nC_{17}. O enriquecimento da coluna dágua em hidrocarbonetos fortalece a idéia de que os manguezais são importantes fornecedores de matéria orgânica para os ambientes marinhos.

Zheng et al., 2002, estudaram a distribuição espacial dos compostos policíclicos aromáticos em sedimentos costeiros úmidos em ambiente sub-tropical e observaram uma variação na concentração dos HPA ao longo de uma seção

transversal à costa, como ilustrado na figura II.30. Nota-se claramente que as maiores concentrações de HPA estão nos sedimentos superficiais do substrato de manguezal e ocorre um decréscimo dos mesmos em direção ao mar.

A gradual diminuição na concentração dos HPA em direção ao mar é atribuída por Zheng et al., 2002, à dinâmica das condições hidrológicas ambientais, que favorecem a deposição nos locais mais protegidos da ação das marés – regiões de manguezal. A presença da vegetação de manguezal produz uma redução na velocidade das correntes de maré o que contribui para aumentar a taxa de sedimentação dos HPA nos substratos desse ecossistema. As maiores concentrações de HPA nos sedimentos superficiais do substrato do manguezal são devidas, portanto, à predominância da taxa de deposição de material particulado em suspensão sobre a taxa de mobilização e transporte dos mesmos, quando comparadas com ambientes hidrologicamente mais dinâmicos.

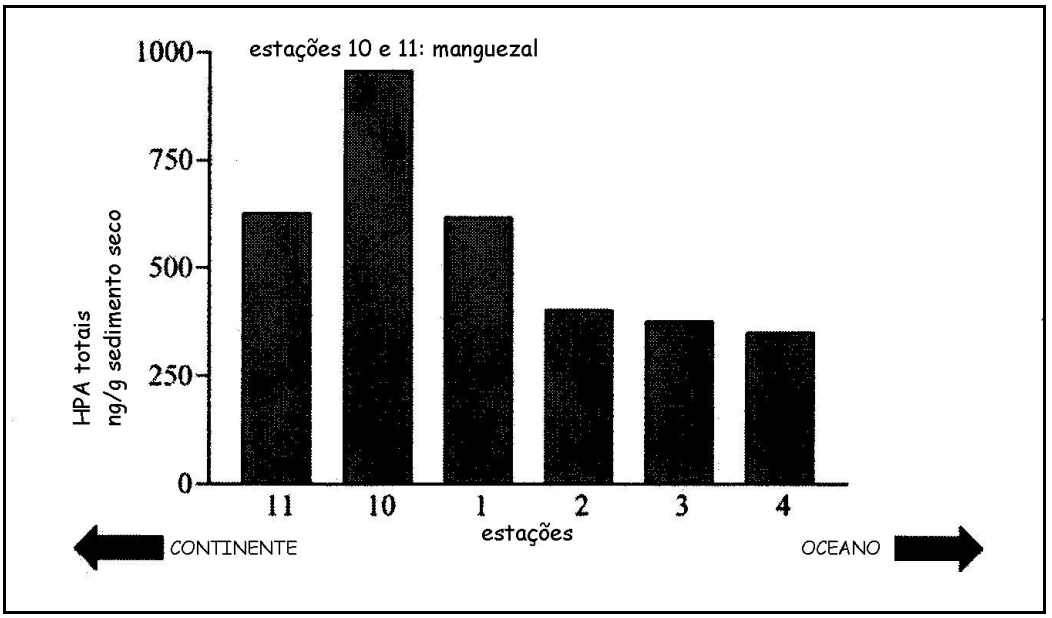


Figura II.30 – Variação espacial na concentração de HPA totais em sedimentos costeiros úmidos ao longo de uma seção transversal à linha de costa em ambiente sub-tropical – estações 10 e 11: zonas de manguezal (Zheng et al., 2002)

Zheng et al., 2002, determinaram as concentrações de HPA total e de HPA de baixo peso molecular em sedimento de manguezal durante os períodos de verão

e inverno e observaram que as mesmas não mostraram grande sensibilidade às mudanças climáticas locais (figura II.31), apesar de numerosos estudos relatarem modificações nas concentrações de HPA em sedimentos de ambientes aquáticos marinhos, devido principalmente à dependência dos processos de biodegradação dos compostos às condições de temperatura. Considerando-se as estações 10 e 11 da figura II.31 (zonas de manguezal), a coleta de verão exibiu concentração de HPA muito superior à de inverno, contrariando a hipótese de trabalho, não sendo possível estabelecer, para o local em questão, uma condição de dependência entre as variáveis consideradas.

O fato foi atribuído pelos autores à persistência dos HPA estudados em sedimentos com características anóxicas, síltico-argiloso e ricos em matéria orgânica presentes no manguezal, que interferem na velocidade dos processos de biodegradação dos hidrocarbonetos, mascarando um possível padrão de distribuição das concentrações dos HPA em função das condições ambiental climáticas.

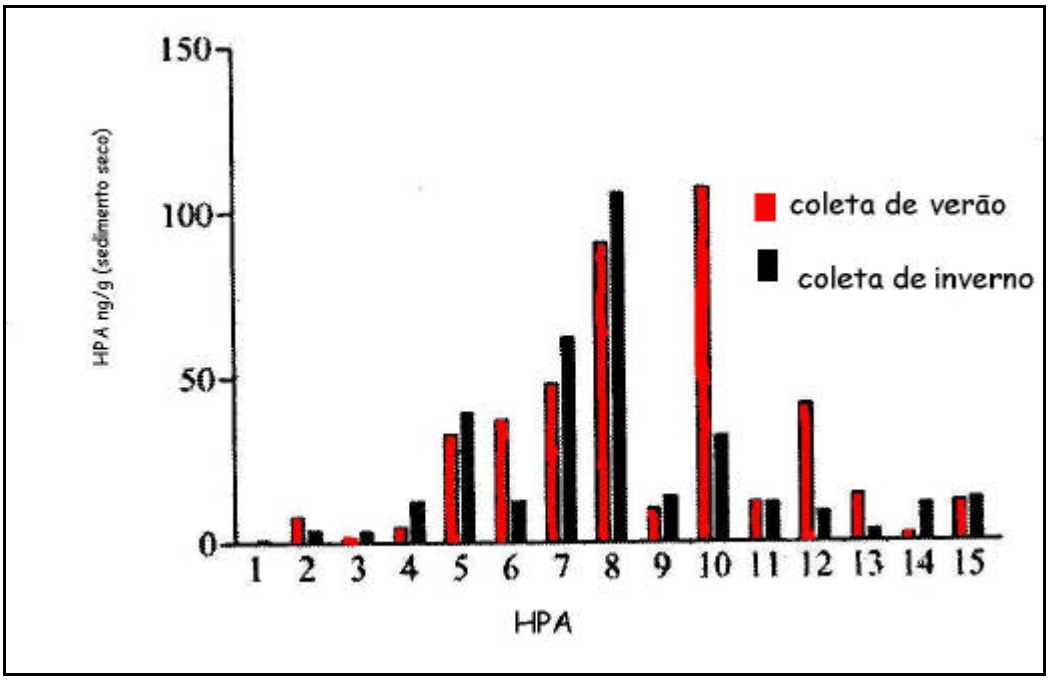


Figura II.31 – Variações nas concentrações dos principais compostos HPA em sedimentos costeiros úmidos de ambiente sub-tropical, em coletas de inverno e verão - estações 10 e 11: zonas de manguezal. (Zheng et al., 2002)

A riqueza do substrato em material argiloso e carbono orgânico favorece a fixação e adsorção dos poluentes químicos oriundos da indústria do petróleo (Tavares, 1996). No entanto, a afinidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por sedimentos ricos em matéria orgânica foi contestada por Tam et al., 2001. Os autores sugerem que a distribuição das concentrações de HPA em sedimentos seria determinada principalmente pelo aporte direto de hidrocarbonetos no ambiente e, secundariamente, pela natureza do substrato. Isso implica em dizer que, nos ambientes onde o petróleo fosse considerado um tensor crônico, como é o caso da região norte da Baía de Todos os Santos, as concentrações esperadas de hidrocarbonetos devem ser naturalmente elevadas.

Além das características físicas do ambiente, outros fatores condicionam a resposta dos manguezais à introdução do petróleo. Dentre elas pode-se citar o tipo e volume de óleo, padrão de deposição do poluente e sua persistência no sedimento, água e biota (Rodrigues, 1997; Novelli, 1995; Vannucci, 1999).

Segundo Rodrigues (1997), quanto mais abrigado for o ambiente maior será o tempo de permanência do óleo no manguezal e, conseqüentemente, maiores os danos ao ecossistema. A autora ressalta a importância da ação das marés na limpeza ambiental.

Quando acontecem acidentes envolvendo derrames de óleo mineral em ambiente marinho, regiões de manguezal funcionam como barreiras naturais à penetração de óleo em direção ao continente. Quando o óleo é lançado ao mar, a sua baixa densidade (0,83 g/cm^3), combinada à ação dos ventos e das marés, faz com que ocorra a difusão do óleo para longe da fonte poluidora. Este fato pôde ser verificado por Ke et al., 2002, em Pearl River, Hong Kong, quando aproximadamente 230 m^3 de óleo foram derramados e atingiram a área costeira, em especial o manguezal de Yi O.

A ação das marés tem sido apontada como eficiente na remoção de volumes significativos de óleo do manguezal e o óleo que recobre a superfície das folhas é facilmente removido, lavado ou diluído pelas marés. Em Yi O a contaminação dos sedimentos e folhas foi dramaticamente reduzida três meses após o acidente, graças à lavagem efetuada pelas marés (Ke et al., 2002). A importância das marés na limpeza do ecossistema manguezal afetado por óleo foi também reportada por

Burns et al., 1994a Burns et al., 1994b; Burns & Yelle-Simmons, 1994; Burns et al., 2000.

O destino do óleo derramado em ambientes marinhos ou terrestres depende ainda de uma série de fatores físico-químicos e biológicos que incluem evaporação, foto-oxidação, biodegradação e natureza do sedimento. A combinação desses processos é denominada de intemperismo e é capaz de reduzir a concentração dos hidrocarbonetos em sedimentos.

A evaporação é um importante processo abiótico no intemperismo do óleo derramado. Os componentes do óleo cru, com ponto de ebulição abaixo de 200º C, são depletados por evaporação, promovendo uma redução de até 30% do volume inicial do óleo. Compostos como o naftaleno, de baixo peso molecular, são facilmente depletados por evaporação, dissolução e degradação microbiana, em pequenos intervalos de tempo (Ke et al., 2002).

Ke et al., 2002 apontam a foto-oxidação como outro processo relevante na modificação da concentração e composição do óleo original. Os HPA de alto peso molecular são foto-sensíveis. Segundo os autores, em zonas de manguezal, a curto-prazo, a biodegradação do óleo ocorre mais lentamente que os processos de intemperismo físicos devido às condições anaeróbicas do meio, com baixo oxigênio dissolvido e alto conteúdo em carbono orgânico e argila. Em longo prazo, no entanto, a biodegradação desempenha papel importante na limpeza do ambiente impactado por óleo.

Munoz, 1997 monitorou um derrame simulado de óleo tipo árabe leve em ambiente de manguezal (Ilha de Guadeloupe, colônia francesa localizada na América Central) por oito anos, usando como critério de avaliação do grau de degradação do óleo a abundância relativa dos componentes saturados em sedimentos superficiais até a profundidade de 20 centímetros. Os resultados geoquímicos obtidos a partir da identificação e quantificação dos compostos orgânicos do óleo residual por CG – EM demonstraram que, após um ano, os n-alcanos foram sensivelmente depletados; quatro anos após o derrame, uma MCNR (mistura complexa não resolvida) pronunciada era observada nos cromatogramas, onde predominavam os isoprenóides pristano e fitano. Depois de oito anos de monitoramento, os n-alcanos do óleo residual foram totalmente depletados, pristano

e fitano foram severamente degradados e o perfil cromatográfico era dominado por hidrocarbonetos saturados cíclicos e policíclicos aromáticos).

Burns et al., 1994, estudaram o tempo de permanência do óleo em um manguezal de clima tropical, em decorrência do derrame de aproximadamente 16.000 m^3 de óleo, ocorrido em 1986 na Baía las Minas (Panamá). Os processos de intemperização removeram os componentes voláteis do óleo (em especial os n-alcanos) seis meses após o derrame. Na maioria dos casos, os hidrocarbonetos presentes eram representados por 99% de uma MCNR. Apenas os sedimentos fortemente recobertos por óleo apresentavam, à época, n-alcanos e isoprenóides. Este estágio de degradação em climas temperados exigiria um período de tempo da ordem de dois anos.

Depois de um período de cinco anos, o óleo residual do derrame acima descrito alcançou profundidades superiores a 20 cm no substrato do manguezal, movido pela ação das ondas, por difusão favorecida pela presença de tocas de caranguejos e canais deixados pelas raízes mortas da vegetação de manguezal, e ficou trapeado na zona anóxica do substrato desse ecossistema, onde permaneceu inalterado, sem sinais de degradação, inclusive com n-alcanos preservados. Este fato levou os pesquisadores a sugerirem que os impactos sofridos por um manguezal, em virtude de um derrame de óleo, são observados por um período de até 20 anos. Assim sendo, em regiões de clima tropical / sub-tropical, embora o tempo de permanência do óleo em praias e no mar seja relativamente pequeno, esse tempo é da ordem de dezenas de anos, quando se considera o ecossistema manguezal (Burns et al., 1994).

II.3.3 – Conseqüências adversas na fauna e flora decorrentes da presença do óleo no manguezal

A presença do óleo no manguezal traz conseqüências que variam amplamente, podendo provocar desde modificações nas folhas, raízes e propágulos da vegetação até a morte dos indivíduos. Em casos mais graves, o extermínio do bosque de manguezal pode vir a ser observado.

A vulnerabilidade da vegetação de manguezal ao óleo está diretamente relacionada ao grau de recobrimento de sua estrutura respiratória (Silva et al, 1997). Garrity et al., 1994, sugerem que 50% ou mais de cobertura por óleo das raízes superficiais por um período mínimo de 18 meses provocaria a morte de 50% ou mais do bosque.

A sensibilidade de cada manguezal ao óleo difere em função das condições específicas de cada bosque, tais como densidade de raízes aéreas e tipo do substrato. Por exemplo, para um manguezal fortemente atingido por um derrame de óleo, sob condições de baixa densidade de raízes aéreas e substrato com textura arenosa, o manguezal sobreviveria enquanto que para uma alta densidade de raízes aéreas e sedimentos argilosos o manguezal morreria (Ke et al, 2002), condicionado pela maior fixação do óleo em sedimentos finos e pela possibilidade de migração do óleo em profundidade, graças à porosidade criada pelo sistema radicular da vegetação.

A afirmativa acima deve ser vista com cautela, uma vez que os gêneros de vegetação de manguezal reagem diferentemente ao óleo: *Rizophora* é a mais resistente, enquanto que *Avicennia* e *Laguncularia* são mais sensíveis à presença do óleo (Rodrigues, 1997).

Além da vegetação, a fauna do manguezal também sofre com os derrames de petróleo. A morte de pássaros, tartarugas, peixes, invertebrados em geral, além dos microorganismos que colonizam o substrato e a água, tem sido observada após derrames de óleo nesse ecossistema, causando sérios prejuízos ambientais e econômicos.

A tabela II.9 resume as conclusões de Rodrigues (1997) sobre os efeitos do óleo no manguezal.

Tabela II.9 – Efeitos do óleo no manguezal (modificado de Rodrigues, 1997)

INDIVÍDUO CONSIDERADO	EFEITOS DA PRESENÇA DO ÓLEO NO MANGUEZAL
Folhas	Desfolhação total ou parcial, a depender da intensidade do tensor e diminuição da capacidade fotossintética; Alterações no tamanho das folhas com redução da área foliar; Manchas, murchamento, amarelecimento, enrolamento, clorose e necrose (figura II.33).
Raízes	O recobrimento das raízes aéreas pode causar alterações estruturais, levando o indivíduo à morte (caso extremo).
Propágulos e plântulas	Mutações que causam deficiência em clorofila; Alterações na forma e tamanho dos propágulos; Aborto.
Caules	Sinais de queimadura química, escurecimento e murchamento dos tecidos do caule de plântulas e fissuras verticais ao longo do tronco das árvores.
Bosque	Diminuição da densidade total de árvores e indivíduos jovens (figura II.34); Alta mortalidade de plântulas que tentam colonizar a área; Os efeitos na estrutura do bosque são notados tardiamente.

As figuras II.32 e II.33 são exemplos de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos que apresentam algumas das características descritas na tabela anterior.

Figura II.32 – Vegetação de manguezal exibindo folhas amareladas (ver áreas delimitadas), em função da presença de óleo no ambiente – Coqueiro Grande – Município de S.F. do Conde / BA

Figura II.33 – Diminuição da densidade total de árvores e indivíduos jovens (área em destaque) em bosque de manguezal em virtude da presença de equipamentos da indústria petrolífera (tanques de armazenamento de petróleo e derivados, dutos, porto) – Ilha de Madre Deus / BA

CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAIS

A aquisição de dados geoquímicos que subsidiaram a realização deste trabalho compreendeu as seguintes etapas:

(i) Amostragem geoquímica de sedimentos superficiais do substrato do manguezal;
(ii) Procedimentos analíticos;
(iii) Tratamento estatístico dos dados.

III.1.1 – Amostragem geoquímica de sedimentos do substrato do manguezal

Consistiu na coleta sistemática de sedimentos superficiais (0,0 a 20,0 cm) do substrato do manguezal, em região de intermaré, em locais previamente selecionados, obedecendo-se aos procedimentos metodológicos abaixo descritos.

III.1.1.1 – Definição da malha de amostragem

O passo inicial para a execução de um levantamento geoquímico é a amostragem sistemática do material ambiental em determinada região de interesse, na qual se deseja conhecer a variabilidade de um ou mais parâmetros ambientais. Quanto à escala de trabalho, os levantamentos podem ser classificados em (i) geral, regional ou de reconhecimento e (ii) de detalhe ou de aprofundamento. Há ainda um

tipo especial de levantamento, denominado de estudo orientativo, o qual é levado a efeito nas proximidades de uma fonte já previamente conhecida com o objetivo de determinar as feições quantitativas, qualitativas e espaciais resultantes da incorporação dos produtos dessa fonte nos materiais ambientais circunvizinhos (Melo Jr, 1997).

Quando a fonte considerada é um ponto potencial de estresse ambiental (uma área de descarga de efluentes industriais ou uma zona portuária, por exemplo), o estudo orientativo tem o objetivo de avaliar o impacto ambiental causado pela presença daquela atividade nos seus entornos, tomando como elemento de análise um ou mais componentes do meio ambiente.

Em qualquer dos tipos de levantamento, se torna necessário estabelecer a escala de trabalho e o desenho amostral a ser executado, em função dos objetivos que se pretende alcançar e do grau de confiabilidade que se espera dos resultados analíticos.

No presente trabalho, decidiu-se pela execução de um levantamento geoquímico de caráter orientativo nas proximidades de áreas onde se verifica alguma atividade relacionada à indústria petrolífera, ainda que desativada, objetivando-se obter a distribuição geográfica das áreas de manguezal consideradas impactadas e não impactadas por hidrocarbonetos oriundos do complexo petrolífero instalado na porção norte da Baía de Todos os Santos / BA.

Baseando-se em estudos anteriores (Tavares, 1996; Machado, 1996; Tavares, 1997; Silva et al., 1997; Nascimento et al., 1998; Peso – Aguiar, 2000; Orge, 2000), foram estabelecidas inicialmente oito (08) estações amostrais, nas quais procedeu-se a um levantamento geoquímico de caráter preliminar (**COLETA 01**). Após a aquisição dos dados analíticos referentes à primeira campanha de campo, o número de estações amostrais foi ampliado para onze (11), as quais foram alvo da **COLETA 02**.

A escolha das estações obedeceu aos critérios de proximidade a áreas com algum tipo de atividade petrolífera instalada (ainda que desativada), estado de conservação do ecossistema e facilidade de acesso por terra e mar. Para fins de comparação dos dados analíticos obtidos, foi definida uma (1) estação – controle,

localizada na Ilha do Pecado (Baía do Iguape, município de Maragojipe), local com características fisiográficas, hidrodinâmicas e ecológicas semelhantes às anteriores, contudo sem atividades petrolíferas nas suas proximidades.

As estações de amostragem foram agrupadas em função das atividades da indústria petrolífera nelas desenvolvidas (figura III.1), a saber: **Área de Produção** (D. João, Ilha de Cajaíba, Subaé, Ilha das Fontes e Jiribatuba), **Área de Refino** (Coqueiro Grande 1 e 2), **Área Portuária** (Madre Deus, Caípe, e Suape) e **Área Controle** (Maragojipe, ver figura II.1).

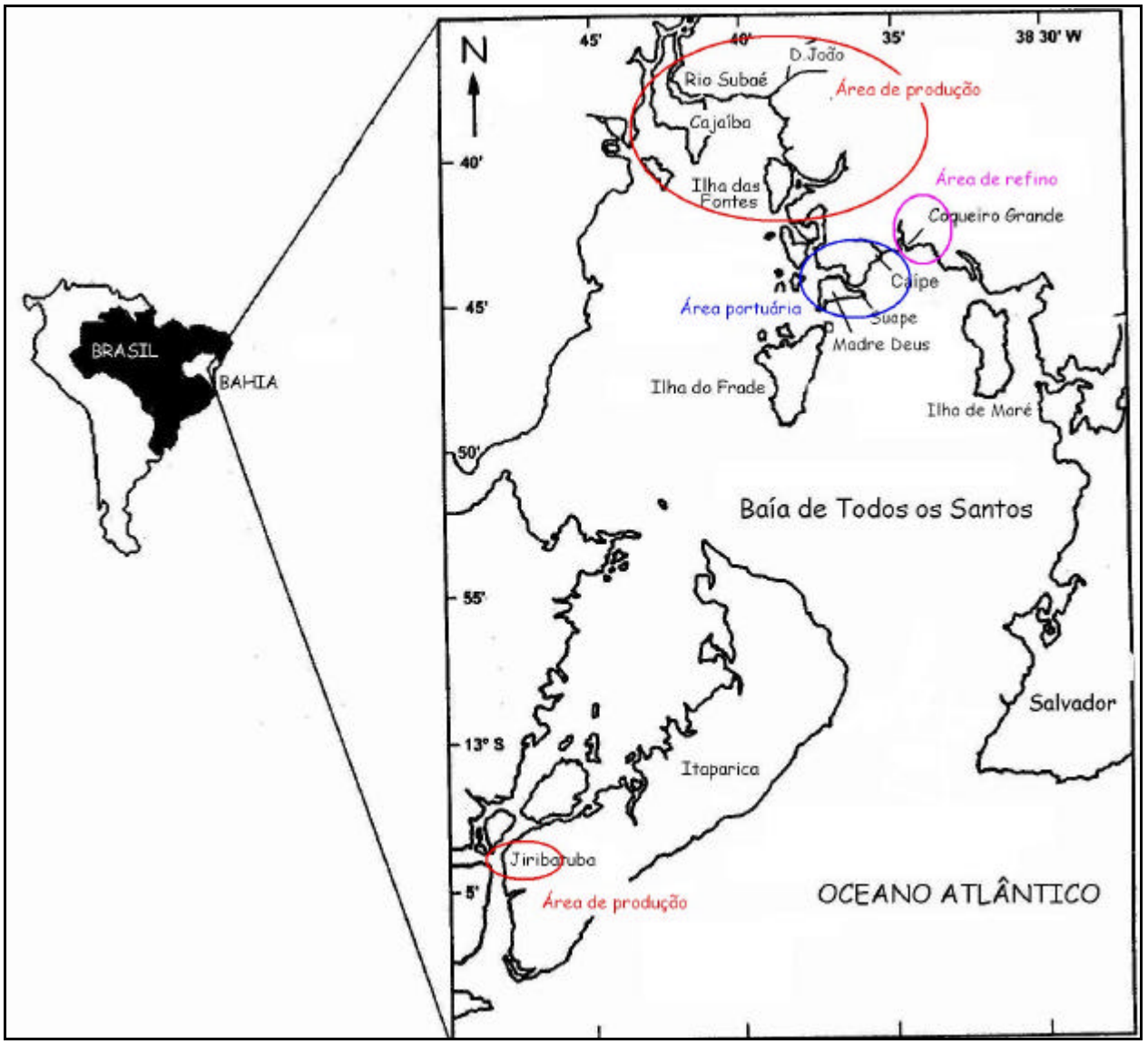


Figura III.1 – Mapa da Baía de Todos os Santos com localização das estações amostrais agrupadas por atividade principal (áreas de produção, refino e portuária).

III.1.1.2 – Coleta de sedimentos superficiais do substrato de manguezal

Esta etapa correspondeu à coleta de amostras de sedimentos superficiais do substrato dos manguezais, obedecendo à malha amostral previamente estabelecida. As coletas 01 e 02 ocorreram, respectivamente, nos meses de novembro / 2001 e setembro / 2002, após consulta sobre as alturas das marés fornecidas pelas Tábuas das Marés dos Portos de Salvador /BA e Madre Deus / BA (tabela III.1). Durante os trabalhos de campo não houve incidência de chuva.

Tabela III.1 – Altura das marés durante o período de coleta

Dia da coleta	Hora	Altura da maré (m)
14/11/2001	09h08min	0,1
15/11/2001	09h47min	0,1
16/11/2001	10h21min	0,2
19/11/2001	12h08min	0,6
05/09/2002	08h34 min	0,1
06/09/2002	09h17min	0,0
10/09/2002	12h00 min	0,1

(DHN / CHM/ BNDO – Tábuas das marés – Porto de Salvador e Madre Deus / BA)

Todo material usado na coleta de sedimentos foi submetido a uma descontaminação prévia, que consistiu nos seguintes procedimentos:

a) Vidraria e utensílios de metal (bacias e colheres de alumínio) foram deixados submersos por 24 horas numa solução aquosa de detergente alcalino (EXTRAN ®) a 2%. Em seguida foram enxaguados em água corrente seguida de água destilada e levados à estufa a 120° C para secar. Depois de seco, o material foi descontaminado com metanol e acetona P.A. e levado novamente à estufa. Após descontaminação, o material foi armazenado e protegido com papel alumínio até o uso no campo.
b) Os recipientes descartáveis de alumínio, usados para estocagem das amostras foram descontaminados com metanol e acetona P.A. e levados à

estufa a 60° C por 2 horas. Depois de secos, foram protegidos por papel alumínio até o uso no campo.

As coletas 01 e 02 obedeceram aos desenhos amostrais ilustrados pelas figuras III.2 e III.3.

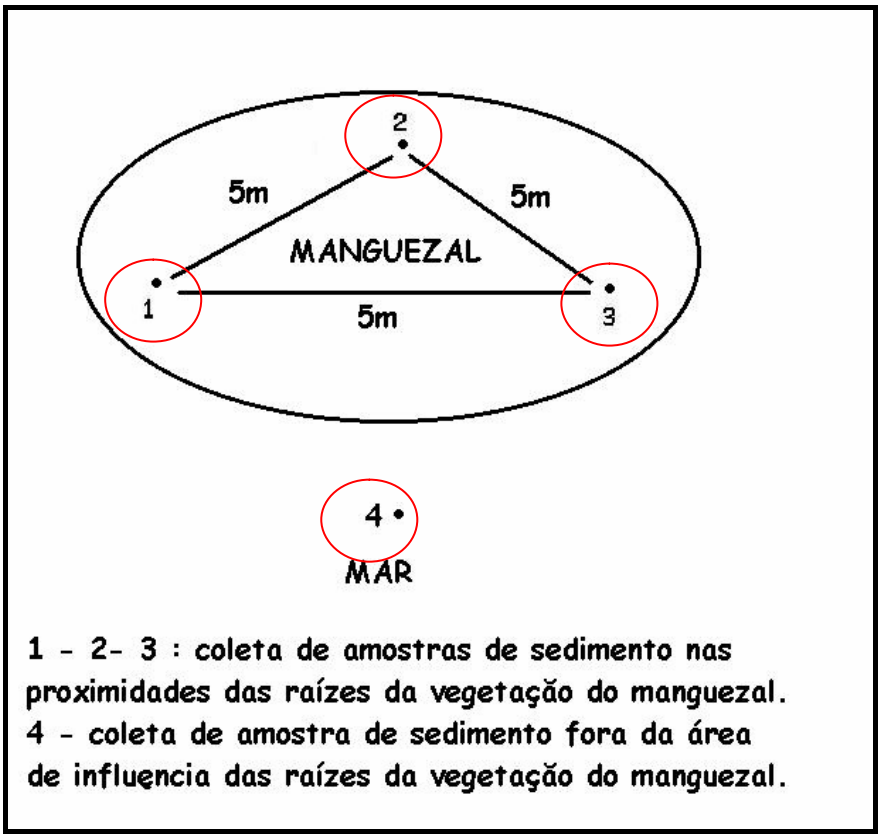


Figura III.2 – Desenho amostral esquemático da coleta 01

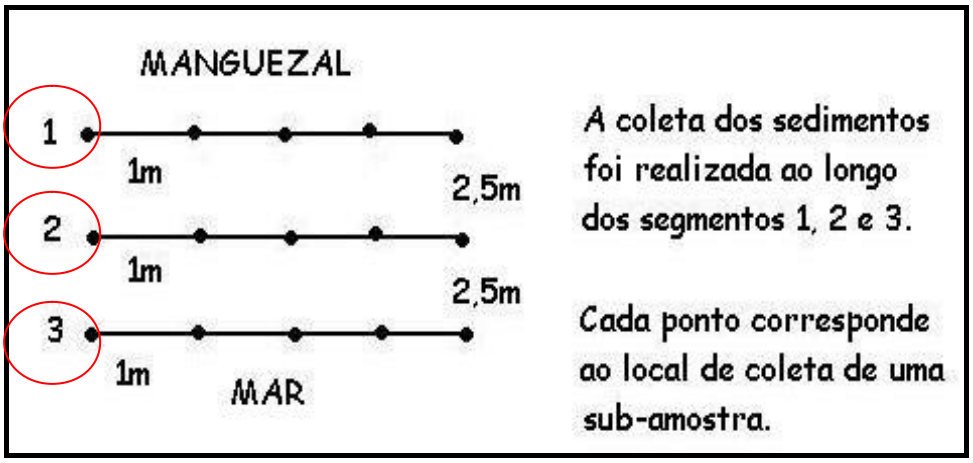


Figura III.3 – Desenho amostral esquemático da coleta 02

Os sedimentos foram coletados em ambiente de intermaré - zona do manguezal localizada entre as áreas de influência das marés alta e baixa, em cada estação amostral. Foram coletadas 51 amostras em 11 estações, 36 amostras na **COLETA 01** (Ilha de Cajaíba, Ilha das Fontes, D. João, Subaé, Maragojipe, Coqueiro Grande$_{1,}$ Caípe, Madre Deus – zona portuária) e 15 amostras na **COLETA 02** (Coqueiro Grande$_{2,}$ Suape, Madre Deus – fábrica de asfalto e Jiribatuba).

Em cada estação foram determinados, no próprio local, os seguintes parâmetros físico-químicos:

a) oxigênio dissolvido (OD), usando-se um medidor de O.D. microprocessado, portátil, com precisão de ± 0,05%;
b) pH, medidas efetuadas com medidor de pH portátil, digital, com precisão de 0,01 unidades de pH;
c) salinidade, usando-se um refratômetro manual, com precisão de ± 0,5%;
d) temperatura, usando-se termômetro acoplado ao oxímetro anterior, com precisão de ± 0,5° C.

Na **COLETA 01,** a amostragem geoquímica consistiu, para cada estação, na aquisição de quatro (04) amostras simples de sedimentos superficiais do substrato do manguezal (até 20 cm de profundidade, massa de aproximadamente 500 gramas), após a retirada mecânica dos dois primeiros centímetros de sedimentos.

O sedimento foi coletado utilizando-se colher metálica previamente lavada na água do próprio manguezal. Depois de coletadas, as amostras foram acondicionadas em vasilhames de vidro com tampas metálicas e imediatamente resfriadas a temperaturas de cerca de 0 ºC, para minimizar as perdas dos compostos mais voláteis, de menor massa molecular.

Nas estações Ilha de Cajaíba, Ilha das Fontes, D. João, Subaé, Maragojipe e Coqueiro Grande$_1$, foram coletadas quatro (04) amostras por estação, assim distribuídas: uma (01) amostra no limite da maré baixa, sem vegetação próxima e três (03) amostras dentro da área de influência das raízes da vegetação. A implementação desta mesma conduta, no entanto, não foi possível nas demais estações, em virtude das características da vegetação local. Nas estações Madre Deus (zona portuária) e Caípe, as amostras foram coletadas fora da área de influência das raízes da vegetação, próximo ao limite da maré baixa.

Na estação Ilha de Cajaíba foram estabelecidos dois pontos de amostragem, nas suas extremidades norte e sul. Na estação Coqueiro Grande a coleta ocorreu em dois pontos distintos, o primeiro localizado próximo à cerca que delimita a RLAM do manguezal e o segundo, às margens de um pequeno canal que desemboca no manguezal, num local de intensa atividade marisqueira.

Na **COLETA 02,** em cada estação, foram coletadas três (03) amostras compostas de sedimento de manguezal na zona de intermaré, fora da área de influência das raízes da vegetação, a profundidades de até 20 centímetros e massa de aproximadamente 500 gramas, depois da retirada mecânica dos dois primeiros centímetros de sedimento.

Cada sub-amostra foi coletada com auxílio de uma colher e a amostra final foi obtida após homogeneização dos sedimentos em uma bacia, ambas metálicas. Foram evitados materiais plásticos para evitar problemas de contaminação por resíduos de hidrocarbonetos. As amostras foram acondicionadas em recipientes metálicos descartáveis e congeladas a temperaturas de cerca de 0° C, uma vez que a campanha de campo fora muito extensa e havia o risco de perda dos compostos voláteis, caso o acondicionamento das amostras não fosse eficiente. Os utensílios usados durante a coleta foram previamente lavados na água do próprio manguezal.

As figuras III.4 e III.5 ilustram os procedimentos adotados durante a coleta dos sedimentos.

Figura III.4 – Amostras de sedimento coletadas com colher metálica previamente lavadas na água do manguezal e acondicionadas em vasilhame de vidro (Ilha de Cajaíba, município de S. Francisco do Conde).

Figura III.5 – Cuidados durante a coleta de sedimentos: amostras acondicionadas em gelo, ainda no campo (Ilha do Pecado, município de Maragojipe).

A tabela III.2 mostra as coordenadas e atividades principais das estações amostrais.

Tabela III.2 – Identificação e coordenadas das estações amostrais, determinadas com o uso de GPS (Sistema de Posicionamento Global, modelo GARMIN).

	ESTAÇÃO	COORDENADAS	ATIVIDADE PRINCIPAL
ÁREA DE PRODUÇÃO	D. João	12º 38' 12" S; 38º 38' 41" W	Produção de petróleo *offshore* (campo desativado).
	Subaé	12º 37' 38" S; 38º 41' 54" W	Próxima à estação D. João; recebe ainda influencia das indústrias de Santo Amaro da Purificação; área de descarga do rio Subaé.
	Ilha de Cajaíba	12º 39' 33 "S ; 38º 41' 08" W	Próxima à estação D. João; recebe ainda influencia das indústrias de Santo Amaro da Purificação graças à proximidade com o estuário do rio Subaé.
	Ilha das Fontes	12º 40' 22" S; 38º 39' 08" W	Próxima à estação D. João
	Jiribatuba	12º 06' 05"S; 38º 45' 42" W	Atividade petrolífera interrompida; ocorre exudação natural de petróleo; lavagem de barcos a motor; próximo à ponte do Funil.
ÁREA DE REFINO	Coqueiro Grande$_1$ Coqueiro Grande$_2$	12º 42' 25"S; 38º 33' 14" W 12º 42' 34" S; 38º 33' 12" W	Atividade de refino de petróleo; área de descarga do rio Mataripe.
ÁREA PORTUÁRIA	Madre Deus (MD – P e MD – FA)	12º 44' 49" S; 38º 37' 21" W	Zona portuária (MD – P) e Fábrica de asfalto (MD – FA)
	Caípe	12º 42' 52" S; 38º 35' 15" W	Sofre influencia da zona portuária; tubovias e parque de tancagem; área de descarga do rio Caípe.
	Suape	12º 37' 38 "S; 38º 41' 54" W	Tubovia; área de descarga do rio Suape.
ÁREA CONTROLE	Maragojipe	12º 49' 52" S; 38º 55' 14" W	Estação controle, sem atividade petrolífera; área de descarga do rio Paraguaçu.

As principais características das estações de amostragem são descritas a seguir:

Estação D. João: trata-se de uma estação localizada nas imediações do campo de petróleo D. João, cuja produção começou na década de 1950 e que se encontra, atualmente, desativado. Durante a campanha de campo estava sendo efetuada a retirada das tubulações e plataformas fixas que faziam parte das unidades de produção de petróleo. No pavimento do manguezal afloram folhelhos cinza-esverdeados. O substrato é muito argiloso. A vegetação é caracterizada principalmente por *Rhizophora* mangle (mangue vermelho), seguida de *Laguncularia* racemosa R. (mangue branco) e *Avicennia* schaueriana Stapf & Leech (mangue siriúba).

Estação Ilha de Cajaíba: o manguezal que ocorre ao norte da ilha desenvolve-se sobre substrato argiloso. A vegetação é caracterizada principalmente por *Laguncularia* racemosa R. e *Avicennia* schaueriana Stapf & Leech. A *Rhizophora* mangle encontra-se pouco desenvolvida e quantitativamente em menor proporção que as demais espécies. A vegetação encontra-se rarefeita e apresenta sinais evidentes de *stress*: folhas perfuradas (tecido necrosado), amareladas, que já nascem enroladas. Manchas aparentemente de óleo mineral são visíveis sobre as folhagens. No pavimento, ao sul da ilha, ocorrem afloramentos de folhelhos acinzentados. O substrato é, predominantemente, arenoso. A malacofauna é abundante e diversificada, constituindo-se numa importante fonte de renda para a população local, em especial mulheres. Em frente à Ilha encontram-se antigas instalações de produção da PETROBRAS (plataformas desativadas) do Campo D. João Mar que estavam, à época da coleta, sendo desmontadas.

Estação Subaé: localizada no estuário do rio Subaé, esta estação recebe influências antrópicas das áreas urbanas e industriais dos municípios de S. Francisco do Conde, Santo Amaro da Purificação e Feira de Santana, bem como das atividades de produção de petróleo do campo D. João Mar, atualmente desativado. Trata-se de um local de difícil acesso, com substrato muito mole e argiloso, de coloração cinza escura. A vegetação é caracterizada pela presença de *Avicennia* schaueriana Stapf & Leech seguida de *Laguncularia* racemosa R. A *Rhizophora* mangle não foi visualmente encontrada no local. O manguezal desta

estação foi alvo de estudos anteriores (Santos, 2002 e Queiroz, 1992, entre outros) que demonstraram a ocorrência de níveis de concentrações elevadas de metais pesados, principalmente em função das industrias instaladas à montante e ao longo do curso do rio Subaé.

Estação Jiribatuba: localizada no município de Vera Cruz, Ilha de Itaparica, onde atualmente a produção de petróleo se encontra desativada. No local se desenvolvem atividades de pesca. O manguezal fornece madeira para a construção de viveiros e armadilhas para os peixes. Muitos barcos a motor ficam fundiados nas imediações do manguezal. A estação fica a pequena distância da Ponte do Funil, que interliga a ilha ao continente. O tráfego sobre a ponte é intenso, em especial durante o verão e finais de semana.

Estação Ilha das Fontes: localizado no estuário do rio Subaé, o bosque de manguezal desta estação apresenta-se de pequena estatura e pouco desenvolvido. Sinais de *stress* são visíveis na vegetação, que apresenta folhas nascendo amareladas. Muitas árvores foram tombadas, tendo sido o bosque substituído por coqueirais. Em alguns locais da ilha o manguezal está rebrotando, em especial numa área que fora desmatada para a construção de um campo de futebol. Da Ilha das Fontes avista-se, a pequena distância, as instalações do campo D. João Mar.

Estação Coqueiro Grande (1 e 2): a estação localiza-se na Vila Coqueiro Grande, município de S. Francisco do Conde, nas vizinhanças da RLAM e de diversos poços produtores terrestres. Sobre o substrato e em subsuperfície existem dutos da PETROBRAS. O manguezal é bastante antropizado, com sinais de *stress* da vegetação. Diversos acidentes ambientais envolvendo vazamentos e derrames de petróleo e derivados ocorreram no local. No momento da coleta, o substrato do manguezal encontrava-se borbulhando, como resultado da presença de gases nos poros do sedimento. É intensa a atividade marisqueira no local, apesar das condições ambientais desfavoráveis.

Estação Madre de Deus - área portuária e fábrica de asfalto: localizado entre a Fábrica de Asfalto e o terminal TEMADRE, o manguezal tem substrato predominantemente arenoso, embora alguns locais apresentem-se mais lamosos. A vegetação do manguezal encontra-se praticamente destruída, sendo possível observar apenas pequenas áreas onde a mesma encontra-se preservada em bosques de pequena estatura. Apesar do ambiente impactado pela presença de

dutos da TRANSPETRO que atravessam todo o manguezal, e da proximidade com o Porto do Mirim, terminal TEMADRE e Fábrica de Asfalto, o manguezal está rebrotando, ainda que incipientemente.

Estação Caípe: localizada no distrito homônimo, no município de S. Francisco do Conde, às margens do rio Caípe e da estrada que interliga a RLAM à ilha de Madre Deus, a área é atravessada por dutos que interligam a refinaria ao terminal portuário. O manguezal é de pequena estatura, pouco desenvolvido, com substrato arenoso e firme. Visivelmente antropizado, o local encontra-se bastante degradado pela presença de lixo urbano e pela retirada da vegetação original. O ar tem um cheiro forte e característico de enxofre, proveniente das emissões gasosas que saem das chaminés da RLAM. O local sofre influência das emissões veiculares.

Estação Suape: localizada no município de S. Francisco do Conde, às margens da estrada entre a RLAM e Madre Deus, nas proximidades do rio Suape, é uma área impactada pela presença de dutos, esgotos domésticos e lixo. Sofre influência das emissões veiculares e da refinaria. O manguezal de pequena estatura desenvolve-se sobre um substrato lamoso. A população que vive nas imediações do manguezal, desenvolve atividades de pesca e mariscagem.

Estação Maragojipe (controle): o local de amostragem está situado na Ilha do Pecado, localizada na Baía do Iguape, uma baía interna da Baía de Todos os Santos, no município de Maragojipe. O manguezal é extenso e bem desenvolvido. A vegetação é composta predominantemente por *Laguncularia* racemosa R, com *Avicennia* schaueriana Stapf & Leech e *Rhizophora* mangle subordinadas. Trata-se de uma área preservada, embora no momento da coleta tenha-se observado a presença de restos de bambuzais que poderiam estar relacionados a algum desmatamento, além de sinais de queimada. Na Baía de Iguape desenvolvem-se atividades de pesca e de lazer náutico, com barcos movidos a motor.

III.2 – MÉTODOS ANALÍTICOS

Na aquisição de dados geoquímicos procederam-se às seguintes determinações: área específica dos sedimentos, conteúdo de matéria orgânica, extração do óleo, análise da composição do extrato orgânico por cromatografia líquida, análise por cromatografia gasosa de hidrocarbonetos saturados, análise de biomarcadores saturados e compostos policíclicos aromáticos (HPA) por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

As determinações de carbono orgânico total e área superficial foram realizadas no laboratório de Ciências Ambientais do Centro de Ciências Biológicas da Universidade Estadual do Norte Fluminense. As demais análises geoquímicas foram realizadas pelo laboratório Analytical Solution.

Os procedimentos metodológicos relacionados às técnicas analíticas encontram-se descritos a seguir.

III.2.1 – Determinação do carbono orgânico total (COT)

O cálculo do conteúdo de matéria orgânica foi efetuado a partir da calcinação do sedimento a uma temperatura de 450° C / 24 h. O teor de matéria orgânica é obtido por diferença entre a massa inicial e a final após calcinação pela expressão: % Morg = (PF/PI x 100), onde PI = peso inicial da amostra sem tratamento e PF = peso final da amostra, Morg = Matéria orgânica total. Os valores foram expressos em percentual (%) e a exatidão obtida com três repetições foi de 97%.

O carbono orgânico total (COT) foi inicialmente determinado na amostra sem tratamento. Uma sub-alícota da amostra tratada para determinação de carbonatos foi utilizada para a determinação do carbono orgânico (COT). A quantificação das diferentes formas de carbono foi obtida por meio da equação:

$C_{total} = C_{orgânico} + C_{inorgânico}$. A massa de material usada para as determinações analíticas variou entre 5 e 9 mg.

A determinação dos teores de Carbono (C) e nitrogênio (N) total nos sedimentos foi realizada em um Analisador Elementar CHNS/O Perkin Elmer (2.400 Series II). A amostra foi oxidada a 925° C em uma coluna de combustão temporariamente enriquecida de O_2 (ultra-puro). Os produtos da combustão, uma mistura de CO_2, NO_x e H_2O, são carreados por um gás inerte (He ultra-puro) para uma coluna de redução mantida a 640°C. Em um outro compartimento, os constituintes da mistura de gases são separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função da termo-condutividade.

O equipamento foi calibrado utilizando-se padrões de Acetanilida e as análises foram feitas em duplicata, apresentando uma exatidão em torno de 95%, tanto para o C quanto para o N. Os valores dos limites de detecção [LD] foram [0,02%] para o Carbono e [0,03%], para o N.

III.2.2 – Determinação da área superficial (AS) dos sedimentos

As amostras de sedimento foram inicialmente liofilizadas. As análises da área superficial (AS) foram realizadas nas alíquotas liofilizadas e calcinadas a 550° C por 2 horas. Este tratamento tem por finalidade remover a matéria orgânica dos sedimentos, que interfere na determinação da área superficial total do sedimento.

No equipamento medidor de área superficial Nova 1200, aproximadamente 1,5g de cada amostra de sedimento liofilizado foi levado à estação de degaseificação, a 200° C por no mínimo 1 hora, com o objetivo de remover a água estrutural. Depois de terminado o ciclo na estação de degaseificação, a amostra é transferida à estação de análise. O método utilizado é o de múltiplos pontos sendo a curva baseada na adsorção e desorção de nitrogênio.

Com o objetivo de testar a exatidão do método, foram analisadas amostras certificadas de padrão sílica – alumínio (SiO_2 – Al_2O_3), fornecidas pela

Quantachrome Instruments. O valores obtidos e certificados são, respectivamente, [31,44 m^2/g] e [31,82 m^2/g].

III.2.3 – Cromatografia Líquida

Uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi extraída com diclorometano ultra-puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria.

A fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento do mesmo com uma coluna de sílica gel ativada e eluição com hexano ultra puro. A fração de hidrocarbonetos aromáticos foi separada através da eluição com uma mistura de hexano/diclorometano da mesma coluna, e a fração de NSO foi separada através da eluição do mesmo extrato na coluna com metanol. Todas as frações foram determinadas por gravimetria.

III.2.4 – Análise por cromatografia gasosa de hidrocarbonetos saturados

Uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de hidrocarbonetos poliaromáticos a concentrações definidas e extraída com hexano ultra-puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria e a fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento com uma coluna de sílica-gel ativada. O concentrado final foi diretamente

injetado, sem divisão de fluxo, em uma coluna de fase estacionária 30m DB-5 instalada em um cromatógrafo a gás HP 6890.

A programação de cromatografia gasosa (CG) é descrita a seguir: injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 280° C; temperatura inicial da coluna 50° C, isoterma por 1 minuto, taxa de aquecimento de 6° C/min até a temperatura final de 310° C, isoterma de 10 minutos.

III.2.5 – Análise de biomarcadores saturados cíclicos

Uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de hidrocarbonetos saturados normais a concentrações definidas e extraída com hexano ultra puro em soxhlet. O extrato orgânico foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. A massa de óleo foi determinada neste concentrado por gravimetria e a fração de hidrocarbonetos saturados foi separada deste extrato através do tratamento do mesmo com uma coluna de sílica gel ativada.

A análise de biomarcadores saturados foi realizada utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), utilizando-se a fração de hidrocarbonetos saturados. Os biomarcadores do tipo terpanos pentacíclicos e esteranos foram analisados através da técnica de monitoramento seletivo de íons, utilizando-se os íons m/z 191 e m/z 217 como íons diagnósticos dos biomarcadores. A análise foi quantitativa.

III.2.6 – Análise de compostos policíclicos aromáticos (HPA)

A determinação qualitativa e quantitativa dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos obedeceu a metodologia proposta por USEPA 8270.

As amostras de sedimento foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para a presença dos compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). A análise foi quantitativa.

Uma massa de 10g das amostras, sem tratamento prévio, foi fortalecida com uma solução de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados a concentrações definidas e extraídos com diclorometano ultra-puro em soxhlet por 16 horas. O extrato foi então concentrado em um concentrador de célula fechada do tipo Kuderna Danish a um volume de 1 mL. Em seguida foi diretamente injetado, sem divisão de fluxo, 1 µL do extrato em uma coluna de fase estacionária DB-5 acoplada a um espectrômetro de massas HP-MSD 5973. O espectrômetro operou em monitorameno seletivo de íons a menos de 3 ciclos por segundo.

A programação de CG é descrita a seguir: injeção sem divisão de fluxo, com o injetor a 290 °C; Temperatura inicial da coluna 50 °C, isoterma por 2 minutos, taxa de aquecimento de 10 C°/min até a temperatura final de 310 °C, isoterma de 15 minutos.

III.3 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os levantamentos geoquímicos produzem um conjunto de dados referentes aos diferentes parâmetros determinados analiticamente, que normalmente são apresentados sob a forma de planilhas de resultados. A interpretação destas planilhas geralmente requer o uso da Estatística, que permite ao pesquisador descrever e sumarizar numérica e graficamente os resultados analíticos, além de contribuir para a extrapolação das conclusões obtidas para situações mais abrangentes, relacionadas com o universo estudado.

Para análise e descrição dos dados amostrais obtidos, foram adotados métodos da Estatística Descritiva: os valores de média, desvio padrão, valor máximo e valor mínimo das variáveis estudadas foram calculados e apresentados sob a forma de tabelas e gráficos.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões relacionadas aos seguintes temas:

a) Caracterização preliminar dos sedimentos superficiais;

b) Análise da proveniência da matéria orgânica sedimentar estocada na porção superior do substrato de algumas zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos, com base nos resultados analíticos obtidos;

c) Avaliação do grau de comprometimento ambiental dos manguezais, utilizando-se os padrões de qualidade ambiental disponíveis na literatura e adotados pelas agências regulamentadoras internacionais;

Os parâmetros físicos e geoquímicos que subsidiaram essas discussões foram:

a) Área superficial (AS) e conteúdo de carbono orgânico total (COT);

b) Concentração de óleo nos sedimentos;

c) Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP);

d) Alcanos normais;

e) Alcanos isoprenóides (Pristano e Fitano);

f) Alcanos cíclicos: tricíclicos e tetracíclicos terpanos, pentacíclicos terpanos (série dos hopanos e gamacerano), esteranos e diasteranos;

g) Mistura complexa não resolvida (MCNR);

h) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Quanto à avaliação do comprometimento ambiental das zonas de manguezal, deve-se salientar que no presente trabalho não foi estabelecida uma classificação formal quanto ao grau de poluição ou contaminação das áreas estudadas, em virtude da inexistência de padrões definidos pela legislação brasileira para tal finalidade, conforme foi discutido no capítulo II.2.3. Assim sendo, todas as considerações quanto ao estado de degradação das zonas de manguezal são referenciadas à literatura disponível.

IV.1 – CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DOS SEDIMENTOS

As análises destinadas à caracterização preliminar dos sedimentos superficiais do manguezal objetivaram definir a granulometria, quantificar o conteúdo de carbono orgânico e a concentração de óleo, conforme metodologias descritas no Capítulo III.2. A granulometria dos sedimentos foi avaliada através da determinação da área superficial, expressa em m^2/g. O conteúdo de carbono orgânico encontra-se expresso em %. Os resultados analíticos referentes aos parâmetros em questão encontram-se na tabela IV.1.

Tabela IV.1 - Área superficial (AS), carbono orgânico total (COT) e concentração de óleo dos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos: valores médios, máximos e mínimos (entre parênteses) e coeficientes de correlação (CR) entre as variáveis.

PARÂMETROS E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (CR)	**ÁREA DE PRODUÇÃO** Média (máximo - mínimo)	**ÁREA DE REFINO** Média (máximo - mínimo)	**ÁREA PORTUÁRIA** Média (máximo - mínimo)	**ÁREA CONTROLE** Média (máximo - mínimo)
AS (m^2/g)	19,82 (42,7 – 0,7)	14,62 (16,5 – 10,4)	4,75 (9,2 – 1,0)	8,15 (17,3 – 3,1)
COT (%)	2,58 (6,8 – 0,6)	4,18 (5,7 – 3,4)	2,24 (6,7 – 1,0)	2,26 (3,8 – 1,8)
$CR_{AS \times COT}$	0,85	-0,20	-0,40	0,39
Concentração de óleo (ppm)	854,0	390,0	589,3	256,9
$CR_{[óleo] \times AS}$	0,31	0,20	0,09	-0,81
$CR_{[óleo] \times COT}$	0,59	-0,78	-0,38	-0,50

Apesar da literatura apontar a região norte da Baía de Todos os Santos como uma área onde há predominância de sedimentos finos (Leão & Dominguez, 2000; Leite,1997), o presente estudo, elaborado em escala de maior detalhe, mostrou que existe uma heterogeneidade no padrão de distribuição da granulometria, ao menos no que diz respeito aos sedimentos do substrato das zonas de manguezal. A área superficial média dos sedimentos variou entre 4,75 e 19,82 m^2/g, nas áreas portuárias e produção, respectivamente. O maior valor de área superficial, que corresponde aos sedimentos mais finos, foi encontrado na localidade de D. João (42,7 m^2/g) enquanto que o menor (0,72 m^2/g) foi registrado em Ilha das Fontes, ambos em áreas de produção.

A granulometria dos sedimentos é um parâmetro usado na avaliação da vulnerabilidade ambiental à contaminação por compostos orgânicos, uma vez que a fixação desses poluentes pode ser condicionada, entre outros fatores, à presença de sedimentos finos. Assim sendo, pode-se esperar um comportamento diferenciado diante da presença do petróleo e derivados para cada área estudada, onde as localidades com predominância de sedimentos finos são mais susceptíveis à poluição orgânica, que as demais com predomínio de sedimentos mais arenosos.

Os valores médios de carbono orgânico total dos sedimentos superficiais do substrato das zonas de manguezal variaram entre 2,24 – 4,18% nas áreas portuária e de refino, respectivamente. Dentre as localidades estudadas, aquela que apresentou os menores valores de carbono orgânico total foi Ilha das Fontes (0,60%) enquanto picos de máximos valores foram observados em D. João (6,78%), Madre Deus (6,68%) e C. Grande (5,72%), áreas de produção, portuária e de refino, respectivamente, estando as mesmas submetidas constantemente a derrames de petróleo e derivados ao longo das últimas cinco décadas. Ainda com relação à área de refino, a refinaria encontra-se instalada nas proximidades da descarga dos rios S. Paulino e Mataripe, que contribuem para aumentar o conteúdo de carbono orgânico dos sedimentos.

Merece atenção especial a localidade de Subaé (produção), uma vez que o alto conteúdo de carbono orgânico pode estar relacionado à contribuição de matéria orgânica continental (natural ou antrópica) transportada como carga em suspensão pelo rio Subaé, cujo estuário localiza-se na região em apreço. Vale ressaltar que o referido rio é considerado o mais poluído do Estado da Bahia (CRA,2001), em

virtude dos lançamentos de esgotos domésticos, industriais e hospitalares sem tratamento ao longo de todo seu curso, que apresenta avançado estágio de degradação das matas ciliares.

Foram confeccionados gráficos com a distribuição espacial das áreas superficiais e carbono orgânico total e diagramas de dispersão cujos pontos correspondem ao par ordenado formado por estas variáveis, com o objetivo de verificar a existência de relação entre os parâmetros em questão (figura IV.2).

A literatura especializada aponta para uma relação direta entre granulometria dos sedimentos e seu conteúdo de carbono orgânico (Le Dréau et al., 1997; Bernard et al., 1996; Readman et al., 2002; Zheng et al., 2002, entre outros), sugerindo que, num processo de deposição normal, sedimentos clásticos finos geralmente apresentam alto teor de carbono orgânico. No entanto, para a região em apreço, apenas a área de produção apresentou forte correlação direta entre as grandezas consideradas (CR = 0,85). Quanto às demais, as áreas de refino e portuária apresentaram coeficientes de correlação negativos (-0,20 e - 0,47, respectivamente) enquanto que a área controle apresentou CR = 0,39. Esses valores de coeficiente de correlação não são indicativos de forte dependência entre as variáveis.

As mudanças no aporte de sedimentos clásticos finos às zonas de manguezal decorrentes da acentuação dos processos erosivos costeiros, que alteram as relações esperadas entre a granulometria e conteúdo de carbono orgânico, podem estar relacionadas à intervenção antrópica na região norte da Baía de Todos os Santos, que provocou o desmatamento das matas ciliares dos cursos fluviais afluentes à baía, com conseqüente assoreamento das regiões de manguezal. Quanto ao conteúdo de matéria orgânica, acidentes envolvendo derrames de petróleo e derivados, além de exudações naturais, podem aumentar o fluxo normal de carbono no ecossistema manguezal.

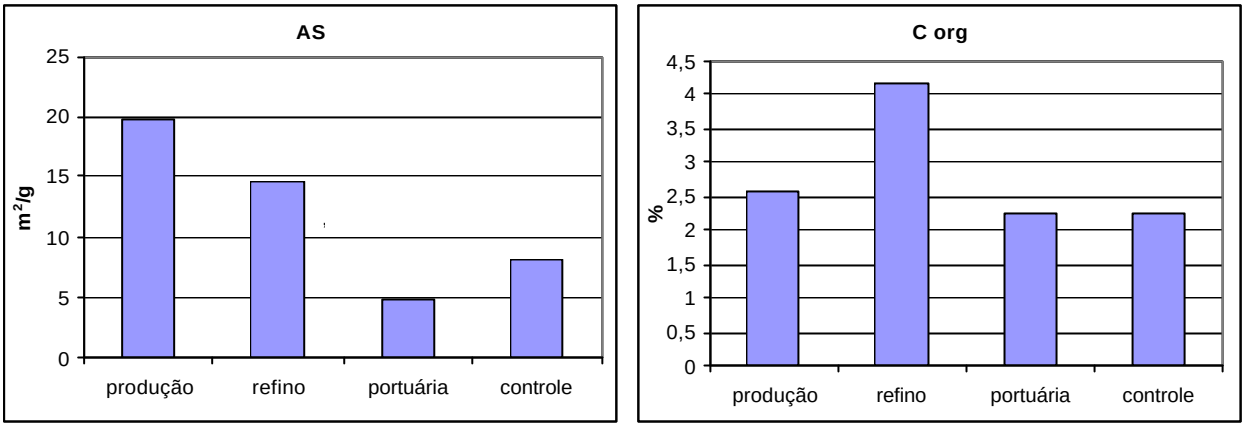
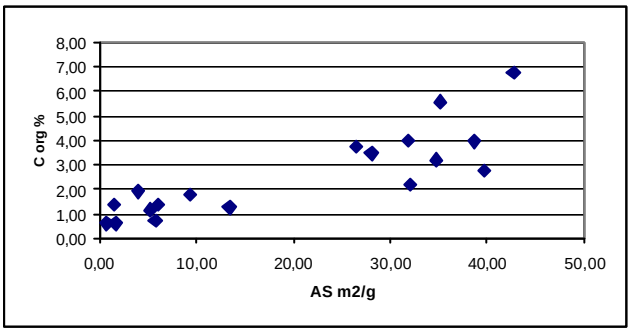
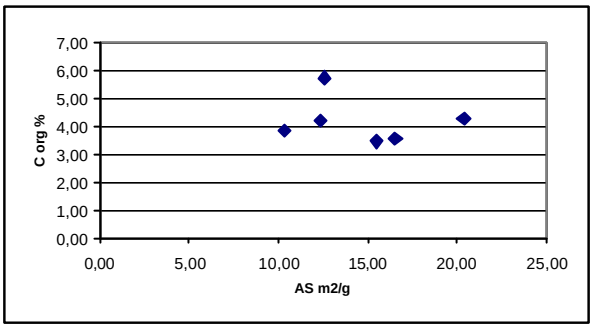


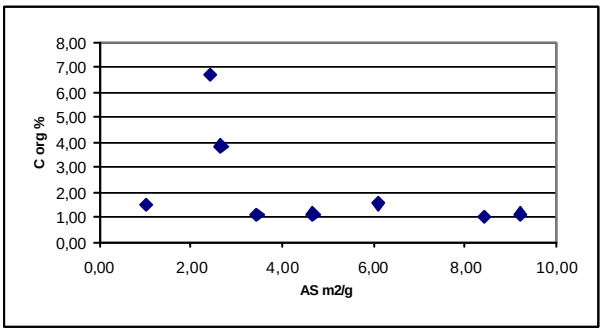
Figura IV.1 – Distribuição espacial da área superficial (AS) e carbono orgânico total (COT) para os sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos (valores médios), consideradas as áreas de produção, refino, portuária e controle.



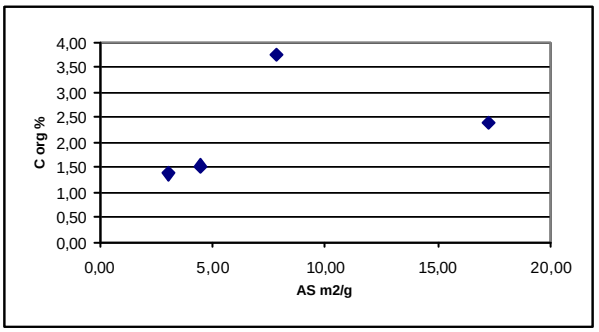
ÁREA DE PRODUÇÃO (CR = 0,85)



ÁREA DE REFINO (CR = - 0,20)



ÁREA PORTUÁRIA (CR = -0,47)



ÁREA CONTROLE (CR = 0,39)

Figura IV.2 – Relação entre área superficial (m^2/g) e carbono orgânico (%) dos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos (CR = coeficiente de correlação).

A concentração de óleo nos sedimentos superficiais do substrato das zonas de manguezal estudadas (figura IV.3) foi obtida por meio de extração por solventes

orgânicos específicos. Os resultados médios obtidos mostram que as Áreas de Produção e Portuária são aquelas que apresentam as maiores concentrações de óleo, com 854ppm e 589ppm de óleo, respectivamente. A área com menor concentração de óleo foi a considerada Controle (Maragojipe), com 256ppm. Esses resultados estão relacionados aos diversos acidentes envolvendo vazamentos de óleo e derivados relatados no Capítulo II, bem como ao estado de conservação dos dutos que operam na área. Com relação à Área de Produção, deve-se ainda atentar para o fato de que ocorrem acumulações naturais de hidrocarbonetos na região em apreço (ver figura II.4), fato que contribui para aumentar o conteúdo de óleo nos sedimentos.

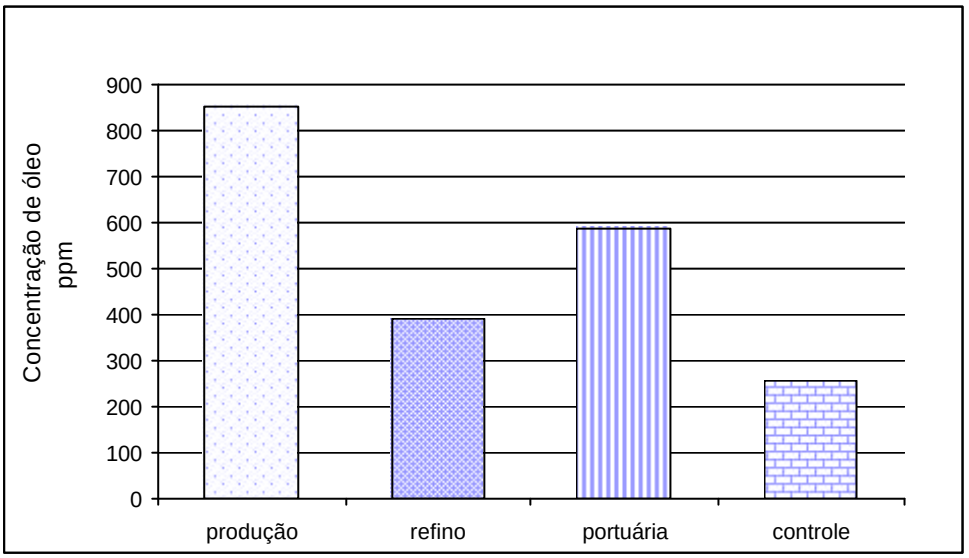


Figura IV.3 – Concentração de óleo nos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos (valores médios).

O estuário da Baía do Iguape (Maragojipe) é um local onde são desenvolvidas atividades de pesca e lazer com utilização de barcos movidos a motor, sendo estas as prováveis fontes do óleo estocado nos sedimentos. No entanto, não está descartada a possibilidade de haver ocorrido derrame acidental de óleo nas proximidades, uma vez que os biomarcadores geoquímicos identificados atestam a presença de óleo semelhante ao óleo árabe nos sedimentos da área em apreço, conforme será apresentadado adiante, no Capítulo IV.2.2.

Os coeficientes de correlação calculados levando-se em consideração as variáveis: concentração de óleo, área superficial e conteúdo de carbono orgânico, refletem a baixa dependência entre as mesmas (tabela IV.1).

As explicações apresentadas anteriormente, relacionando a ação antrópica nas zonas de manguezal da Baía de Todos os Santos nos entornos do complexo petrolífero e centros urbanos à baixa correlação entre a granulometria dos sedimentos e seus conteúdos de carbono orgânico, são também aplicáveis neste contexto, quanto se procura entender a baixa correlação entre as variáveis granulometria e concentração de óleo.

IV.2 – ANÁLISE DA PROVENIÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR ESTOCADA NA PORÇÃO SUPERIOR DO SUBSTRATO DE ALGUMAS ZONAS DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS

IV.2.1 – Alcanos normais, isoprenóides, mistura complexa não resolvida (MCNR) e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP)

A série homóloga dos alcanos normais foi identificada nas amostras dos sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da baía de Todos os Santos entre os compostos nC_{14}– nC_{32}. Os compostos entre nC_{14} e nC_{16} foram identificados apenas em 38% das amostras, provavelmente por serem facilmente intemperizáveis em ambiente marinho de clima tropical. A figura IV.4 representa o padrão de distribuição das concentrações médias dos alcanos normais.

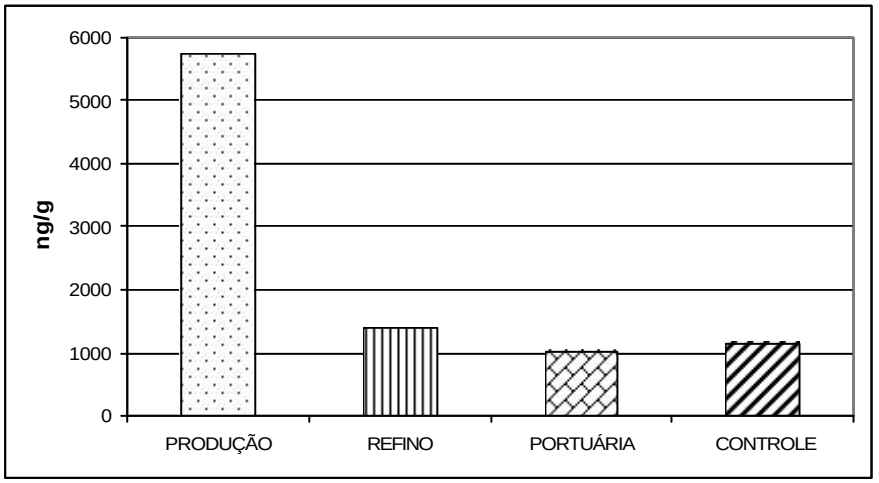


Figura IV.4 – Distribuição das concentrações de alcanos normais (nC_{14} – nC_{32}) nos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – valores médios.

As concentrações totais de alcanos normais (SnC_{14}– nC_{32}) variaram entre 1035,84 e 5728,68 ng/g, nas Áreas Portuária e Produção, respectivamente. Foram identificados picos de concentração elevada na Ilha de Cajaíba (36.507,27 ng/g) e D. João (9.175,77 ng/g), ambas na área de produção.

A identificação dos picos de maior concentração dos alcanos normais é um fator importante na avaliação de procedência da matéria orgânica sedimentar, uma vez que cada grupo de organismos imprime um registro específico nos cromatogramas da fração dos hidrocarbonetos saturados (Aboul-Kassim & Simoneit, 1995; Aboul-Kassim & Simoneit, 1996).

De um modo geral, a quantificação de alcanos normais (SnC_{14} – nC_{32}) mostrou uma distribuição com predominância de valores máximos de concentração em nC_{29} e nC_{25} (figura IV.5). Foram também registrados picos máximos em nC_{23} e nC_{31} em Ilha das Fontes e D. João, respectivamente.

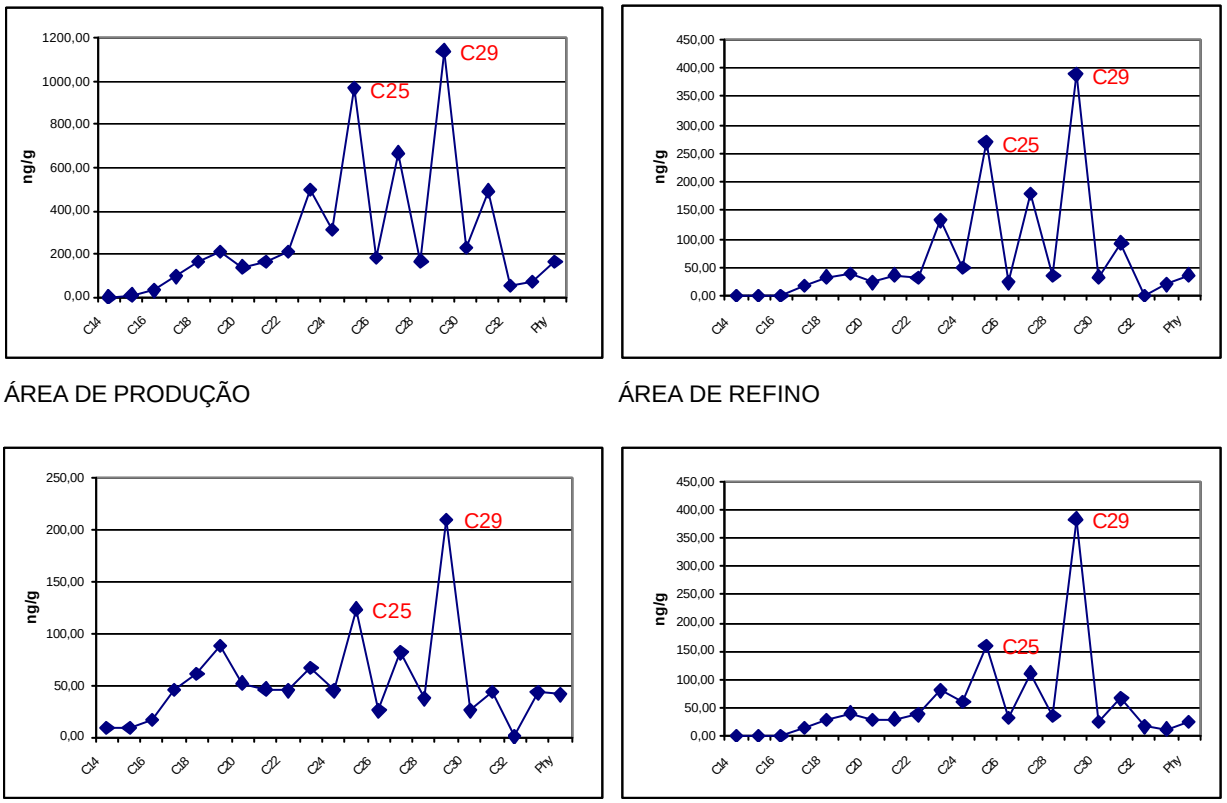


Figura IV.5 – Diagrama com distribuição característica de valores médios de concentração de alcanos normais por número de carbono (nC_{14} – nC_{32}), pristano e fitano nos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

As figuras IV.6 a IV.9 exemplificam alguns cromatogramas referentes às distribuições dos hidrocarbonetos saturados para cada área estudada e mostram diferentes contribuições de matéria orgânica terrestre e petrogênica.

Para a Área de Produção, os perfis cromatográficos apresentam uma distribuição de n-alcanos variando entre nC_{15} a nC_{32}, com predominância de n-alcanos de alto peso molecular (> nC_{20}), e concentrações de n-alcanos ímpares maiores que as dos pares consecutivos (figura IV.6). Nas localidades de D. João, Subaé, Ilha Cajaíba e Ilha das Fontes, os compostos leves estão severamente depletados, por vezes sem registro do isoprenóide pristano. Pode-se observar a existência de uma rampa correspondente aos compostos não resolvidos por cromatografia gasosa (MCNR) com comportamento bimodal, indicativo da presença de compostos de difícil degradação. O cromatograma (b) exibe uma feição típica de mistura de contribuição matéria orgânica, ilustrada pela depleção acentuada dos compostos entre nC_{20} – nC_{22}, nC_{28} e nC_{32}.

Na Área de Refino, foram identificados n-alcanos entre nC_{16} –nC_{32} sendo que, em alguns locais, o isoprenóide pristano está ausente (figura IV.7). Os compostos leves (<nC_{20}) estão fortemente depletados, nada se podendo concluir com relação à sua origem. Os picos de máximas concentrações correspondem aos compostos nC_{25} e nC_{29}, com compostos ímpares predominando sobre os pares, típico dos vegetais superiores (manguezal). Normalmente, observa-se a ausência de rampa correspondente à MCNR.

Dentre todas as áreas estudadas, aquela que apresenta a distribuição de n-alcanos mais irregular é a Área Portuária (figura IV.8). Os alcanos normais foram identificados entre nC_{12} – nC_{32}, com ausência de alguns compostos no intervalo considerado. De modo geral, predominam os compostos leves sobre os pesados, o que é um possível indicativo de aporte recente de hidrocarboneto. Os picos de concentração máxima referem-se aos compostos nC_{19}, nC_{25} e nC_{29}. Em Madre Deus, os perfis cromatográficos parecem indicar mistura de matéria orgânica de origens distintas (fóssil e biogênica continental recente). Quanto à MCNR, é pouco significativa em Madre Deus e ocorre com comportamento bipolar proeminente em Caípe.

Na Área Controle (Maragojipe), os alcanos normais foram identificados entre os compostos nC_{17} – nC_{32}, com picos em nC_{29} (figura IV.9) . As frações leves foram severamente intemperizadas e ocorrem subordinadamente às pesadas.

Os padrões descritos indicam uma origem complexa para a matéria orgânica sedimentar, relacionada a vegetais superiores, provavelmente ligada ao manguezal, derrames acidentais de óleos diversos e /ou lançamentos de esgotos domésticos e industriais, além de um alto grau de degradação dos óleos derramados no ambiente.

Conforme visto no Capítulo II.2, a predominância de picos em nC_{29} e nC_{31} associada à predominância de n-alcanos ímpares sobre os pares para o intervalo entre nC_{23} e nC_{31} fornece um forte indício de origem biogênica continental a partir de vegetais superiores para a matéria orgânica sedimentar. Os picos em nC_{25} podem estar relacionados com bactérias não fotossintéticas, muito comuns em manguezais, enquanto que o pico em nC_{23} pode estar relacionado com a presença de óleo lubrificante no ambiente (Barakat et al., 1999; Wang et al., 1999; Aboul-Kassim & Simoneit, 1995, entre outros).

A ausência de picos na faixa dos n-alcanos leves não pode ser interpretada como ausência de contribuição de matéria orgânica marinha, uma vez que os compostos mais leves são facilmente degradados em amostras ambientais sob as condições de clima tropical.

Em ambientes complexos como os manguezais, com influências marinha e continental, espera-se que coexistam compostos orgânicos de origens diversas, relacionadas aos diferentes agentes reguladores locais. Acrescente-se o fato que, na região norte da Baía de Todos os Santos, ainda se deve considerar o aporte antropogênico relacionado à indústria petrolífera e aos lançamentos de esgotos industriais e domésticos (Woodhead et al., 1999; Lê Dréau et al., 1997, entre outros). Assim, os resultados encontrados parecem condizer com essas características.

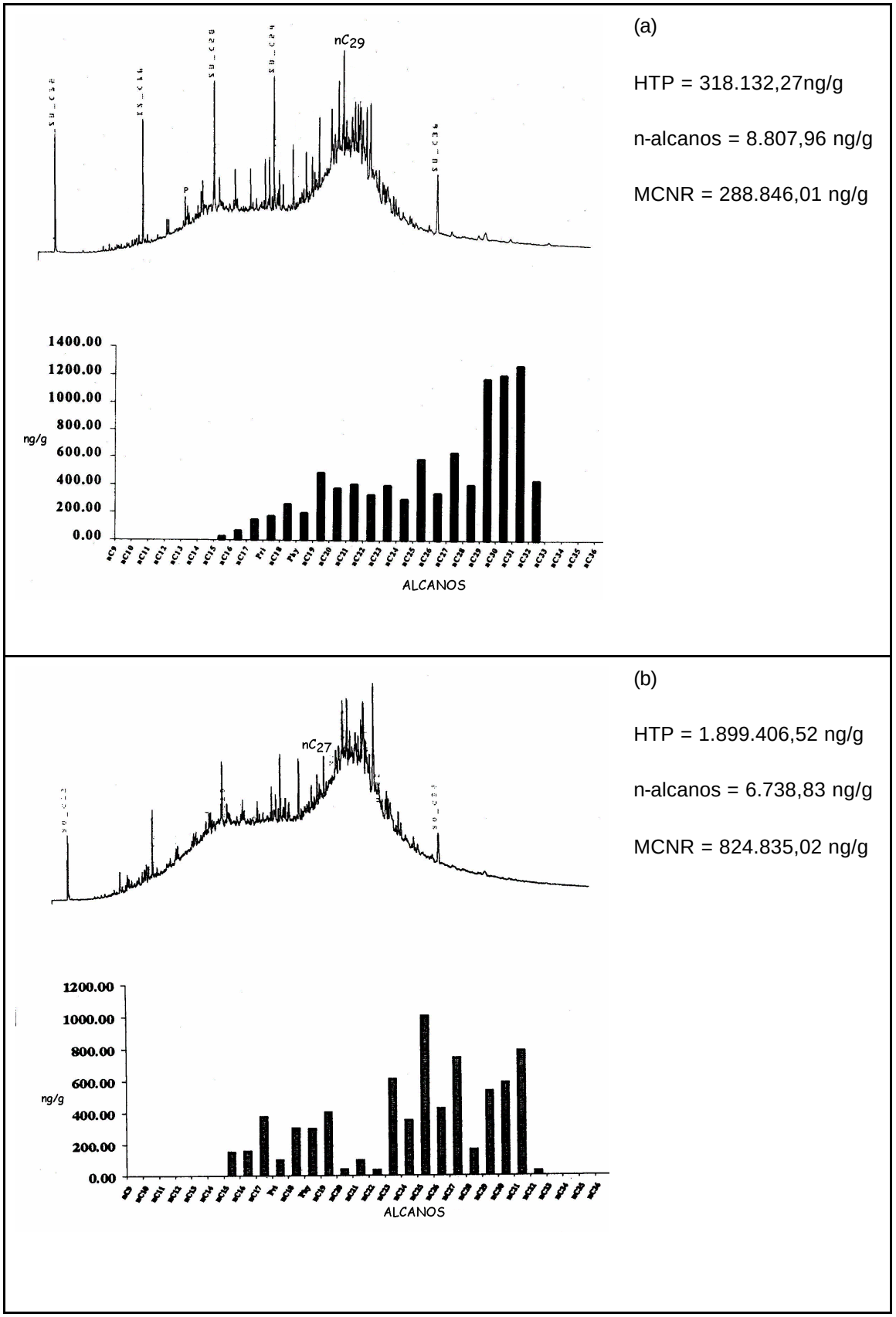


Figura IV.6 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados - Área de Produção (D. João)

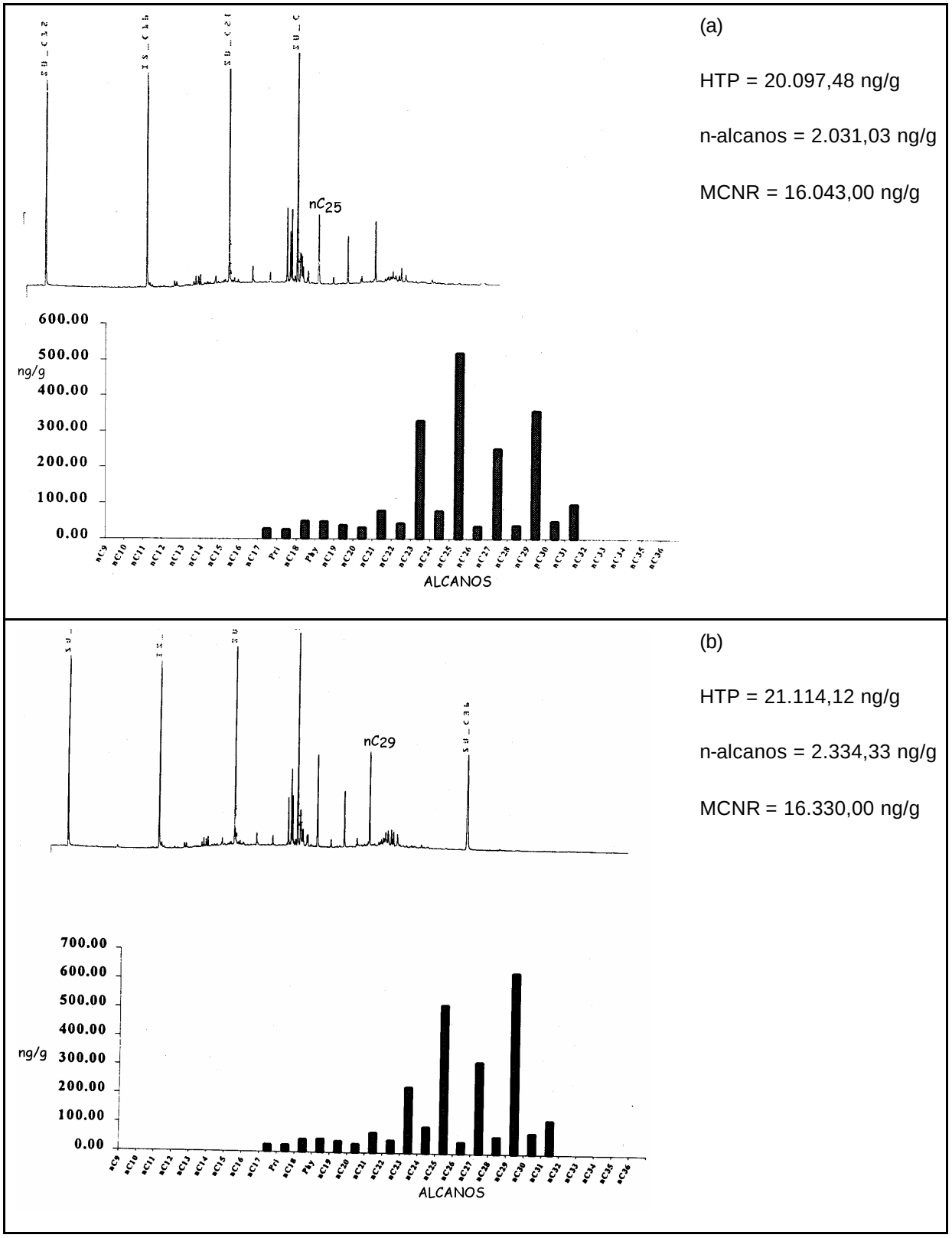


Figura IV.7 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados - Área de Refino (Coqueiro Grande)

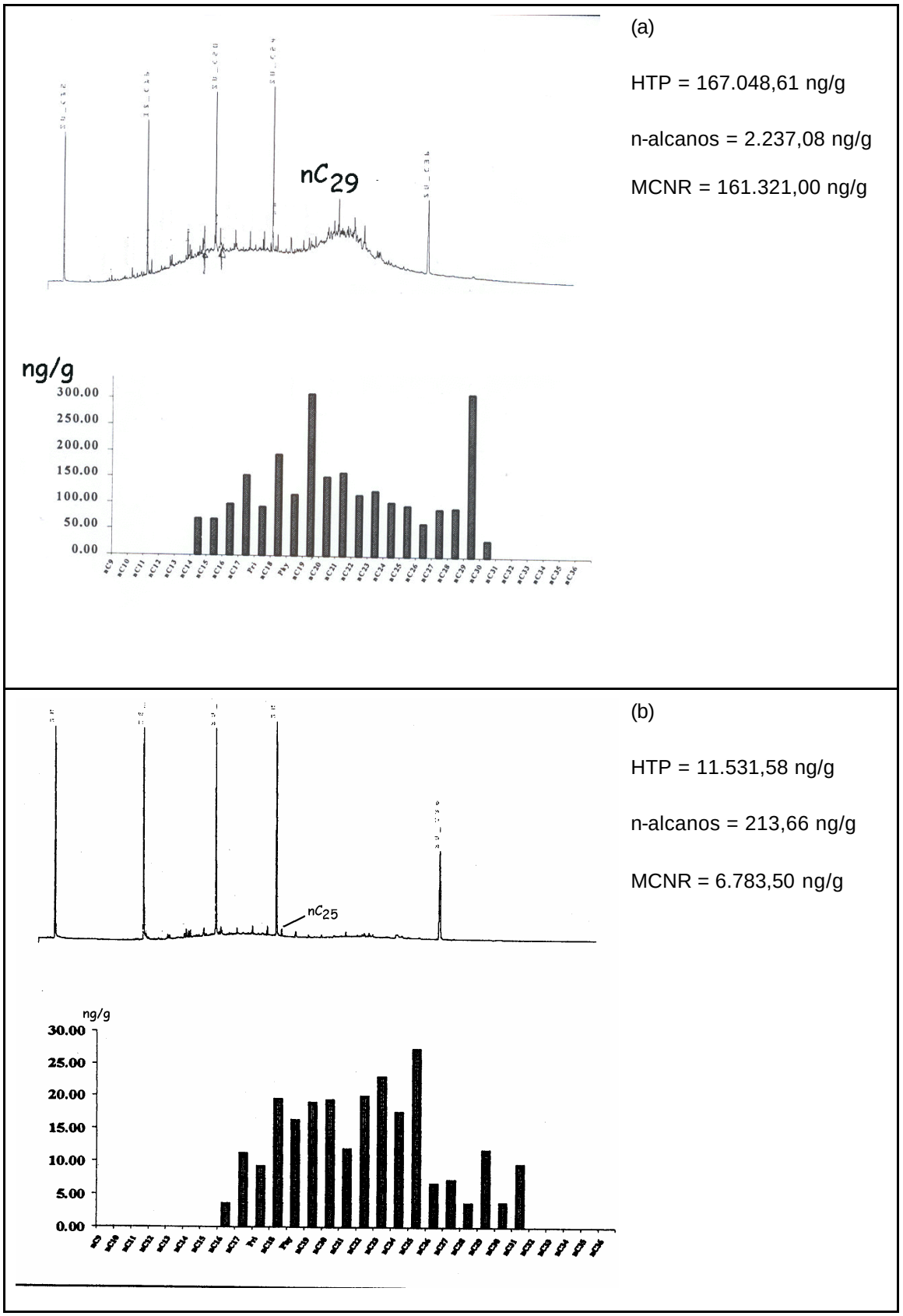


Figura IV.8 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados - Área Portuária (Madre Deus)

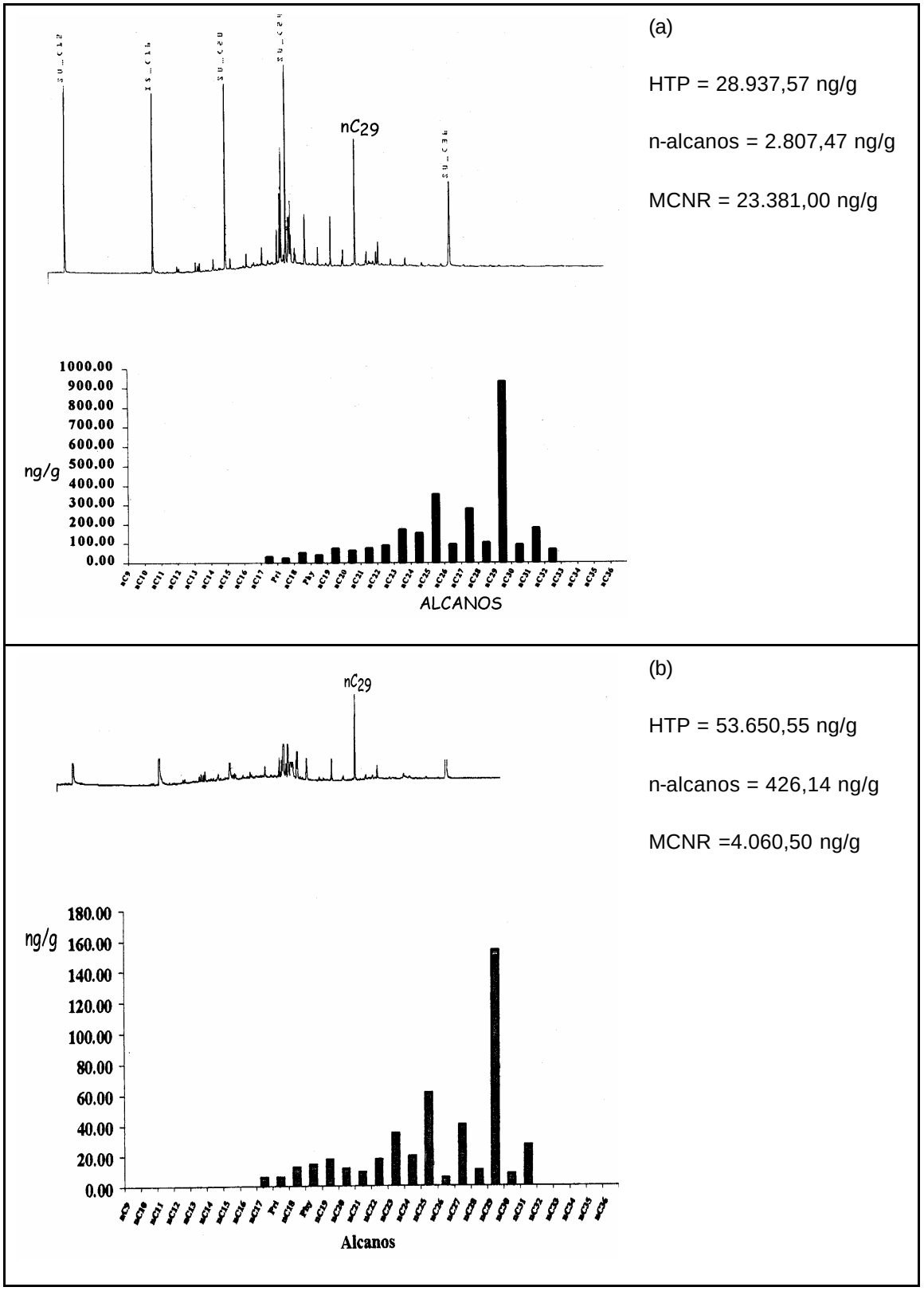


Figura IV.9 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados - Área Controle (Maragojipe)

Os alcanos normais são compostos facilmente intemperizados no ambiente marinho e sua presença em proporções consideravelmente altas pode ser indicativa de aporte recente de hidrocarbonetos fósseis. Assim sendo, com o objetivo de verificar esta hipótese, a contribuição relativa dos alcanos normais na composição dos **HTP** (hidrocarbonetos totais de petróleo) e **HRP** (hidrocarbonetos resolvidos de petróleo) foi determinada e está mostrada na figura IV.10.

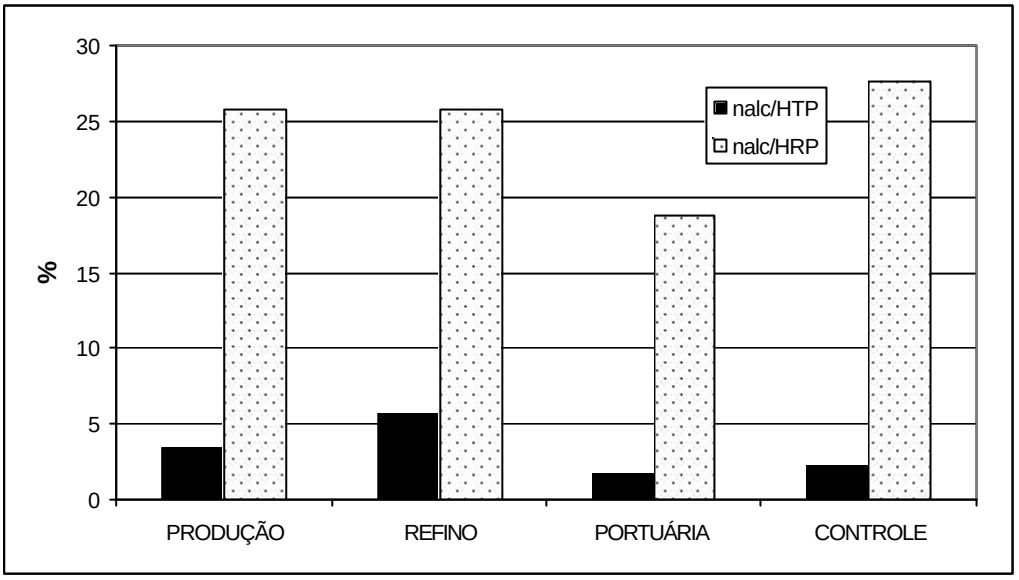


Figura IV.10 – Participação relativa dos alcanos normais na composição dos HRP (% alc/HRP) e HTP (%alc / HTP) em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal na região norte da Baía de Todos os Santos.

Os alcanos normais representam entre 1,17 % (Área Portuária) e 12,20 % (Área Controle) dos **HTP,** com valores extremos detectados em D. João (0,35%) e Maragojipe (35,4%). No que diz respeito à composição dos **HRP**, a fração dos alcanos normais é mais representativa, variando entre 18,77 % (portuária) e 27,63 % (controle). Os maiores percentuais de alcanos normais relativos aos **HRP** ocorrem em D. João, Ilha de Cajaíba, Coqueiro Grande e Madre Deus, localidades mais próximas das Áreas de Produção, Refino e Portuária e, conseqüentemente mais expostas aos derrames acidentais.

A existência de valores elevados de concentração de alcanos normais na composição dos **HRP** em Subaé pode ser indicativo da presença de hidrocarbonetos

antropogênicos recentes, decorrentes de lançamentos de esgotos domésticos e/ou industriais ao longo do curso do rio Subaé.

Os índices preferenciais de carbono (**IPC**) foram calculados para diversas faixas de compostos, segundo as equações descritas no capítulo II.2 (Le Dréau et al., 1997; Wu et al., 2001, entre outros). A determinação do **IPC** é uma medida comparativa da contribuição de n-alcanos derivados de síntese biogênica relacionada a vegetais superiores (**IPC > 1**) e hidrocarbonetos antropogênicos (**IPC < 1**), indicativo de poluição ambiental por petróleo (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996). Adicionalmente foram calculadas razões entre as concentrações dos compostos nC_{29} e nC_{17}. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela IV.2 e ilustrados na figura IV.11

O índice **IPC** geral ou $\mathbf{IPC_{14\text{-}36}}$ foi calculado considerando-se todos os compostos da série homóloga dos alcanos normais ($nC_{14} - nC_{36}$), identificados nos cromatogramas das amostras ambientais e apresentou valores muito superiores à unidade em todas as áreas, variando entre 4,31 (Área Portuária) e 10,90 (Área Controle). Esses resultados indicam uma predominância de hidrocarbonetos derivados de matéria orgânica recente nos sedimentos.

Maiores detalhes quanto à procedência da matéria orgânica sedimentar podem ser obtidos por meio dos demais índices **IPC**, calculados para os hidrocarbonetos saturados normais compreendidos entre os intervalos $nC_{16} - nC_{20}$ ($\mathbf{IPC_{16-20}}$), $nC_{22} - nC_{26}$ ($\mathbf{IPC_{22-26}}$) e $nC_{26} - nC_{36}$ ($\mathbf{IPC_{26-36}}$). Em todas as localidades verificou-se a seguinte relação: $\mathbf{IPC_{16-20} < IPC_{22-26} < IPC_{26-36}}$.

Valores de $\mathbf{IPC_{26\text{-}36}}$ superiores a 4, indicando uma possível origem da matéria orgânica sedimentar a partir da vegetação superior continental, foram predominantemente identificados em todas as áreas, conforme autores citados no Capítulo II.2.

Quanto ao $\mathbf{IPC_{16-20}}$, verificou-se que em todas as estações os valores médios calculados são aproximadamente iguais a 1, variando de 1,19 ± 0,48 (Área Refino) a 1,44 ± 0,41 (Área Produção). Esses valores sugerem uma contribuição de hidrocarbonetos de origem antrogopênica na faixa do peso molecular em pauta, que podem estar relacionados com derivados de petróleo - diesel ou óleo lubrificante

(Bishop, 1983). No entanto, por se tratar de compostos facilmente intemperizáveis no meio ambiente marinho tropical, os resultados devem ser vistos com cautela.

A distribuição irregular dos alcanos normais na Estação Controle prejudicou a determinação dos índices **IPC**, logo os resultados obtidos devem ser analisados com cuidado, evitando-se erros de interpretação.

O índice **IPC**, bem como os demais parâmetros geoquímicos usados na interpretação da origem da matéria orgânica sedimentar, não deve ser considerado isoladamente mas em conjunto com outros indicadores geoquímicos.

Tabela IV.2 - Índices IPC e razão nC_{29} / nC_{17} para diferentes intervalos de alcanos normais em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal na região norte da Baía de Todos os Santos (valores médios e desvio padrão).

PARÂMETROS	ÁREA DE PRODUÇÃO	ÁREA DE REFINO	ÁREA PORTUÁRIA	ÁREA CONTROLE
IPC $_{16-20}$	1,44 ± 0,41	1,19 ± 0,48	1,33 ± 0,50	1,39 ± 0,14
IPC $_{22-26}$	3,22 ± 1,68	4,81 ± 1,89	2,51 ± 0,78	2,74 ± 0,68
IPC $_{26-36}$	5,26 ± 2,93	8,44 ± 1,35	4,17 ± 1,33	10,90 ± 4,05
IPC $_{14-36}$	6,14 ± 3,25	9,39 ± 1,37	4,31 ± 1,47	7,24 ± 1,78
nC_{29} / nC_{17}	10,57 ± 9,10	15,64 ± 9,52	4,44 ±3,77	18,92 ± 13,38

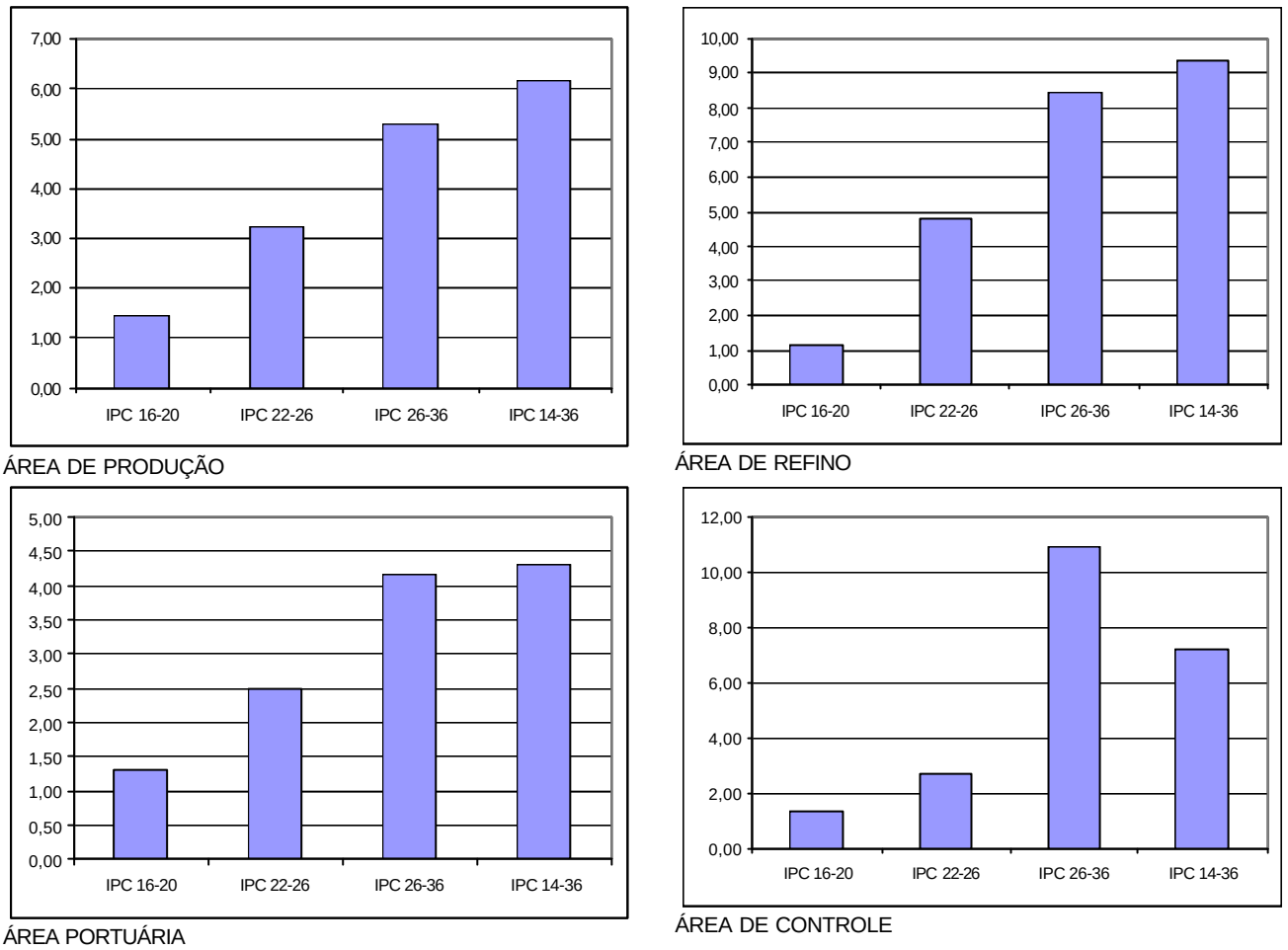


Figura IV.11 – Índices IPC para diferentes intervalos de alcanos normais em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal na região norte da Baía de Todos os Santos.

A razão entre nC_{29} e nC_{17} tem sido usada para avaliar a predominância de compostos de hidrocarbonetos biogênicos de origem marinha ou continental. Se a razão $\boldsymbol{nC_{29}/nC_{17} > 1}$ tem-se que a principal fonte de alcanos é relativa ao meio continental, caso contrário, predomina no ambiente o aporte aquático marinho, representado pelo nC_{17} (Lê Dréau et al., 1997).

Em todas as estações, as razões $\boldsymbol{nC_{29}\ /\ nC_{17}}$ determinadas foram muito maiores que a unidade, variando entre 4,44 ± 3,77 e 18,92 ± 13,38 nas Áreas Portuária e Controle, respectivamente, denotando mais uma vez a predominância da contribuição da matéria orgânica continental recente, relacionada provavelmente à vegetação do manguezal, no conteúdo total dos hidrocarbonetos sedimentares. Com relação às razões que envolvem concentrações de n-alcanos, deve-se atentar para o fato de que os compostos mais leves ($\boldsymbol{nC_{17}}$, por exemplo) são mais facilmente

intemperizáveis que os hidrocarbonetos de maior peso molecular (***n*C$_{29}$**, por exemplo), fato este que afeta as determinações de suas concentrações em amostras ambientais e, conseqüentemente, o cálculo das razões diagnósticas. Os valores para médias e desvios padrões para as razões ***n*C$_{29}$ / *n*C$_{17}$** (tabela IV.2) das Áreas de Produção e Controle ilustram o problema descrito.

Os isoprenóides pristano e fitano, produtos de alteração geológica do fitol e não constituintes da biota terrestre (Peters & Moldowan, 1993), foram identificados e quantificados em todas as áreas estudadas.

As razões ***n*C$_{17}$/P** e ***n*C$_{18}$/F,** apresentadas na tabela IV.3, são usadas para verificar a predominância entre alcanos normais e isoprenóides levando-se em consideração que a ação das bactérias degradadoras de petróleo é mais eficiente nos compostos de cadeia linear que naqueles com estrutura molecular mais complexa. Assim, razões ***n*C$_{17}$/P < 1** e ***n*C$_{18}$/F < 1** indicam a presença de resíduos oleosos degradados, enquanto que valores ***n*C$_{17}$/P > 1** e ***n*C$_{18}$/F > 1** apontam para a existência de óleo recentemente derramado (Colombo et al., 1989).

As razões ***n*C$_{17}$/P** e ***n*C$_{18}$/F** apresentaram um comportamento bipolar nas áreas estudadas: ***n*C$_{17}$/P** exibiu valores médios menores que 1 nas áreas de refino e controle e maiores que 1 nas estações produção e portuária enquanto que as razões ***n*C$_{18}$/F** foram maiores que um nas áreas portuária e controle e menores que um, nas áreas de produção e refino. Embora não seja um resultado conclusivo, pode-se inferir que coexistem compostos orgânicos com diferentes graus de degradação, relacionados a eventos de diferentes idades.

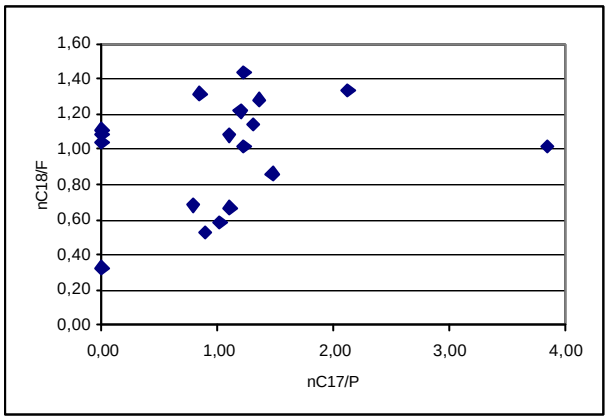
As observações acima são reforçadas pela avaliação do comportamento dos diagramas de dispersão gerados a partir das variáveis em apreço (figura IV.12). Óleos originados de uma mesma fácies orgânica, geralmente apresentam uma tendência única, ao serem plotadas as razões ***n*C$_{17}$ / P** *e* ***n*C$_{18}$ / F** (Xiong et al., 2003). No entanto, os diagramas de dispersão da figura IV.12 não exibem um padrão de distribuição linear para os dados analíticos obtidos em cada área de estudo e, conseqüentemente, os coeficientes de correlação calculados considerando-se as variáveis em pauta apresentaram valores baixos, sugerindo que ocorre uma mistura de óleos de fontes distintas, o que era esperado dado o cenário ambiental descrito no Capítulo II.1.

Conclui-se que a matéria orgânica sedimentar estocada nos sedimentos do substrato das zonas de manguezal em foco é proveniente, principalmente da vegetação superior representada pelo manguezal e, subordinadamente, de origem antropogênica, vinculada a aportes acidentais de óleo e efluentes de esgotos domésticos / industriais no ambiente.

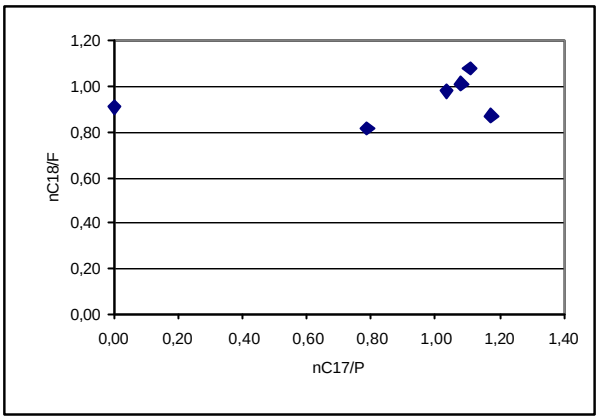
Conforme mostrado no Capítulo II.2, outros parâmetros geoquímicos foram usados menos freqüentemente na literatura, na tentativa de elucidar dúvidas a respeito da origem da matéria orgânica dos sedimentos (Commendatore et al., 2000; Zheng e Richardson, 1999; Gogou et al.,2000; Snedaker et al., 1995). Entre estes parâmetros pode-se citar: Hl/Hp, HC_{Mar}/HC_{Ter}, $\%nC_{16}$, $\%PE_{le}$ e $\%PE_{pe}$. Considerando-se que a quantificação analítica dos compostos de menor peso molecular envolvidos nas formulações matemáticas em questão não devem corresponder às suas concentrações originais, em virtude de serem facilmente intemperizáveis no meio ambiente, os mesmos não foram usados no presente trabalho, na avaliação da proveniência dos hidrocarbonetos sedimentares.

Tabela IV.3 – Concentrações médias (ng/g) e parâmetros geoquímicos envolvendo os isoprenóides Pristano e Fitano para sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

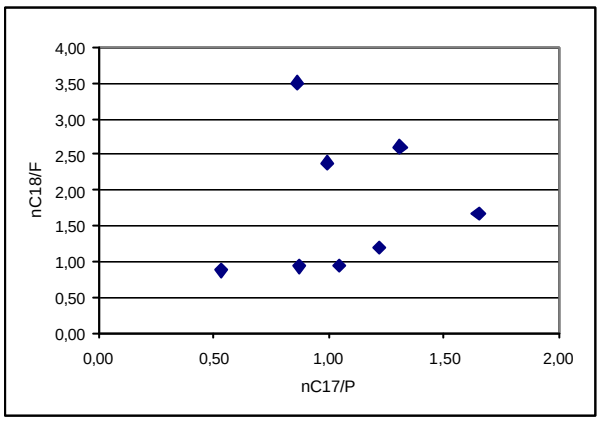
PARÂMETROS	**ÁREA DE PRODUÇÃO**	**ÁREA DE REFINO**	**ÁREA PORTUÁRIA**	**ÁREA CONTROLE**
Pristano (ng/g)	72,28	19,87	42,96	12,24
Fitano (ng/g)	159,89	36,75	41,26	26,01
nC_{17} / P	1,08	0,86	1,06	0,84
nC_{18} / F	0,99	0,94	1,77	1,02



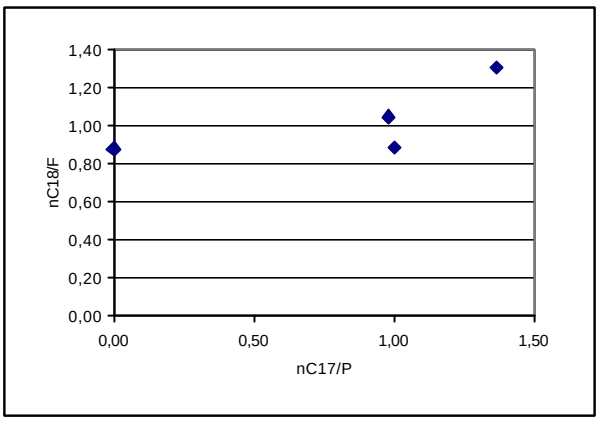
ÁREA DE PRODUÇÃO CR = 0,24



ÁREA DE REFINO CR = 0,33



ÁREA DE PORTUÁRIA CR = 0,13



ÁREA CONTROLE CR = 0,71

Figura IV.12 – Razões nC_{17} / P x nC_{18} / F para sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos (CR = coeficiente de correlação).

IV.2.2 – Alcanos cíclicos

Os biomarcadores moleculares são compostos orgânicos encontrados na geosfera, cuja estrutura sugere uma ligação inequívoca com compostos naturais contemporâneos e são usados como indicadores da origem dos hidrocarbonetos (Peters & Moldowan, 1993). Neste trabalho, os biomarcadores usados foram tricíclicos e tetracíclicos terpanos, pentacíclicos terpanos (série dos hopanos e gamacerano), esteranos e diasteranos.

A determinação das razões entre compostos saturados cíclicos específicos objetivou a confirmação da origem antrópica dos hidrocarbonetos sedimentares presentes nos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos e os resultados qualitativos obtidos encontram-se na tabela IV.4.

Tabela IV.4 – Razões diagnósticas com hidrocarbonetos saturados cíclicos para os sedimentos superficiais de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

RAZÕES	ÁREA DE PRODUÇÃO					ÁREA DE REFINO		ÁREA PORTUÁRIA		ÁREA CONTROLE
	Subaé	D.João	D.João	Cajaíba	I.Fontes	C.G.	C.G.	Madre Deus	Caípe	Maragojipe
Hop/Ster	8,14	29,18	11,06	22,68	9,69	11,45	26,50	8,20	8,80	6,85
Tri/Hopanos	1,30	0,72	0,70	0,99	1,25	1,42	0,95	1,00	0,88	1,89
Ts/(Ts+Tm)	0,55	0,66	0,53	0,68	0,61	0,54	0,59	0,53	0,60	0,49
Norneo/H_{29}	0,38	0,64	0,45	0,06	0,63	0,26	0,28	0,33	0,41	0,18
H_{28}/H_{29}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H_{29}/H_{30}	0,53	0,40	0,40	0,43	0,43	0,45	0,51	0,61	0,58	0,76
OL/H_{30}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
GAM/H_{30}	0,23	0,12	0,21	0,36	0,32	0,35	0,57	0,33	1,00	0,00
H_{35}/H_{34}	0,89	0,44	0,48	0,59	0,51	0,69	0,47	0,68	0,52	0,92
25nor/Hopano	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TET24/26Tri	0,76	0,84	0,71	0,94	0,91	0,42	0,20	0,70	0,45	1,28
21/23Tri	1,07	1,65	1,18	1,34	1,14	1,05	1,40	0,95	1,39	0,70
26/25tri	1,18	0,93	0,94	0,59	0,36	0,82	1,38	0,74	1,15	0,43
20S/(20S+20R)	0,62	0,64	0,46	0,00	0,30	0,59	0,62	0,54	0,58	0,41
ßß/(aa+ßß)	0,44	0,23	0,29	0,64	0,11	0,47	0,40	0,45	0,39	0,49
% de 27	44,81	30,64	39,72	33,60	41,22	41,04	28,99	33,90	31,68	45,41
% de 28	23,78	24,35	24,36	23,08	22,81	23,85	29,70	24,68	26,03	23,70
% de 29	31,41	45,01	35,92	43,32	35,97	35,10	41,31	41,43	42,29	30,89

Hidrocarbonetos tricíclicos terpanos, identificados pelo fragmentograma de razão m/z 191, são importantes traçadores geoquímicos e ocorrem em óleos crus entre $C_{19}H_{34}$ – $C_{45}H_{86}$ (Peters & Moldowan, 1993). Esses compostos estão presentes nos sedimentos de todas as localidades estudadas.

Com exceção de Maragojipe, onde predominam os compostos tetracíclicos terpanos, nas demais estações verifica-se a predominância dos compostos tricíclicos terpanos. Esse resultado é indicativo da presença de produtos refinados derivados de petróleo nos sedimentos dos manguezais de Maragojipe, estação controle, segundo Petres & Moldowan, 1993.

Compostos da série dos hopanos entre C_{27} e C_{33} com configuração predominante 17a(H), 21ß(H), caracterizando uma origem petrogênica foi identificada em todas as estações. A série hopanóide com homólogos entre C_{31} e C_{35}, com epimerização no carbono 22 (S+R) e a presença de gamacerano subordinadamente, é típica de hidrocarbonetos de origem fóssil (Petres & Moldowan, 1993) e foram vistas em todas as estações, com padrões de distribuição condizentes com a presença de óleo nos manguezais de Maragojipe, Estação Controle.

Quanto aos esteranos, identificados pela razão m/z = 217, não foi observada uma distribuição uniforme entre os compostos, com predominância ora do C_{29} esterano, ora do C_{27}, evidenciando uma mistura de óleos com aspectos geoquímicos diferentes.

Em todas as localidades foram observadas as razões: Oleanano/H_{30} = 0, hopanos / esteranos > 5, H_{29}/H_{30} <1, ausência de 25NorHopano e presença de tricíclicos terpanos, que em conjunto são indicativas de óleo de origem de ambiente lacustre com rocha geradora siliciclástica de idade pré-aptiana e não biodegradado, características semelhantes ao óleo produzido na Bacia do Recôncavo (figura IV.13).

As figuras IV.14 a IV.17 ilustram fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) para todas as áreas estudadas.

Diagramas correlacionando as diversas razões diagnósticas envolvendo os compostos saturados cíclicos foram confeccionados na tentativa de verificar a existência de uma origem comum para os óleos derramados nos manguezais (figuras IV.18) e os coeficientes de correlação calculados (tabela IV.5) demonstram

que existe baixa correlação entre as variáveis, sendo possível, em alguns casos, estabelecer um comportamento bimodal para os pontos plotados, sugerindo uma mistura de óleos com características geoquímicas distintas.

Tabela IV.5 – Coeficientes de correlação entre os valores de razões de biomarcadores saturados cíclicos.

RAZÕES DIAGNÓSTICAS	COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO
21/23 Tri x Tri/Hopanos	-0,79
Gamacerano/C30 x Hopanos/Esteranos	-0,01
C_{29}/C_{30} x Hopanos/Esteranos	-0,50
ßß/(aa+ßß) x 20S/(20S+20R)	-0,30
Hopanos/Esteranos x Tri/Hopanos	-0,51
C_{35}/C_{34} x Hopanos/Esteranos	-0,59
26/25 Tri x 21/23 Tri	0,48
20S/(20S+20R) x Ts/(Ts+Tm)	-0,38

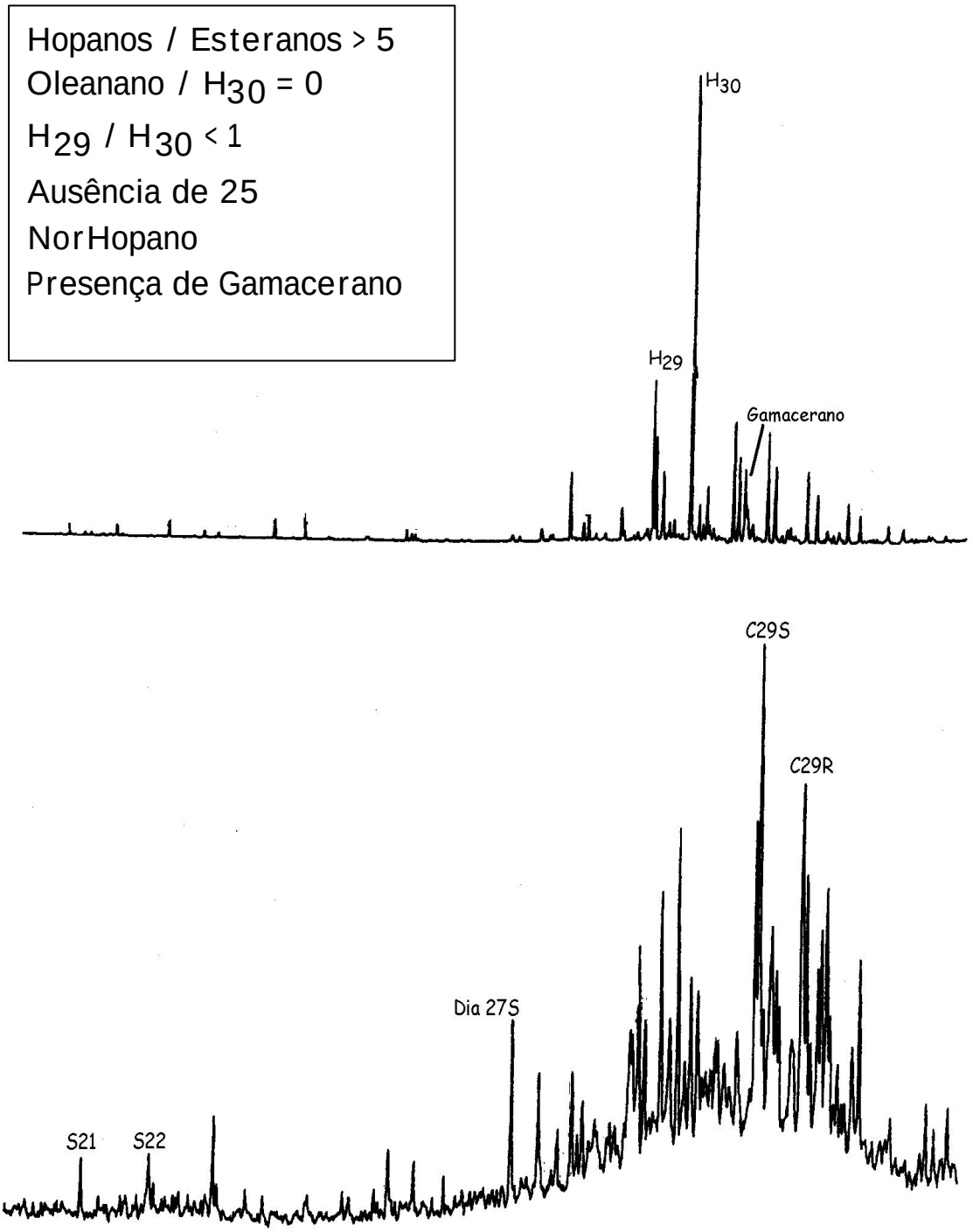


Figura IV.13 – Características geoquímicas do petróleo produzido na Bacia do Recôncavo: cromatografia gasosa e espectrometria de massa de hidrocarbonetos saturados normais e cíclicos

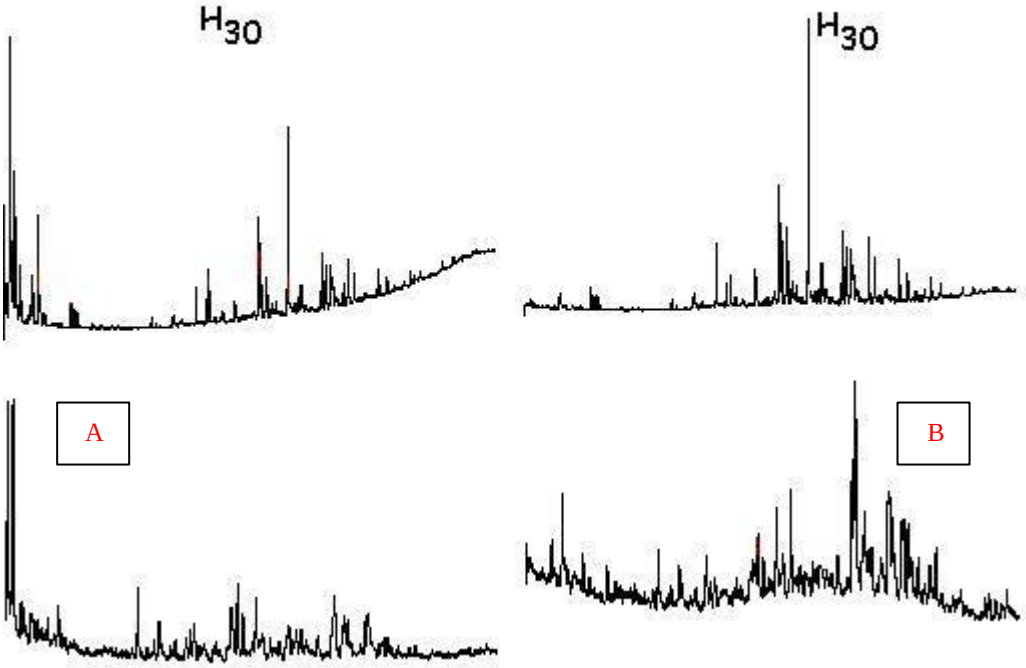


Figura IV.14– Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área de Produção (A) Subaé (B) D. João

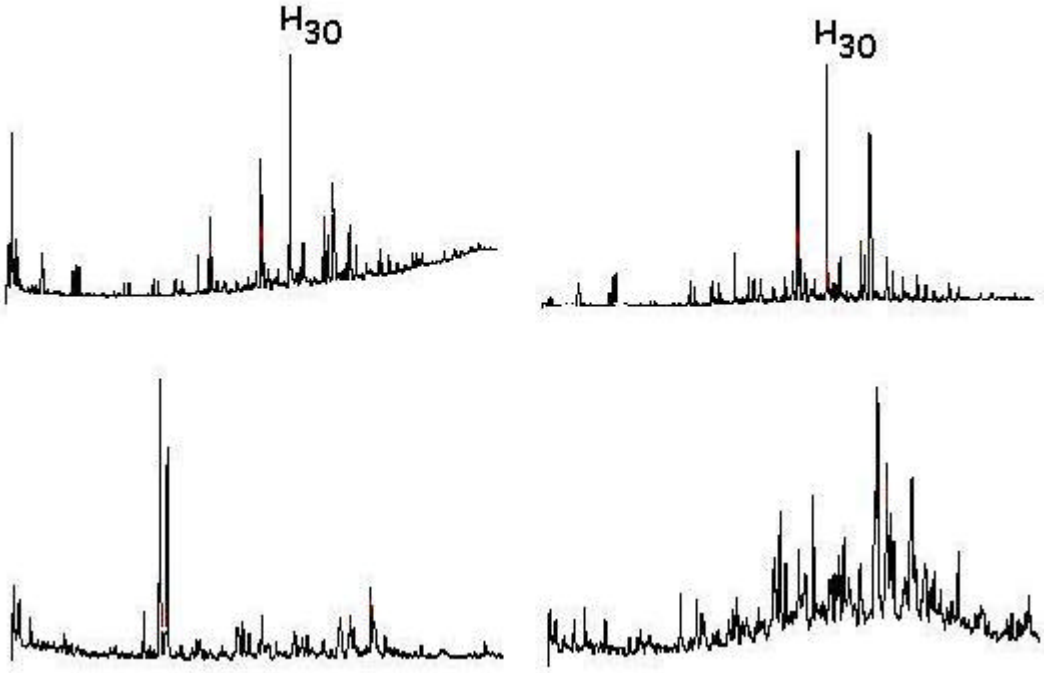


Figura IV.15 – Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área de Refino (Coqueiro Grande)

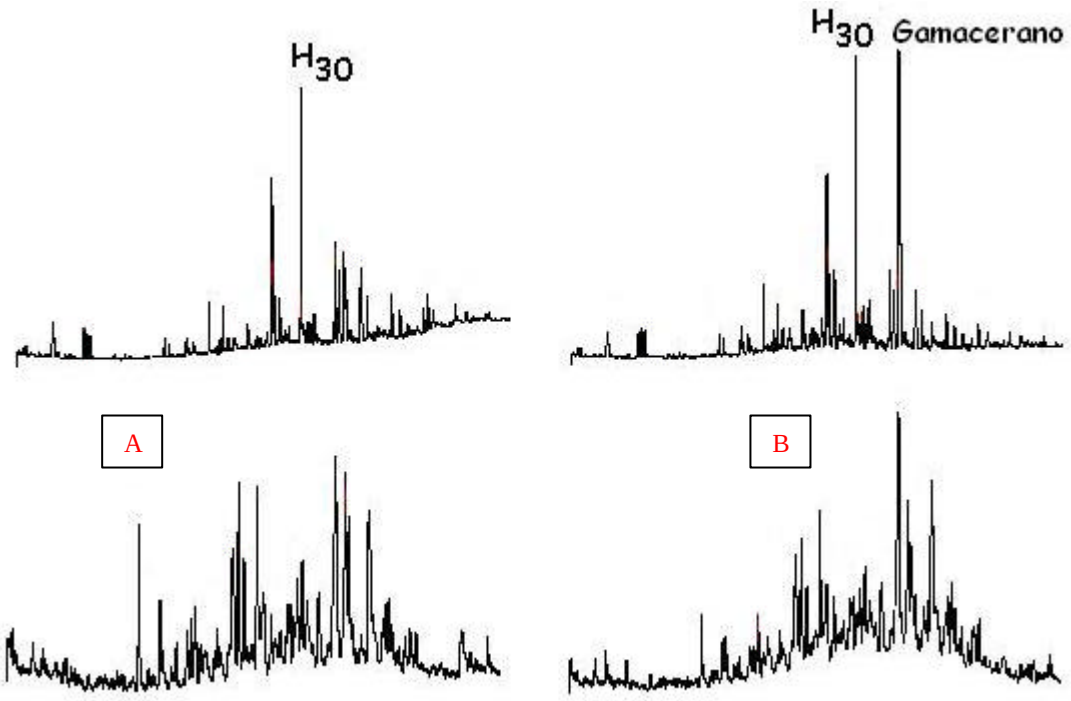


Figura IV.16 – Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área Portuária (A) Madre Deus (B) Caípe

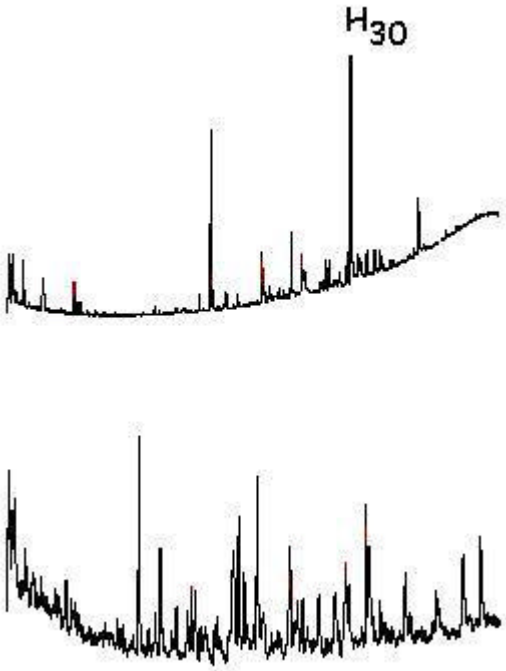


Figura IV.17 – Fragmentogramas de biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217) – Área Controle (Maragojipe)

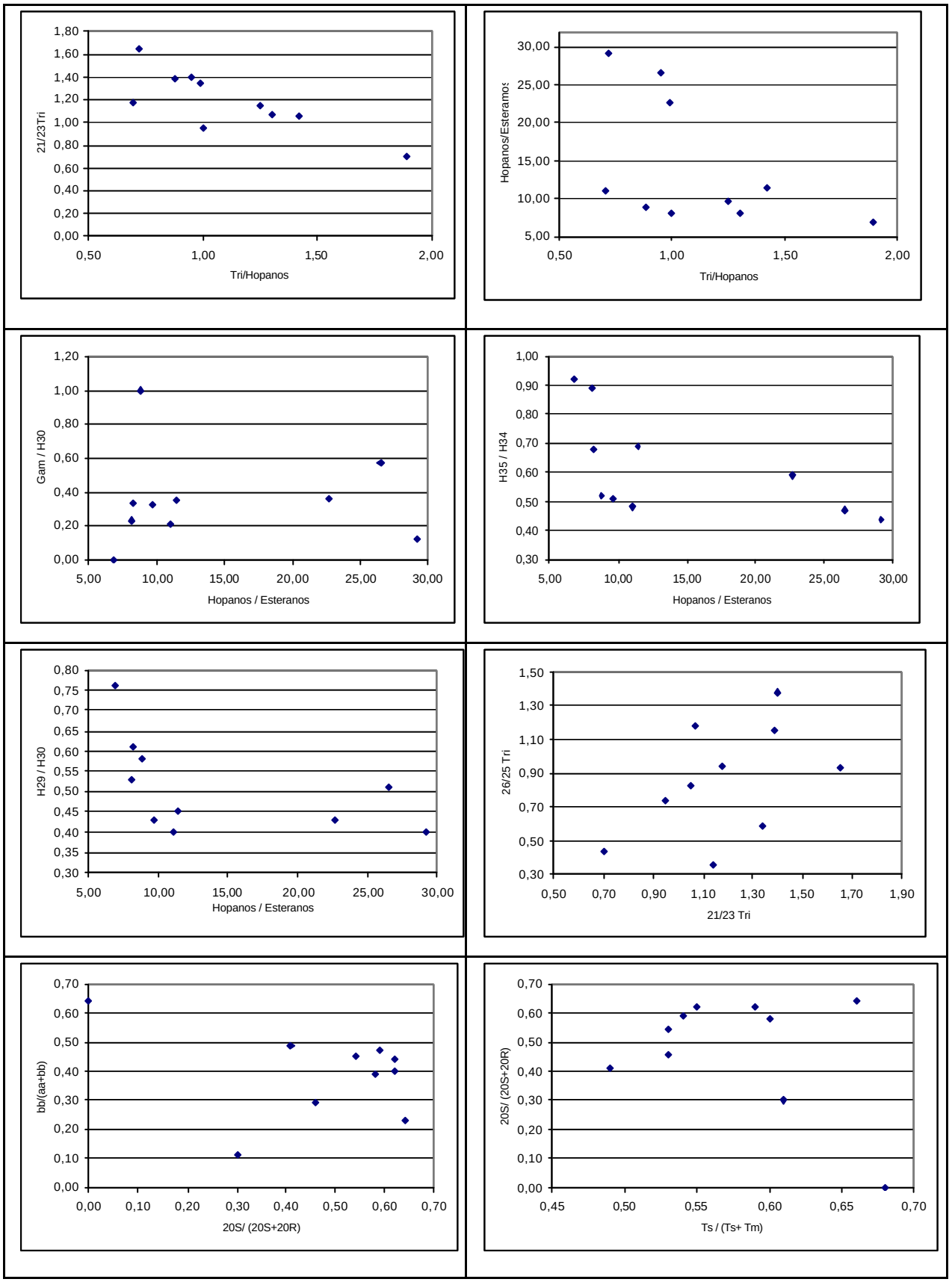


Figura IV.18 – Diagrama de correlação das razões entre biomarcadores saturados cíclicos (m/z 191 e m/z 217), para sedimentos superficiais de substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os santos.

IV. 2.3 – HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Diversos autores utilizam razões entre determinados compostos para discriminar a origem dos HPA sedimentares (Gogou et al., 2002; Soclo et al., 2000; Tam et al., 2001; Fang et al., 2003, entre outros). O uso destas razões requer o conhecimento sobre a estabilidade termodinâmica relativa dos diferentes compostos, as características das diferentes fontes de HPA e as modificações sofridas na composição dos HPA em função da natureza da referida fonte e do sedimento. Para os HPA não alquilados, a contribuição antropogênica de HPA derivados de combustão é normalmente inferida pelo aumento na proporção de compostos menos estáveis termodinamicamente, quando comparados com compostos mais estáveis (Yunker et al., 2002).

Neste contexto, os compostos com massa molecular 178 e 202 são comumente usados para distinguir fontes de combustão e petróleo. Os HPA de massa molecular 228 e 276 são menos usados com esse propósito e existem poucas referências quanto à interpretação das razões obtidas com os referidos compostos. Diversos parâmetros geoquímicos propostos pela literatura especializada foram calculados para a área estudada (tabela IV.6), com o objetivo de investigar a origem dos compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. As possíveis interpretações para cada um deles serão apresentadas a seguir.

Tabela IV.6 – Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA

	Fl/(Fl+Py)	An/(An+Fen)	BaA/(BaA+Ch)	IP/(IP+Bghi)	BzFl/BzPy	HPA alto PM %	HPA baixo PM %
ÁREA DE PRODUÇÃO							
MÉDIA	0,45	0,40	0,34	0,48	1,79	79,14	20,86
DESVIO PADRÃO	0,21	0,31	0,16	0,03	0,61	14,28	14,28
ÁREA DE REFINO							
MÉDIA	0,48	0,30	0,25	0,48	3,36	86,25	13,75
DESVIO PADRÃO	0,05	0,13	0,09	0,04	1,61	7,85	7,85
ÁREA PORTUÁRIA							
MÉDIA	0,51	0,28	0,39	0,47	2,41	88,38	11,63
DESVIO PADRÃO	0,13	0,16	0,09	0,07	0,56	12,68	12,68
ÁREA CONTROLE							
	0,5	0	0,45	0,5	2,54	74	26

(Fl = fluoranteno; Py = Pireno; An = antraceno; Fen = fenantreno; IP = Indeno (1,2,3-cd) pireno; Bghi = Benzo (g,h,i) perileno; BzFl =Benzo( ) fluorantenos; BzPy = benzo( )pirenos); Ch = criseno

Os índices Benzo()flluorantenos/Benzo()Pireno (figura IV.19), quando aplicados aos sedimentos superficiais dos substratos dos manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, mostraram valores superiores a um, o que tem sido interpretado como uma procedência preferencialmente pirolítica para os compostos HPA sedimentares.

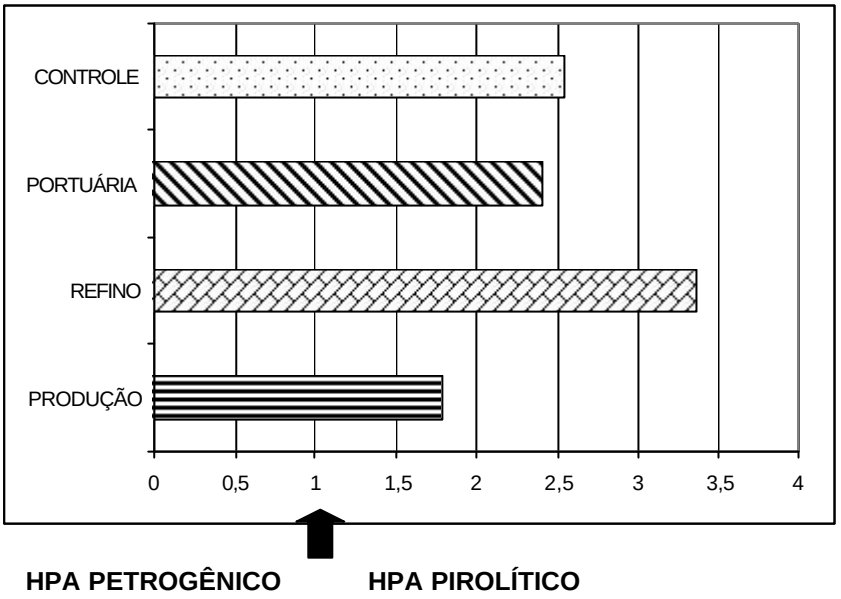


Figura IV.19 – Benzo()flluorantenos / Benzo()Pireno em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos (seta indica limite entre HPA petrogênicos e pirolíticos).

Yunker et al., 2002 sugerem a confecção de diagramas como os mostrados nas figuras IV.20 a IV.23, onde cada campo delimitado por valores de ordenadas e abscissas está relacionado a uma fonte específica de HPA antropogênico. Para os diagramas em questão, os valores de referência para cada razão encontram-se na tabela II.7.

São considerados indicativos de origem petrogênica dos HPA as seguintes razões: An / An+Fen < 0,1; Fl/Fl+Py < 0,4; BaA / BaA+Ch< 0,2 e IP / IP + Bghi < 0,2.

Considerando-se os mesmos parâmetros, são característicos de origem pirolítica os seguintes valores: An / An+Fen > 0,1; Fl/Fl+Py > 0,4; BaA / BaA+Ch >

0,35 e IP / IP + Bghi > 0,2. Para melhor compreensão das razões usadas, ver tabela II.7 e legenda das figuras IV.20 a IV.22.

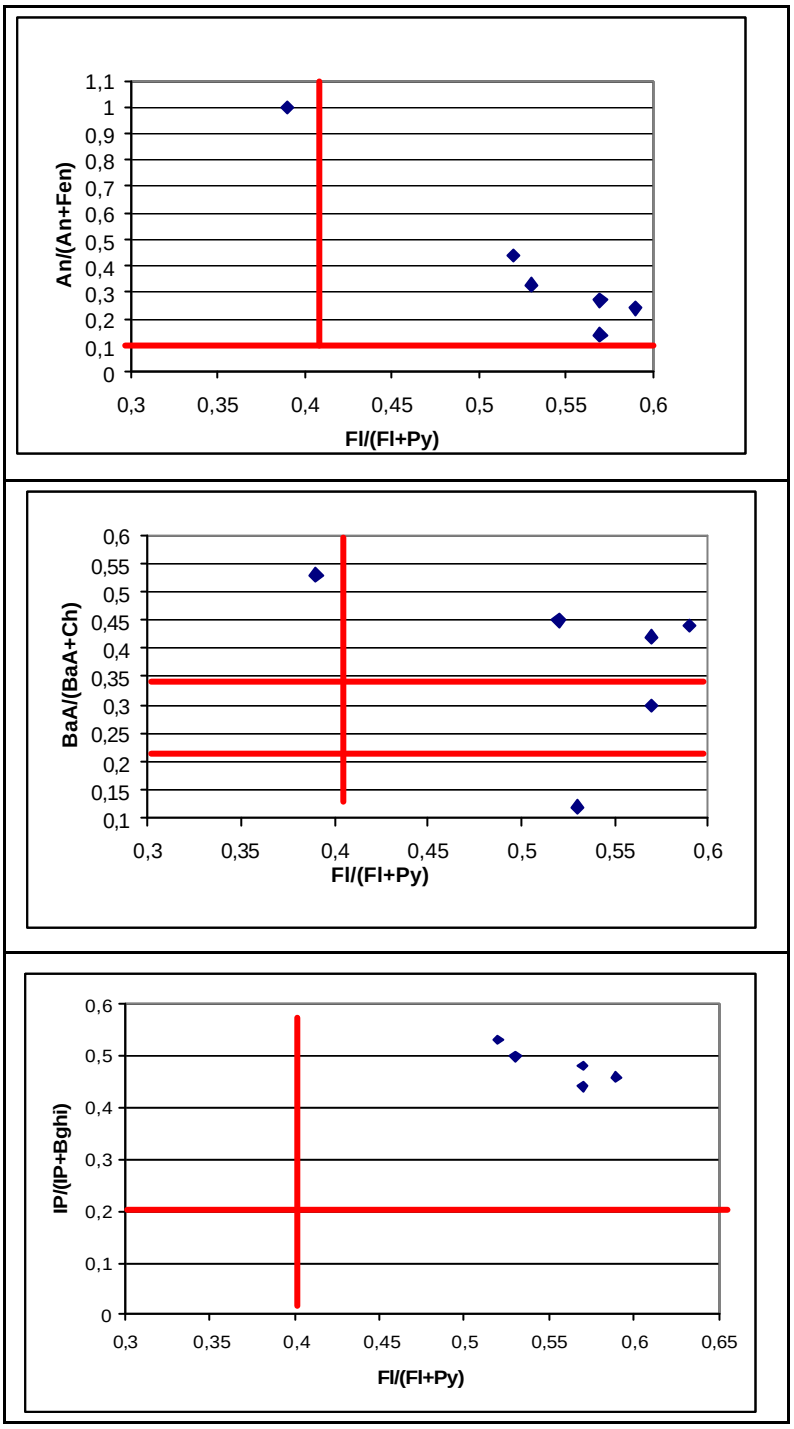


Figura IV.20 - Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA – **Área de Produção** (Fl = fluoranteno; Py = Pireno; An = antraceno; Fen = fenantreno; IP = Indeno (1,2,3-cd) pireno; Bghi = Benzo (g,h,i) perileno ; BaA = Benzo (a) Antraceno; Ch = Criseno)

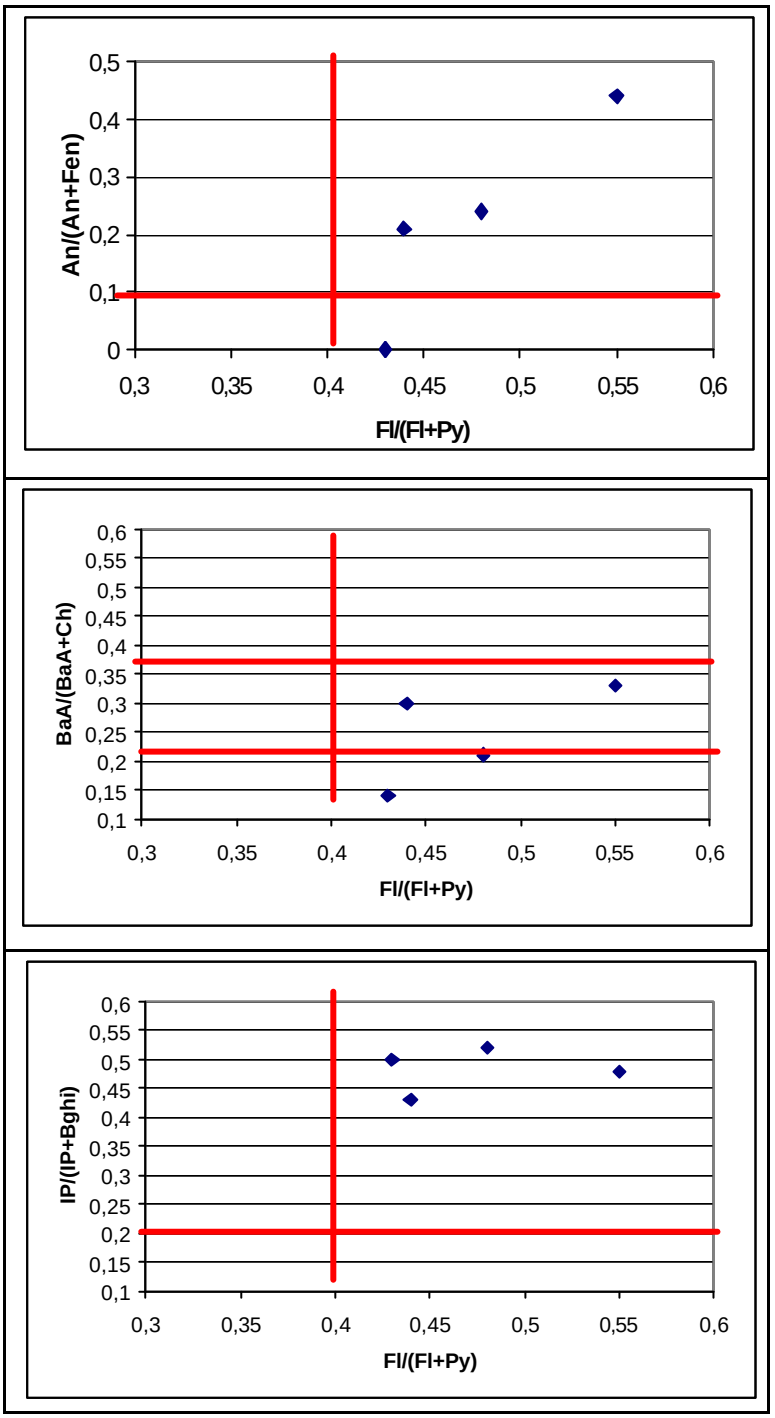


Figura IV.21 - Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA – **Área de Refino** (Fl = fluoranteno; Py = Pireno; An = antraceno; Fen = fenantreno; IP = Indeno (1,2,3-cd) pireno; Bghi = Benzo (g,h,i) perileno ; BaA = Benzo (a) Antraceno; Ch = Criseno)

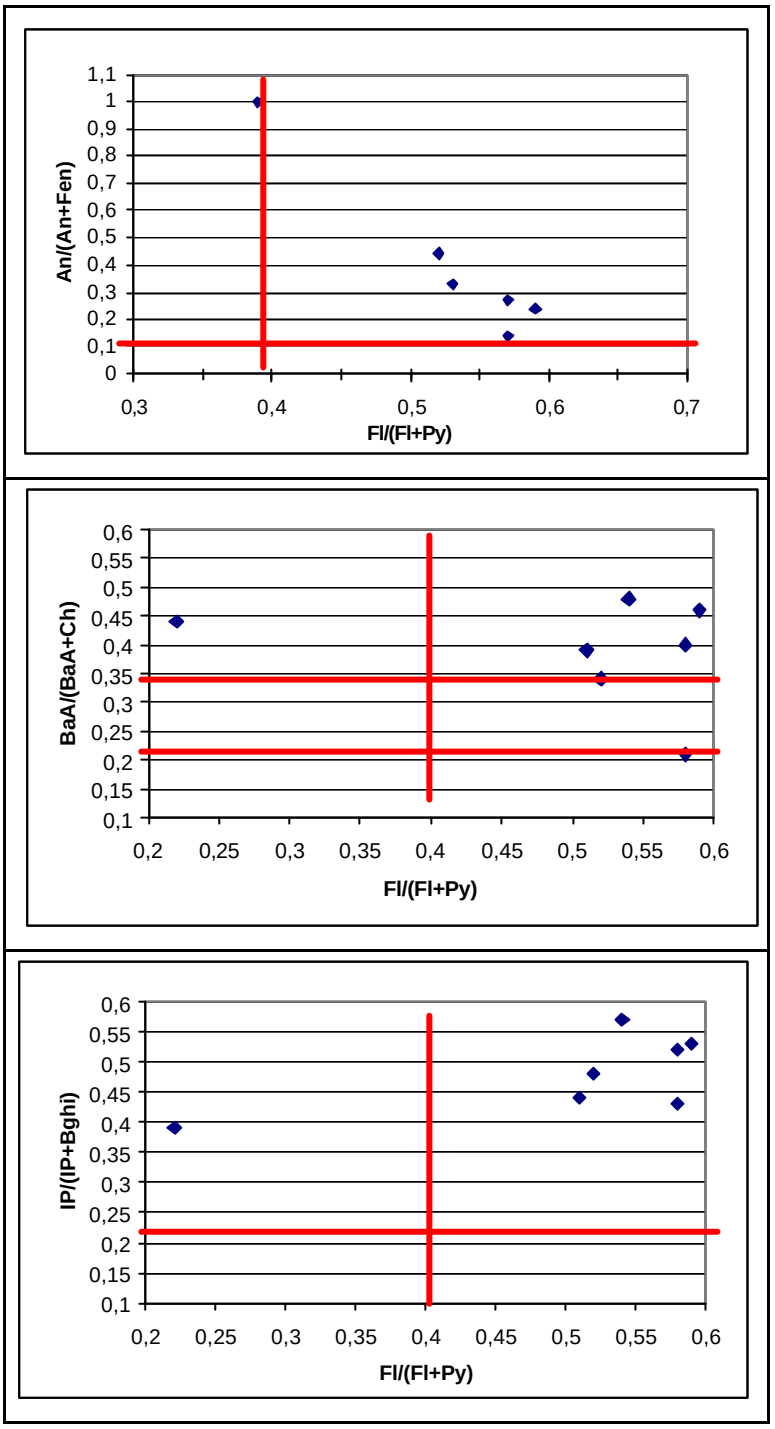


Figura IV.22 – Parâmetros geoquímicos usados na avaliação da origem dos HPA – **Área Portuária** (Fl = fluoranteno; Py = Pireno; An = antraceno; Fen = fenantreno; IP = Indeno (1,2,3-cd) pireno; Bghi = Benzo (g,h,i) perileno ; BaA = Benzo (a) Antraceno; Ch = Criseno)

Todos os diagramas exibem um padrão de mistura de fontes para os compostos orgânicos sedimentares, com predominância dos HPA pirolíticos sobre os petrogênicos, em concordância com os demais indicadores de proveniência

adotados neste trabalhado. Como foi discutido no Capítulo II.2, as razões envolvendo os compostos Benzo (a) Antraceno, Criseno, Fluoranteno e Pireno não são sensíveis para definir origem de HPA em zonas onde ocorrem múltiplas fontes de poluentes (Fang et al., 2003, entre outros). A sugestão dos autores é determinar a participação relativa dos compostos petrogênicos e pirolíticos na concentração dos HPA totais (figura IV.23).

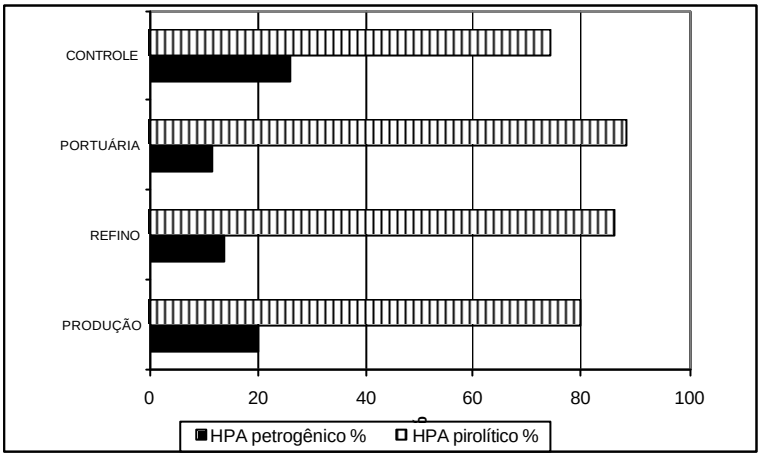


Figura IV.23 – Distribuição espacial dos HPA de alto peso molecular (pirolítico) e baixo peso molecular (petrogênico) em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

Quanto à distribuição desses compostos, observa-se em todas as áreas estudadas a predominância dos HPA de alto peso molecular, cuja origem está relacionada a processos de queima de combustível fóssil (pirólise), enquanto que os compostos de baixo peso molecular representam entre 10% - 26% do total dos HPA (figura IV.23), confirmando, portanto, os resultados anteriormente encontrados.

Em Maragojipe (Área Controle) estão ausentes os compostos HPA petrogênicos, à exceção dos compostos naftaleno e fenantreno, que ocorrem em concentrações baixíssimas (<10ng/g), evidenciando a pequena influência da indústria petrolífera no estoque de hidrocarbonetos sedimentares. As atividades de pesca e lazer náutico são as prováveis fontes de HPA pirolíticos introduzidos no manguezal da Baía do Iguape, além de produção artesanal de carvão a partir da queima da vegetação local.

IV.3 - AVALIAÇÃO DO GRAU DE COMPROMETIMENTO AMBIENTAL DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE ALGUMAS ZONAS DE MANGUEZAL DA REGIÃO NORTE DA BAIA DE TODOS OS SANTOS

IV.3.1 – Hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP), alcanos normais e mistura não resolvida (MCNR)

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (**HTP)** correspondem ao somatório das frações dos hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (**HRP**) e a mistura complexa não resolvida (**MCNR**) e informa a quantidade total dos mesmos no ambiente no momento da coleta, sem discriminar as frações individuais. Por **MCNR** entende-se o conjunto de compostos que não podem ser resolvidos por cromatografia gasosa, sendo considerada a fração mais biodegradada ou intemperizada dos hidrocarbonetos presentes no meio ambiente enquanto que **HRP** refere-se à fração recente, não degradada.

A concentração de **HTP** é um parâmetro usado quando se deseja realizar uma avaliação expedita do estado de contaminação ambiental, uma vez que vincula o sedimento com as concentrações das frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos do petróleo ou outros resíduos das atividades petroleiras vertidos sobre o solo. A tabela IV.7 mostra valores de referência para análise da qualidade ambiental baseada nas concentrações de **HTP** em sedimentos marinhos.

Tabela IV.7 – Padrões de qualidade ambiental baseados nas concentrações de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) em sedimentos estuarinos e de substrato de zonas de manguezal.

REFERÊNCIAS	PADRÕES DE QUALIDADE ADOTADOS	INTERPRETAÇÃO
Volkman et al., 1980	1,0 – 1,0 x 10^5 ng/g de **HTP**	Sedimentos não poluídos
Zheng et al., 2000	> 3,0 x 10^5 ng/g de **HTP**	Sedimentos poluídos

As concentrações dessas frações, bem como os coeficientes de correlação entre as diferentes variáveis consideradas, para cada uma das áreas estudadas no presente trabalho, encontram-se na tabela IV.8 e ilustradas na figura IV.24.

A Área de Produção apresenta as maiores concentrações médias de **HTP** (285.668 ng/g) e **HRP** (144.187 ng/g), seguida da área Portuária (91.047 ng/g e 29.247 ng/g), Refino (36.302 e 18.762 ng/g) e Controle (21.132 e 14.837 ng/g). As localidades de D. João e Cajaíba, ambas da Área de Produção, apresentam os maiores picos de **HTP** (1.899.406 ng/g e 1.095.307 ng/g, respectivamente), enquanto que a menor concentração foi registrada em Maragojipe, Área Controle (3.236 ng/g).

Com relação a esses resultados, é conveniente salientar que as estações que apresentaram valores extremos de concentração de **HTP** são aquelas nas proximidades do campo D. João Mar, onde se verificou produção de petróleo em mar durante um período de aproximadamente cinqüenta anos (máximos em D. João e Cajaíba) e a estação controle, sem atividade petrolífera (mínimo em Maragojipe).

Tabela IV.8 – Concentrações médias de HTP, HRP, MCNR, razões HTP/COT, HRP/HTP, MCNR/HRP e coeficientes de correlação (CR) entre as variáveis, nos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

PARÂMETROS	ÁREA DE PRODUÇÃO	ÁREA DE REFINO	ÁREA PORTUÁRIA	ÁREA CONTROLE
HTP ng/g	285.668	36.302	91.047	21.132
HRP ng/g	144.187	18.762	29.247	14.837
MCNR ng/g	141.481	17.539	61.800	8.795
MCNR / HRP	5,95	2,69	13,26	2,21
HTP /COT	13,15	0,94	7,80	0,92
HRP / HTP (%)	40,44	40,16	38,32	57,69
$CR_{HTP\ X\ COT}$	0,34	-0,38	-0,61	0,69
$CR_{HTP\ X\ MCNR}$	0,98	-0,24	-0,04	-0,18
$CR_{HTP\ X\ HRP}$	1,0	0,96	0,60	0,84
$CR_{HRP\ X\ MCNR}$	0,93	-0,51	-0,53	-0,59

HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo); HRP (hidrocarbonetos resolvidos de petróleo), MCNR (mistura complexa não resolvida); CR (coeficientes de correlação); COT (carbono orgânico total).

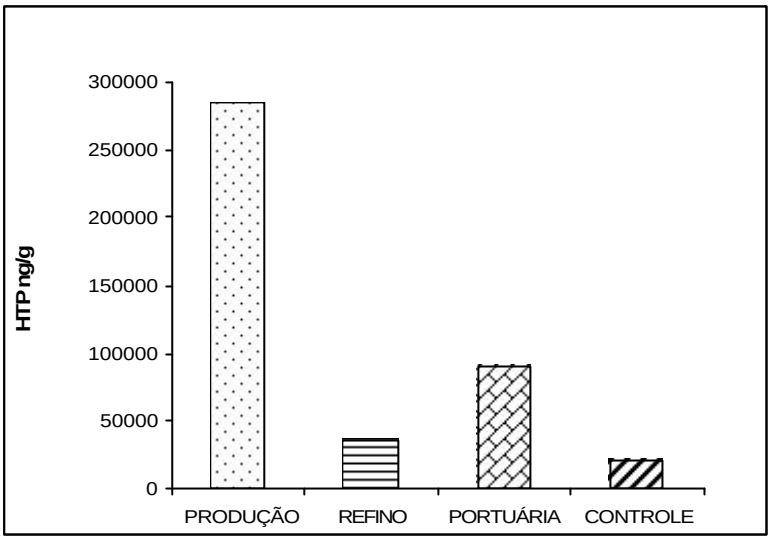


Figura IV.24 – Distribuição espacial das concentrações em ng/g de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) dos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

Comparando-se os dados citados na literatura com os obtidos no presente trabalho observa-se que apenas a Área de Produção apresenta concentrações de **HTP** da ordem de 10^5 ng/g, podendo esse valor sugerir uma concentração anômala relacionada ao aporte de hidrocarbonetos fósseis.

Para permitir uma melhor compreensão dos resultados, os teores de **HTP** foram normalizados com relação ao teor de **COT** dos sedimentos, sendo esses resultados apresentados graficamente na figura IV.25. A literatura considera que sedimentos marinhos com relação **HTP / (COT X 10^{-4}) < 70** não devem ser classificados como poluídos (Bernard et al, 1996). Dentre as áreas estudadas, nenhuma apresentou valores de **HTP / COT** superior a 70, significando que, ao menos com relação a este parâmetro, não se pode concluir que exista poluição nos sedimentos. No entanto, as localidades de Ilha de Cajaíba e D.João, ambos da Área de Produção, apresentaram valores elevados de **HTP / COT** (67 e 34, respectivamente), devendo ser avaliadas por outros parâmetros mais sensíveis. O menor índice foi registrado na Área Controle.

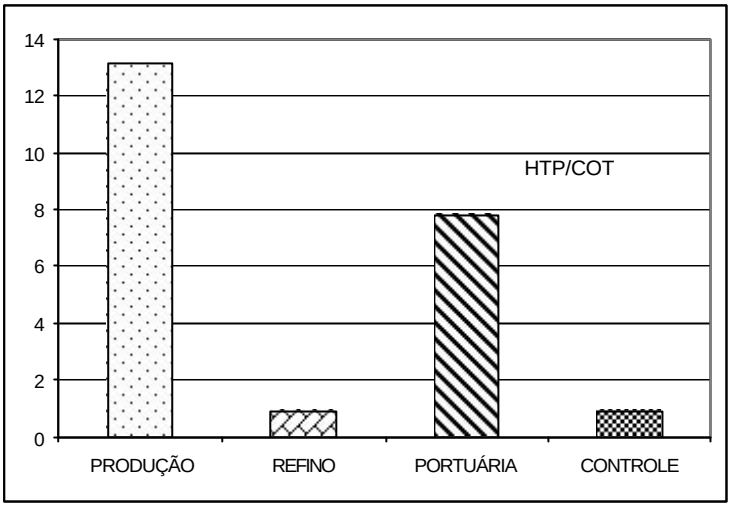


Figura IV.25 – Relação entre HTP/COT nos sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

Buscou-se verificar a existência de dependência entre o conteúdo de carbono orgânico (**COT**), a granulometria dos sedimentos (**AS**) e as concentrações de **HTP**.

No que diz respeito à relação entre granulometria e concentração de **HTP**, os resultados analíticos mostram que as localidades com valores máximos de concentração de **HTP** são aquelas com sedimentos mais finos (Área de Produção). No entanto, esta relação não se mantém para as demais áreas, o que pode ser visto pela análise dos coeficientes de correlação (CR) entre as duas variáveis ($CR_{produção}$ = 0,26; CR_{refino} = 0,47; $CR_{portuária}$ = 0,73 e $CR_{controle}$ = -0,16).

Quanto às grandezas **HTP** e **COT**, os coeficientes de correlação entre as mesmas, para todas as áreas consideradas, indicam pequena influência da composição orgânica dos sedimentos na adsorção e transporte dos **HTP** ($CR_{produção}$ = 0,34; CR_{refino} = -0,38; $CR_{portuária}$ = -0,61 e $CR_{controle}$ = 0,69).

A contribuição da fração **MCNR** dos hidrocarbonetos saturados na composição dos **HTP (%MCNR)** variou entre 59-61% nas áreas onde está localizado o complexo petrolífero e 48% na área controle. As maiores concentrações de **MCNR** foram registradas no entorno dos locais de produção, D. João (824.835 ng/g) e Ilha Cajaíba (563.315 ng/g). Esses resultados implicam na predominância dos

compostos considerados mais recalcitrantes, sendo indicativa de poluição ambiental crônica.

Considerando-se a dependência entre **HTP, HRP** e **MCNR**, verificou-se que para a Área de Produção esses compostos apresentam forte correlação entre si, indicando uma origem comum, certamente relacionada às exudações naturais e/ou derrames acidentais de óleo durante as operações de produção. Nas Áreas de Refino e Controle, os coeficientes de correlação entre as variáveis **HTP** e **HRP** sugerem uma fonte comum às mesmas embora o mesmo não ocorra para a fração da MCNR. A fração da MCNR pode estar relacionada ao aporte de diferentes óleos, derramados no ambiente em períodos distintos. No que se refere à Área Portuária, não se observou qualquer relação entre os constituintes em pauta, sendo também provável que derrames sucessivos de petróleos com características distintas tenham contribuído para compor a carga orgânica dos sedimentos.

Calculados os coeficientes de correlação entre **HRP** e **MCNR**, verificou-se que apenas na área de produção existe uma forte relação de dependência direta entre os parâmetros, indicando uma origem comum para os mesmos. Para as demais, pode-se inferir a existência de fontes diversas ($CR_{produção}$ = 0,93; CR_{refino} = -0,51; $CR_{portuária}$ = -0,53 e $CR_{controle}$ = -0,59).

Os resultados acima mencionados são compatíveis com os cenários descritos na literatura (Woodhead et al., 1999; Raoux et al., 1999; Readman et al., 2002). Áreas localizadas no entorno de refinarias e unidades portuárias recebem óleos provenientes de diferentes partes do mundo e estão sujeitas a derrames freqüentes enquanto que o conteúdo orgânico dos sedimentos marinhos de zonas de produção normalmente guarda relação estreita com a fonte produtiva.

As razões entre as concentrações de **MCNR** e **HRP** e **HTP/(COT X 10^{-4}),** analisadas conjuntamente, têm sido usadas como diagnósticos de contaminação petrogênica ou presença de resíduos oleosos biodegradados ou fortemente intemperizados em sedimentos marinhos (Colombo et al., 1989; Killops et al., 1990; Aboul-Kassim & Simoneit, 1995; Readman et al., 2002). Os maiores valores para estas razões foram determinados na Área Portuária (13,26), seguida da Área de Produção (5,95). A Área Controle apresentou a menor razão entre os compostos (2,21).

Apesar da razão **MCNR / HRP** ter apresentado valores maiores que 4 em algumas localidades, o que seria indicativo de contaminação petrogênica, nenhuma estação apresentou **HTP/(COT X 10^{-4}) > 70,** portanto, como já havia sido discutido anteriormente no capítulo II.2, prefere-se relacionar os resultados obtidos a presença de compostos biodegradados ou intemperizados.

Considerando-se que em todas as localidades a concentração da **MCNR** foi significativamente superior a dos alcanos normais, pode-se inferir que os manguezais da porção norte da Baía de Todos os Santos apresentam um possível cenário de contaminação crônica por hidrocarbonetos de petróleo. Para melhor interpretação desses resultados, necessária se torna a análise conjunta dos diversos indicadores geoquímicos, sempre aliados ao histórico ambiental, discutidos a seguir.

A região norte da Baía de Todos os Santos foi investigada na década de 1990, a fim de determinar o seu grau de comprometimento ambiental em função do complexo petrolífero instalado, após o acidente de 1992 (ver capítulo II.1). Os resultados então obtidos encontram-se na tabela IV.9. O estudo comparativo entre os dados de Tavares (1996) e os do presente trabalho pode indicar a evolução do histórico ambiental da contaminação.

A localidade de Jiribatuba foi usada por Tavares (1996) como estação controle, no entanto, levando-se em consideração a sua proximidade com antigos campos de produção de petróleo, hoje desativados, e o atual conhecimento de que ocorre localmente exudação natural de petróleo, é desaconselhável o seu uso com tal propósito.

No levantamento realizado por Tavares (1996) usando-se como referência as concentrações totais de alcanos normais e MCNR como parâmetros para avaliar o grau de contaminação da Baía de Todos os Santos, os autores identificaram grau de contaminação leve no entorno da refinaria (Rio Mataripe e Coqueiro Grande), na Área Portuária (Madre Deus), no município de S.F. do Conde (zona urbana) e na Área de Produção (Jiribatuba e Ilha das Fontes), esta última fortemente atingida pelo derrame de 1992. Para a mistura complexa não resolvida (MCNR), o Rio Mataripe (Área de Refino) tem alto grau de contaminação, enquanto que Madre Deus (área portuária), Jiribatuba (área de produção) e Coqueiro Grande (área de refino) são levemente contaminados.

Tabela IV.9 – Concentração dos alcanos normais e MCNR (ng/g) em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos - observar legenda de cores.

REFERÊNCIA	LOCAL	**n-alcanos** (ng/g) média (mínimo – máximo)	**MCNR** (ng/g) média (mínimo – máximo)
Veiga (2003)	ÁREA DE PRODUÇÃO	**5.728 ± 8.939**	**141.481 ± 223.917**
	ÁREA DE REFINO	**1.392 ± 907**	**17.539 ± 10.656**
	ÁREA PORTUÁRIA	**1.035 ± 959**	**61.800 ± 63.654**
	ÁREA DE CONTROLE	**1.153 ±1.170**	**8.794 ± 10.067**
Tavares (1996)	Ilha das Fontes (área de produção)	**1.900,0**	**1.070,0**
	Jiribatuba (área de produção)	**770,0**	**4.070,0**
	S.F.Conde (produção / zona urbana)	**1.270,0**	**1.070,0**
	R. Mataripe (área de refino)	**1.5430,0**	**22.980,0**
	Coqueiro Grande (área de refino)	**2.140,0**	**3.290,0**
	M Deus (área portuária)	**2.510,0**	**2.610,0**
Critérios diagnósticos de qualidade ambiental (Tavares, 1996)	**Sed. não contaminados**	**< 500**	**< 2.000**
	contaminação leve	**500 – 20.000**	**2.000 – 4.900**
	Sed. contaminados	**20.000 -100.000**	**5.000 – 20.000**
	Contaminação alta	**> 100.000**	**> 20.000**

Comparando-se os resultados obtidos por Tavares (1996) com os do presente trabalho observa-se que, no que diz respeito aos alcanos normais, os sedimentos de todas as áreas estudadas permaneceram com grau leve de contaminação. No entanto, levando-se em consideração a fácil intemperização dos alcanos normais em ambientes tropicais, em especial os de mais baixo peso molecular, o uso deste parâmetro para avaliar a qualidade ambiental dos ecossistemas marinhos deve ser visto com cautela.

Quanto à mistura complexa não resolvida (MCNR), as Áreas de Produção, Refino e Portuária tiveram um agravamento da sua qualidade ambiental. Neste aspecto, deve-se ressaltar a existência de um problema da poluição crônica na região norte da Baía de Todos os Santos, que ocorre quando pequenas quantidades

de óleo são incorporadas lenta e continuamente ao ambiente, por um grande período de tempo.

As fontes de exposição crônicas mais comuns são normalmente pontuais e incluem exudação natural, vazamentos de dutos de óleo e/ou derivados, descarte de água produzida ou acidentes em unidades portuárias. Nesses casos, pode existir um forte gradiente entre altas e baixas concentrações de óleo como uma função da distância da fonte. A exposição crônica também pode ser resultado da incorporação do óleo em sedimentos quando a taxa de intemperismo é baixa, situação verificada nos manguezais.

IV.3.2 – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

As concentrações totais médias dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) expressas em ng/g, considerados os 16 HPA prioritários, estão ilustradas na figura IV.26 e listados na tabela IV.10. Para o cálculo da média da concentração de HPA total na área portuária não foi considerada a estação de Caípe, por se tratar de uma localidade com concentração anômala, muito superior aos teores determinados demais estações estudadas.

Quanto às médias de concentrações de HPA total, a Área de Produção destaca-se como aquela com maiores valores (670,9 ng/g), seguida da Área Portuária (190,6 ng/g), Área de Refino (182,0 ng/g) e Controle (39,0 ng/g). Quando se consideram os valores de concentração absolutos, verifica-se que a Área Portuária apresenta as maiores concentrações absolutas dos compostos HPA, variando entre 23,1 ng/g em Suape e 1.368.790,0 ng/g em Caípe. A Área de Produção ocupa o segundo lugar, com concentrações variando de 29,9 ng/g em Subaé e 1.754,1 ng/g na Ilha de Cajaíba. A Área Controle exibe os menores valores de concentração de HPA (39,0 ng/g).

Com relação à concentração de HPA total, apenas a Área Portuária apresentou uma localidade com concentração média maior que a admitida pelas agências ambientais citadas na tabela II.3 (NOAA e Environment Canadá, 1998), com pico em Caípe (1.368.790,0.ng/g). Essa anomalia observada na concentração

de HPA em Caípe deve ser estudada detalhadamente porque, embora diversos acidentes ambientais tenham ocorrido na região em apreço, contribuindo para o estoque de HPA, esse resultado é significativamente maior que o obtido por Silva (2002), podendo refletir alguma heterogeneidade local que condicionou a persistência desses compostos.

Os baixos valores de concentração de HPA apresentados pela Área Controle relacionam-se ao incipiente grau de urbanização da região e à ausência de instalações industriais.

Tabela IV.10 – Concentração de HPA (ng/g) em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

LOCAL	HPA TOTAL (ng/g) valor médio (valor mínimo - máximo)
Área de Produção	670,9 (29,9 – 1754)
Área de Refino	182,0 (74,7 – 451,9)
Área Portuária	190,6 (23,1 – 1.368.790,0)
Área Controle	39,0

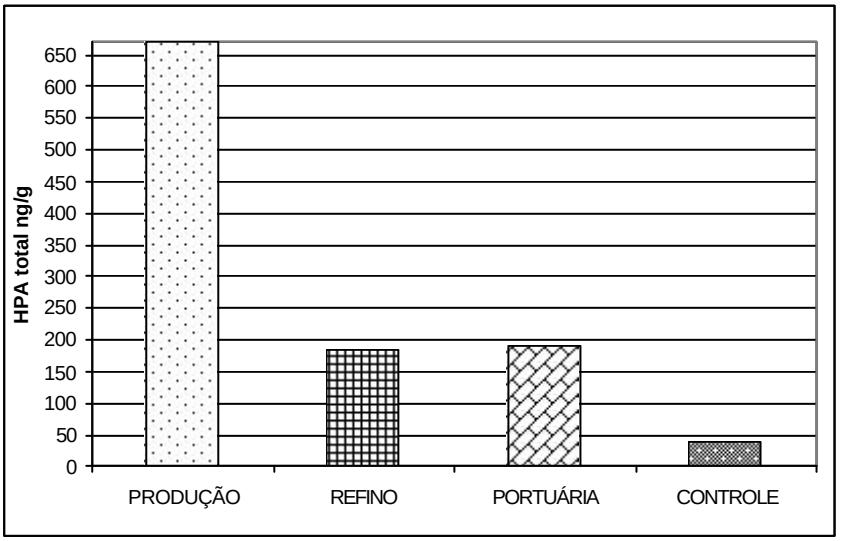


Figura IV.26 – Concentração médias de HPA (ng/g) em sedimentos superficiais do substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos.

Poucos trabalhos científicos fazem referência especificamente às determinações de HPA em sedimentos superficiais de manguezais (tabela IV .11).

Tabela IV.11 – Concentrações médias, mínima e máxima de HPA e razões diagnósticas em sedimentos superficiais de zonas de manguezal para região norte da Baía de Todos os Santos e partes do mundo

AUTOR	**LOCAL**	**HPA TOTAL (ng/g) valor médio (valor mínimo - máximo)**
Silva, 2002 (Baía de Todos os Santos)	D. João (área de produção)	1.264
	S.F. Conde (área de produção)	1.005
	Jiribatuba (área de produção)	16
	Rio Mataripe (área de refino)	1.851
	C. Grande (área de refino)	1.648
	Suape (área portuária)	3.048
	Caípe (área portuária)	226
Meniconi et al., 2002	Baía da Guanabara / RJ	(91 – 8.035)
	Canal S. Sebastião	(4,2 – 192)
Tam et al., 2001 (Hong Kong)	Sai Keng (área portuária)	(356 – 1.811)
	Tolo (área portuária)	(649 – 1.485)
	Ho Chung (área portuária)	(11.098 – 1.273)
	Mai Pó (área portuária)	(685 – 4.680)
Zeng et al., 2002	Hong Kong (área portuária)	(630 – 960)
Ke et al., 2002	Hong Kong (área portuária)	2.426
Bernard et al., 1996	Caribe (área portuária)	(103 – 1.656)
Nishigima, 1999	Santos / SP (área portuária)	(80 – 42.390)

Comparando-se os dados de Silva, 2002 para zonas de manguezal da Baía de Todos os Santos com os resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se verificar que:

- a Área Controle apresenta concentrações de HPA muito mais baixas que as demais localidades listadas, excetuando-se a área de Jiribatuba;

- nas Áreas de Produção e Refino ocorreu atenuação das concentrações de HPA;

- a Área Portuária exibiu um agravamento do grau de comprometimento ambiental.

Considerando-se as zonas de manguezal com atividades portuárias de outras partes do mundo, a Baía de Todos os Santos apresenta um cenário de poluição mais acentuada, merecendo um estudo mais detalhado para que sejam identificados os vetores dessa poluição local.

Dados da literatura reportam as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos de regiões costeiras e estuarinas de diversas localidades do mundo, cujos cenários antrópicos são semelhantes aos observados na região norte da Baía de Todos os Santos: zonas portuárias (tabela IV.12), instalações industriais, centros urbanos e complexo petrolífero (tabela IV.13).

Guardadas as devidas precauções quanto às diferenças climáticas e dinâmicas costeiras de cada localidade, fatores que interferem diretamente na velocidade de degradação dos compostos orgânicos em ambientes marinhos e, conseqüentemente, na concentração dos mesmos em sedimentos, os resultados analíticos obtidos para a região estudada com as demais regiões globais são relativamente comparáveis.

Considerando-se as regiões costeiras e estuarinas do mundo que foram alvo dos estudos citados, observa-se que os valores de concentração de HPA são muito heterogêneos, variando entre 0,2 – 102.471 ng/g, sendo que em zonas portuárias esses valores estão compreendidos no intervalo de 0 – 10.000.000 ng/g. Os sedimentos de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos apresentam concentrações de HPA totais inferiores aos valores máximos citados na literatura, embora também se observe uma grande diferença entre as concentrações extremas (valores de máximo e mínimo) para cada localidade.

Esses resultados reforçam a necessidade da implementação de uma política de monitoramento das regiões costeiras e estuarinas, com vistas a estabelecer curvas de isoteores de poluentes e melhorar a compreensão dos seus padrões de dispersão.

Tabela IV.12 – Concentrações dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais marinhos para áreas portuárias de vários locais do mundo -

REFERÊNCIA ORIGINAL	LOCAL	HPA TOTAL ($ng.g^{-1}$)	FONTE
Shiaris & Jambars-Sweet (1986)	Porto Boston (USA)	483 – 718.364	A
Pruell et al., (1990)	Porto Bedford, Massachusetts (USA)	14.000 – 170.000	A
Fang et al., (2003)	Costa de Hsin-ta (Taiwan)	98 – 2.048	B
Baumard et al., (1998)	Torres (Sardenha)	919	B
Baumard et al., (1998)	Vecchio (Córcega)	43	B
Baumard et al., (1998)	Ajaccio (Córsega)	20.440	B
Baumard et al., (1998)	Sollen (Marjoca)	18	B
Baumard et al., (1998)	Barcelona (Espanha)	1.794	B
Baumard et al., (1998)	S. Luis (France)	919	B
Baumard et al., (1998)	Port Vendres (França)	7.287	B
Baumard et al., (1998)	Leucate (França)	60	B
Fang et al., (2003)	Hsin-ta (Taiwan)	1.156 – 3.382	B
Gi Beum Kim et al., (1999)	Incheon (Coréa)	12 – 1.400	B
Hong et al., (1995)	Victória (Hong Kong)	1.200 – 14.000	B
Hong et al., (1995)	Xiamen (China)	2.900 – 61.000	B
Nishigima et al., (2001)	Santos (Brasil)	80 – 42.390	B
Ashley & Baker (1999)	Baltimore (USA)	36.600	B
Pereira (1996)	Richmond (USA)	2.902 – 29.590	B
Simpson et al., (1996)	Kitimat (Canadá)	n.d. – 10.000.000	B
McCready et al., (2000)	Sidney (Austrália)	<100 – 380.000	B
Holland et al., (1993)	Manukau (Nova Zelândia)	16 – 5.300	B
Soclo et al., (2000)	Cotonou (Benin)	25 – 145	B
Woodhead et al., (1999)	Langstone (Inglaterra)	n.d.	B
Woodhead et al., (1999)	Poole (Inglaterra)	624 – 1.694	B

A – Bixian, M. et al., 2001; B – Fang et al., 2003

Tabela V.13 – Concentrações dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais marinhos para vários locais do mundo - região costeira e estuarina

REFERÊNCIA ORIGINAL	LOCAL	HPA TOTAL ($ng.g^{-1}$)	FONTE
Kayal & Connell (1989)	Rio Brisbane (Austrália)	3940 – 16.110	A
Brown & Maher (1992)	Rio George (Austrália)	56 – 21.400	A
Readman et al., (1986)	Estuário Tamar (UK)	430 – 14.070	A
Lipiatov & Saliot (1991)	Oeste Mediterrâneo	149 – 1.655	A
Pereira et al., (1996)	Rio S. Joaquim (Califórnia)	5 – 756	A
Prahl & Carpenter (1983)	Costa de Washington (USA)	31 – 497	A
Larsen et al., (1983)	Baía Casco (USA)	215 – 14.425	A
Kennicut et al., (1994)	Baía Casco (USA)	16 – 20.748	C
Larsen et al., (1986)	Golfo de Maine (USA)	10 – 512	A
Schults et al., (1987)	Baía Commencement (USA)	20 – 29.552	A
Al-Saad (1987)	Rio Shatt Al-Arab e NW do Golfo da Arábia	0,2 – 68	A
Ma et al., (2001)	Mar Bohai e Mar Amarelo (China)	20.5734	B
Bouloubassi et al., (2001)	Estuário do Rio Yantze (China)	22 – 182	B
Yang (2000)	Mar Sul da China	24,7 – 275	B
Kim et al., (1999)	Baía Kyeonggi – costa sul (Corea)	9,1 – 1.400	C
Macías-Zamora et al., (2002)	Baía de Todos os Santos (México)	7,6 – 813	B
Pereira et al., (1999)	Baía de S. Francisco (USA)	2653 – 27.680	C
Zeng & Vista (1997)	Baía San Diego (USA)	17 – 983	B
Anderson et al., (1996)	Baía San Diego (USA)	80 – 20.000	C
Johnson et al., (1985)	Baía Penobscot (USA)	286 – 8.794	B/C
Readman et al., (2002)	Black Sea	7,2 – 635	B
Maldonado et al., (1999)	NW Black Sea	52,6 – 269	C
Soclo et al., (2000)	Aquitaine (France)	3,5 – 853	B
Savinov et al., (2000)	Mar Branco (Rússia)	13 – 208	B
Woodhead et al., (1999)	Costa da Inglaterra e Wales	n.d. – 102.471	B
Baumard et al., (1998)	Costa da França	38,6 – 1.086	B
Baumard et al., (1998)	Costa da Espanha	1,6 – 8.646	B
Baumard et al., (1998)	Costa da Marjoca	0,6 – 105	B
Baumard et al., (1998)	Costa Córcega	1,2 – 84	B
Baumard et al., (1998)	W Mar Báltico	3 – 30.100	-
Benlahcen et al., (1997)	NW Mar Mediterrâneo	86,5 – 48.090	B
Budzinski et al., (1997)	Estuário Gironde (França)	18,5 – 4.888	B
Uit (1995)	Mar Báltico	9,5 – 1.871	B
Guzzella et al., (1994)	Mar Adriático	27 – 527	B
Charlesworth et al., (2002)	W do Mar Irish (Irlanda do Norte, UK)	3 – 1.422	-
Forster & Wright (1988)	Baía Chesapeake (USA)	0,56 – 180	C
Zhou & Maskaoui (2003)	Baía Daya (China)	115 – 1.134	C
Khim et al., (1999)	Baía Masan (Korea)	41,5 – 100	C
Zhou et al., (2000)	W Baía Xiamen (China)	247 – 480	C
Klamer & Fomsgaard (1993)	Humber Plume, Mar do Norte	700 – 2.700	C

A – Bixian, M. et al., 2001; B – Fang et al., 2003; C – Zhou & Maskaoui, 2003

Os 16 compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pelas principais agências ambientais regulamentadoras, listados no Capítulo II.2, tabela II.3, foram identificados e quantificados nos sedimentos superficiais dos manguezais da região estudada. Os resultados analíticos obtidos para as concentrações desses compostos encontram-se ilustrados nas figuras IV.27 a IV.30.

Considerando-se os limites estabelecidos pela National Oceanic and Atmospheric Administration (**NOAA)** (tabela II.3), apenas a Área Portuária apresentou valores médios de concentração maiores que os admitidos como **ERM** (limite médio = effective range médium), para os seguintes compostos individuais: acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno, resultados esses devidos aos elevados teores de HPA detectados nas localidades de Caípe e Suape.

Considerando-se os padrões de qualidade da **Environmental Canadá, 1998** (tabela II.3), a Área de Produção apresentou concentrações superiores aos estabelecidos como **PQT** (padrão de qualidade temporária) para os seguintes compostos: acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno. Das localidades investigadas, aquelas responsáveis por esses valores anômalos são a Ilha de Cajaíba, D. João e Jiribatuba.

As Áreas de Refino e Controle apresentaram padrões de qualidade compatíveis à ausência de riscos para a saúde humana, levando-se me conta as referências disponíveis na tabela II.3.

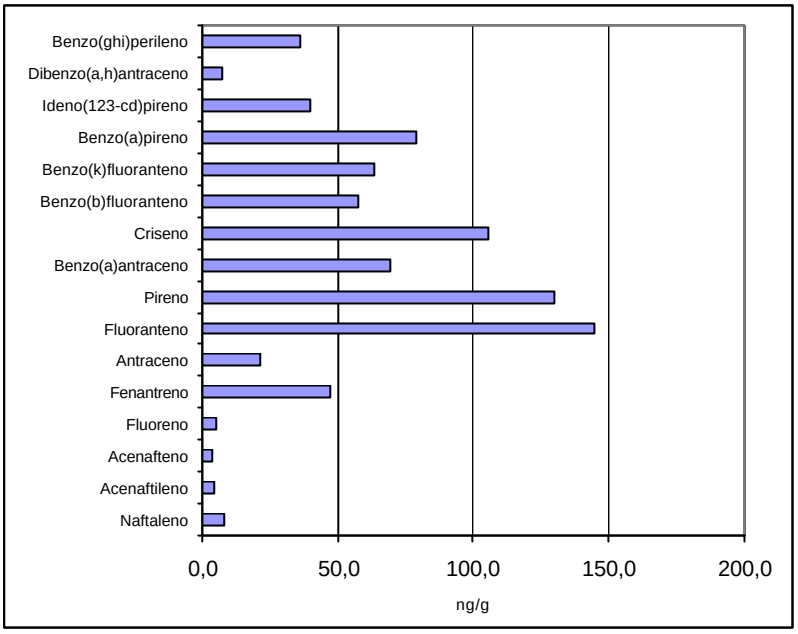


Figura IV.27 – Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – **Área de Produção**

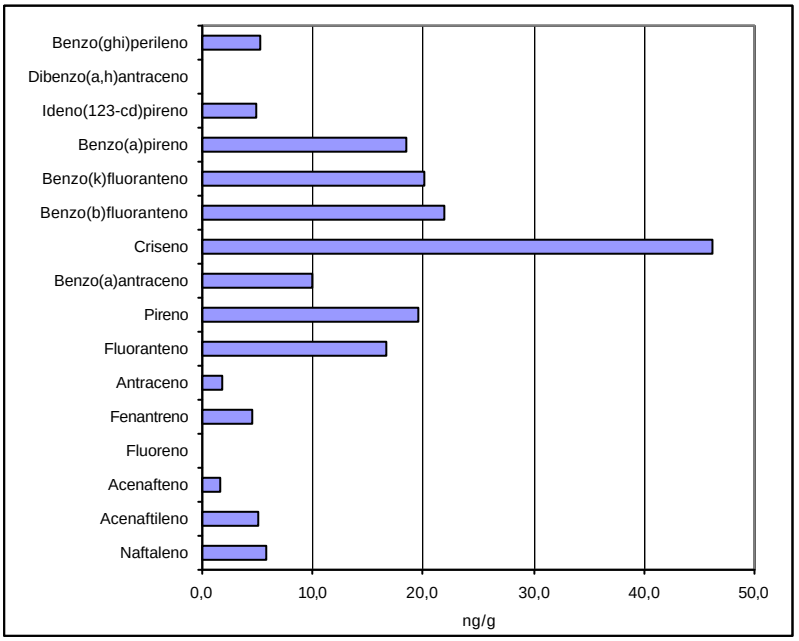


Figura IV.28 – Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – **Área de Refino**

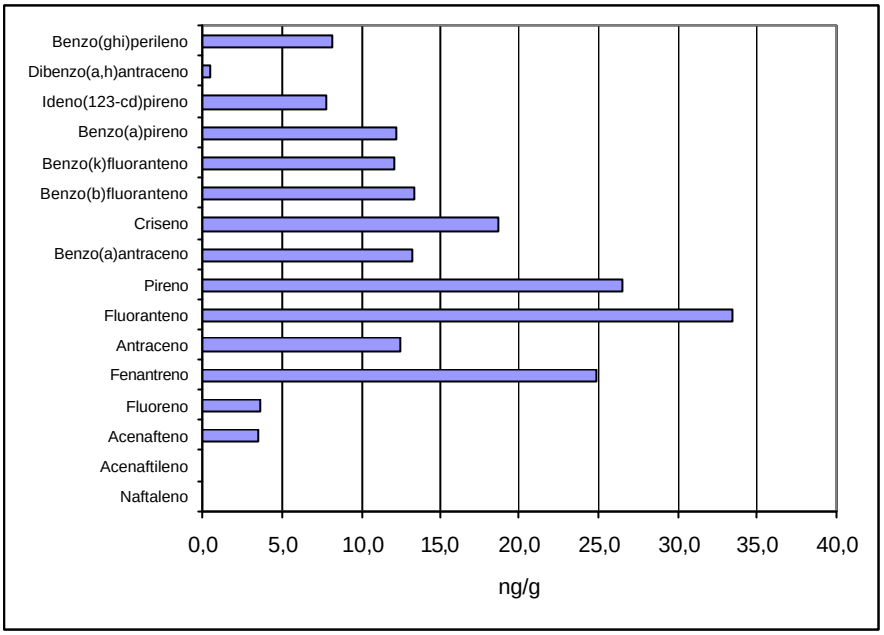


Figura IV.29 – Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – **Área Portuária.**

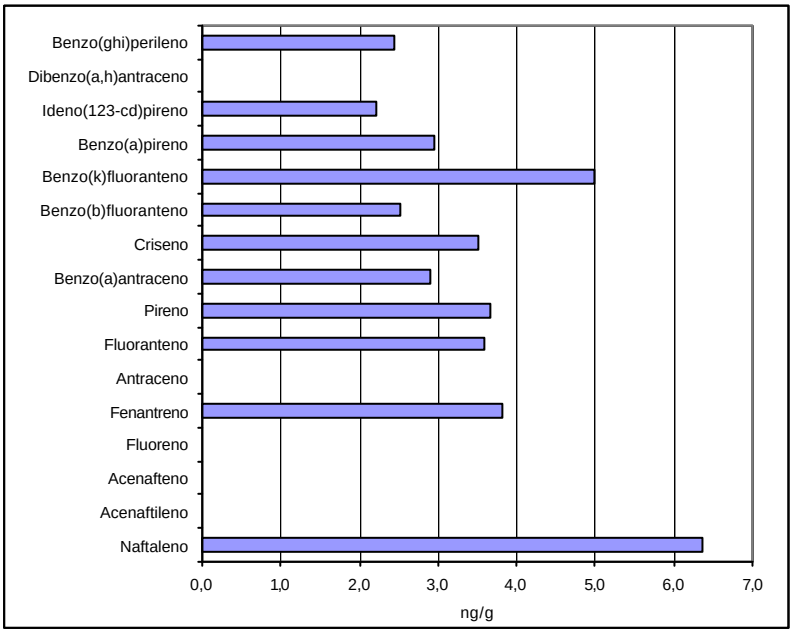


Figura IV.30 – Concentrações médias características dos 16 HPA prioritários em sedimentos superficiais de substrato de zonas de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos – **Área Controle.**

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

V.1 – CONCLUSÕES

Os sedimentos superficiais das zonas de manguezal estudadas na região norte da Baía de Todos os Santos foram investigados quanto às características quantitativas e qualitativas do seu conteúdo orgânico. Foram identificados e quantificados os hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos, para fins de análise de proveniência da matéria orgânica e avaliação do estado de comprometimento ambiental das áreas em apreço, em virtude da presença desses contaminantes orgânicos.

Diversos biomarcadores geoquímicos foram usados, com o objetivo de identificar as contribuições naturais e antrópicas dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos superficiais dos manguezais em pauta, em busca de correlação com a atuação do complexo petrolífero, instalados na região.

Quanto à origem da matéria orgânica sedimentar estocada nos sedimentos dos manguezais, as principais conclusões são:

i. A distribuição dos alcanos normais e o índice preferencial de carbono (IPC), calculado para os *n*-alcanos entre nC_{16} – nC_{34}, sugerem que fontes naturais (biogênicas / terrestres) caracterizadas por ICP > 1 e antropogênicas (petróleo) definidas por IPC =1 são responsáveis, em proporções não determinadas nesta pesquisa, pelo conteúdo da matéria orgânica sedimentar local.

ii. Sabendo-se que hidrocarbonetos derivados de vegetação de manguezal apresentam uma predominância de n-alcanos ímpares de alto peso molecular, formado principalmente por nC_{25}, nC_{27}, nC_{29}, nC_{31} e nC_{33}, o IPC para os sedimentos do substrato de manguezal da região norte da Baía de Todos os Santos indica uma acentuada contribuição orgânica relacionada à vegetação de manguezal.

iii. A presença dos isoprenóides pristano e fitano, bem como as razões entre as suas concentrações, são indicativos de poluição por petróleo.

iv. Os biomarcadores saturados cíclicos identificados nos sedimentos comprovam a presença de petróleo e derivados nos ecossistemas de manguezal, caracterizando um cenário de poluição por compostos orgânicos relacionados ao complexo petrolífero. Quanto às características dos óleos, esses biomarcadores apontam para uma mistura de óleos de origens distintas e indicam a presença de óleo correlacionável àquele produzido na Bacia do Recôncavo.

v. As razões diagnósticas baseadas em concentrações dos compostos policíclicos aromáticos indicaram a existência de misturas de fontes de hidrocarbonetos relacionadas a produtos da pirólise de compostos orgânicos e petróleo propriamente dito em todas as áreas estudadas. Ainda com relação às fontes antropogênicas de hidrocarbonetos, as mesmas também podem estar relacionadas com recreação marinha (incluindo barcos, lanchas e jet skis), em especial em áreas com forte atrativo turístico (nos entornos das ilhas e praias urbanas da região).

Quanto à avaliação do comprometimento ambiental das áreas estudadas, pode-se concluir que:

i. No que se refere às concentrações de hidrocarbonetos totais de petróleo, apenas a área de Produção apresenta valores anômalos do parâmetro em questão, sugerindo poluição ambiental.

ii. Considerando-se as concentrações de alcanos normais, os sedimentos dos manguezais apresentam grau leve de contaminação.

iii. Considerando-se a mistura complexa não resolvida (MCNR), as Áreas de Produção, Refino e Portuária apresentam alto grau de contaminação, cenário este compatível com poluição crônica por hidrocarbonetos derivados da indústria do petróleo.

iv. Quanto aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), apenas a Área Portuária apresentou valores médios de concentração maiores que os admitidos como **ERM** (limite médio) pela NOAA para os seguintes

compostos individuais: acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno.

v. A Área de Produção apresentou concentrações superiores aos estabelecidos como **PQT** (padrão de qualidade temporária) pela **Environmental Canadá, 1998** para os seguintes compostos: acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(a)pireno e dibenzo(a,h)antraceno.

vi. As Áreas de Refino e Controle apresentaram padrões de qualidade compatíveis à ausência de riscos para a saúde humana, no que se refere aos HPA.

V.2 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na avaliação do comprometimento ambiental das áreas estudadas, a inexistência de padrões de qualidade adaptadas às condições climáticas tropicais configura-se como uma barreira, em especial no que se refere aos ecossistemas de manguezal. Como conseqüência, padrões adotados por agências regulamentadoras internacionais (Environmental Canadá, 1998; NOAA) foram usados nesta pesquisa, como único recurso disponível na literatura especializada. Sugere-se que, em trabalhos posteriores, sejam implementados levantamentos geoquímicos nas regiões costeiras brasileiras com vistas à determinação de um banco de dados que permita definir entre valores de concentrações normais e anômalos para os compostos orgânicos em sedimentos costeiros e, se possível, de uma forma mais particular, em regiões de ecossistemas vitais, a exemplo do manguezal e dos corais.

Outro problema enfrentado foi a estação Controle, uma vez que naquela que rotineiramente tem sido usada para tal fim (Baía do Iguape, município de Maragojipe) foram identificados hidrocarbonetos de petróleo. Estudos posteriores devem considerar a necessidade de escolher outra localidade para ser considerada como referência de ausência de comprometimento ambiental.

No que diz respeito à Baía de Todos os Santos sugere-se:

a. Realizar um levantamento geoquímico mais detalhado dos sedimentos da Baía de Todos os Santos, com vistas a determinar a distribuição espacial dos teores dos contaminantes orgânicos relacionados ao complexo petrolífero, incluindo a determinação das concentrações dos HPA diagenéticos e homólogos alquilados, com vistas a definir um nível de referência considerado normal (background) para a área em questão.
b. Intensificar a investigação das regiões costeiras da Baía de Todos os Santos, para identificar e quantificar os hidrocarbonetos naturais e/ou antropogênicos introduzidos no ambiente, por tipo e fonte, complementando os dados obtidos pelo presente trabalho;
c. Monitorar as áreas de descargas dos rios afluentes à região norte da Baía de Todos os Santos, usando-se uma malha de amostragem regular, com vistas a criar um mapa de dispersão dos poluentes e, com os dados obtidos, estimar o conteúdo de hidrocarboneto de origem antropogênica devida às decargas fluviais. Atualmente, os dados existentes na bibliografia são escassos e não discriminam as diferentes frações de hidrocarbonetos que são introduzidos nos estuários da baía.
d. Caracterizar o aporte histórico de hidrocarbonetos nos manguezais da Baía de Todos os Santos por meio de amostragem geoquímica em profundidade (perfil), correlacionando o conteúdo de hidrocarboneto sedimentar à instalação do complexo petrolífero;
e. Avaliar o grau de vulnerabilidade de cada ambiente à presença do óleo.
f. Criar um banco de dados com as características dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos de zonas de manguezal da Baía de Todos os Santos (extensivo aos demais ambientes).

A Baía de Guanabara foi palco de diversos acidentes ambientais envolvendo derrames de óleo. O acidente ocorrido em 2000, envolvendo o vazamento de 1,3 milhões de litros de óleo (MF-380, marine fuel oil) oriundos de dutos da REDUC –

Refinaria Duque de Caxias, foi o segundo maior desastre ambiental relatado na história da referida baía, e atingiu as quatro regiões de manguezal mais importantes do Estado do Rio de Janeiro, cuja recuperação deve durar entre 10 e 15 anos (Brasil, 2000). Tal fato despertou a sociedade civil organizada para a necessidade de exigir a adoção de práticas preventivas por parte da indústria petrolífera, no sentido de se evitar que novos acidentes venham a ocorrer.

A Baía de Todos os Santos, a exemplo da baía de Guanabara, tem vivido constantemente na iminência de acidentes envolvendo derrames de óleo e derivados, com conseqüências graves para o meio ambiente e para a população que vive no seu entorno. Os resultados apresentados nesta Dissertação de Mestrado mostraram que as zonas de manguezal da região norte da baía, na área de influência do complexo petrolífero lá instalado, tem registrado a presença de petróleo e derivados nos seus sedimentos superficiais, mesmo em áreas consideradas remotas (a exemplo de Maragojipe, na Baía do Iguape).

É necessário que as comunidades que vivem nas proximidades da Baía de Todos os Santos tomem para si a responsabilidade de atuarem como agentes multiplicadores de práticas de desenvolvimento sustentável, com respeito ao meio ambiente e à qualidade de vida, difundindo conhecimentos e exigindo dos setores da administração pública e legisladores uma política que favoreça o crescimento econômico sem danos ao meio ambiente.

REFERÊNCIA BIBLIOBRÁFICA

Aboul – Kassim, T.A.T.; Simoneit, B.R.T. (1995) – Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern Harbour of Alexandria, Egypt - Marine Pollution Bulletin 30 (1) 63 – 73.

Aboul – Kassim, T.A.T.; Simoneit, B.R.T. (1996) – Lipid geochemistry of surficial sediments from the environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – caracterization and sources – Marine Chemistry 54, 135 – 158.

ANP (2002) – Anuário estatístico brasileiro do petróleo e do gás natural – 135p.

A Tarde on line (www.atarde.com.br) - matérias publicadas no jornal A Tarde durante o período de 1997 a 2002.

Bandeira, A.C.C. (1999) – Determinação de n-alcanos e HPAs em fauna da Baía de Todos os Santos – Dissertação de mestrado em Química Analítica, IQ / UFBA, Salvador – 111p.

Barakat, A.O.; Mostafa, A.R.; RullkÓtter; Hegazi, A.R. (1999) – Application of a multimolecular marker approach to fingerprint petroleum pollution in the marine environment - Marine Pollution Bulletin 38, 535 – 544.

Barakat, A.O.; Mostafa, A.R.; Qian, Y.; Kennicutt II, M.C. (2002) – Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting in oil spill investigations – Gulf of Suez, Egypt – Spill Science and Technology Bulletin 7, 229 – 239.

Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.H.; Burgeot, T.; Bellocq, J. (1998) – Origin and bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea mussel and sediment records – Estuarine, Coastal and Shelf Science 47, 77 – 90.

Bence, A.E.; Kvenvolden, K.A.; Kennicutt, M.C., (1996) – Organic Geochimistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill – a review - Organic Geochimistry 24(1) 7 – 42.

Beretta, M.; Souza Sobrinha, R.; Tavares, T.M. (1998) – Hidrocarbonetos alifáticos: n-alcanos em partículas na atmosfera do Recôncavo Baiano – XXXVIII Congresso Brasileiro de Química – ABQ – S. Luiz / MA.

Beretta, M. & Tavares, T.M. (1999) – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais no material particulado atmosférico do Recôncavo Baiano – XXXIX Congresso Brasileiro de Química – ABQ – Goiânia / GO.

Bernanrd, D.; Jeremie, J-J; Pascaline, H. (1995) – First assessment of hydrocarbon pollution in a mangrove estuary - Marine Pollution Bulletin 30 (2) 146 – 150.

Bernanrd, D.; Pascaline, H.; Jeremie, J – J (1996) – Distribuition and origin of hydrocarbon in sediments from lagoons with fringing mangrove communities – Marine Pollution Bulletin 32 (10) 734 – 739.

Bixian, M.; Jiamo, F.; Gan, Z.; Zheng, L.; Yushun, M.; Guoying,S.; Xingmin, W. (2001) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources – Applied Geochemistry 16, 1429 – 1445.

Boehm, P.D.; Douglas, G.S.; Burns, W.A.; Mankiewicz, P.J.; Page, D.S.; Bence, A.E. (1997) – Application of petroleum hydrocarbon chemical fingerprinting and allocation techniques after the Exxon Valdez oil spill – Marine Pollution Bulletin 34, 599 – 613.

Bouloubassi, I. & Saliot, A. (1993) – Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH) – Oceanologica Acta 16(2) 145 – 161.

Bouloubassi, I.; Lipiatou, E.; Saliot, A.; Tolosa, I.;Bayona, J.M.; Albaigés, J. (1997) – Carbon sources and cycle in the western Mediterranean – the use of molecular markers to determine the origin of organic matter – Deep-sea Research II, 44 (3-4) 781 – 799.

Bouloubassi, I.; Fillaux, J.; Saliot, A. (2001) – Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea – Marine Pollution Bulletin 42 (12) 1335 – 1346.

Brasil 2000 – Senado Federal – Comissão de serviços de infra-estrutura – subcomissão temporária destinada a investigar, *in loco*, as conseqüências para o meio ambiente decorrentes do desastre ecológico ocorrido com o vazamento de óleo da refinaria Duque de Caxias , no Estado do Rio de Janeiro, bem como verificar as providências em curso para amenizar os prejuízos cauados – Relatório final n° 1 de 2000 – 64p.

Brazão, J.E.M. (1981) – Vegetação: as regiões fitoecológicas, sua natureza e seus recursos econômicos – Folha SD 24, Salvador MME / RADAMBRASIL – RJ.

Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq,J.; Piérard, C.; Garrigues, P. (1997) – Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary – Marine Chemistry 58, 85 – 97.

Burns, K.A; Garrity, S.D.; Jorissen, D.; MacPherson, J.; Stoelting, M.; Tierney, J.; Yelle – Simmons, L. (1994) – The Galeta oil spill. II. Unexpected persistence of oil trapped in mangrove sediments – Estuarine, Coastal and Shelf Science – 38, 349 – 364.

Burns, K.A; Codi, S.; Pratt, C.; Duke, N.C. (1994) – Weathering of hydrocarbons in mangrove sediments: testing the effects of using dispersants to treat oil spills – Organic Geochemistry – 30, 1273 – 1286.

Burns, K.A; Yelle-Simmons, L. (1994) – The Galeta oil spill. IV. Relationship between sediments and organism hydrocarbon loads – Estuarine, Coastal and Shelf Science – 38, 397 – 412.

Burns, K.A; Codi, S.; Duke, N.C. (2000) – Gladstone, Australia field studies: Weathering and degradation of hydrocarbons in oiled mangrove and salt marsh sediments with and without the application of an experimental bioremediation protocol – Marine Pollution Bulletin – 41, 392 – 402.

Colombo, J.C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M.; Catoggio, J.A. (1989) – Determination of hydrocarbon source using n – alcanos and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina – Environmental Science and technology, 23, 888 – 894.

Commendatore, M.G.; Esteves, J.L. & Colombo, J.C. (2000) – Hydrocarbons in coastal sediments of Patagonia, Argentina: levels and probable sources – Marine Pollution Bulletin 40 (11) 989 – 998.

CRA, 2001 – Bacias hidrográficas do Recôncavo Norte, boletim técnico, p147-292.

Fang, M – D.; Lee, C – L.; Yu, C – S. (2003) – Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments os Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan - Marine Pollution Bulletin 46, 941 –953.

Feijó, F.J. (2002) – Estratigrafia das bacias sedimentares brasileiras – Petrobrás, RJ, 249p.

Figueiredo, L.H.M. (1999) – Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores – Tese de doutorado – PUC / RJ, Rio de Janeiro, 169p.

Fonseca, C. (1997) – Evolução da ocupação do território: asiáticos e europeus na disputa pela baía in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 31 – 42.

Garrity, S.D.; Levings, S.C.; Burns, K.A. (1994) – The Galeta oil spill. I. Long-term effects on the physical struture of the mangrove fringe – Estuarine, Coastal and Shelf Science – 38, 327 – 348.

Gérmen/UFBA – NIMA (1997) – Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – salvador, 244p.

Gogou, A.; Bouloubassi, I.; Stephanou, E.G. (2000) – Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments – Marine Chemistry – 68, 265 – 282.

Guedes, M.L.S.; Santos, J.J. (1997) – Vegetação: mata ombrófila densa e restinga in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 125 – 135.

Hostettler, F.D; Pereira, W.E.; Kvenvolden, K.A.; van Geen, A; Luoma, S.N.; Fuller, C.C.; Anima, R.J. (1999) – A record of hydrocarbon input to S. Francisco Bay as

traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores – Marine Chemistry 64, 115 – 127.

IBGE, 2000 – Censo demográfico.

Ke, L.; Wong, T.W.Y.; Wong, Y.S.; Tam, N.F.Y. (2002) – Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill - Marine Pollution Bulletin in press.

Killops, S.D.; Al - Juboori, M.A.H.A. (1990) – Characterization of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleums – Organic Geochemistry, 15(2) 147 – 160.

Lacerda, L.D.; Ittekkot, V.; Patchineelam, S.R. (1995) – Biogeochemistry of mangrove soil organic matter: a comparison between *Rhizophora* and *Avicennia* soil in south – eastern Brazil – Estuarine, Coastal and Shelf Science – 40, 713 – 720.

Leão, Z.M.A.N.; Dominguez, J.M.L. (2000) – Tropical coast of Brazil – Marine Pollution Bulletin 41, 112 – 122.

Le Dréau, Y.; Jacquot, F.; Doumenq, P.; Guiliano, M.; Bertrand, J.C.; Mille, G. (1997) – Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992) – Marine Pollution Bulletin 34 (6) 456 – 468.

Leite, O.R. (1997) – Evolução geológica da Baía de Todos os Santos in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 15 – 29.

Lee, B.; Yi, J. (1999) – A statistical approach for determining the environmental impact of polynuclear aromatic hydrocarbons in an oil spill – contaminated coastal area – Environmental Pollution 105, 391 – 396.

Lessa, G.C.; Lima, G.M.; Carvalho, J.B.; Oliveira, W. (2000) – Oceanografia física e Geologia da BTS em http://www.cpgg.ufba.br/~glessa/bts.

Lipiatou, E.; Tolosa, I.; Simó, I.; Bouloubassi, I.; Dachs, J.; Marti, S.; Sicre, M.A.; Bayona, J.M.; Grimalt, J.O.; Saliot, A.; Albaigés, J. (1997) – Mass budget and

dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea – Deep-sea Research II, 44 (3-4) 881 –905.

Machado, J.C.V. (1996) – Estudo do grau de contaminação por hidrocarbonetos nos sedimentos da Baía de Todos os Santos – Dissertação de mestrado – UFBA, Salvador, 136p.

Mai, B.X.; Sheng, G.Y.; Kang, Y.H.; Lin, Z.; Zhang, G.; Min, Y.S.; Zeng, E.Y. (2002) – Chlorinated and PAHS in riverine and estuarine sediments fro, Pearl River Delta, China – Environmental Pollution – 117 (3) 457 – 474.

Mattos, W.R. de; Fraga Filho, W.; Assis, N.R.S.S. de; Santana, C.A.. (2000) – Uma luz na noite do Brasil: 50 anos de história da Refinaria Landulpho Alves – Salvador – Solisluna Design e Editora, 272p.

Martins, L.K.P. (2001) – Evidência de toxicidade em sedimentos associados à indústria petrolífera:uso de biomarcadores – dissertação de mestrado – UFBA – 151p.

Motelay – Massei, A.; Ollivon, D.; Garban, B.; Chevreuil, M. (2003) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters – Atmospheric environment 37, 3135 – 3146.

Munoz, D.; Doumenq, P.; Guiliano, M.; Jacquot, F.; Scherrer, P.; Mille, G. (1997) – New approach to study of spilled crude oils using high resolution GC – MS (SIM) and metastable reaction monitoring GC – MS – MS – Talanta – 45, 1 – 12.

Munoz, D.; Doumenq, P.; Guiliano, M.; Jacquot, F.; Scherrer, P.; Mille, G. (1997) – Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil (Guadeloupe) – Marine pollution Bulletin 34(11), 868 – 874.

Nascimento, A., Leite, M.B.N.; Sansone, G.; Pereira, S.A.; Smith, D.H. (1998) – Stress protein accumulation as an indicator of impact by the petroleum industry in Todos os Santos Bay, Brazil – Aquatic Ecosystem Healyh and Management 1, 101 – 108.

Nascimento, A., Smith, D.H., Pereira, S.A., Sampaio de Araújo, M.M., Silva, M.A., Mariani, A.M. (2000) – Integration of varying responses of different organisms to water and sediment quality at sites impacted and not impacted by the petroleum industry – Aquatic Ecosystem Healyh and Management 3, 449-458.

Nishigima, F.N.; Weber, R.R.; Bícego, M.C. (2001) – Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil - Marine Pollution Bulletin 42 (11) 1064 – 1072.

Novelli, Y.S. (1995) – Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar – Caribbean Ecological Research, SP, 64p.

Novelli, Y.S; Cintrón-Molero, G.; Soares, M.L.G.; de-Rosa, T. (2000) – Brazilian mangroves – Aquatic ecosystem health and management – 3, 561 – 570.

Oanh, N.T.K.; Reutergardh, L.B.; Dung, N.T. (1999) – Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels – Environmental Science and Technology 33, 2703 – 2709.

Oliveira, W.F. (1997) – Evolução sócio – econômica do Recôncavo Baiano in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 43 – 56.

Orge, M.D.R.; Porsché, I.J.; Costa, M.C.; Lima, J.S.; Soares, S.E.D.; Justino, R. (2000) – Assessment of oil refinery waste on Rhizophora mangle L. seedling growth in mangrove of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil - Aquatic Ecosystem Health and Management 3, 471 – 477.

Peso – Aguiar, M.C., Smith, D.H., Assis, R.C.F., Santa – Isabel, L.M., Peixinho, S., Gouveia, E.P., Almeida, T.C.A., Andrade, W.S., Carqueija, C.R.G., Kelmo, F., Carrozzo, G., Rodrigues, C.V., Carvalho, G.C., Jesus, A.C.S. (2000) – Effects of petroleum and its derivatives in benthic communities at Baía de Todos os Santos, Bahia, Brazil – Aquatic Ecosystem Health and Management 3, 459-470.

Peters, K.E.; Moldowan, J.M. (1993) – The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient s sediments – Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 362p.

Petrobras, 2001 – Monitoramento das atividades de produção de petróleo na Bacia de Campos – RJ – 222p.

Polette, M. (1995) – Legislação in Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar – Caribbean Ecological Research, SP, 57 – 60.

Raoux,C.; Bayona, J.M.; Miquel, J.C.; Teyssie, J.L.; Fowler, S.W.; Albaigés, J. (1999) – Particulate fluxes of aliphatic and aromatic hydrocarbons in near-shore waters to the Northwestern Mediterranean Sea, and the effect of continental runoff – Estuarine, coastal and Shelf Science, 48, 605 – 616.

Readman, J.W.; Bartocci, J; Tolosa, I.; Fowler, S.W.; Oregioni, B.; Abdulraheem, M.Y. (1996) – Recovery of the coastal marine environment in the Gulf following the 1991 war – related oil spills – Marine Pollution Bulletin, 32, 493 – 498.

Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.P.; Catinni, C.; Lee, L.D. (2002) – Petroleum and PAH contamination of the Black Sea – Marine Pollution Bulletin, 44 (1) 48 – 62.

Rodrigues, F.O. (1997) – Derramamentos de óleo no ecossistema manguezal: limpeza do ambiente, efeitos e metodologia de estudo - Dissertação de mestrado - USP, SP, 190p.

Santos, J.B.dos (2002) – Estudos biogeoquímicos em substrato lamoso de zonas de manguezal da região norte da região de S. Francisco do Conde – recôncavo baiano: subsídios a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas – dissertação de mestrado – UFBA – 142p.

Silva, E.M.da; Peso – Aguiar, M.C.; Navarro, M.F.T.; Chastinet, C.B.A. (1997) – Impact of petroleum pollution on aquatic coastal ecosystems in Brazil – Environmental Toxicology and Chemistry 16(1) 112 – 118.

Silva, S.M.T. da (2002) – Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos de mesolitoral na Baía de Todos os Santos – Dissertação de mestrado em Química Analítica, IQ / UFBA, Salvador – 109p.

Simoneit, B.R.T.; Elias, V.O. (2000) – Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean – Marine Chemistry 69, 301 – 312.

Snedaker, S.C.; Glynn, P.W.; Rumbold, D.G.; Corcoran, E.F. (1995) – Distribuition of n – alcanes in marine samples from Southeast Florida – Marine Pollution Bulletin, 30 (1) 83 – 89.

Soclo, H.H.; Garrigues, P.H.; Ewald, M. (2000) – Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas - Marine Pollution Bulletin 40 (5) 387 – 396.

Stout, S.A.; Uhler, R.M.; McCarthy, K.J. (2001) – A strategy and methodology for defensibly correlating spilled oil to source candidates – Environmental Forensics 2, 87 – 98.

Stout, S.A.; Magar, V.S.;Uhler, R.M.; Ickes,J.; Abbott, J.; Brenner, R. (2001) – Characterization of naturally – occurring and anthropogenic PAHS in urban sediments – Wycof / Eagle Harbor Superfund site – Environmental Forensics, 2 (4) 287 – 300.

Sugiyama, M. (1995) – A flora do manguezal in Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar – Caribbean Ecological Research, SP, 17 – 21.

Tavares, T.M. (1996) – Programa de monitoramento dos ecossistemas ao norte da Baía de Todos os Santos: rel. técnico final - projeto 8, vol. 1, UFBa, Salvador, 85p.

Tavares, T.M. (1997) – Contaminação química no ambiente marinho in Baía de Todos os Santos: diagnóstico sócio - ambiental e subsídios para a gestão – Germen / Universidade Federal da Bahia – NIMA – Salvador, 151 – 164.

Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Xang, X.H.; Wong, Y.S. (2001) – Contamination of PAH in surface sediments of mangroves swamps – Environmental Pollution 114, 255 – 263.

Tissot, B.P. & Welte, D.H. (1984) – Petroleum formation and ocorrence:a new approach to oil and gas exploration – Springer-Verlag, Berlin.

Tolosa, I.; Bayona, J.M.; Albaigés, J. (1996) – Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulphur / oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: spatial and temporal variability, fluxes and budgets – Environmental Science and Technology 30, 2495– 2503.

Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D.S. (1999) – Review Oil spill identification – Journal of Chromatography A, 843, 369 – 411.

Wang, Z.; Fingas, M.; Shu, Y.Y.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Lambert, P.; Turpin, R.; Campagna, P.; Mullin, J. (1999) – Quantitative characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs – the 1994 mobile burn study – Environmental Science and Technology, 33, 3100 – 3109.

Witt, G. (1995) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea – Marine Pollution Bulletin – 31, 237 – 248.

Woodhead, R.J.; Law, R.J.; Matthiessen, P. (1999) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments around England and Wales, and their possible biological significance – Marine Pollution Bulletin 38 (9) 773 – 790.

Wu, Y.; Zhang, J.; Mi, T-Z; Li, B. (2001) – Occurrence of a-alkanes and PAH in the core sediments of the Yellow Sea – Marine Chemistry 76, 1 – 15.

Wu, Y.; Zhang, J.; Zhu, Z. (2003) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China - Marine Pollution Bulletin 46, 619 – 625.

Vannucci, M. (1999) – O manguezal e nós: uma síntese de percepções - Edusp - SP, 235p.

Volkman, J.K.; Johns, R.B.; Gillan, F.T.; Perry, G.J. (1980) – Microbial lipids of an intertidal sediments . I – Fatty acids and hydrocarbons – Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 1133 – 1143.

Yang, G-P. (2000) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea – Environmental Pollution 108, 163 – 171.

Yunker, M.B.; Snowdon, L.R.; Macdonald, R.W.; Smith, J.N.; Fowler, M.G.; Skibo, D.N.; Mclaughlin, F.A.; Danyushevskaya, A.I.; Petrova, V.I.; Ivanov, G.I. (1996)

– Polycyclic aromatic hydrocarbons composition and potencial sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas – Environmental Science and Technology 30, 1310– 1320.

Yunker, M.B.; Macdonald, R.W; Goyette, D.; Paton, D.W.; Fowler, B.R.; Sullivan, D.; Boyd, J. (1999) – Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to the Strait of Georgia – The Science of the Total Environment 225, 181 – 209.

Yunker, M.B.; Macdonald, R.W; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. (2002) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH sources and composition – Organic Geochemistry 33, 489 – 515.

Xiong, Y.; Geng, A.; Wang, C.; Sheng, G.; Fu, J. – 2003 – The origin of crude oil from the Shuguang-Huanxiling Buried Hills in the Liaohe Basin, China: evidence from chemical and isotopic compositions – Applied Geochemistry 18, 445 – 456.

Zakaria, M.P.; Horinouchi, A.; Tsutsumi, S.; Takada, H.; Tanabe, S.; Ismail, A. (2000) – Oil pollution in the Straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification – Environmental Science and Technology, 34, 1189 – 1196.

Zakaria, M.P.; Okuda, T.; Takada, H. (2001) – Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the Coasts of Peninsular Malaysia: applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution – Marine Pollution Bulletin 42 (12) 1357 – 1366.

Zheng, G.J. & Richardson, B. (1999) – Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Hong Kong marine sediment – Chemosphere, 38 (11) 2625 – 2632.

Zheng, G.J.; Man, B.K.W.; Lam, J.C.W.; Lam, M.H.W.; Lam, P.K.S. (2002) – Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub - tropical coastal wetland – Water Research – 36, 1457 – 1468.

Anexo I - Identificação das amostras

IDENTIFICAÇÃO	LOCAL DE AMOSTRAGEM	ATIVIDADE PRINCIPAL
Isa 1	Ilha Cajaíba	Produção
Isa 2	Subaé	Produção
Isa 3	D.João	Produção
Isa 4	D.João	Produção
Isa 5	Ilha Cajaíba	Produção
Isa 6	Ilha das Fontes	Produção
Isa 7	Ilha das Fontes	Produção
Isa 8	Maragojipe	Controle
Isa 9	Maragojipe	Controle
Isa10	Coqueiro Grande	Refino
Isa 11	Coqueiro Grande	Refino
Isa 12	Coqueiro Grande	Refino
Isa 13	Madre Deus	Portuária
Isa 14	Madre Deus	Portuária
Isa15	Caípe	Portuária
Isa 16	Ilha Cajaíba	Produção
Isa 17	Ilha Cajaíba	Produção
Isa 18	Ilha Cajaíba	Produção
Isa 19	Subaé	Produção
Isa 20	Subaé	Produção
Isa 21	Subaé	Produção
Isa 22	D.João	Produção
Isa 23	D.João	Produção
Isa 24	Ilha Cajaíba	Produção
Isa 25	Ilha das Fontes	Produção
Isa 26	Ilha das Fontes	Produção
Isa 27	Maragojipe	Controle
Isa 28	Maragojipe	Controle
Isa 29	Coqueiro Grande	Refino
Isa 30	Coqueiro Grande	Refino
Isa 31	Coqueiro Grande	Refino
Isa 32	Madre Deus	Portuária
Isa 33	Madre Deus	Portuária
Isa 34	Caípe	Portuária
Isa 35	Caípe	Portuária
Isa 36	Caípe	Portuária
CG 1	Coqueiro Grande	Refino
CG 2	Coqueiro Grande	Refino
CAÍPE 1	Caípe	Portuária
CAÍPE 3	Caípe	Portuária
SUAPE 1	Suape	Portuária
SUAPE 3	Suape	Portuária
MD-FA 1	Madre Deus	Portuária
MD – FA 3	Madre Deus	Portuária
JIRIBATUBA 1	Jiribatuba	Produção
JIRIBATUBA 3	Jiribatuba	Produção

ANEXO II – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Amostra	Massa total (ppm)	%Saturados	%Aromáticos	%NSO	%Perda na Coluna
Isa 1	286,67	25.58	16.28	2.33	55.81
Isa 2	300,00	24.44	2.22	40.00	33.33
Isa 3	306,37	8.70	26.09	21.74	43.48
Isa 4	2540,00	22.83	15.49	23.36	38.32
Isa 5	180,00	25.93	7.41	62.96	3.70
Isa 6	1080,00	17.90	19.14	20.99	41.98
Isa 7	366,67	7.27	10.91	27.27	54.55
Isa 8	420,00	7.94	1.59	11.11	79.37
Isa 9	273,33	19.51	9.76	31.71	39.02
Isa 10	593,33	4.49	8.99	31.46	55.06
Isa 11	413,33	3.23	3.23	19.35	74.19
Isa 12	253,33	52.63	28.95	18.42	0.00
Isa 13	2313,33	8.36	8.65	20.46	62.54
Isa 14	113,33	35.29	23.53	23.53	17.65
Isa 15	513,33	27.27	22.08	20.78	29.87
Isa 16	300	44.44	37.78	13.33	4.44
Isa 17	373	30.36	39.29	21.43	8.93
Isa 18	607	40.66	21.98	16.48	20.88
Isa 19	500	48.00	24.00	17.33	10.67
Isa 20	340	52.94	21.57	25.49	0.00
Isa 21	427	43.75	20.31	28.12	7.81
Isa 22	5260	35.23	4.31	59.19	1.27
Isa 23	513	36.36	20.78	20.78	22.08
Isa 24	713	31.78	14.95	31.78	21.50
Isa 25	1080	6.79	0.62	22.22	70.37
Isa 26	200	40.00	13.33	40.00	6.67
Isa 27	220	39.39	21.21	27.27	12.12
Isa 28	113	47.06	35.29	11.76	5.88
Isa 29	200	36.67	6.67	36.67	20.00
Isa 30	167	40.00	16.00	24.00	20.00
Isa 31	713	37.38	16.82	32.71	13.08
Isa 32	180	40.74	14.81	37.04	7.41
Isa 33	67	60.00	20.00	10.00	10.00
Isa 34	340	38.54	11.46	37.50	12.50
Isa 35	480	48.61	6.94	43.06	1.39
Isa 36	707	34.91	5.66	46.23	13.21

ANEXO III – CROMATOGRAFIA GASOSA

LEGENDA

UCM = mistura complexa não resolvida – MCNR (unresolved complex mixture)

HTP = hidrocarbonetos totais de petróleo

HRP = hidrocarbonetos resolvidos de petróleo

SU = surrogate

IS = padrão interno

Amostra ISA XX: IDENTIFICAÇÃO DE CAMPO DA AMOSTRA

Pri – Pristano

Phy – Fitano

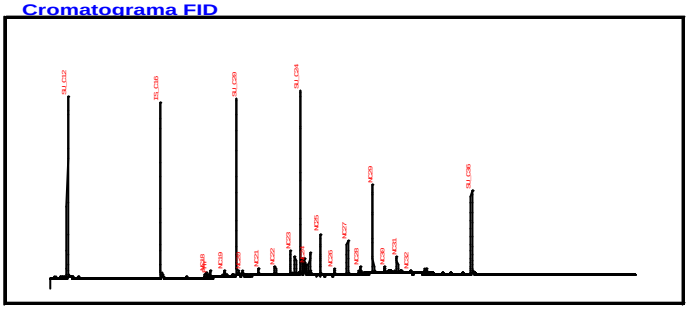
nC_x – n-alcano

1 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS ISA 1

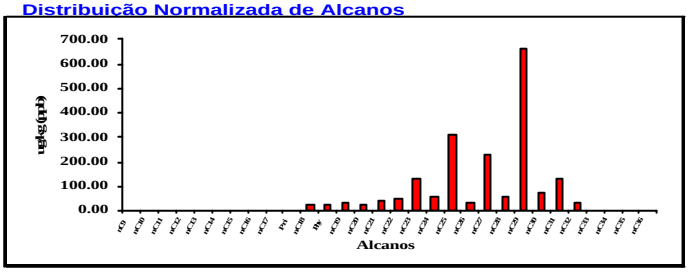
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	0.00
Pri	0.00
n C18	25.67
Phy	23.07
n C19	29.07
n C20	26.65
n C21	43.49
n C22	48.32
n C23	132.82
n C24	61.07
n C25	308.19
n C26	34.17
n C27	232.73
n C28	54.31
n C29	662.10
n C30	70.05
n C31	127.85
n C32	30.09
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	1909.66

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C12:	103
SU *n*C20:	101
SU *n*C24:	105
SU *n*C36:	48

Quantidades (ug/kg, ppb)

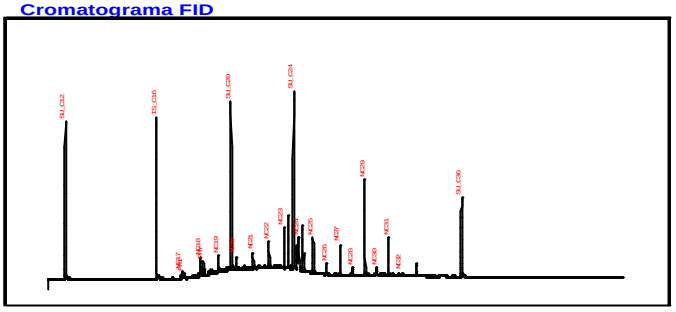
***n*-Alcanos:**	1886.59	**HTP:**	20281.37
HRP:	2732.37		
UCM:	17549.00		

2 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 2

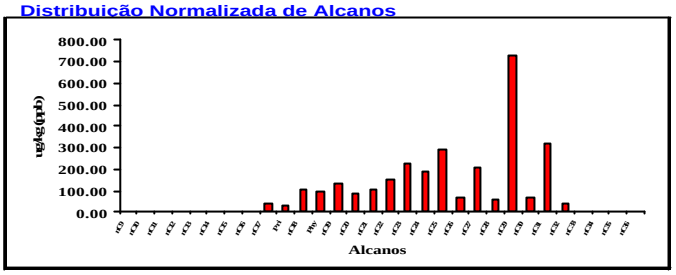
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	41.08
Pri	31.52
n C18	105.14
Phy	91.77
n C19	133.52
n C20	86.60
n C21	101.19
n C22	150.15
n C23	228.71
n C24	186.71
n C25	286.72
n C26	66.84
n C27	208.20
n C28	60.75
n C29	725.47
n C30	69.20
n C31	319.29
n C32	37.70
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2930.58

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	98
SU *n* C20:	105
SU *n* C24:	111
SU *n* C36:	49

Quantidades (ug/kg, ppb)

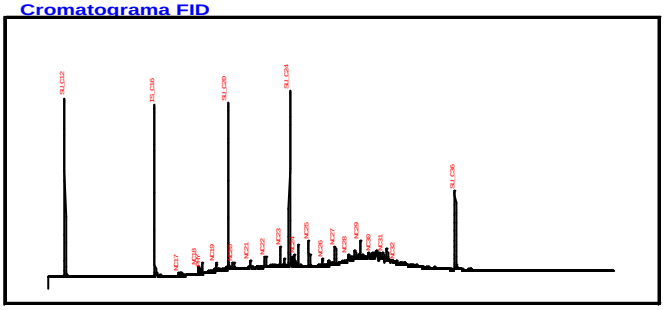
***n* -Alcanos:**	2807.29	**HTP:**	28341.16
HRP:	4608.16		
UCM:	23733.00		

3 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 3.

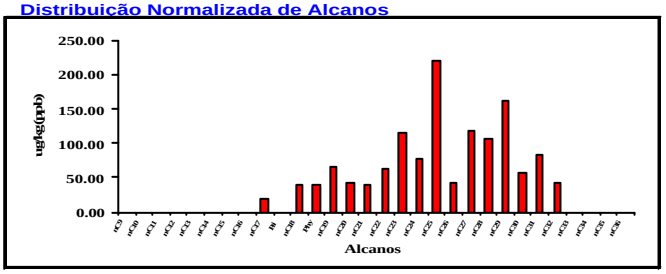
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	18.36
Pri	0.00
n C18	40.29
Phy	38.85
n C19	65.16
n C20	41.70
n C21	40.85
n C22	61.80
n C23	115.16
n C24	78.62
n C25	220.10
n C26	42.03
n C27	119.55
n C28	107.56
n C29	161.43
n C30	57.38
n C31	83.49
n C32	43.88
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	1336.22

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	104
SU *n* C20:	96
SU *n* C24:	103
SU *n* C36:	46

Quantidades (ug/kg, ppb)

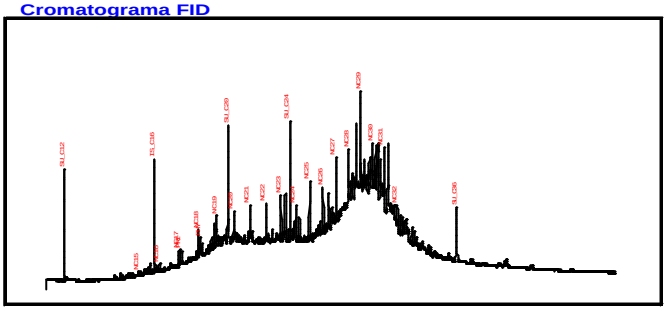
***n* -Alcanos:**	1297.36	**HTP:**	47710.12
HRP:	2536.12		
UCM:	45174.00		

4 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 4.

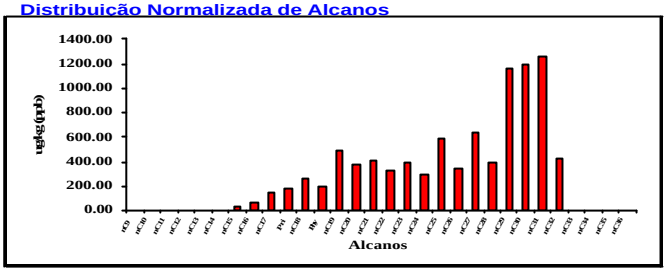
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	24.90
n C16	65.95
n C17	145.31
Pri	172.31
n C18	257.70
Phy	195.50
n C19	487.66
n C20	376.80
n C21	404.68
n C22	328.08
n C23	396.70
n C24	296.50
n C25	585.03
n C26	339.38
n C27	633.09
n C28	401.14
n C29	1169.19
n C30	1198.17
n C31	1266.15
n C32	431.53
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	9175.77

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	98
SU *n* C20:	106
SU *n* C24:	108
SU *n* C36:	47

Quantidades (ug/kg, ppb)

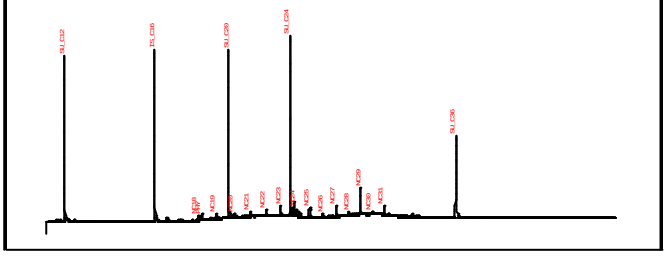
***n* -Alcanos:**	8807.96	**HTP:**	318132.27
HRP:	29286.27		
UCM:	288846.01		

5 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 5

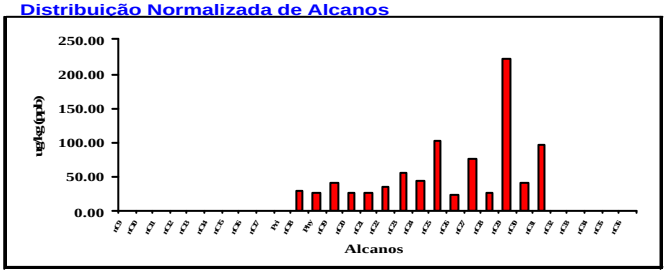
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	0.00
Pri	0.00
n C18	29.33
Phy	27.02
n C19	42.60
n C20	25.61
n C21	26.28
n C22	35.66
n C23	55.81
n C24	45.01
n C25	101.31
n C26	23.51
n C27	76.12
n C28	28.29
n C29	220.74
n C30	41.85
n C31	95.57
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.00
TOTAL	874.70

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	96
SU *n* C20:	98
SU *n* C24:	105
SU *n* C36:	47

Quantidades (ug/kg, ppb)

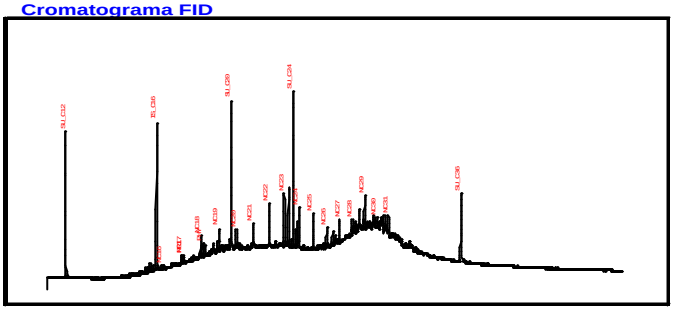
***n* -Alcanos:**	847.68	**HTP:**	20297.15
HRP:	1177.15		
UCM:	19120.00		

6 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 6.

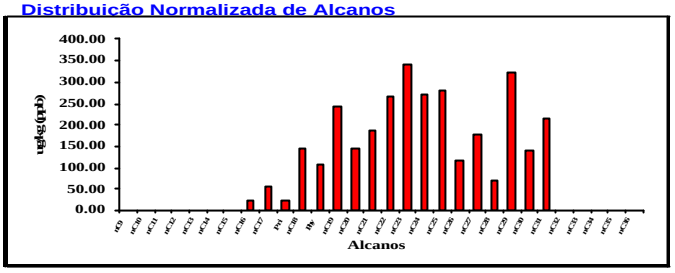
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	23.22
n C17	54.11
Pri	25.53
n C18	146.43
Phy	109.38
n C19	241.57
n C20	146.11
n C21	186.40
n C22	267.41
n C23	340.30
n C24	273.01
n C25	280.95
n C26	118.24
n C27	179.14
n C28	71.36
n C29	323.59
n C30	140.78
n C31	213.46
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	3140.99

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	99
SU *n* C20:	99
SU *n* C24:	107
SU *n* C36:	46

Quantidades (ug/kg, ppb)

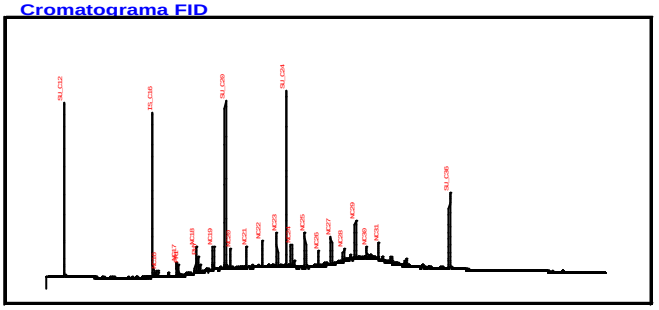
***n*-Alcanos:**	3006.08	**HTP:**	162017.25
HRP:	6247.25		
UCM:	155770.00		

7 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 7.

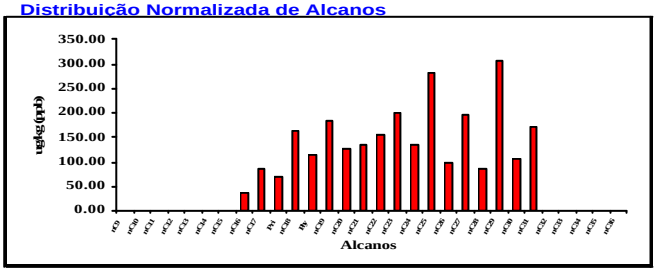
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	36.36
n C17	86.80
Pri	70.82
n C18	162.91
Phy	113.01
n C19	185.32
n C20	128.81
n C21	135.10
n C22	155.86
n C23	199.37
n C24	135.88
n C25	281.59
n C26	98.46
n C27	196.31
n C28	86.47
n C29	308.66
n C30	105.22
n C31	169.57
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2656.51

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	106
SU *n* C20:	102
SU *n* C24:	108
SU *n* C36:	46

Quantidades (ug/kg, ppb)

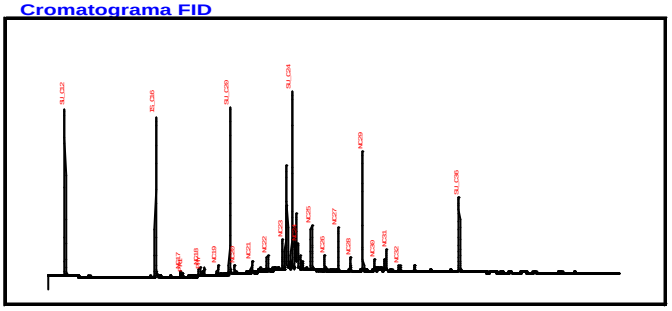
***n*-Alcanos:**	2472.68	**HTP:**	54311.21
HRP:	2806.21		
UCM:	51505.00		

8 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 8.

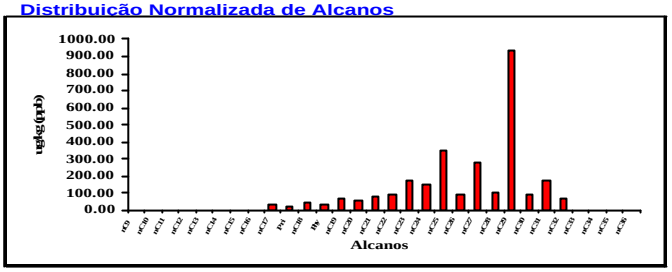
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	30.68
Pri	22.49
n C18	52.05
Phy	40.10
n C19	74.49
n C20	63.18
n C21	76.34
n C22	90.04
n C23	171.75
n C24	153.89
n C25	353.62
n C26	94.24
n C27	278.41
n C28	102.71
n C29	930.70
n C30	91.04
n C31	177.23
n C32	67.10
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2870.06

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	106
SU *n* C20:	105
SU *n* C24:	112
SU *n* C36:	47

Quantidades (ug/kg, ppb)

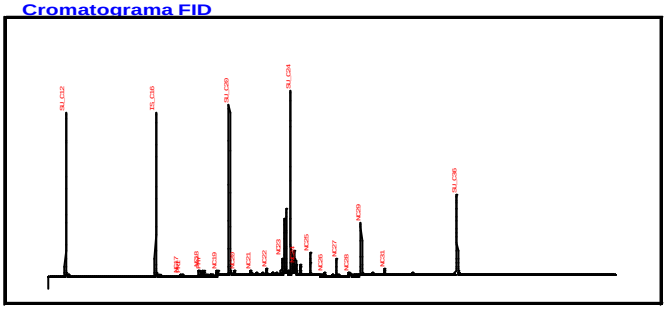
***n*-Alcanos:**	2807.47	**HTP:**	28937.57
HRP:	5556.57		
UCM:	23381.00		

9 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 9

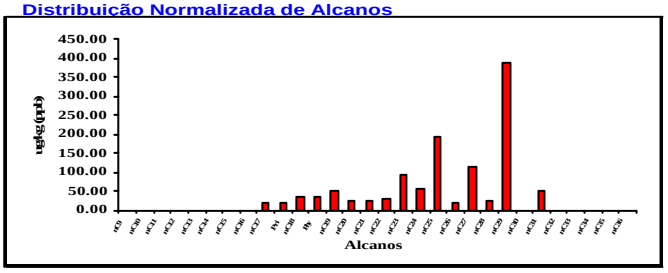
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	20.15
Pri	20.56
n C18	38.29
Phy	36.65
n C19	51.66
n C20	27.84
n C21	27.02
n C22	31.41
n C23	95.45
n C24	57.72
n C25	196.80
n C26	18.60
n C27	113.46
n C28	26.67
n C29	391.48
n C30	0.00
n C31	49.69
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	1203.45

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	98
SU *n* C20:	103
SU *n* C24:	111
SU *n* C36:	48

Quantidades (ug/kg, ppb)

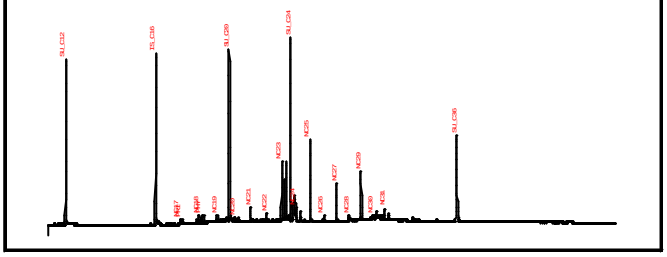
***n*-Alcanos:**	1146.23	**HTP:**	3236.67
HRP:	2558.67		
UCM:	678.00		

10 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 10.

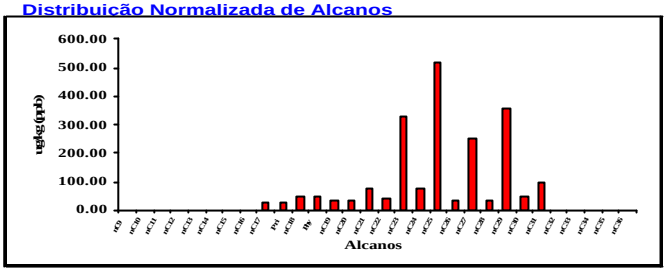
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	27.65
Pri	25.60
n C18	48.74
Phy	48.22
n C19	38.13
n C20	31.46
n C21	79.57
n C22	43.94
n C23	330.12
n C24	77.86
n C25	520.73
n C26	36.00
n C27	252.19
n C28	38.37
n C29	358.55
n C30	49.98
n C31	97.73
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2104.85

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	96
SU *n* C20:	99
SU *n* C24:	107
SU *n* C36:	50

Quantidades (ug/kg, ppb)

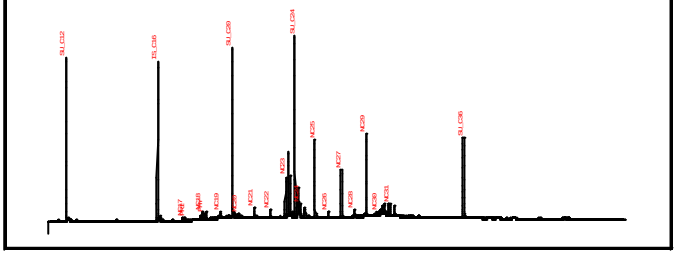
***n*-Alcanos:**	2031.03	**HTP:**	20097.48
HRP:	4054.48		
UCM:	16043.00		

11 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 11.

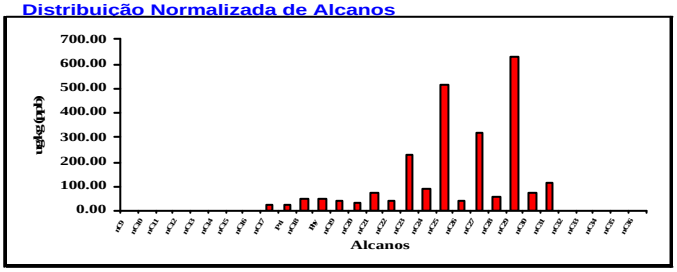
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	25.36
Pri	24.50
n C18	45.39
Phy	46.40
n C19	39.91
n C20	30.74
n C21	70.69
n C22	44.77
n C23	229.29
n C24	91.93
n C25	515.87
n C26	40.97
n C27	319.37
n C28	59.50
n C29	629.53
n C30	72.88
n C31	118.13
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2405.24

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	102
SU *n* C20:	106
SU *n* C24:	114
SU *n* C36:	51

Quantidades (ug/kg, ppb)

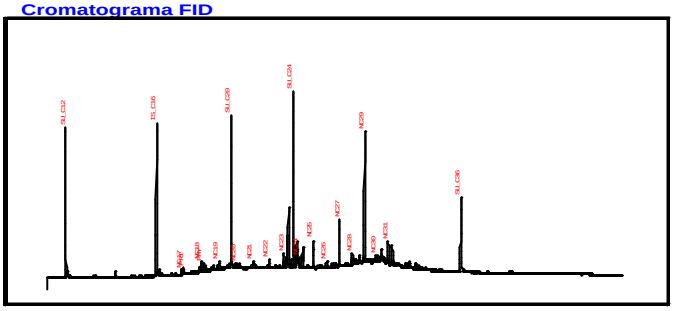
***n*-Alcanos:**	2334.33	**HTP:**	21114.12
HRP:	4784.12		
UCM:	16330.00		

12 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS -ISA 12.

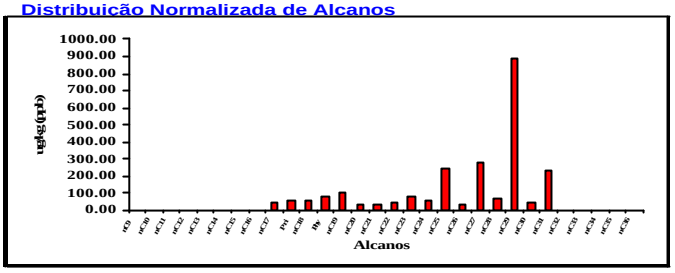
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	41.52
Pri	52.67
n C18	63.36
Phy	77.88
n C19	101.43
n C20	36.22
n C21	35.23
n C22	42.45
n C23	77.66
n C24	60.23
n C25	242.72
n C26	30.21
n C27	275.45
n C28	71.75
n C29	891.86
n C30	50.19
n C31	237.97
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2388.80

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	98
SU *n* C20:	101
SU *n* C24:	116
SU *n* C36:	49

Quantidades (ug/kg, ppb)

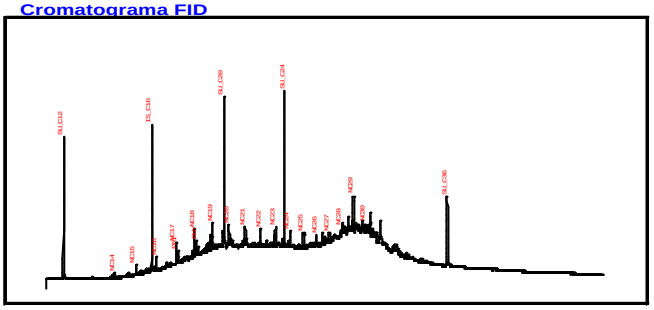
***n*-Alcanos:**	2258.25	**HTP:**	40282.85
HRP:	5214.85		
UCM:	35068.00		

13 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 13.

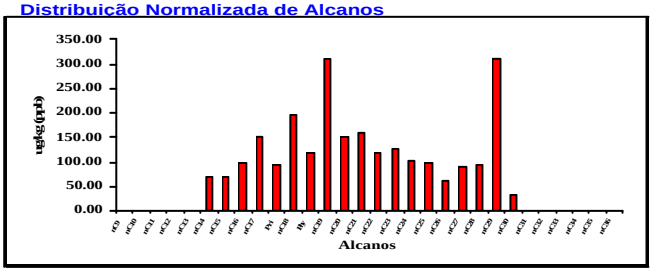
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	69.15
n C15	68.54
n C16	97.89
n C17	153.20
Pri	92.79
n C18	194.82
Phy	116.99
n C19	310.47
n C20	151.33
n C21	159.59
n C22	116.86
n C23	125.19
n C24	103.33
n C25	97.21
n C26	63.05
n C27	90.18
n C28	92.26
n C29	312.54
n C30	31.46
n C31	0.00
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2446.87

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	97
SU *n* C20:	101
SU *n* C24:	108
SU *n* C36:	48

Quantidades (ug/kg, ppb)

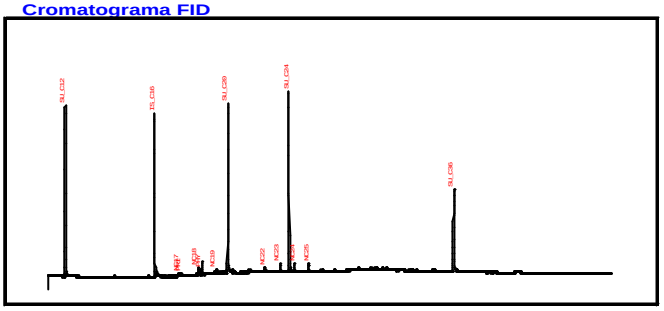
***n*-Alcanos:**	2237.08	**HTP:**	167048.61
HRP:	5727.61		
UCM:	161321.00		

14 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 14.

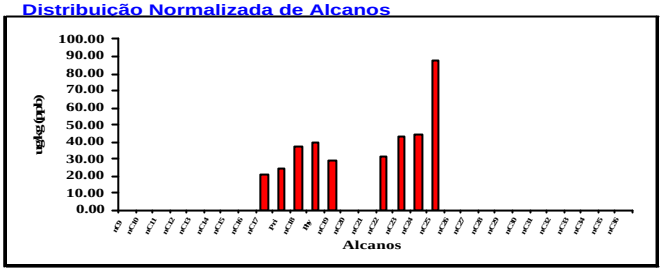
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	21.23
Pri	24.33
n C18	37.27
Phy	39.78
n C19	29.56
n C20	0.00
n C21	0.00
n C22	32.02
n C23	43.01
n C24	44.35
n C25	87.50
n C26	0.00
n C27	0.00
n C28	0.00
n C29	0.00
n C30	0.00
n C31	0.00
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	359.05

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	105
SU *n* C20:	104
SU *n* C24:	111
SU *n* C36:	50

Quantidades (ug/kg, ppb)

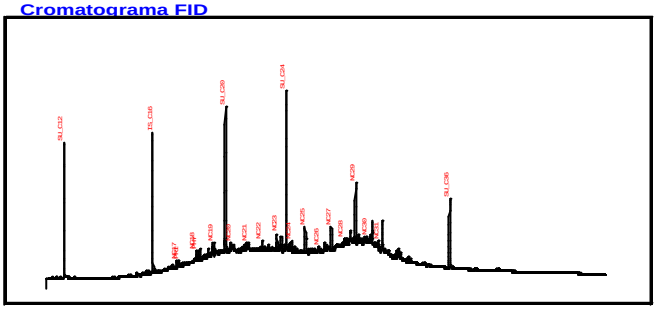
***n*-Alcanos:**	294.94	**HTP:**	23408.26
HRP:	443.26		
UCM:	22965.00		

15 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 15.

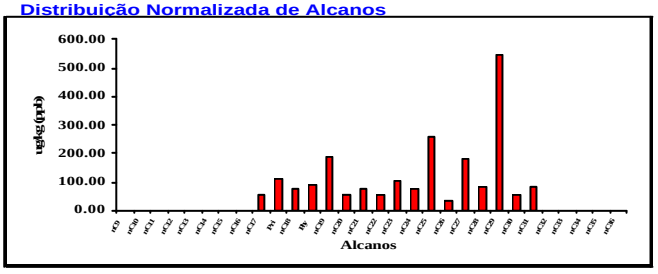
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	59.38
Pri	111.78
n C18	78.49
Phy	89.12
n C19	188.40
n C20	58.26
n C21	77.28
n C22	55.28
n C23	104.46
n C24	76.80
n C25	262.03
n C26	38.26
n C27	179.42
n C28	83.90
n C29	546.28
n C30	53.86
n C31	85.20
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.10
TOTAL	2148.17

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C12:	96
SU *n* C20:	102
SU *n* C24:	114
SU *n* C36:	49

Quantidades (ug/kg, ppb)

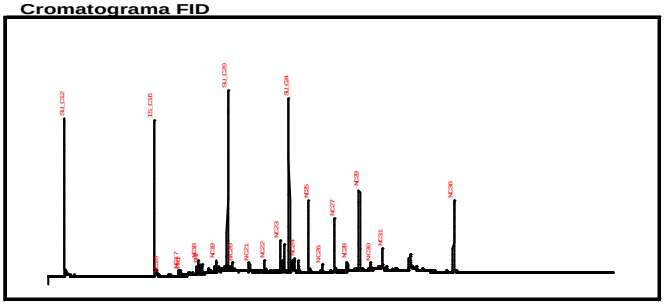
***n*-Alcanos:**	1947.28	**HTP:**	131135.94
HRP:	5664.94		
UCM:	125471.00		

16 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 16.

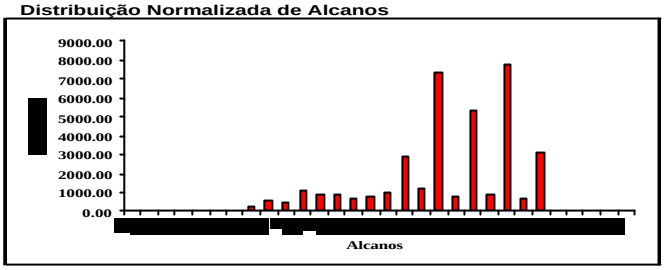
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	208.40
n C17	530.39
Pri	444.06
n C18	1069.58
Phy	879.24
n C19	881.92
n C20	722.86
n C21	774.09
n C22	1019.62
n C23	2938.26
n C24	1194.30
n C25	7331.67
n C26	768.78
n C27	5302.83
n C28	925.49
n C29	7760.37
n C30	683.65
n C31	3071.76
n C32	0.00
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	36507.30

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C20:	116
SU *n* C24:	111

Quantidades (ug/kg, ppb)

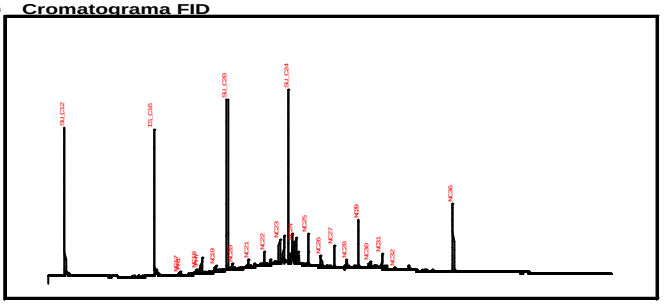
***n*-Alcanos:**	35183.99	**HTP:**	768370.76
HRP:	464799.75		
UCM:	303571.01		

17 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 17.

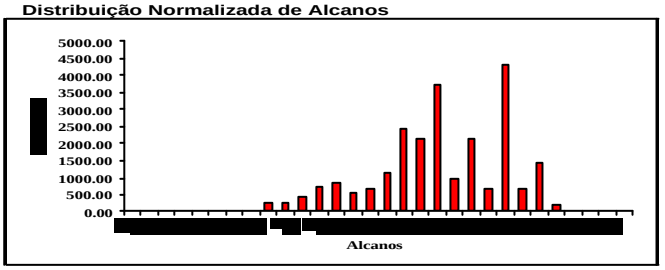
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

n C9	0.00
n C10	0.00
n C11	0.00
n C12	0.00
n C13	0.00
n C14	0.00
n C15	0.00
n C16	0.00
n C17	278.83
Pri	274.09
n C18	417.12
Phy	718.99
n C19	835.20
n C20	542.62
n C21	706.32
n C22	1170.37
n C23	2423.65
n C24	2157.57
n C25	3744.62
n C26	978.98
n C27	2123.42
n C28	686.07
n C29	4314.38
n C30	680.19
n C31	1415.04
n C32	227.31
n C33	0.00
n C34	0.00
n C35	0.00
n C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	23694.76

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C20:	117
SU *n* C24:	120

Quantidades (ug/kg, ppb)

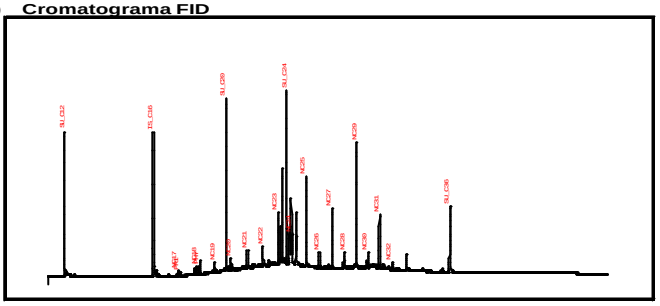
***n*-Alcanos:**	22701.68	**HTP:**	1095307.81
HRP:	531992.81		
UCM:	563315.00		

18 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 18.

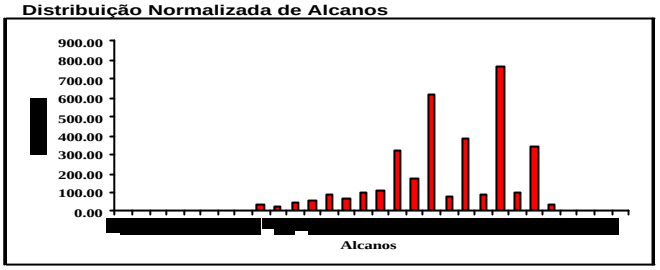
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	33.20
Pri	22.62
*n*C18	45.62
Phy	52.93
*n*C19	91.19
*n*C20	63.63
*n*C21	98.41
*n*C22	115.11
*n*C23	319.05
*n*C24	178.40
*n*C25	623.72
*n*C26	84.27
*n*C27	385.15
*n*C28	89.22
*n*C29	768.29
*n*C30	100.28
*n*C31	347.94
*n*C32	41.09
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	3460.12

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	119
SU *n*C24:	120

Quantidades (ug/kg, ppb)

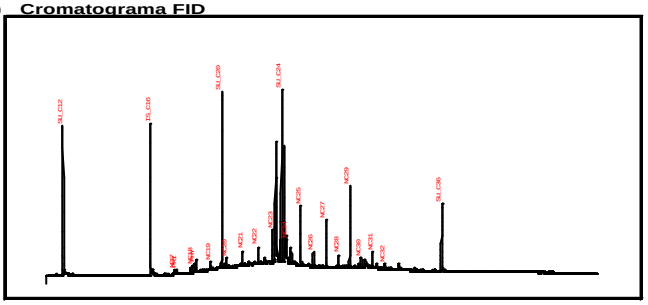
***n*-Alcanos:**	3384.57	**HTP:**	103154.57
HRP:	71166.57		
UCM:	31988.00		

19 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 19

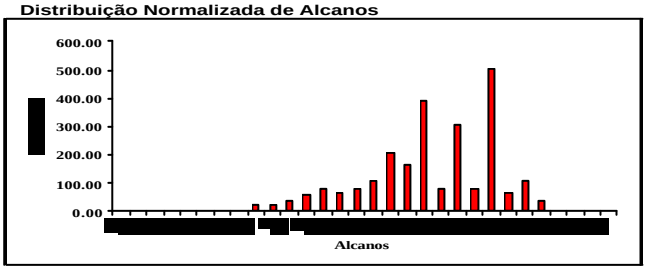
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	27.09
Pri	24.57
*n*C18	42.18
Phy	63.12
*n*C19	83.39
*n*C20	65.29
*n*C21	79.58
*n*C22	105.61
*n*C23	207.60
*n*C24	166.16
*n*C25	393.34
*n*C26	81.85
*n*C27	307.73
*n*C28	80.64
*n*C29	503.01
*n*C30	66.44
*n*C31	111.84
*n*C32	39.71
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	2449.15

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	117
SU *n*C24:	115

Quantidades (ug/kg, ppb)

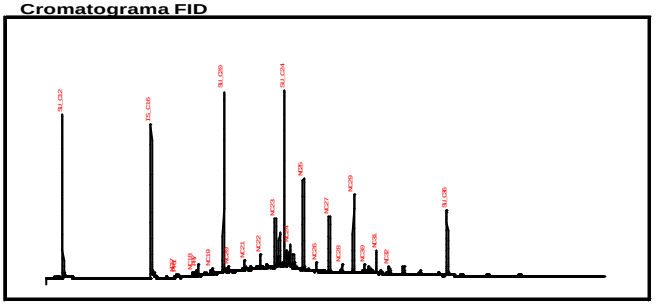
***n*-Alcanos:**	2361.46	**HTP:**	111541.03
HRP:	77897.03		
UCM:	33644.00		

20 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 20.

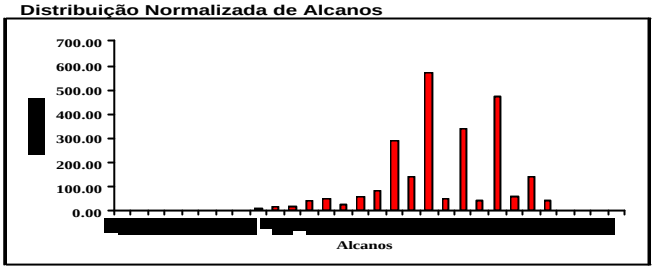
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	14.65
Pri	16.48
*n*C18	23.65
Phy	44.62
*n*C19	50.17
*n*C20	29.82
*n*C21	59.26
*n*C22	82.54
*n*C23	288.83
*n*C24	142.58
*n*C25	571.97
*n*C26	53.19
*n*C27	338.90
*n*C28	48.52
*n*C29	475.44
*n*C30	63.12
*n*C31	140.88
*n*C32	48.80
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	2493.40

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C20:	118
SU *n* C24:	116

Quantidades (ug/kg, ppb)

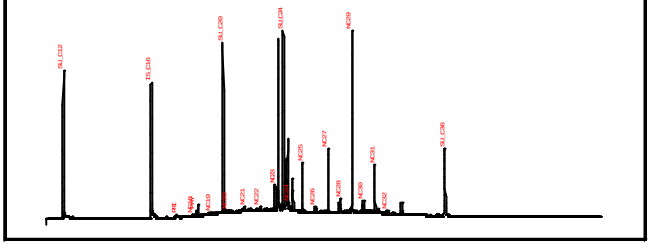
***n*-Alcanos:**	2432.30	**HTP:**	64487.44
HRP:	41380.44		
UCM:	23107.00		

21 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 21.

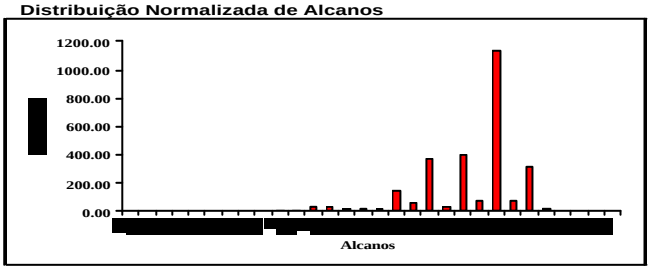
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	0.00
Pri	12.34
*n*C18	11.45
Phy	35.00
*n*C19	31.85
*n*C20	16.48
*n*C21	24.80
*n*C22	20.47
*n*C23	151.87
*n*C24	58.72
*n*C25	367.50
*n*C26	32.15
*n*C27	397.40
*n*C28	83.12
*n*C29	1140.18
*n*C30	82.67
*n*C31	319.01
*n*C32	21.88
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	2806.89

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n* C20:	106
SU *n* C24:	110

Quantidades (ug/kg, ppb)

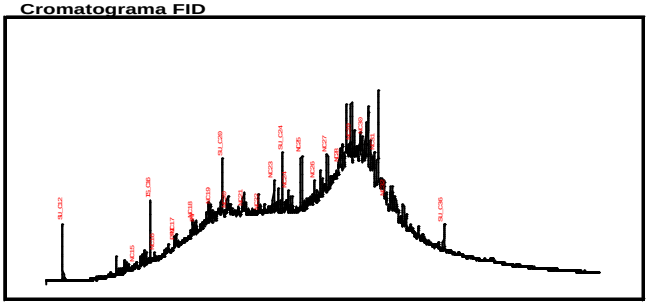
***n*-Alcanos:**	2759.55	**HTP:**	120646.28
HRP:	98495.28		
UCM:	22151.00		

22 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 22.

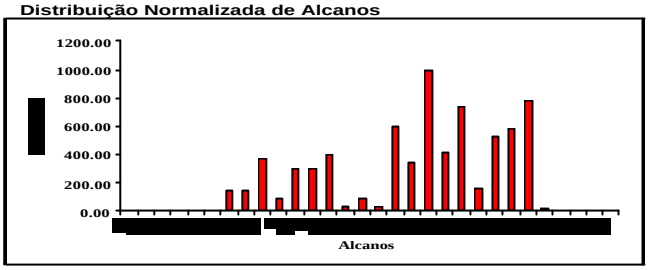
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	150.77
*n*C16	153.96
*n*C17	373.43
Pri	97.16
*n*C18	301.22
Phy	296.80
*n*C19	400.81
*n*C20	38.58
*n*C21	95.30
*n*C22	31.50
*n*C23	604.91
*n*C24	350.16
*n*C25	997.84
*n*C26	420.14
*n*C27	736.22
*n*C28	165.52
*n*C29	529.99
*n*C30	581.12
*n*C31	782.26
*n*C32	25.10
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	7132.78

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	91
SU *n*C24:	98

Quantidades (ug/kg, ppb)

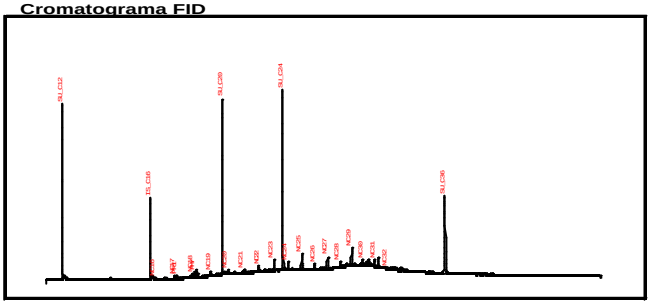
***n*-Alcanos:**	6738.83	**HTP:**	1899406.52
HRP:	1074571.50		
UCM:	824835.02		

23 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 23

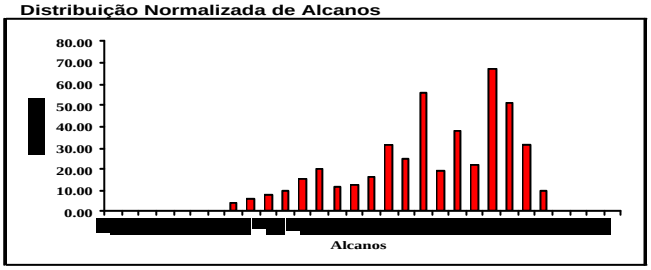
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	3.95
*n*C17	6.33
Pri	8.03
*n*C18	10.31
Phy	15.05
*n*C19	19.79
*n*C20	11.89
*n*C21	12.60
*n*C22	16.37
*n*C23	31.42
*n*C24	25.24
*n*C25	56.23
*n*C26	19.29
*n*C27	37.70
*n*C28	21.67
*n*C29	67.21
*n*C30	50.88
*n*C31	31.60
*n*C32	10.27
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	455.84

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	109
SU *n*C24:	111

Quantidades (ug/kg, ppb)

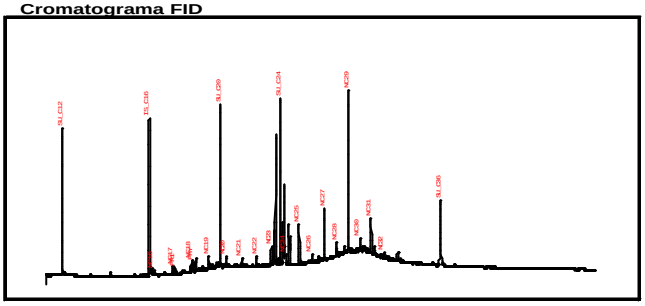
***n*-Alcanos:**	432.75	**HTP:**	53069.61
HRP:	34979.61		
UCM:	18090.00		

24 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 24.

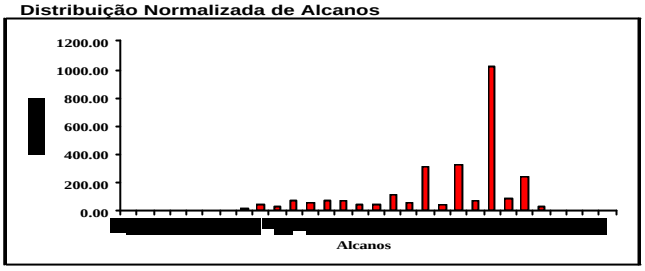
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	22.60
*n*C17	55.34
Pri	40.91
*n*C18	79.29
Phy	61.70
*n*C19	77.77
*n*C20	71.20
*n*C21	50.61
*n*C22	56.19
*n*C23	117.91
*n*C24	57.30
*n*C25	312.30
*n*C26	43.82
*n*C27	325.02
*n*C28	75.68
*n*C29	1028.81
*n*C30	95.83
*n*C31	242.74
*n*C32	35.86
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	2850.88

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	103
SU *n*C24:	107

Quantidades (ug/kg, ppb)

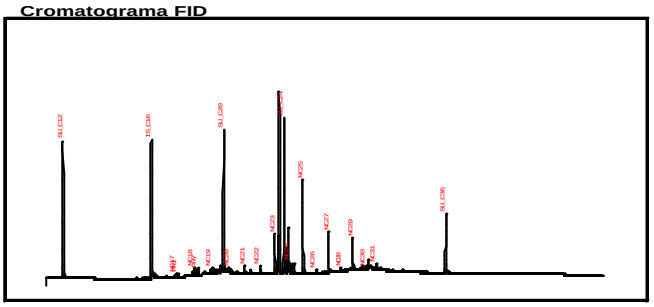
***n*-Alcanos:**	2748.27	**HTP:**	132701.38
HRP:	72214.38		
UCM:	60487.00		

25 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 25.

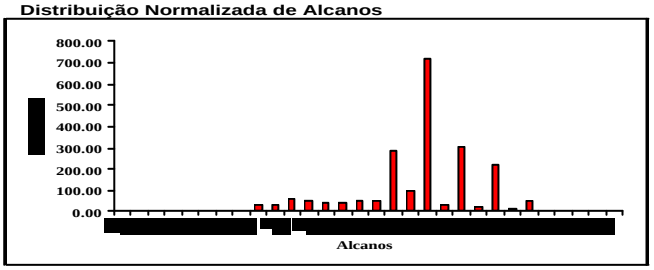
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	31.95
Pri	29.05
*n*C18	57.01
Phy	52.75
*n*C19	43.21
*n*C20	45.04
*n*C21	54.99
*n*C22	50.96
*n*C23	287.61
*n*C24	94.08
*n*C25	723.10
*n*C26	32.67
*n*C27	303.59
*n*C28	20.18
*n*C29	223.28
*n*C30	17.35
*n*C31	50.97
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	2117.79

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	104
SU *n*C24:	113

Quantidades (ug/kg, ppb)

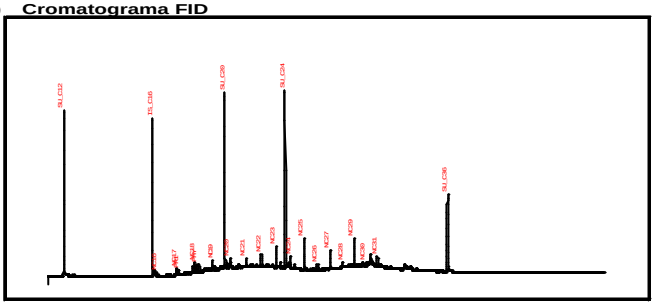
***n*-Alcanos:**	2035.99	**HTP:**	93905.71
HRP:	63920.71		
UCM:	29985.00		

26 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 26.

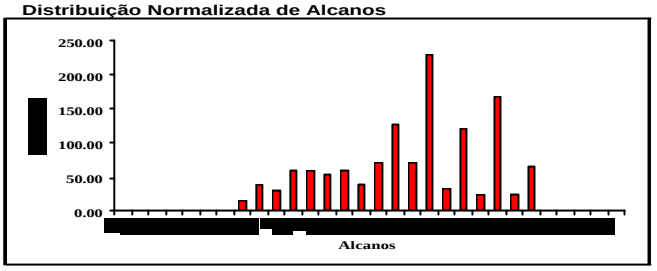
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	15.48
*n*C17	38.67
Pri	31.53
*n*C18	60.21
Phy	59.14
*n*C19	55.10
*n*C20	61.38
*n*C21	40.92
*n*C22	71.83
*n*C23	128.44
*n*C24	70.57
*n*C25	229.60
*n*C26	33.66
*n*C27	121.26
*n*C28	23.73
*n*C29	168.18
*n*C30	26.36
*n*C31	66.84
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	1302.87

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	111
SU *n*C24:	113

Quantidades (ug/kg, ppb)

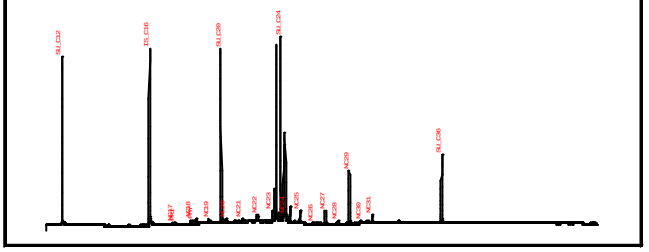
***n*-Alcanos:**	1212.20	**HTP:**	48352.19
HRP:	14564.19		
UCM:	33788.00		

27 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 27.

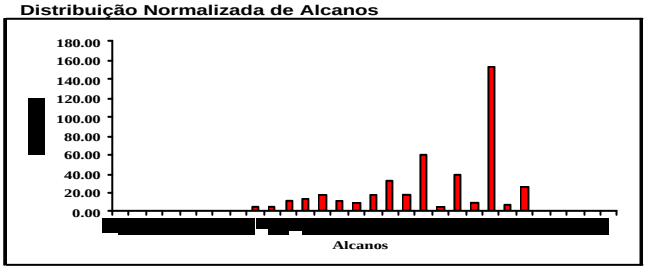
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	5.89
Pri	5.89
*n*C18	12.01
Phy	13.65
*n*C19	17.12
*n*C20	11.39
*n*C21	8.92
*n*C22	16.93
*n*C23	33.66
*n*C24	18.97
*n*C25	60.40
*n*C26	5.07
*n*C27	39.42
*n*C28	9.93
*n*C29	152.61
*n*C30	7.61
*n*C31	26.22
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	445.68

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	98
SU *n*C24:	105

Quantidades (ug/kg, ppb)

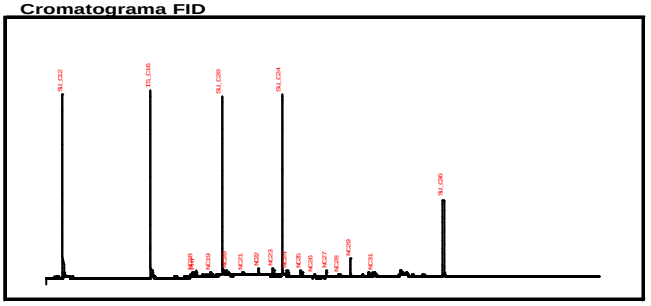
***n*-Alcanos:**	426.14	**HTP:**	53650.55
HRP:	49590.05		
UCM:	4060.50		

28 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 28.

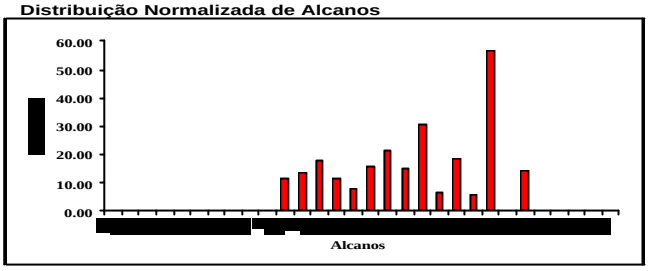
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	0.00
Pri	0.00
*n*C18	11.96
Phy	13.65
*n*C19	18.30
*n*C20	11.72
*n*C21	7.77
*n*C22	16.11
*n*C23	21.51
*n*C24	15.37
*n*C25	30.88
*n*C26	6.85
*n*C27	18.48
*n*C28	5.98
*n*C29	56.62
*n*C30	0.00
*n*C31	14.31
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	249.50

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	95
SU *n*C24:	96

Quantidades (ug/kg, ppb)

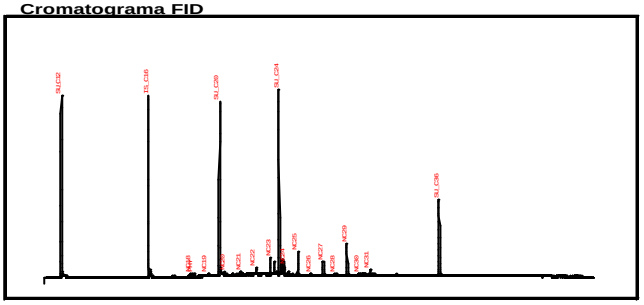
***n*-Alcanos:**	235.85	**HTP:**	8704.24
HRP:	1644.24		
UCM:	7060.00		

29 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 29.

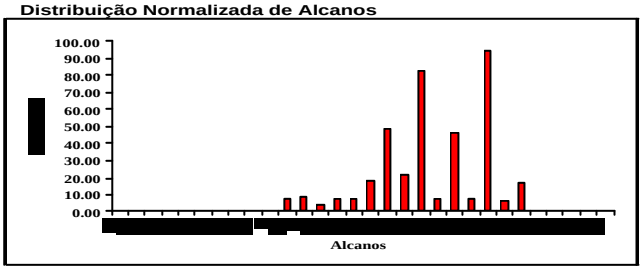
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	0.00
Pri	0.00
*n*C18	8.15
Phy	8.99
*n*C19	4.25
*n*C20	7.59
*n*C21	7.45
*n*C22	18.27
*n*C23	48.69
*n*C24	22.06
*n*C25	82.41
*n*C26	7.59
*n*C27	46.13
*n*C28	8.05
*n*C29	94.89
*n*C30	6.12
*n*C31	17.56
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	388.19

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	96
SU *n*C24:	103

Quantidades (ug/kg, ppb)

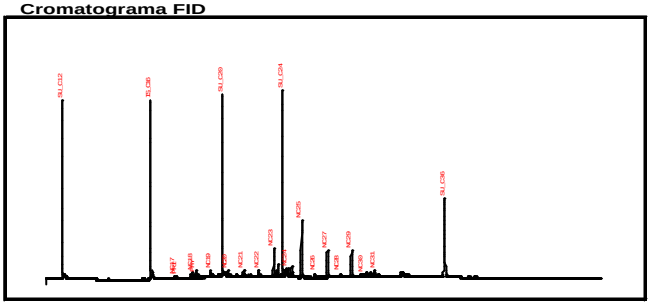
***n*-Alcanos:**	379.20	**HTP:**	14084.31
HRP:	7161.81		
UCM:	6922.50		

30 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 30

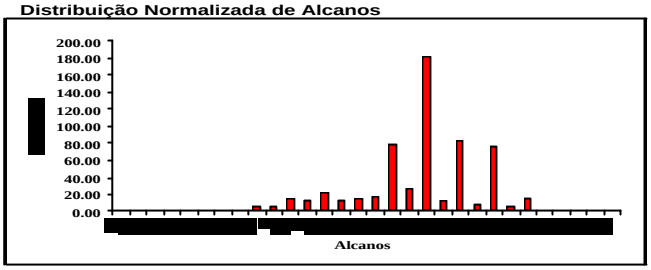
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	6.94
Pri	6.27
*n*C18	15.10
Phy	14.00
*n*C19	22.17
*n*C20	13.38
*n*C21	14.49
*n*C22	17.43
*n*C23	78.76
*n*C24	25.91
*n*C25	181.61
*n*C26	11.78
*n*C27	82.84
*n*C28	8.85
*n*C29	76.85
*n*C30	6.42
*n*C31	16.01
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	598.81

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	102
SU *n*C24:	105

Quantidades (ug/kg, ppb)

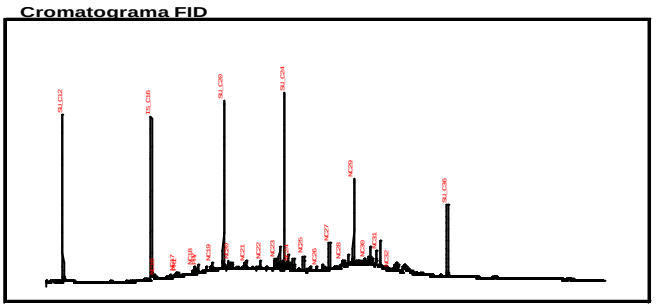
***n*-Alcanos:**	578.55	**HTP:**	16685.46
HRP:	9473.46		
UCM:	7212.00		

31 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 31

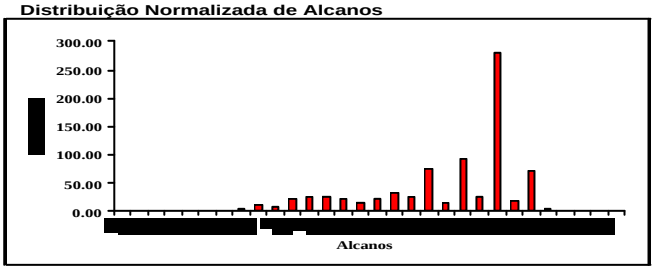
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	5.33
*n*C17	11.95
Pri	10.17
*n*C18	21.78
Phy	25.01
*n*C19	26.94
*n*C20	21.53
*n*C21	16.25
*n*C22	23.37
*n*C23	32.99
*n*C24	25.09
*n*C25	74.27
*n*C26	14.84
*n*C27	93.28
*n*C28	26.75
*n*C29	280.77
*n*C30	18.23
*n*C31	72.03
*n*C32	6.39
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	806.98

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	104
SU *n*C24:	109

Quantidades (ug/kg, ppb)

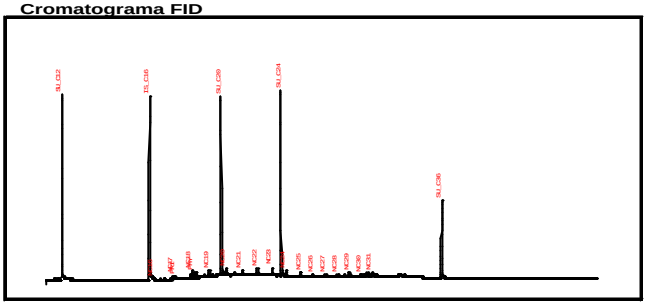
***n*-Alcanos:**	771.80	**HTP:**	105548.61
HRP:	81887.61		
UCM:	23661.00		

32 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 32.

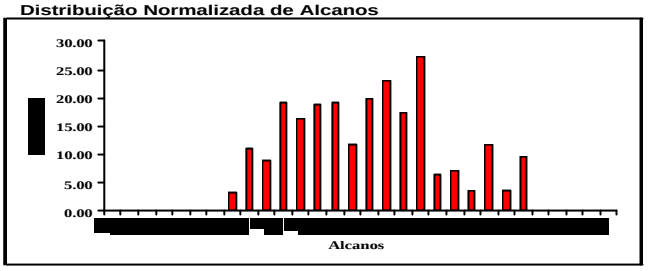
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	3.43
*n*C17	11.14
Pri	9.13
*n*C18	19.39
Phy	16.22
*n*C19	18.90
*n*C20	19.29
*n*C21	11.84
*n*C22	19.84
*n*C23	22.99
*n*C24	17.42
*n*C25	27.26
*n*C26	6.58
*n*C27	7.09
*n*C28	3.60
*n*C29	11.63
*n*C30	3.71
*n*C31	9.54
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	239.01

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	97
SU *n*C24:	101

Quantidades (ug/kg, ppb)

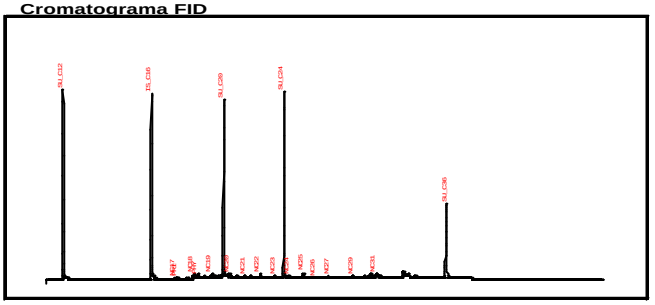
***n*-Alcanos:**	213.66	**HTP:**	11531.58
HRP:	4748.08		
UCM:	6783.50		

33 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 33.

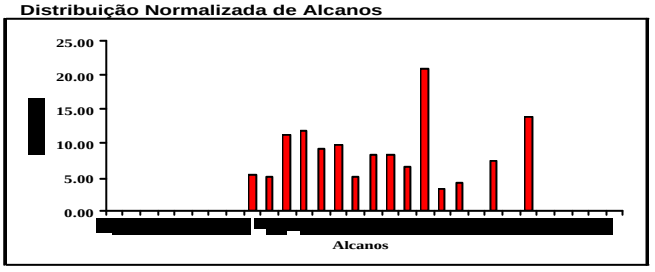
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	0.00
*n*C17	5.49
Pri	5.25
*n*C18	11.27
Phy	11.91
*n*C19	9.35
*n*C20	9.84
*n*C21	5.13
*n*C22	8.52
*n*C23	8.49
*n*C24	6.66
*n*C25	21.09
*n*C26	3.26
*n*C27	4.38
*n*C28	0.00
*n*C29	7.36
*n*C30	0.00
*n*C31	13.92
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	131.94

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	95
SU *n*C24:	99

Quantidades (ug/kg, ppb)

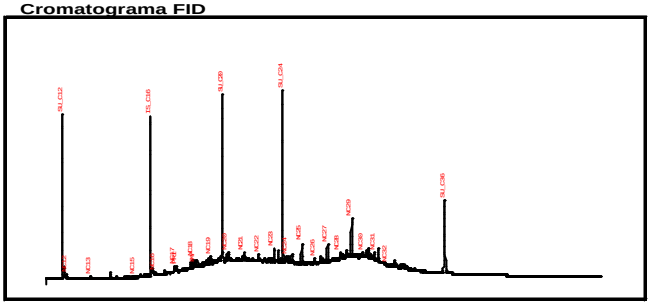
***n*-Alcanos:**	114.78	**HTP:**	12899.35
HRP:	9710.35		
UCM:	3189.00		

34 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 34

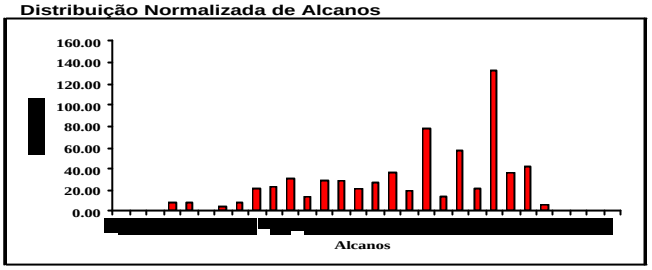
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	9.09
*n*C13	9.12
*n*C14	0.00
*n*C15	5.55
*n*C16	9.11
*n*C17	22.57
Pri	22.72
*n*C18	31.71
Phy	13.31
*n*C19	29.96
*n*C20	28.21
*n*C21	21.61
*n*C22	27.60
*n*C23	37.12
*n*C24	19.46
*n*C25	78.68
*n*C26	14.80
*n*C27	57.79
*n*C28	21.74
*n*C29	133.66
*n*C30	36.69
*n*C31	42.56
*n*C32	6.52
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	679.59

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	103
SU *n*C24:	108

Quantidades (ug/kg, ppb)

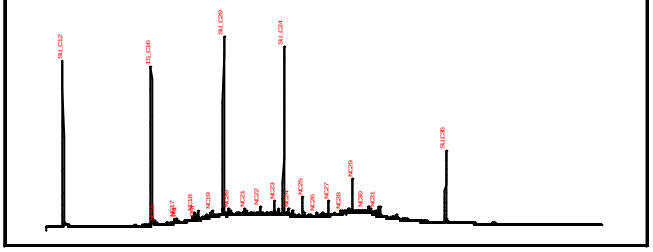
***n*-Alcanos:**	643.56	**HTP:**	83559.90
HRP:	51305.90		
UCM:	32254.00		

35 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 35

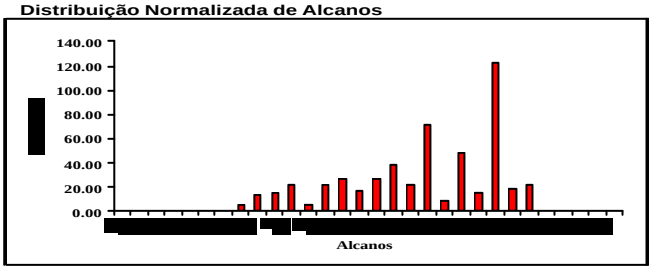
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	5.14
*n*C17	13.32
Pri	15.47
*n*C18	22.67
Phy	6.46
*n*C19	21.77
*n*C20	27.04
*n*C21	18.05
*n*C22	26.92
*n*C23	39.47
*n*C24	22.87
*n*C25	72.39
*n*C26	9.38
*n*C27	48.01
*n*C28	16.26
*n*C29	123.00
*n*C30	19.46
*n*C31	22.68
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	530.36

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

SU *n*C20:	112
SU *n*C24:	106

Quantidades (ug/kg, ppb)

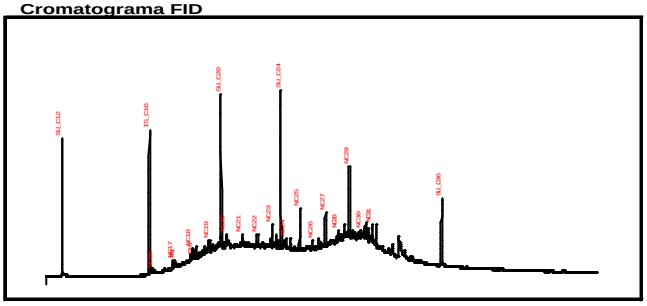
***n*-Alcanos:**	508.43	**HTP:**	73211.71
HRP:	53889.71		
UCM:	19322.00		

36 - Resultados de HIDROCARBONETOS SATURADOS - ISA 36

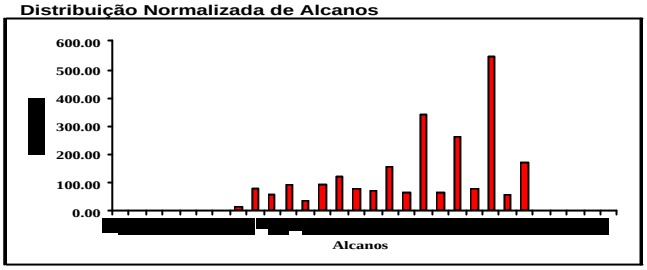
Quantidade Alcanos (ug/kg, ppb)

*n*C9	0.00
*n*C10	0.00
*n*C11	0.00
*n*C12	0.00
*n*C13	0.00
*n*C14	0.00
*n*C15	0.00
*n*C16	16.82
*n*C17	81.36
Pri	62.18
*n*C18	94.55
Phy	36.29
*n*C19	96.07
*n*C20	125.73
*n*C21	78.78
*n*C22	72.94
*n*C23	158.33
*n*C24	66.90
*n*C25	342.16
*n*C26	67.65
*n*C27	262.85
*n*C28	80.49
*n*C29	547.16
*n*C30	59.79
*n*C31	175.41
*n*C32	0.00
*n*C33	0.00
*n*C34	0.00
*n*C35	0.00
*n*C36	0.00
Limite Detecção:	0.5
TOTAL	2425.46

Cromatograma FID



Distribuição Normalizada de Alcanos



Recuperação (%)

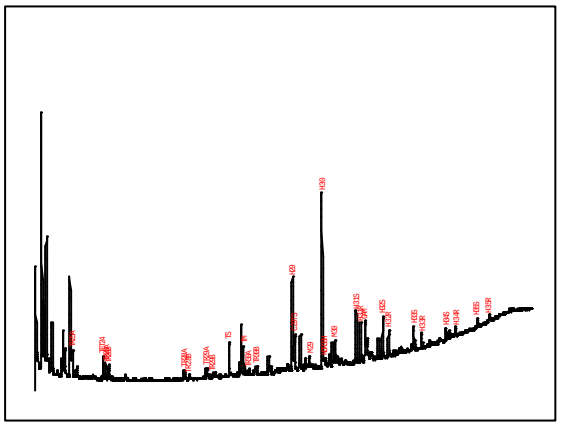
SU *n*C20:	105
SU *n*C24:	110

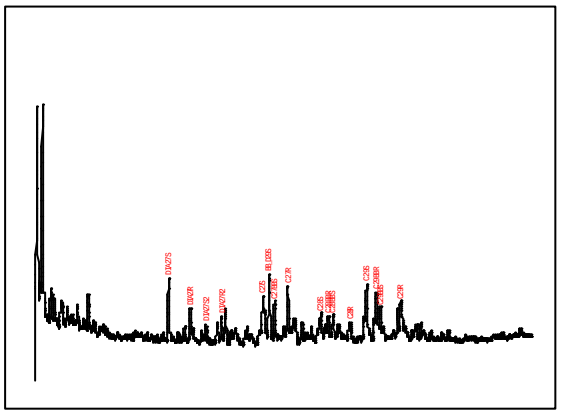
Quantidades (ug/kg, ppb)

***n*-Alcanos:**	2326.99	**HTP:**	225585.15
HRP:	102489.15		
UCM:	123096.00		

ANEXO IV – BIOMARCADORES SATURADOS CÍCLICOS

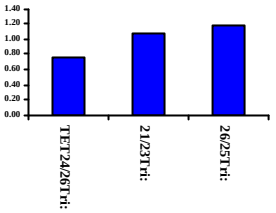
1 – RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS - AMOSTRA ISA 21

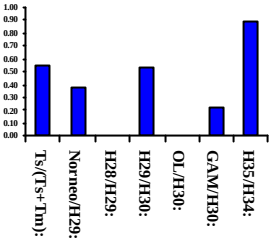


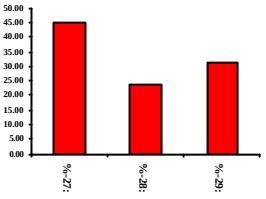


BIOMARKERS

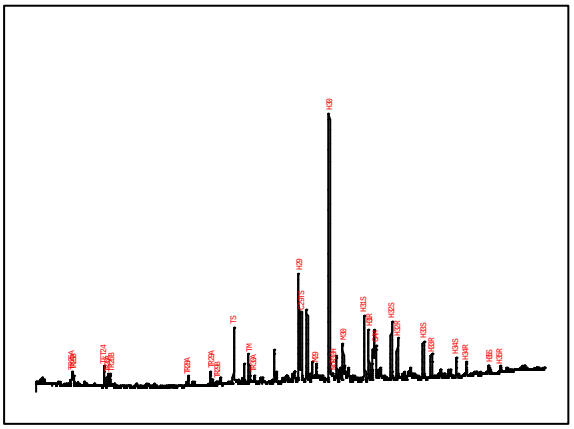
Hop/Ster:	8.14
TERPANES	
Tri/Hopanes:	1.30
Ts/(Ts+Tm):	0.55
Norneo/H29:	0.38
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.53
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.23
H35/H34:	0.89
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.76
21/23Tri:	1.07
26/25Tri:	1.18
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.62
ββ/(αα+ββ):	0.44
%-27:	44.81
%-28:	23.78
%-29:	31.41
DIA/REG Chol:	1.10

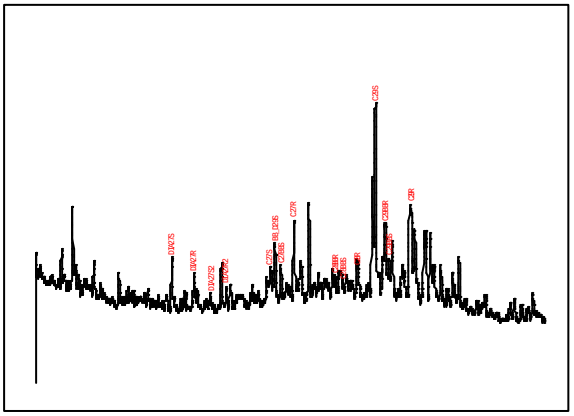






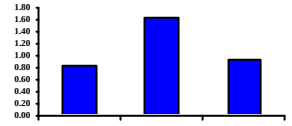
2 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS** AMOSTRA ISA 22.

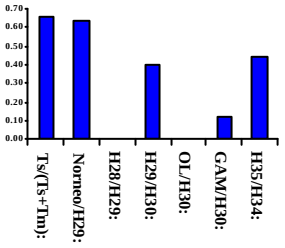


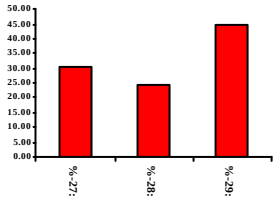


BIOMARKERS

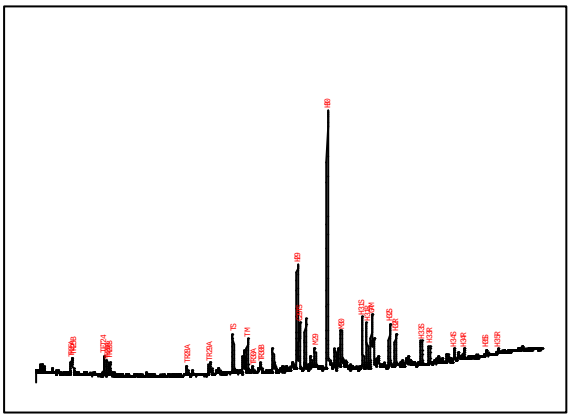
Hop/Ster:	29.18
TERPANES	
Tri/Hopanes:	0.72
Ts/(Ts+Tm):	0.66
Norneo/H29:	0.64
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.40
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.12
H35/H34:	0.44
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.84
21/23Tri:	1.65
26/25Tri:	0.93
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.64
ββ/(αα+ββ):	0.23
%-27:	30.64
%-28:	24.35
%-29:	45.01
DIA/REG Chol:	0.87

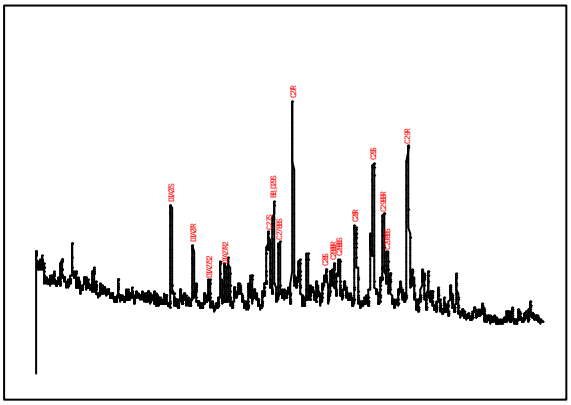






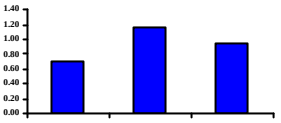
3 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 23

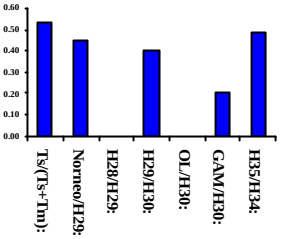


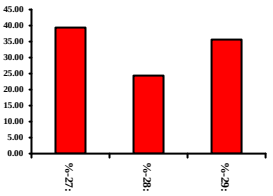


BIOMARKERS

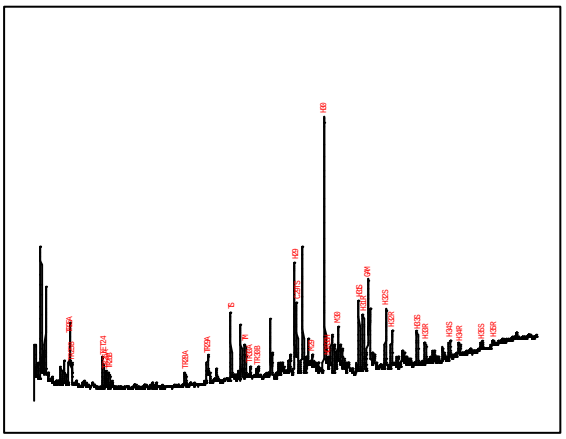
Hop/Ster:	11.06
TERPANES	
Tri/Hopanes:	0.70
Ts/(Ts+Tm):	0.53
Norneo/H29:	0.45
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.40
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.21
H35/H34:	0.48
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.71
21/23Tri:	1.18
26/25Tri:	0.94
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.46
ββ/(αα+ββ):	0.29
%-27:	39.72
%-28:	24.36
%-29:	35.92
DIA/REG Chol:	0.60

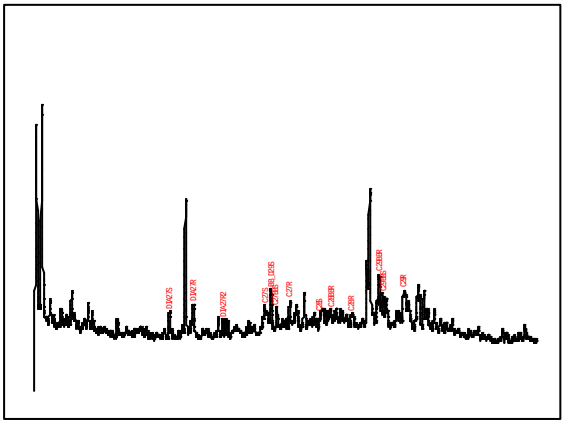






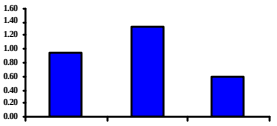
4 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 24

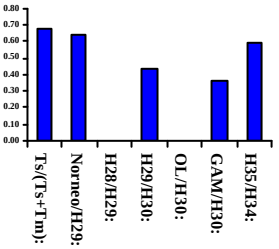


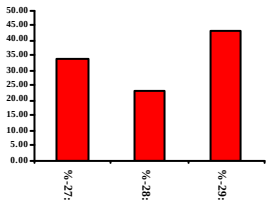


BIOMARKERS

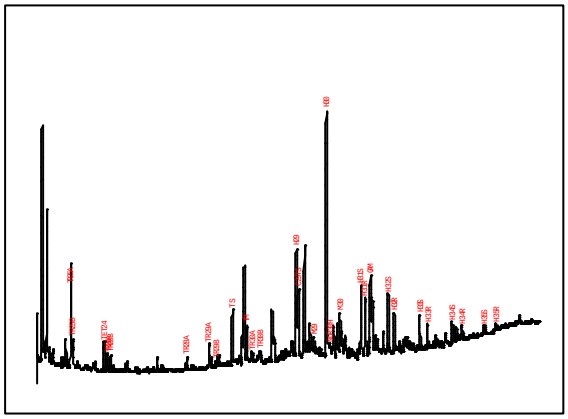
Hop/Ster:	22.68
TERPANES	
Tri/Hopanes:	0.99
Ts/(Ts+Tm):	0.68
Norneo/H29:	0.63
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.43
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.36
H35/H34:	0.59
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.94
21/23Tri:	1.34
26/25Tri:	0.59
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.00
ββ/(αα+ββ):	0.64
%-27:	33.60
%-28:	23.08
%-29:	43.32
DIA/REG Chol:	1.40

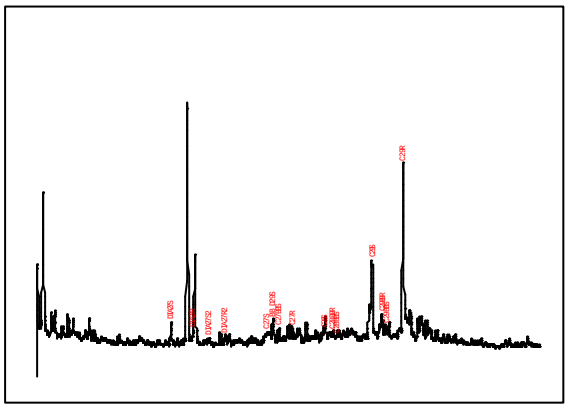






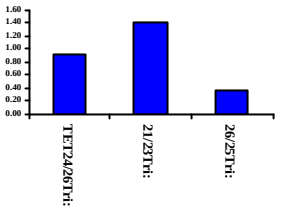
5 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 25

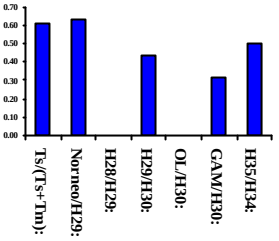


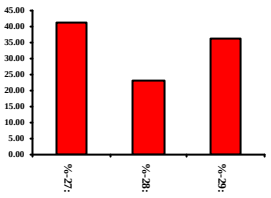


BIOMARKERS

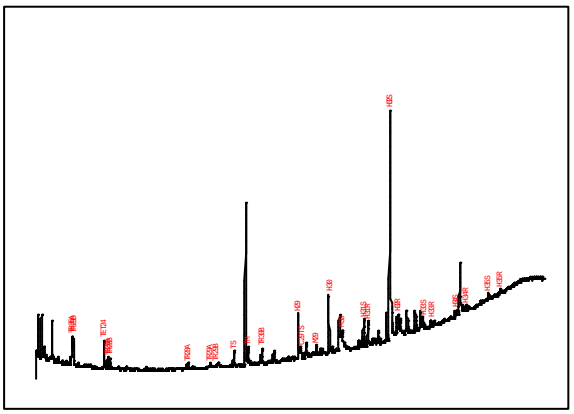
Hop/Ster:	9.69
TERPANES	
Tri/Hopanes:	1.25
Ts/(Ts+Tm):	0.61
Norneo/H29:	0.63
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.43
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.32
H35/H34:	0.51
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.91
21/23Tri:	1.41
26/25Tri:	0.36
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.30
ββ/(αα+ββ):	0.11
%-27:	41.22
%-28:	22.81
%-29:	35.97
DIA/REG Chol:	2.38

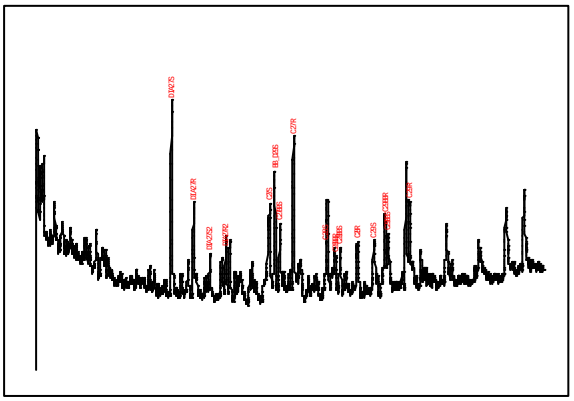






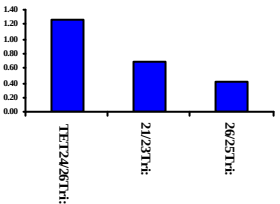
6 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS - A** MOSTRA ISA 28

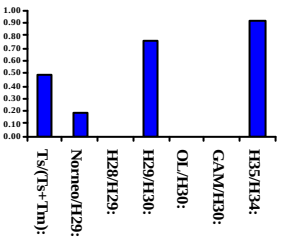


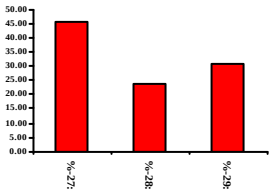


BIOMARKERS

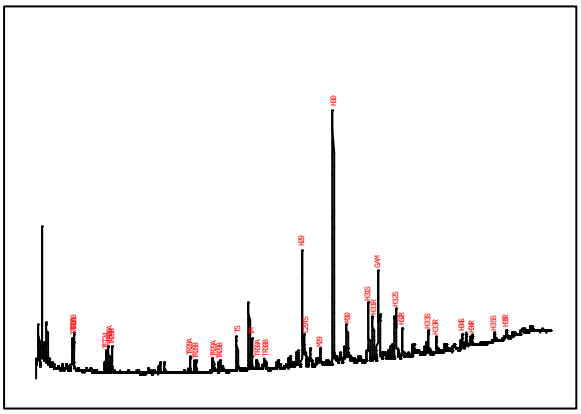
Hop/Ster:	6.85
TERPANES	
Tri/Hopanes:	1.89
Ts/(Ts+Tm):	0.49
Norneo/H29:	0.18
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.76
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.00
H35/H34:	0.92
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	1.28
21/23Tri:	0.70
26/25Tri:	0.43
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.41
ββ/(αα+ββ):	0.49
%-27:	45.41
%-28:	23.70
%-29:	30.89
DIA/REG Chol:	1.21

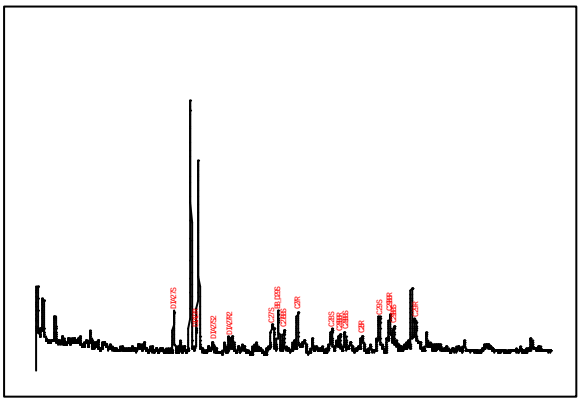






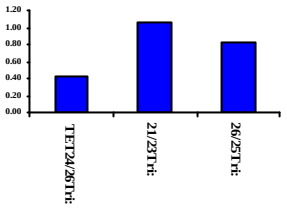
7 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 29

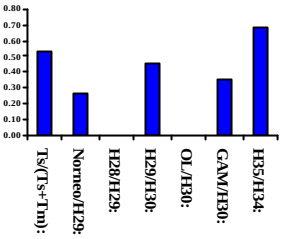


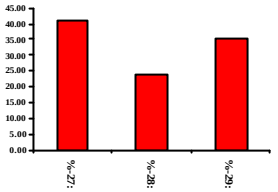


BIOMARKERS

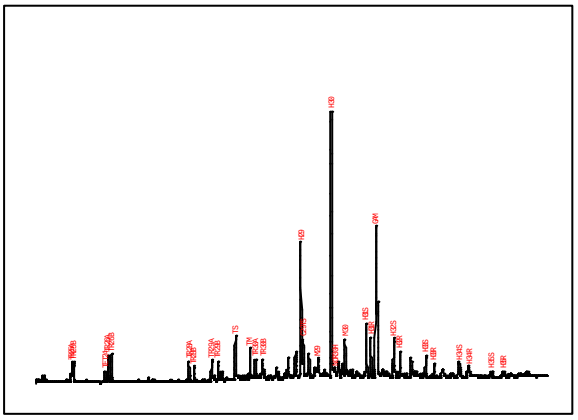
Hop/Ster:	11.45
TERPANES	
Tri/Hopanes:	1.42
Ts/(Ts+Tm):	0.54
Norneo/H29:	0.26
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.45
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.35
H35/H34:	0.69
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.42
21/23Tri:	1.05
26/25Tri:	0.82
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.59
ββ/(αα+ββ):	0.47
%-27:	41.04
%-28:	23.85
%-29:	35.10
DIA/REG Chol:	0.99

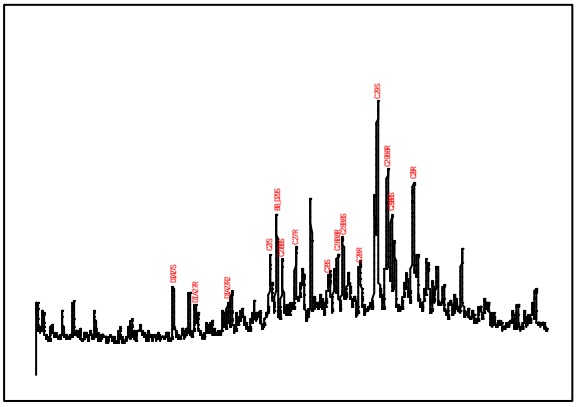






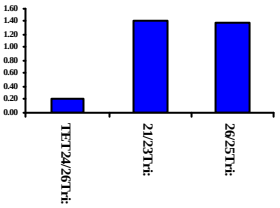
8 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 31

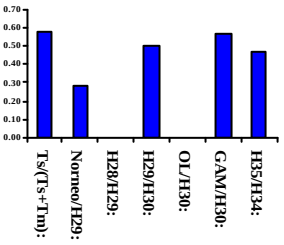


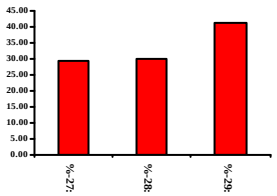


BIOMARKERS

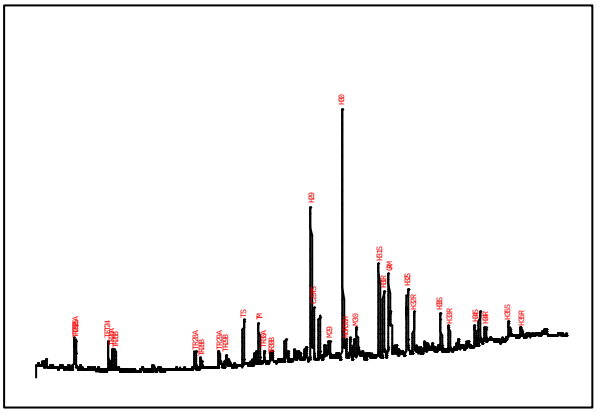
Hop/Ster:	26.50
TERPANES	
Tri/Hopanes:	0.95
Ts/(Ts+Tm):	0.59
Norneo/H29:	0.28
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.51
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.57
H35/H34:	0.47
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.20
21/23Tri:	1.40
26/25Tri:	1.38
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.62
ββ/(αα+ββ):	0.40
%-27:	28.99
%-28:	29.70
%-29:	41.31
DIA/REG Chol:	0.73

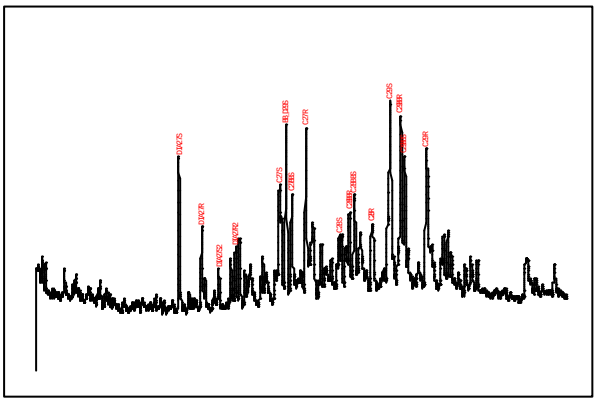






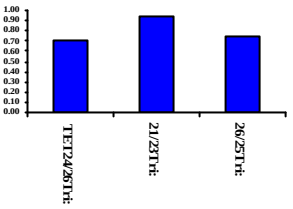
9 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 32

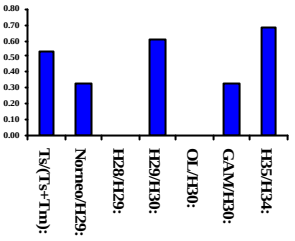


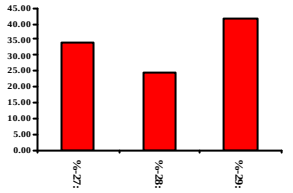


BIOMARKERS

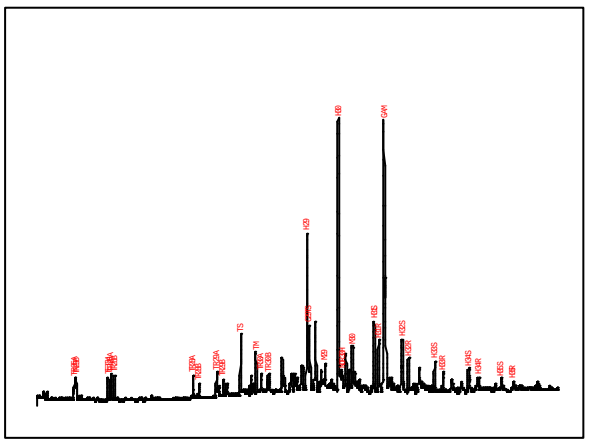
Hop/Ster:	8.20
TERPANES	
Tri/Hopanes:	1.00
Ts/(Ts+Tm):	0.53
Norneo/H29:	0.33
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.61
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	0.33
H35/H34:	0.68
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.70
21/23Tri:	0.95
26/25Tri:	0.74
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.54
ββ/(αα+ββ):	0.45
%-27:	33.90
%-28:	24.68
%-29:	41.43
DIA/REG Chol:	0.90

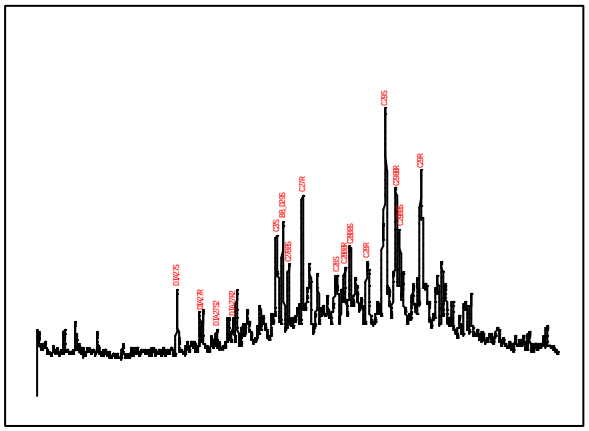






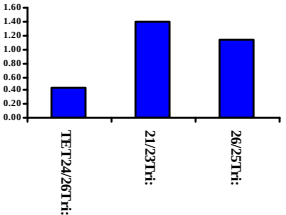
10 – **RESULTADOS BIOMARCADORES SATURADOS -** AMOSTRA ISA 36

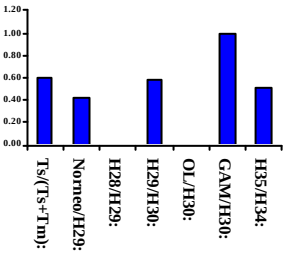


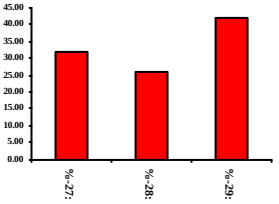


BIOMARKERS

Hop/Ster:	8.80
TERPANES	
Tri/Hopanes:	0.88
Ts/(Ts+Tm):	0.60
Norneo/H29:	0.41
H28/H29:	0.00
H29/H30:	0.58
OL/H30:	0.00
GAM/H30:	1.00
H35/H34:	0.52
25nor/Hopane	0.00
TET24/26Tri:	0.45
21/23Tri:	1.39
26/25Tri:	1.15
Terpanes ppm	0.00
Steranes ppm	0.00
STERANES	
20S/(20S+20R)	0.58
ββ/(αα+ββ):	0.39
%-27:	31.68
%-28:	26.03
%-29:	42.29
DIA/REG Chol:	0.48







ANEXO V – HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Observação:

N.D. = não detectado
L.D. = limite de detecção
* = padrão interno

1 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 21.

#	Nome	Resposta	Massa (µg)	Concentração (µg/Kg)	L.D. (µg/Kg)	Rec. (%)
1)	D8-Naftaleno*	2454980	1.00			203.41
2)	Naftaleno	307585	0.09	9.49	0.50	
3)	Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
4)	D10-Acenafteno*	1441459	1.00			119.43
5)	Acenafteno	0	0.00	N.D.	0.50	
6)	Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
7)	D10-Fenantreno*	2518665	1.00			208.68
8)	Fenantreno	89433	0.04	3.65	0.50	
9)	Antraceno	40544	0.02	2.22	0.50	
10)	Fluorantreno	94381	0.03	3.45	0.50	
11)	Pireno	89357	0.03	3.28	0.50	
12)	Terfenil	1206939	1.00			
13)	D12-Criseno*	605527	1.00			50.17
14)	Benzo(a)antraceno	17262	0.03	2.86	0.50	
15)	Criseno	28615	0.05	4.95	0.50	
16)	D12-Perileno*	388298	1.00			32.17
17)	Benzo(b)fluoranteno	0	0.00	N.D.	0.50	
18)	Benzo(K)fluoranteno	0	0.00	N.D.	0.50	
19)	Benzo(a)pireno	0	0.00	N.D.	0.50	
20)	Indeno(123-CD)pireno	0	0.00	N.D.	0.50	
21)	Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
22)	Benzo(ghi)perileno	0	0.00	N.D.	0.50	
			TOTAL HPA	29.92 µg/Kg		

2 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 22.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	350717	1.00			84.44
Naftaleno	126598	0.27	27.35	0.50	
Acenaftileno	81711	0.19	18.97	0.50	
D10-Acenafteno*	441577	1.00			106.32
Acenafteno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Fenantreno*	603405	1.00			145.28
Fenantreno	0	0.00	N.D.	0.50	
Antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluorantreno	0	0.00	N.D.	0.50	
Pireno	287941	0.44	44.17	0.50	
Terfenil	415330	1.00			
D12-Criseno*	427004	1.00			102.81
Benzo(a)antraceno	110158	0.26	25.87	0.50	
Criseno	690079	1.69	169.41	0.50	
D12-Perileno*	146188	1.00			35.20
Benzo(b)fluoranteno	74715	0.44	44.20	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	94191	0.54	54.18	0.50	
Benzo(a)pireno	186068	1.24	123.57	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	0	0.00	N.D.	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Benzo(ghi)perileno	0	0.00	N.D.	0.50	
		TOTAL HPA	507.73 µg/Kg		

3 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 23.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	2121334	1.00			152.53
Naftaleno	314821	0.11	11.24	0.50	
Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Acenafteno*	1339062	1.00			96.28
Acenafteno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Fenantreno*	2451696	1.00			176.28
Fenantreno	149739	0.06	6.28	0.50	
Antraceno	18172	0.01	1.02	0.50	
Fluorantreno	158512	0.06	5.96	0.50	
Pireno	119570	0.05	4.51	0.50	
Terfenil	1390807	1.00			
D12-Criseno*	641930	1.00			46.16
Benzo(a)antraceno	15022	0.02	2.35	0.50	
Criseno	34331	0.06	5.61	0.50	
D12-Perileno*	386682	1.00			27.80
Benzo(b)fluoranteno	19275	0.04	4.31	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	32220	0.07	7.01	0.50	
Benzo(a)pireno	18035	0.05	4.53	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	16464	0.03	3.44	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Benzo(ghi)perileno	18260	0.04	4.30	0.50	
		TOTAL HPA	60.56 µg/Kg		

4 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 24.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1146864	1.00			78.18
Naftaleno	120186	0.08	7.94	0.50	
Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Acenafteno*	564084	1.00			38.45
Acenafteno	132352	0.22	22.20	0.50	
Fluoreno	171381	0.29	28.87	0.50	
D10-Fenantreno*	962363	1.00			65.61
Fenantreno	2422331	2.59	258.71	0.50	
Antraceno	678702	0.97	97.37	0.50	
Fluorantreno	2932480	2.81	280.82	0.50	
Pireno	2176743	2.09	209.37	0.50	
Terfenil	1466885	1.00			
D12-Criseno*	249588	1.00			17.01
Benzo(a)antraceno	309874	1.25	124.52	0.50	
Criseno	406369	1.71	170.68	0.50	
D12-Perileno*	164220	1.00			11.20
Benzo(b)fluoranteno	204738	1.08	107.83	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	266576	1.36	136.49	0.50	
Benzo(a)pireno	221447	1.31	130.92	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	143355	0.70	70.44	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	55035	0.33	33.08	0.50	
Benzo(ghi)perileno	134837	0.75	74.81	0.50	
		TOTAL HPA	1754.05 µg/Kg		

5 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 25.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	2464962	1.00			202.37
Naftaleno	402034	0.12	12.36	0.50	
Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Acenafteno*	1348773	1.00			110.73
Acenafteno	91293	0.06	6.40	0.50	
Fluoreno	118948	0.08	8.38	0.50	
D10-Fenantreno*	2266146	1.00			186.05
Fenantreno	1795145	0.81	81.42	0.50	
Antraceno	428054	0.26	26.08	0.50	
Fluorantreno	2227963	0.91	90.61	0.50	
Pireno	1535345	0.63	62.71	0.50	
Terfenil	1218058	1.00			
D12-Criseno*	527705	1.00			43.32
Benzo(a)antraceno	219252	0.42	41.67	0.50	
Criseno	267518	0.53	53.14	0.50	
D12-Perileno*	332069	1.00			27.26
Benzo(b)fluoranteno	106270	0.28	27.68	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	204330	0.52	51.74	0.50	
Benzo(a)pireno	115926	0.34	33.89	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	80549	0.20	19.57	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	32286	0.10	9.60	0.50	
Benzo(ghi)perileno	82296	0.23	22.58	0.50	
		TOTAL HPA	547.84 µg/Kg		

6 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 28.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	3373298	1.00			246.28
Naftaleno	283579	0.06	6.37	0.50	
Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Acenafteno*	1772130	1.00			129.38
Acenafteno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Fenantreno*	2639505	1.00			192.71
Fenantreno	98242	0.04	3.83	0.50	
Antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluorantreno	103226	0.04	3.60	0.50	
Pireno	104724	0.04	3.67	0.50	
Terfenil	1369681	1.00			
D12-Criseno*	512062	1.00			37.39
Benzo(a)antraceno	14740	0.03	2.89	0.50	
Criseno	17077	0.03	3.50	0.50	
D12-Perileno*	400276	1.00			29.22
Benzo(b)fluoranteno	11675	0.03	2.52	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	23825	0.05	5.00	0.50	
Benzo(a)pireno	12219	0.03	2.96	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	10950	0.02	2.21	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Benzo(ghi)perileno	10729	0.02	2.44	0.50	
		TOTAL HPA	39.00 µg/Kg		

7 - Resultado de Análise de PAH, ISA 29.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1689631	1.00			144.15
Naftaleno	220317	0.10	9.88	0.50	
Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Acenafteno*	1159070	1.00			98.89
Acenafteno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Fenantreno*	2017925	1.00			172.16
Fenantreno	91624	0.05	4.67	0.50	
Antraceno	17858	0.01	1.22	0.50	
Fluorantreno	179297	0.08	8.19	0.50	
Pireno	231206	0.11	10.61	0.50	
Terfenil	1172101	1.00			
D12-Criseno*	377578	1.00			32.21
Benzo(a)antraceno	17666	0.05	4.69	0.50	
Criseno	40200	0.11	11.16	0.50	
D12-Perileno*	328450	1.00			28.02
Benzo(b)fluoranteno	22321	0.06	5.88	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	29437	0.08	7.54	0.50	
Benzo(a)pireno	14506	0.04	4.29	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	11647	0.03	2.86	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Benzo(ghi)perileno	13499	0.04	3.74	0.50	
		TOTAL HPA	74.72 µg/Kg		

8 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 31.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	593675	1.00			47.85
Naftaleno	75117	0.10	9.59	0.50	
Acenaftileno	149093	0.20	20.45	0.50	
D10-Acenafteno*	742918	1.00			59.88
Acenafteno	36861	0.05	4.69	0.50	
Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Fenantreno*	1310649	1.00			105.64
Fenantreno	0	0.00	N.D.	0.50	
Antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluorantreno	430412	0.30	30.26	0.50	
Pireno	569641	0.40	40.23	0.50	
Terfenil	1240633	1.00			
D12-Criseno*	1333202	1.00			107.46
Benzo(a)antraceno	297969	0.22	22.42	0.50	
Criseno	1786964	1.41	140.51	0.50	
D12-Perileno*	558692	1.00			45.03
Benzo(b)fluoranteno	358611	0.56	55.51	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	384066	0.58	57.80	0.50	
Benzo(a)pireno	331344	0.58	57.58	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	44072	0.06	6.37	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Benzo(ghi)perileno	39495	0.06	6.44	0.50	
		TOTAL HPA	451.85 µg/Kg		

9 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 32.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1939047	1.00			122.12
Naftaleno	0	0.00	N.D.	0.50	
Acenaftileno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Acenafteno*	1499754	1.00			94.45
Acenafteno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluoreno	0	0.00	N.D.	0.50	
D10-Fenantreno*	2610678	1.00			164.42
Fenantreno	89492	0.04	3.52	0.50	
Antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Fluorantreno	118834	0.04	4.19	0.50	
Pireno	113619	0.04	4.03	0.50	
Terfenil	1587858	1.00			
D12-Criseno*	446031	1.00			28.09
Benzo(a)antraceno	15087	0.03	3.39	0.50	
Criseno	22992	0.05	5.40	0.50	
D12-Perileno*	395726	1.00			24.92
Benzo(b)fluoranteno	9352	0.02	2.04	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	16126	0.03	3.43	0.50	
Benzo(a)pireno	7761	0.02	1.90	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	11355	0.02	2.32	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0.00	N.D.	0.50	
Benzo(ghi)perileno	12645	0.03	2.91	0.50	
		TOTAL HPA	33.14 µg/Kg		

10 - Resultado de Análise de PAH, Amostra ISA 36.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	196653	1.00			10.25
Naftaleno	22462805	86.54	8654.35	0.50	
Acenaftileno	754804	3.13	312.54	0.50	
D10-Acenafteno*	356357	1.00			18.57
Acenafteno	140438999	372.90	37289.57	0.50	
Fluoreno	164188812	437.80	43779.98	0.50	
D10-Fenantreno*	444658	1.00			23.17
Fenantreno	982523680	2270.93	227093.41	0.50	
Antraceno	294565405	914.99	91499.25	0.50	
Fluorantreno	1700586126	3508.70	350870.20	0.50	
Pireno	1444809292	3008.58	300857.69	0.50	
Terfenil	1918839	1.00			
D12-Criseno*	1488027	1.00			77.55
Benzo(a)antraceno	879579749	592.88	59288.35	0.50	
Criseno	929708932	654.92	65491.95	0.50	
D12-Perileno*	324107	1.00			16.89
Benzo(b)fluoranteno	292439406	780.36	78035.88	0.50	
Benzo(K)fluoranteno	166258043	431.33	43133.44	0.50	
Benzo(a)pireno	173579041	519.95	51994.64	0.50	
Indeno(123-CD)pireno	18715048	46.60	4659.74	0.50	
Dibenzo(a,h)antraceno	7580811	23.09	2308.89	0.50	
Benzo(ghi)perileno	12521107	35.20	3520.12	0.50	
		TOTAL HPA	1368790.01 µg/Kg		

11 - Resultados de Análise de PAH. Amostra CG 1.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	611325	1,00			57,30
Naftaleno	29346	0,04	3,60	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	444974	1,00			70,12
Acenafteno	7807	0,02	1,62	0,50	
Fluoreno	5948	0,01	1,08	0,50	
D10-Fenantreno*	835110	1,00			92,83
Fenantreno	85244	0,10	9,79	0,50	
Antraceno	16505	0,03	3,10	0,50	
Fluorantreno	120890	0,13	13,34	0,50	
Pireno	134529	0,15	14,73	0,50	
Terfenil	697349	1,00			
D12-Criseno*	744195	1,00			98,81
Benzo(a)antraceno	29640	0,04	4,27	0,50	
Criseno	116944	0,16	16,23	0,50	
D12-Perileno*	499731	1,00			99,53
Benzo(b)fluoranteno	71163	0,12	12,08	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	42611	0,07	6,67	0,50	
Benzo(a)pireno	18014	0,03	3,31	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	21446	0,04	4,01	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	21396	0,04	3,75	0,50	
		TOTAL HPA	97,57 µg/Kg		

12 - Resultados de Análise de PAH, AMOSTRA CG 3.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1172398	1,00			47,88
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	941368	1,00			64,64
Acenafteno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluoreno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Fenantreno*	1659975	1,00			80,40
Fenantreno	63835	0,04	3,69	0,50	
Antraceno	30932	0,03	2,93	0,50	
Fluorantreno	268882	0,15	14,92	0,50	
Pireno	224851	0,12	12,39	0,50	
Terfenil	1600457	1,00			
D12-Criseno*	1265035	1,00			73,19
Benzo(a)antraceno	97812	0,08	8,29	0,50	
Criseno	209132	0,17	17,07	0,50	
D12-Perileno*	931881	1,00			80,87
Benzo(b)fluoranteno	158316	0,14	14,42	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	99312	0,08	8,33	0,50	
Benzo(a)pireno	86304	0,09	8,52	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	64589	0,06	6,47	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	75416	0,07	7,09	0,50	

TOTAL HPA 104,11 µg/Kg

13 - Resultados de Análise de PAH. Amostra CAÍPE 3.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	935600	1,00			57,38
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	729621	1,00			75,23
Acenafteno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluoreno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Fenantreno*	1158932	1,00			84,30
Fenantreno	0	0,00	N.D.	0,50	
Antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluorantreno	89244	0,07	7,09	0,50	
Pireno	319929	0,25	25,24	0,50	
Terfenil	1065736	1,00			
D12-Criseno*	738982	1,00			64,20
Benzo(a)antraceno	97880	0,14	14,20	0,50	
Criseno	130812	0,18	18,28	0,50	
D12-Perileno*	575699	1,00			75,03
Benzo(b)fluoranteno	129503	0,19	19,09	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	69945	0,10	9,50	0,50	
Benzo(a)pireno	71733	0,11	11,46	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	33984	0,06	5,51	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	55592	0,08	8,46	0,50	

TOTAL HPA 118,83 µg/Kg

14 - Resultados de Análise de PAH. Amostra SUAPE 1.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1244674	1,00			47,55
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	991818	1,00			63,70
Acenafteno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluoreno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Fenantreno*	1972870	1,00			89,38
Fenantreno	78020	0,04	3,79	0,50	
Antraceno	31665	0,03	2,52	0,50	
Fluorantreno	207478	0,10	9,69	0,50	
Pireno	148661	0,07	6,89	0,50	
Terfenil	1710983	1,00			
D12-Criseno*	1213559	1,00			65,67
Benzo(a)antraceno	52354	0,05	4,63	0,50	
Criseno	207980	0,18	17,70	0,50	
D12-Perileno*	869619	1,00			70,59
Benzo(b)fluoranteno	60690	0,06	5,92	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	73867	0,07	6,64	0,50	
Benzo(a)pireno	54593	0,06	5,77	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	41824	0,04	4,49	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	58487	0,06	5,89	0,50	

TOTAL HPA 73,93 µg/Kg

15 - Resultados de Análise de PAH. Amostra SUAPE 3.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1057583	1,00			45,04
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	806726	1,00			56,49
Acenafteno	210973	0,24	24,17	0,50	
Fluoreno	250310	0,25	24,96	0,50	
D10-Fenantreno*	1605217	1,00			79,29
Fenantreno	2705825	1,62	161,65	0,50	
Antraceno	834893	0,82	81,67	0,50	
Fluorantreno	3361321	1,93	192,92	0,50	
Pireno	2340606	1,33	133,33	0,50	
Terfenil	1569403	1,00			
D12-Criseno*	1004077	1,00			59,24
Benzo(a)antraceno	534967	0,57	57,12	0,50	
Criseno	660767	0,68	67,96	0,50	
D12-Perileno*	654775	1,00			57,95
Benzo(b)fluoranteno	352059	0,46	45,62	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	397030	0,47	47,42	0,50	
Benzo(a)pireno	352379	0,49	49,48	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	210151	0,30	29,96	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	24548	0,03	3,25	0,50	
Benzo(ghi)perileno	202519	0,27	27,09	0,50	

TOTAL HPA 946,61 µg/Kg

16 - Resultados de Análise de PAH. AmostraMD – FA 1.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1271810	1,00			58,99
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	12977	0,01	0,85	0,50	
D10-Acenafteno*	1013681	1,00			79,05
Acenafteno	7207	0,01	0,66	0,50	
Fluoreno	10323	0,01	0,82	0,50	
D10-Fenantreno*	1889460	1,00			103,94
Fenantreno	98383	0,05	4,99	0,50	
Antraceno	38217	0,03	3,18	0,50	
Fluorantreno	272915	0,13	13,31	0,50	
Pireno	201225	0,10	9,74	0,50	
Terfenil	1409147	1,00			
D12-Criseno*	1224583	1,00			80,47
Benzo(a)antraceno	80536	0,07	7,05	0,50	
Criseno	126482	0,11	10,67	0,50	
D12-Perileno*	838932	1,00			82,69
Benzo(b)fluoranteno	98269	0,10	9,94	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	84678	0,08	7,89	0,50	
Benzo(a)pireno	72357	0,08	7,93	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	51499	0,06	5,73	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	51464	0,05	5,37	0,50	

TOTAL HPA 88,13 µg/Kg

17 - Resultados de Análise de PAH. Amostra MD – FA 3.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	647963	1,00			45,68
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	472033	1,00			53,50
Acenafteno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluoreno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Fenantreno*	866462	1,00			69,28
Fenantreno	0	0,00	N.D.	0,50	
Antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluorantreno	66827	0,07	7,11	0,50	
Pireno	61484	0,06	6,49	0,50	
Terfenil	969554	1,00			
D12-Criseno*	642416	1,00			61,35
Benzo(a)antraceno	24566	0,04	4,10	0,50	
Criseno	48995	0,08	7,88	0,50	
D12-Perileno*	394505	1,00			56,51
Benzo(b)fluoranteno	24351	0,05	5,24	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	28541	0,06	5,66	0,50	
Benzo(a)pireno	26252	0,06	6,12	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	16195	0,04	3,83	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	18326	0,04	4,07	0,50	

TOTAL HPA 50,48 µg/Kg

18 - Resultados de Análise de PAH. Amostra JIRIBATUBA 1.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	457146	1,00			56,49
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	4710	0,01	0,86	0,50	
D10-Acenafteno*	327524	1,00			68,05
Acenafteno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluoreno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Fenantreno*	584328	1,00			85,65
Fenantreno	52243	0,09	8,57	0,50	
Antraceno	15894	0,04	4,27	0,50	
Fluorantreno	158098	0,25	24,93	0,50	
Pireno	143252	0,22	22,42	0,50	
Terfenil	528890	1,00			
D12-Criseno*	478087	1,00			83,70
Benzo(a)antraceno	37720	0,08	8,46	0,50	
Criseno	289996	0,63	62,64	0,50	
D12-Perileno*	327191	1,00			85,92
Benzo(b)fluoranteno	41044	0,11	10,64	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	36545	0,09	8,74	0,50	
Benzo(a)pireno	40738	0,11	11,45	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	18964	0,05	5,41	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	17430	0,05	4,67	0,50	
		TOTAL HPA	173,05 µg/Kg		

19 - Resultados de Análise de PAH. Amostra JIRIBATUBA 3.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	1062893	1,00			47,74
Naftaleno	190883	0,13	13,46	0,50	
Acenaftileno	85481	0,07	6,70	0,50	
D10-Acenafteno*	777482	1,00			58,72
Acenafteno	16183	0,02	1,92	0,50	
Fluoreno	27509	0,03	2,85	0,50	
D10-Fenantreno*	1395811	1,00			74,36
Fenantreno	444531	0,31	30,54	0,50	
Antraceno	209665	0,24	23,59	0,50	
Fluorantreno	4765107	3,15	314,51	0,50	
Pireno	4476088	2,93	293,23	0,50	
Terfenil	1455123	1,00			
D12-Criseno*	1013573	1,00			64,50
Benzo(a)antraceno	1450367	1,53	153,41	0,50	
Criseno	1831822	1,87	186,63	0,50	
D12-Perileno*	700529	1,00			66,86
Benzo(b)fluoranteno	1010758	1,22	122,43	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	1179620	1,32	131,70	0,50	
Benzo(a)pireno	1260689	1,65	165,47	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	665482	0,89	88,68	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	72569	0,09	8,99	0,50	
Benzo(ghi)perileno	629819	0,79	78,74	0,50	
		TOTAL HPA	1622,85 µg/Kg		

20 - Resultados de Análise de PAH. Amostra CAÍPE 1.

Nome	*Resposta*	*Massa (µg)*	*Concentração (µg/Kg)*	*L.D. (µg/Kg)*	*Rec. (%)*
D8-Naftaleno*	736823	1,00			56,21
Naftaleno	0	0,00	N.D.	0,50	
Acenaftileno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Acenafteno*	399718	1,00			51,27
Acenafteno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluoreno	0	0,00	N.D.	0,50	
D10-Fenantreno*	995123	1,00			90,04
Fenantreno	0	0,00	N.D.	0,50	
Antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Fluorantreno	0	0,00	N.D.	0,50	
Pireno	0	0,00	N.D.	0,50	
Terfenil	856777	1,00			
D12-Criseno*	684316	1,00			73,95
Benzo(a)antraceno	13401	0,02	2,10	0,50	
Criseno	24080	0,04	3,63	0,50	
D12-Perileno*	531412	1,00			86,15
Benzo(b)fluoranteno	32759	0,05	5,23	0,50	
Benzo(K)fluoranteno	24421	0,04	3,59	0,50	
Benzo(a)pireno	14625	0,03	2,53	0,50	
Indeno(123-CD)pireno	13792	0,02	2,42	0,50	
Dibenzo(a,h)antraceno	0	0,00	N.D.	0,50	
Benzo(ghi)perileno	21710	0,04	3,58	0,50	

TOTAL HPA 23,09 µg/Kg

RAZÕES DIAGNÓSTICAS COM HPA

ÁREA	Fl/(Fl+Py)	An/(An+Fen)	BaA/(BaA+Ch)	IP/(IP+Bghi)	BzFl/BzPy	HPAalto PM %	HPA baixo pm %	Total HPA (ng/g)
PRODUÇÃO	0,39	1	0,53			56	44	29,92
	0		0,13		0,8	91	9	507,7
	0,57	0,14	0,3	0,44	2,5	69	31	60,6
	0,52	0,44	0,45	0,53	1,54	95	5	1622,9
	0,53	0,33	0,12	0,5	1,69	92	8	173,1
	0,57	0,27	0,42	0,48	1,87	76	24	1754,1
	0,59	0,24	0,44	0,46	2,34	75	25	547,8
MÉDIA	**0,45**	**0,40**	**0,34**	**0,48**	**1,79**	**79,14**	**20,86**	**670,87**
DESVIO PADRÃO	**0,21**	**0,31**	**0,16**	**0,03**	**0,61**	**14,28**	**14,28**	**724,86**

ESTAÇÃO	Fl/(Fl+Py)	An/(An+Fen)	BaA/(BaA+Ch)	IP/(IP+Bghi)	BzFl/BzPy	HPAalto PM %	HPA baixo PM %	Total HPA (ng/g)
REFINO	0,48	0,24	0,21	0,52	5,66	80	20	97,6
	0,55	0,44	0,33	0,48	2,67	94	6	104,1
	0,44	0,21	0,3	0,43	3,13	79	21	74,7
	0,43		0,14	0,5	1,97	92	8	451,9
MÉDIA	**0,48**	**0,30**	**0,25**	**0,48**	**3,36**	**86,25**	**13,75**	**182,08**
DESVIO PADRÃO	**0,05**	**0,13**	**0,09**	**0,04**	**1,61**	**7,85**	**7,85**	**180,32**

ESTAÇÃO	Fl/(Fl+Py)	An/(An+Fen)	BaA/(BaA+Ch)	IP/(IP+Bghi)	BzFl/BzPy	HPAalto PM %	HPA baixo PM %	Total HPA (ng/g)
PORTUÁRIA	0,58	0,39	0,4	0,52	2,25	88	12	88,1
	0,52		0,34	0,48	1,78	100	0	50,5
	0,51	0	0,39	0,44	2,88	89	11	33,1
			0,37	0,4	3,49	100	0	23,1
	0,22		0,44	0,39	2,49	100	0	118,8
	0,54	0,29	0,48	0,57	2,33	70	30	1368790
	0,58	0,4	0,21	0,43	2,18	91	9	73,9
	0,59	0,34	0,46	0,53	1,88	69	31	946,6
MÉDIA	**0,51**	**0,28**	**0,39**	**0,47**	**2,41**	**88,38**	**11,63**	**171265,51**
DESVIO PADRÃO	**0,13**	**0,16**	**0,09**	**0,07**	**0,56**	**12,68**	**12,68**	**483873,06**

ESTAÇÃO	Fl/(Fl+Py)	An/(An+Fen)	BaA/(BaA+Ch)	IP/(IP+Bghi)	BzFl/BzPy	HPAalto PM %	HPA baixo PM %	Total HPA (ng/g)
CONTROLE	0,5	0	0,45	0,5	2,54	74	26	39