



Fundação Universidade Federal do Rio Grande
Departamento de Geociências
Laboratório de Oceanografia Geológica – Setor de Geoquímica
Curso de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMPARAÇÃO DE ÁREAS SUBMETIDAS A IMPACTO PELO REFINO DE
PETRÓLEO (RS).

EVERTON MADEIRA PEDERZOLLI

Dissertação apresentada à Fundação Universidade Federal do Rio Grande, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Maria Regina A. Rodrigues, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Oceanografia Física, Química e Geológica.



Rio Grande, 25 de agosto de 2006

Dedico este trabalho aos meus Pais: José Wilson Pederzollí e Cleusa M.M. Pederzollia, à minha Irmã Larissa M. Pederzollí e aos meus amigos: Maicon Gonçalves Silva e Lice Fronza. Sem vocês tenho certeza que não conseguiria chegar onde estou.

Agradecimentos

A minha gratidão ao Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch, pela confiança e orientação a mim dedicada, proporcionando uma grande experiência científica.

Agradeço ao PRH-27/MCT/ANP – FURG pela oportunidade de entrar em contato com a indústria do petróleo;

À Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Machado e ao professor Gilberto Griep meu muito obrigado, pelo apoio e confiança durante a realização deste trabalho;

A prof^a. Dr^a. Maria Regina A. Rodrigues e ao Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho agradeço pelo apoio e fundamental cooperação;

Ao Prof. Dr. Gilberto Fillmann, à Msc. Bianca Seyffert e à Msc. Melissa Oliveira do CONECO pela colaboração no desenvolvimento das análises;

E a minha amiga Juceli Sallaberry agradeço pelas horas de conversa, ajudas nas correções, em fim pela sua cooperação e amizade!

E a todos aqueles que com um gesto de carinho, uma palavra de conforto, me ajudaram na elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo comparativo entre duas áreas submetidas ao impacto por duas diferentes refinarias do estado do Rio Grande do Sul, a REFAP na região metropolitana de Porto Alegre e a Refinaria Ipiranga na região estuarina da Lagoa dos Patos na cidade do Rio Grande. Para isso foram avaliados parâmetros como granulometria, potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (Eh), carbono orgânico total (COT), matéria orgânica, salinidade, ânions (fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato) cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio), mas principalmente os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), com a finalidade de diagnosticar o impacto causado pela atividade de refino do petróleo no estado, utilizando para isto índices geoquímicos pré-estabelecidos, considerando as condicionantes ambientais e regionais. Ao comparar os dois sítios estudados, o da REFAP apresentou maior concentração de HPAs leves, indicando contaminação recente por hidrocarbonetos petrogênicos, embora possa se notar influência de origem pirolítica em ambos os sítios. Quando comparada a Refinaria Ipiranga em operação e fora de operação observa-se através de todos os parâmetros avaliados, que a contaminação por hidrocarbonetos de petróleo é muito maior no período em que ela está fora de operação, possivelmente devido a processos de limpeza e manutenção de equipamentos. Em relação aos limites estabelecidos pelo CONAMA as águas dos sistemas aquáticos próximo das refinarias não apresentam restrição de qualidade, para os sedimentos foram encontrados limites superiores aos da legislação na área da REFAP e na área da Ipiranga quando esta estava fora de funcionamento. Contudo, mesmo estudando sítios muito próximos às unidades de refino de petróleo, verificou-se que os contaminantes podem estar associados a fontes distintas podendo ser de contribuições antrópicas e naturais.

Abstract

This work shows a comparative study between two areas submitted to the impact of two different refineries of the State of Rio Grande do Sul: REFAP in the metropolitan region of Porto Alegre and Ipiranga in the estuarine region of Patos Lagoon in the city of Rio Grande. The parameters evaluated were: grain size, potential hydrogenic (pH), potential oxidation-reduction (Eh), total organic carbon (TOC), organic substance, salinity, anions (fluoride, chloride, nitrate, phosphate, sulphate) cations (sodium, ammonium, potassium, calcium, magnesium), but mainly the aliphatic hydrocarbons (AHs) and poliaromatic hydrocarbons (PHAs), with the purpose to diagnose the impact brought about by the oil refining activity in the State, using established geochemistry indices and considering the environmental and regional conditions. When comparing the two studied sites, REFAP showed greater concentration of HPA, indicating recent contamination by petrogenic hydrocarbons, although the original influence of the pyrolytic can be noticed in both the sites. As regards the periods when the Ipiranga Refinery is in operation and out of operation, the comparison shows that the contamination by oil hydrocarbons is bigger in the period out of operation, possibly due to the processes of cleanliness and the maintenance of the equipment. In relation to the limits established by CONAMA the waters of aquatic systems near to the refineries did not present quality restriction in this study. The sediments presented values bigger than the limits provided for in the legislation on the area of the REFAP and on the area of Ipiranga when the latter was out of operation. Despite the fact that the sites near to the units of oil refining under study were the same, it was verified that the contaminants can be associated to distinct sources that can be of anthropic and natural sources.

ÍNDICE

| | Página |
|--------|---|
| 1. | Introdução..... 1 |
| 1.1. | Poluição por Petróleo4 |
| 1.2. | Toxicidade dos Hidrocarbonetos6 |
| 1.3. | Refino do petróleo8 |
| 1.4. | Tratamento do Efluente das Refinarias 10 |
| 1.5. | Área de estudo 12 |
| 1.6. | Legislação 18 |
| 2. | Objetivos..... 19 |
| 3. | Materiais e Métodos 19 |
| 3.1. | Amostragem20 |
| 3.1.1. | Sedimentos.....20 |
| 3.1.2. | Água21 |
| 3.2. | Limpeza do Material22 |
| 3.3. | Métodos de análise.....23 |
| 3.3.1. | Medição do pH e Eh23 |
| 3.3.2. | Medição da Salinidade23 |
| 3.3.3. | Análise Granulométrica23 |
| 3.3.4. | Cromatografia Iônica24 |
| 3.3.5. | Medida do Carbono Orgânico Total (COT).....24 |
| 3.3.6. | Determinação da Matéria Seca25 |
| 3.3.7. | Extração e Análise dos hidrocarbonetos25 |
| | Extração de hidrocarbonetos nos sedimentos25 |
| | Extração de hidrocarbonetos na água26 |
| | Cromatografia de adsorção em coluna de vidro (Cleanup).....27 |
| | Análise dos Hidrocarbonetos28 |
| 3.4. | Tratamento dos dados.....29 |
| 4. | Resultados e Discussão 29 |
| 4.1. | Sedimentos.....30 |
| 4.2. | Água33 |
| 4.3. | Hidrocarbonetos Alifáticos36 |
| | Hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos.....39 |
| | Hidrocarbonetos alifáticos na água.....45 |
| 4.4. | Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)48 |
| | HPAs nos sedimentos.....50 |
| | HPAs na água.....54 |
| 4.5. | Ponto Controle.....58 |
| 4.6. | Considerações Legais59 |
| 5. | Conclusões.....63 |
| 6. | Referências Bibliográficas 65 |

LISTA DE TABELAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabela 1. Efeitos tóxicos e estruturas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA. | 7 |
| Tabela 2. Localização e descrição dos pontos de coleta para sedimento e água. | 20 |
| Tabela 3. Granulometria dos sedimentos em termos de teores de areia, silte e argila. | 30 |
| Tabela 4. Resultados de pH e Eh nos sedimentos. | 33 |
| Tabela 5 Resultados de pH, Eh e salinidade para as amostras de água. | 34 |
| Tabela 6 Valores da Mistura Complexa não Resolvida e da razão Resolvidos/MCNR. | 43 |
| Tabela 7 Teor de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 44 |
| Tabela 8 Teor de hidrocarbonetos alifáticos na água ($\mu\text{g L}^{-1}$). | 47 |
| Tabela 9. Teor de HPAs nos sedimentos nos pontos Amostrais ($\mu\text{g kg}^{-1}$). | 53 |
| Tabela 10 Teor de HPAs na água nos pontos Amostrais ($\mu\text{g L}^{-1}$). | 57 |
| Tabela 11 Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs para sedimento e água no Ponto Controle. | 58 |
| Tabela 12 Critérios de qualidade para sedimento conforme Resolução CONAMA. | 61 |
| Tabela 13. Classificação dos HPAs conforme limites estabelecidos pelo CONAMA | 62 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|---|--------|
| Figura 1. Localização da área de estudo, mostrando a área da REFAP (a) e da Refinaria Ipiranga (b). | 12 |
| Figura 2. Amostrador Van Veen. | 21 |
| Figura 3. Amostrador adaptado. | 21 |
| Figura 4. Pontos de coleta, (a) e (b), ponto controle, (c) e (d) ponto Refinaria Ipiranga, e os pontos (e) e (f) mostram a coleta na REFAP. | 22 |
| Figura 5. Fluxograma do método de análise de hidrocarbonetos. | 25 |
| Figura 6. Comparação dos resultados da extração dos HPAs com Resina (XAD-4) e Líquido/Líquido (L/L) | 27 |
| Figura 7: Pontos de amostragem Refinaria Ipiranga: Captação de Água Ipiranga (a); Efluente Ipiranga (b) Ponte Preta (c) e Ponto Controle (d). | 31 |
| Figura 8: Pontos de amostragem Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP): Ponto sem influência direta do efluente da refinaria (REFAP 1); Canal de saída do efluente da refinaria (REFAP 2), Ponto a jusante no arroio Sapucaia, com influência do efluente da refinaria (REFAP 3). | 31 |
| Figura 9: Relação entre matéria orgânica, finos e areia. | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 10: teor de carbono orgânico total nos sedimentos | 32 |
| Figura 11. (a) Concentração de Cátions nas amostras de água (b). Concentração de Ânions nas amostras de água. | 35 |
| Figura 12 Exemplo de cromatograma com MCNR | 38 |
| Figura 13 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos na área da REFAP | 40 |
| Figura 14 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga durante o período de operação. | 40 |
| Figura 15 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga fora de operação. | 41 |
| Figura 16 Cromatogramas dos pontos que apresentaram MCNR, (a) Ipiranga Efluente (b) Ipiranga Captação (ambos com a Refinaria fechada) (c) Ipiranga Efluente (d) Ipiranga Captação (ambos com a Refinaria em operação) (e) Ponto REFAP 1..... | 42 |
| Figura 17 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos na água na área da REFAP..... | 45 |
| Figura 18 Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos na água, na área da Refinaria Ipiranga durante o período de operação. | 46 |
| Figura 19 Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos na água, na área da Refinaria Ipiranga durante o período fora de operação. | 46 |
| Figura 20 Concentração de HPAs nos sedimentos na área da REFAP | 51 |
| Figura 21 Concentração de HPAs nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga durante o período de operação. | 52 |
| Figura 22 Concentração de HPAs nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga fora de operação..... | 52 |
| Figura 23 Concentração de HPAs na água na área da REFAP. | 55 |
| Figura 24 Concentração de HPAs água da área da Refinaria Ipiranga em operação. ... | 56 |
| Figura 25 Concentração de HPAs na água na área da Refinaria Ipiranga fora de operação..... | 56 |
| Figura 26. Classificação dos HPAs conforme limites estabelecidos pelo CONAMA | 60 |

1. Introdução

O acelerado desenvolvimento tecnológico proporcionou enormes avanços à civilização moderna, entretanto trouxe como consequência inúmeros efeitos adversos que prejudicam enormemente os sistemas naturais e o próprio homem. O crescimento exponencial da população mundial demanda um maior consumo dos recursos naturais, como o petróleo, que, somado a carga de poluição devida a uma expansão descontrolada dos centros urbanos e industriais, ocasionam sérios desequilíbrios ambientais.

O petróleo é formado a partir da matéria orgânica proveniente de restos de plantas e animais que depois de sedimentarem são submetidas a transformações aeróbias e, especialmente anaeróbias mediadas por bactérias. A matéria orgânica ou querogênio sofre a ação da pressão e de temperaturas de aproximadamente 150°C, o que vai determinar a maturação térmica dos compostos e a formação dos hidrocarbonetos. Durante esse processo os hidrocarbonetos que estão dispersos, acumulam-se por migração em reservatórios (*trap*), dando origem aos campos de petróleo. Pode-se notar que para a formação de uma jazida petrolífera é necessário mais que sedimentos ricos em matéria orgânica, as condições químicas e bioquímicas devem ser propícias para que aconteçam transformações dos compostos orgânicos. São necessárias ainda rochas com boa porosidade para a ocorrência dos processos migratórios e estruturas que sirvam como reservatório a fim de que este petróleo se acumule tornando viável a sua exploração (SPEERS E WHITHEHEAD, 1969)

De acordo com as condições de formação o petróleo pode apresentar características físicas e químicas diferentes, assim, é difícil estabelecer uma definição precisa da sua composição, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais, podendo apresentar milhares de compostos diferentes, formando uma mistura muito complexa que tem por base hidrocarbonetos (80-87% carbonos e 10-15% hidrogênio),

chegando a atingir 98% da sua composição total (NRC, 1985; UNEP, 1991 e CONNELL,1997).

As cadeias carbônicas mais comumente encontradas são n-alcenos, isoalcenos, cicloalcenos, aromáticos, poliaromáticos e os isoprenóides, como pristano e fitano (C_{19} e C_{20} respectivamente). Em média, o petróleo apresenta cerca de 30% de alcenos, 50% de ciclo alcenos e 15% de aromáticos (UNEP, 1991). Entretanto a maior quantidade é de alcenos normais saturados (parafinas) que junto com os hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos somam mais de 75% dos seus constituintes (NEFF, J.M. 1979, Clark e Brown 1977, Volkman et al 1992). Ainda estão presentes, no petróleo, elementos como enxofre, nitrogênio e oxigênio que são os constituintes menores de maior importância, podendo ser identificados também, metais traço como níquel, cobalto, vanádio, ferro, sódio, magnésio, cálcio, urânio, cobre entre outros (Connell, 1997).

Algumas propriedades importantes do petróleo são:

- Volatilidade, que é caracterizada pela temperatura de destilação;
- Viscosidade, que é a resistência ao fluxo;
- Fluidez ou "Pour point", que é a temperatura abaixo da qual o óleo não flui;
- Tensão superficial, que é a força de atração entre as moléculas da superfície do óleo;
- Ponto de ignição ou "Flash Point", que é a temperatura em que os vapores do óleo entram em combustão quando em contato com uma fonte de ignição;
- Solubilidade, que é a quantidade de óleo que pode ser dissolvida em certa quantidade de água (CETESB).

Os primeiros registros da utilização do petróleo pelo homem são datados de mais de cinco mil anos antes de Cristo, pelos Egípcios, que o utilizavam para embalsamar os mortos e até na construção das pirâmides.

Três mil anos antes de Cristo o petróleo (betume) já era artigo de comércio na Península Arábica, sendo usado em argamassa de construção, na pavimentação de estradas, como iluminante e como inflamante em artefatos bélicos. O petróleo também teve importância para os antigos persas, que cultuavam as sagradas entidades nas chamas eternas do templo do fogo, estas chamas eram formadas em locais que possuíam emanções naturais de gás. Também foram atribuídas ao petróleo propriedades curativas, como a capacidade de estancar hemorragias, curar dor de dente, aliviar tosse, falta de ar, diarreia, reumatismo e febre.

Na América pré-colombiana o petróleo era utilizado como calafetante e impermeabilizante de tecidos, em gomas de mascar e pomadas para a pele. Na América do Norte, mais especificamente na Pensilvânia, os primitivos habitantes desenvolveram vários usos práticos para este produto. Na década de 1840 Samuel Kier, através de técnicas primitivas de refino, conseguiu obter uma fração do petróleo que chamou de “Óleo de Pedra” que processava e comercializava na Pensilvânia. Em 1849 no Canadá o médico, geólogo e cientista Abraham Gesner, processou o petróleo conseguindo retirar uma fração apropriada para a iluminação, que só foi comercializada no ano de 1854 em Nova York, com o nome de Kerosene (do grego Keros = cera e elaion = óleo). Para obter petróleo em maior quantidade iniciou-se a escavação de fossas rudimentares, que atingiam os reservatórios pouco profundos, técnica repetida pela moderna indústria petrolífera. Esta técnica teve início em meados do século XIX, mais precisamente no ano de 1859 quando um ex-ferroviário conhecido como Coronel Drake (Edwin Drake), utilizando equipamentos para a obtenção de sal, conseguiu depois de muitas tentativas, perfurar o primeiro poço produtor de petróleo, na localidade de Titusville, na Pensilvânia. O petróleo produzido era armazenado em barricas de “whisky” que eram os únicos recipientes disponíveis, daí a unidade Barril de petróleo (1 barril \cong 159 Litros) que é utilizada até hoje (PRH-36 2003).

A partir do século XIX o petróleo transformou-se rapidamente na principal fonte de energia não-renovável a ponto de significar, em 2004, cerca de 40% do consumo de energia primária mundial (BRITISH PETROLEUM, 2005).

1.1. Poluição por Petróleo

Historicamente foi considerado que os produtos químicos descartados no meio ambiente seriam assimilados pela natureza e transformados em substâncias não prejudiciais, ou seriam diluídos de tal forma que não se poderia atribuir a eles qualquer tipo de risco, ou seja, “A solução para a poluição é a diluição”. Este pensamento serviu por algum tempo, no entanto, a partir do fim dos anos 60 concluiu-se que muitas substâncias são resistentes e permanecem por vários anos sem serem degradadas. Além disso, algumas não se dispersam de forma homogênea no meio ambiente ficando concentradas apenas em alguns seguimentos (BÍCEGO, M.C. 1988).

A poluição por hidrocarbonetos de petróleo assim como os demais contaminantes pode ser dividida basicamente em aguda que corresponde à exposição em curto período de tempo a elevadas concentrações, e a crônica que envolve a exposição por longos períodos de tempo a uma baixa concentração. Estas duas situações geram respostas diferentes nos organismos e nas comunidades dos ecossistemas como um todo.

A contaminação crônica pode ser causada pela introdução sistemática de efluentes das indústrias de refino de petróleo. Este tipo de poluição é capaz de afetar a qualidade da água mudando o habitat dos organismos e causando acúmulo nas cadeias alimentares em vários níveis tróficos.

O Beneficiamento e o transporte de petróleo podem provocar prejuízos ambientais nas áreas circunvizinhas dessas atividades, uma vez que ocorre a geração de resíduos gasosos, líquidos e sólidos. Também podem ocorrer impactos por pequenos vazamentos e acidentes durante o trajeto de veículos, embarcações ou pelo

transporte. As operações de transbordo, carregamento e descarregamento dos produtos são críticas para esse tipo de ocorrência, bem como lavagens dos tanques de armazenamento e manutenção de equipamentos.

A grande quantidade de hidrocarbonetos alifáticos no petróleo torna possível a utilização destes compostos como indicadores de poluição pelo mesmo. Entretanto os hidrocarbonetos não existem apenas no petróleo, podendo ocorrer normalmente como produtos de biossíntese da maioria das plantas e animais (NRC, 1985). Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais, em uma amostra de sedimento, superior a 500 mg.g⁻¹ é forte indício de contaminação crônica por petróleo (VOLKMAN et al., 1992).

Outros compostos de grande importância para o diagnóstico de contaminação ambiental por petróleo e seus derivados são os Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs). Estes compostos possuem propriedades similares às do benzeno, e são chamados HPAs por possuírem anéis benzênicos fusionados. Com exceção do naftaleno (Naftalina[®]), os HPAs não são fabricados com finalidade comercial (BAIRD C 2002), no entanto são comumente encontrados em derivados do petróleo e como produtos de combustão. Esses compostos são hidrofóbicos (10^{-7} a 10^{-10} mol m⁻³), associando-se rapidamente às partículas em suspensão. Por possuírem grande estabilidade (algumas espécies com meia vida > 1400 dias) são depositados nos sedimentos (BENTO, 2005). Os HPAs são muitas vezes utilizados para determinar a época da contaminação por petróleo e o acompanhamento evolutivo desta (GARCIA, 2005). Podem ser introduzidos no ambiente por processos naturais ou por processos antrópicos, ocorrendo principalmente como resultado da combustão de petróleo e seus derivados (fonte pirogênica), atuando em larga escala global, ou pela liberação direta destas substâncias no meio ambiente (fonte petrogênica), que apresenta característica mais pontual geralmente associada a fontes locais como refinarias, transporte rodoviário ou marítimo de petróleo (USEPA, 2003).

Entretanto alguns HPAs podem ser sintetizados por organismos como bactérias, fungos e plantas superiores. As espécies de elevado peso molecular são geradas principalmente por combustão a alta temperatura, enquanto as espécies de baixo peso molecular derivam principalmente da queima de combustíveis fósseis que segundo Cordeiro, L.H. (2003) é a fonte mundial mais importante, destacando em primeiro lugar a combustão do diesel e em segundo a do carvão. Contudo as liberações de resíduos das refinarias de petróleo também constituem fontes importantes para os aportes de HPAs ao meio ambiente (LIMA, 2004; CORDEIRO, 2003).

1.2. Toxicidade dos Hidrocarbonetos

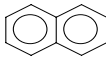


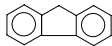
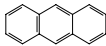

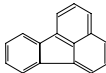
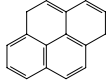
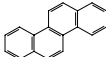
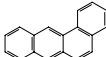
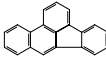
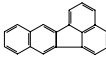
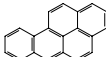
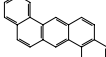
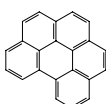
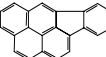
A quantificação precisa da toxicidade é complexa, uma vez que em processos biológicos, condições como pH, potencial de oxi-redução (Eh) e composição do meio são decisivos para definir o potencial toxicológico de uma espécie de contaminante. Especialmente variações no pH e no Eh podem alterar o estado químico da espécie e por conseqüência seu potencial para causar danos à saúde de um organismo (STONER, D.L 1994)

A toxicidade destes compostos depende de fatores, como a composição química do óleo, tipo de cadeia (alifáticas são menos tóxicas que as aromáticas) e os produtos resultantes da degradação. Geralmente os hidrocarbonetos alifáticos de maior peso molecular são mais tóxicos, porém em ambientes aquáticos, os de peso molecular médio (C_{12} a C_{24}) são mais tóxicos, devido a maior solubilidade, enquanto os hidrocarbonetos mais leves causam menos impacto, pois são voláteis em sua maioria, escapando para a atmosfera (CLARK, R. B.2001).

A contaminação por este tipo de poluente pode causar efeitos anestésicos e narcotizantes (SANTELICES et al 1977), podendo levar um organismo à morte ecológica, ou seja, o organismo permanece fisiologicamente vivo, no entanto não consegue cumprir o seu papel ecológico.

Contudo o contato dos organismos com a contaminação por petróleo ou seus derivados, pode levar à morte por intoxicação direta, associada principalmente às frações de HPAs, que são mais resistentes à degradação microbiológica, e bastante persistentes no ambiente. Os HPAs são especialmente tóxicos e potencialmente carcinogênicos ao homem e aos organismos marinhos. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com o formato e a estrutura da molécula (Tab. 1). Segundo *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), estudos com animais reportam como efeito agudo da ingestão de HPAs, alterações enzimáticas nas mucosas do trato gastrointestinal e aumento no peso do fígado. Já como efeito crônico nota-se distúrbios no fígado, no sistema imunológico, sistema nervoso, nos tecidos ósseos (medula óssea), podendo causar leucemia, câncer e tumores no pulmão e estômago, podendo causar também efeitos mais leves, como irritações e dermatite na pele, mucosas e olhos (CETESB 2004)

Tabela 1. Efeitos tóxicos e estruturas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.

| Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito | Nomenclatura (IUPAC) | Estrutura | Efeito |
|------------------------|---|----------------------------|--------------------------|---|----------------------------|
| Naftaleno |  | tóxico | Acenaftileno |  | mutagênico |
| Acenafteno |  | mutagênico | Fluoreno |  | mutagênico |
| Antraceno |  | mutagênico | Fenantreno |  | tóxico e mutagênico |
| Fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico | Pireno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Criseno |  | carcinogênico e mutagênico | Benzo (a) antraceno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (b) fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico | Benzo (k) fluoranteno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (a) pireno |  | carcinogênico e mutagênico | Dibenzo (a,h) antraceno |  | carcinogênico e mutagênico |
| Benzo (g,h,i) perileno |  | carcinogênico | Indeno (1,2,3-cd) pireno |  | carcinogênico |

Mesmo que a concentração de uma substância potencialmente tóxica, não tenha superado o nível considerado limite para o seu efeito, sua presença é suficiente para supor que existe risco à saúde.

1.3. Refino do petróleo

O petróleo no estado bruto não possui muitas aplicações na atual fase de desenvolvimento mundial. Para que se possa aproveitar o máximo do seu potencial energético é preciso desdobrá-lo em diversos derivados, através do processo denominado refino, que é relativamente complicado, pois envolve uma série de reações químicas que dão origem a um grande número de diferentes produtos.

O petróleo como já foi visto é composto basicamente por hidrocarbonetos de diferentes pesos moleculares. Portanto o refino consiste em separar determinadas seqüências destes compostos para formar os diferentes produtos desejados.

As refinarias de petróleo diferem umas das outras de acordo com o tipo de petróleo a ser beneficiado (Naftênico, Betuminoso ou Parafinico), e os compostos produzidos, o que implica em diferentes processos industriais (MARIANO, J. B. 2005). Fundamentalmente uma refinaria trabalha com três tipos de produtos: os produtos acabados: entregues diretamente ao mercado consumidor (gasolina, óleo diesel, etc); os produtos semi-acabados: utilizados como ingredientes em misturas e os subprodutos, intermediários do refino de petróleo, que servirão como matéria prima para as indústrias petroquímicas (WUITHIER, PIERRE et.al 1971)

O processo inicial do refino de petróleo consiste em separar as frações desejadas, tendo como base os diferentes pontos de ebulição e/ou condensação. Algumas destas frações intermédias mais leves são imediatamente combinadas, dando origem a produtos acabados, outras mais pesadas podem ser levadas a processos com a intenção de obter hidrocarbonetos com cadeias carbônicas mais curtas com maior valor agregado.

Embora muitos processos individuais possam ser usados é plausível se nomear alguns como constantes:

- **Separação do Petróleo:** Geralmente feita por destilação atmosférica, onde passa todo o óleo cru a ser beneficiado. Este processo separa algumas frações leves do petróleo, a fração pesada vai para uma unidade onde recebe condições de baixa pressão e alta temperatura, chamada de destilação a vácuo. O pré-tratamento do petróleo numa unidade de dessalinização também pode ser incluído no processo de separação. (SOUZA 2004)

- **Conversão das moléculas de hidrocarbonetos:** Consiste na quebra das moléculas longas e pesadas dos hidrocarbonetos, transformando-as em moléculas menores e mais leves podendo alterar também a estrutura destas. Os processos mais comuns são o craqueamento (térmico, catalítico, hidrocraqueamento e coque), combinação (alquilação e polimerização) e rearranjo (isomerização e rearranjo catalítico).

- **Tratamento específico de algumas frações do Petróleo:** Alguns dos compostos contendo enxofre são convertidos em sulfeto de hidrogênio (H_2S), o qual pode ser separado e convertido em enxofre elementar. O nitrogênio, as oleifinas, os metais, os asfaltenos, os ácidos naftênicos e os fenóis são exemplos de outras substâncias que podem ser removidas.

- **Tratamento de subprodutos:** Algumas das unidades das refinarias têm por objetivo a manutenção das condições de funcionamento, entre as quais podem ser citadas: tratamento dos gases e águas ácidas, o reaproveitamento do enxofre e o tratamento de águas residuais.

- **Controle de emissões e efluentes:** A refinaria produz emissões atmosféricas, águas residuais, resíduos sólidos que devem ser controlados para assegurar o seu bom funcionamento e, sobretudo a proteção do ambiente. Os efluentes das refinarias

podem ser divididos de acordo com a natureza das emissões:

- Emissões atmosféricas canalizadas (ou chaminés): São normalmente de fluxo contínuo, resultantes do processo de refino (fornos e caldeiras). São compostos principalmente por gases de enxofre (SO_2), nitrogênio (NO_x) e HPAs, mas também pode conter NH_3 , CO , CO_2 , material particulado e metais associados como o V e Ni.

- Emissões atmosféricas difusas: São emissões fugitivas das diversas unidades da refinaria, principalmente integradas por compostos orgânicos voláteis (VOCs) normalmente hidrocarbonetos leves cuja quantidade e natureza são muito variáveis ao longo do tempo. Nesse grupo destacam-se os BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno, xileno), 1,3-butadieno e o Éter-Metil-Terbutílico (MTBE, sigla em inglês), uma substância química usada na gasolina como aditivo.

- Emissões líquidas canalizadas: Essas emissões têm caráter contínuo, pois dependem diretamente da atividade de refino. Elas produzem uma série muito grande de efluentes líquidos que saem associados direta ou indiretamente com a água retirada do petróleo cru. Esses efluentes são essencialmente constituídos por hidrocarbonetos diversos e alguns metais como o Ni, V, Fe, Cr, Zn, Pb, Cu, água de processo especialmente do craqueamento, compostos fenólicos entre outros.

- Emissões líquidas difusas: São os efluentes produzidos eventualmente pela água de escoamento superficial nos equipamentos e superfícies industriais. Esses efluentes têm fluxo irregular ao longo do tempo e são constituídos por todos os materiais possíveis de ser lixiviados, mas principalmente por hidrocarbonetos.

1.4. Tratamento do Efluente das Refinarias

Os efluentes de uma refinaria consistem basicamente em águas de resfriamento, de processo, dos esgotos sanitários e das chuvas.

O tratamento dos efluentes é feito dentro da própria refinaria e, em seguida são descarregados em estações de tratamento públicas ou mais comumente em corpos

receptores, porém para isso devem atender à legislação ambiental.

As refinarias de petróleo normalmente utilizam técnicas para separar as águas oleosas, as águas de processo, as águas de chuva drenadas, a água de refrigeração e os esgotos sanitários, porque nem todos esses efluentes passarão pelas mesmas etapas de tratamento o que vai proporcionar maior economia e efetividade.

Os tratamentos geralmente são classificados de acordo com o nível de complexidade em primários, secundários e terciários. O tratamento primário consiste no uso de separadores gravitacionais. O secundário ou intermediário engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e processos de filtração e flotação. O tratamento terciário ou de polimento pode ser de natureza química, física ou biológica. Nesta categoria incluem-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose reversa.

No entanto, mesmo com o tratamento pode ocorrer liberação não intencional de hidrocarbonetos, pelo próprio efluente ou até mesmo pela lixiviação de contaminantes presentes no solo da refinaria que escoam para águas superficiais próximas. Esta poluição pode provocar diversas consequências negativas para o meio ambiente, podendo ser de caráter sanitário, ecológico, social ou econômico (MARIANO, J. B., 2005).

Com o crescimento tecnológico existe também uma maior produção de derivados de petróleo, gerando maior quantidade de efluentes possivelmente contaminados por hidrocarbonetos. Além do que, produtos refinados como gasolina, diesel, óleos lubrificantes, querosene, óleo combustível contém os mesmos compostos que o petróleo, porém não são tão persistentes no meio ambiente quanto os óleos crus, no entanto são contaminantes com efeitos nocivos ao meio ambiente. (CETESB).

Os hidrocarbonetos com maior potencial tóxico, por serem hidrofóbicos, tendem

a acumular-se nos sedimentos, e desta forma, podem causar contaminação crônica da área em longo prazo, o que torna imprescindível investigá-los nas áreas de atuação da indústria do petróleo. (ZANARDI, E. 1996).

1.5. Área de estudo

A área de estudo compreende as regiões próximas ao local de descarte do efluente da Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) em Canoas e da Refinaria Ipiranga em Rio Grande (Fig. 1), que foram escolhidas por estarem submetidas aos efluentes originários do refino de petróleo e pela grande vulnerabilidade ambiental dos sistemas aquáticos adjacentes.

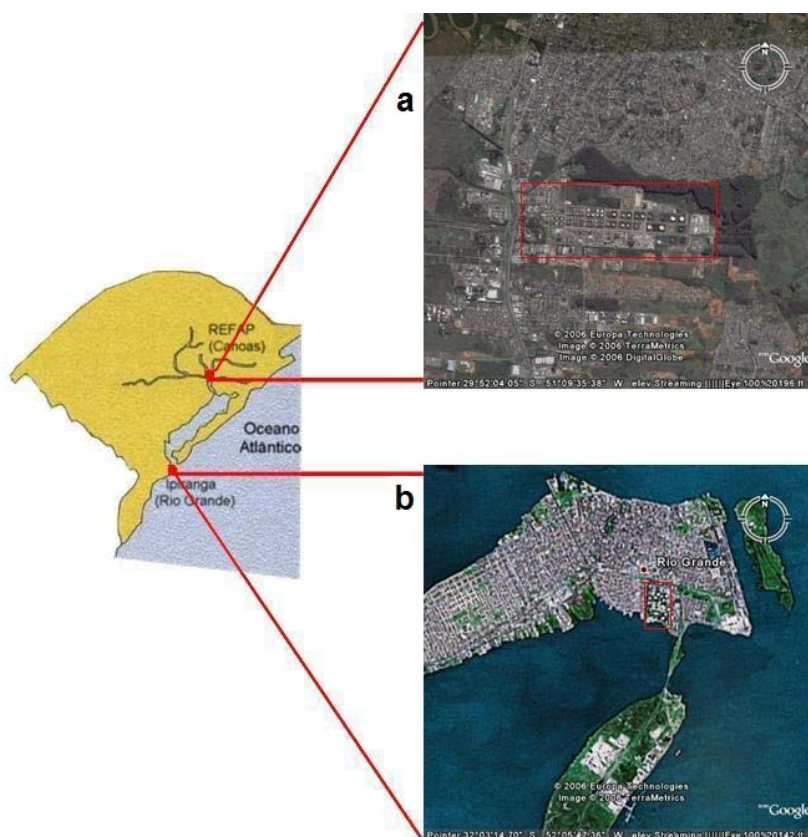


Figura 1. Localização da área de estudo, mostrando a área da REFAP (a) e da Refinaria Ipiranga (b).

A refinaria Alberto Pasqualini está instalada no município de Canoas – RS, localizado a leste da Depressão Central do Estado e no centro geográfico da Região Metropolitana de Porto Alegre (29° 55' 07" de latitude Sul e 51° 10' 54" de longitude oeste), esta região situa-se a cerca de 25 metros acima do nível do mar, possui clima

subtropical úmido, com média anual das temperaturas máximas de 24°C e temperaturas mínimas de 15°C, sendo banhado pelo Rio dos Sinos, Rio Gravataí e pelos Arroios, Araçá, Brigadeira, das Garças e Sapucaia (PREFEITURA DE CANOAS 2004).

A refinaria está instalada nas terras da antiga Fazenda Brigadeira que pertenceu ao Brigadeiro Rafael Pinto Bandeira, situada na Região Hidrográfica do Guaíba, especificamente às margens do Arroio Sapucaia.

A Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP S.A., foi constituída em 02 de janeiro de 2001, a partir da refinaria Alberto Pasqualini da Petrobras que iniciou sua produção em 16 de setembro de 1968 e seu nome homenageia o Senador Gaúcho Alberto Pasqualini (1901-1960), relator do projeto de criação da Petrobrás (PETROBRAS).

A refinaria Alberto Pasqualini da Petrobras começou processando 7500 m³ dia⁻¹ petróleo, e atualmente a REFAP possui área de 570 ha e processa atualmente cerca de 30000 m³ dia⁻¹ de Petróleo, ocupando a oitava posição, em refino, entre as refinarias brasileiras, o que representa quase 10% da capacidade de refino instalada no Brasil.

A Petrobrás é proprietária de 70% da REFAP, enquanto os 30% restantes são da REPSOL. O petróleo processado pela refinaria, uma mistura de óleos (35-45 °API), 75% nigeriano (leve) e 25% nacional do tipo Marlim (pesado), é recebido por sistemas de atracação em alto mar conhecidos como monobóias, localizadas no município de Tramandaí. A seguir é bombeado por dutos submarinos até o Terminal Almirante Soares Dutra (TEDUT) onde é armazenado em tanques e posteriormente enviado a refinaria por meio de oleodutos subterrâneos.

A REFAP eventualmente envia ao TEDUT óleo diesel e outros derivados destinados para exportações a outros mercados, no entanto atualmente o seu principal mercado compreende as regiões Oeste e Sul de Santa Catarina e o estado do Rio Grande do Sul, exceto a sua região Sul. Para este mercado são produzidos 27 tipos de

derivados de petróleo dentre os quais se destacam o óleo diesel, nafta petroquímica, gasolina, gás liquefeito de petróleo, querosene de aviação, óleos combustíveis, bunker para navios, querosene, asfaltos e solventes (PETROBRAS 2004).

A captação da água utilizada pela refinaria é feita no rio dos Sinos, cerca de $1800 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, e a capacidade de tratamento da refinaria é de $700 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ sendo que o efluente (cerca de $400 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) é descartado no arroio Sapucaia que por sua vez desemboca no Rio dos Sinos, o qual vai desaguar no Rio Jacuí que faz parte do sistema do Guaíba.

Todas as instalações estão licenciadas pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), além de possuir certificação, segundo os requisitos das normas ISO 14001 (ambiental) e OHSAS 18001 (saúde e segurança).

A outra refinaria em estudo é a Ipiranga, instalada no município do Rio Grande – RS, localizado na Planície Costeira Sul do Estado ($32^{\circ}01'40''$ de latitude sul e de $52^{\circ}05'40''$ de longitude oeste), a 2 metros acima do nível do mar. A região possui clima Subtropical, com chuvas regularmente distribuídas durante o ano, e média anual das temperaturas máximas em torno de 24°C e temperaturas e mínimas de aproximadamente 11°C . Esta região por ser uma bacia de sedimentação recente, com características marcantes de colmatagem em evolução, não apresenta condições para a presença de rios. Apenas arroios e lagoas constituem os elementos de sua hidrografia, sendo que os elementos de maior importância, além do litoral oceânico, são o estuário da Laguna dos Patos, a Lagoa Mirim e o canal de São Gonçalo (PREFEITURA DO RIO GRANDE 2004).

A Refinaria de Petróleo Ipiranga ocupa uma área de 40 ha, e tem capacidade para processar atualmente uma média de $1987 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$ de petróleo. Os principais produtos da refinaria são: gasolina, óleo diesel, querosene, óleos combustíveis, gás liquefeito de petróleo, solventes e óleos lubrificantes.

A história da Refinaria confunde-se com a própria história do setor de petróleo no Brasil, surgindo em 1934, na cidade de Uruguaiana, Rio Grande do Sul, através de uma associação entre empresários brasileiros e argentinos, com o nome de Destilaria Rio-Grandense de Petróleo S/A. Foi à primeira indústria de refino de petróleo do Brasil, processando inicialmente 400 barris dia⁻¹ de petróleo, porém o recebimento de matéria prima foi inviabilizado devido a medidas do governo argentino, então o grupo de empresários utilizou como estratégia montar uma refinaria de petróleo no sul do Brasil. Definiram que o local ideal para instalar a refinaria seria na estreita faixa de terra entre o Oceano Atlântico e a Laguna dos Patos, com fácil ligação com o porto da cidade do Rio Grande, viação férrea, rede de água potável, rede elétrica e fácil acesso rodoviário. Com isso, no dia 07 de setembro de 1937 foi inaugurada a Ipiranga S/A. - Companhia Brasileira de Petróleo, atual Refinaria de Petróleo Ipiranga, situada nas margens do estuário da Laguna dos Patos, especificamente no Saco da Mangueira (REFINARIA DE PETRÓLEO IPIRANGA 2004).

O fato mais importante na história da refinaria foi à promulgação da Lei 2.004, em 1953 pelo Governo Vargas, criando a Petrobras e transformando em monopólio da União a produção e o refino de petróleo, permitindo às refinarias privadas existentes continuar funcionando, porém sem promover qualquer aumento na capacidade de produção. Com isso, a refinaria foi obrigada a operar com a mesma capacidade de produção de 1953 (9,3 mil barris dia⁻¹), que época representava 22% da produção nacional de derivados de petróleo e passou a representar menos de 1% quando o monopólio foi quebrado em 1997. Quando a capacidade de refino da Ipiranga foi ampliada para 17.000 barris dia⁻¹ processando em 2001 uma média de 13.007 barris dia⁻¹ de petróleo, o que representa 29,6% da gasolina, 12,1% do óleo combustível, 7,1% do óleo diesel e 5,1% do gás liquefeito de petróleo consumidos no Rio Grande do Sul (SOUZA, 2004).

O petróleo chega à refinaria por intermédio do Porto de Rio Grande, onde é armazenado em tanques da própria empresa e após segue por oleodutos até o parque industrial.

A refinaria processa óleos leves (40-45 °API), e a captação da água utilizada pela refinaria, cerca de $1500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, é feita no Saco da Mangueira, que também é o local de despejo dos seus efluentes, e integra a região estuarina da Lagoa dos Patos.

Esta região se destaca por suas características econômicas e estratégicas pois nela encontra-se instalado um importante complexo portuário – industrial da cidade do Rio Grande (RS) além de ser ecologicamente determinante para a região. É um ambiente de grande valor como criadouro natural para inúmeras espécies sendo muitas delas importantes à atividade pesqueira (GRIEP & CALLIARI, 2001).

Contudo, devido a Refinaria de Petróleo Ipiranga estar em atividade há 66 anos, foi gerado um importante passivo ambiental na região estuarina, de modo particular na enseada do Saco da Mangueira. Esse ambiente se destaca dos demais, por ter sido o sítio de despejo dos efluentes líquidos da refinaria desde a sua entrada em funcionamento. Esta enseada possui comprimento de 9 km, largura máxima de 3,5 km e profundidade máxima de 1,5 m com uma média de 0,5 m, conecta-se com o estuário através de uma embocadura muito estreita o que lhe confere uma circulação hídrica restrita, favorecendo a deposição e o acúmulo de resíduos inclusive de outras regiões do estuário (BAISCH P.R. & MIRLEAN N. 2002).

O efeito dos efluentes da refinaria associado às condições de baixa energia ocasionou a geração de um depósito sedimentar de natureza orgânica de cor escura, com textura lamosa fluida, que aparece recobrendo a maior parte do fundo desse ambiente (BAISCH et.al 2000). As partes mais impactadas desse saco apresentam características redutoras e elevados teores de carbono orgânico (BAISCH, 1987; BAISCH et al., 1988; BAISCH, 1996, BAISCH E GONÇALVES, 1997; BAISCH, 1997).

Este corpo hídrico possui baixo poder de dispersão e pequena hidrodinâmica, a circulação é regida principalmente segundo a variação de nível do canal, a qual é considerada muito pequena, e é responsável pelo transporte e mistura dos materiais dissolvidos e em suspensão. Esse condicionamento hidrofísico tem por efeito intensificar as ações antrópicas, promovendo o acúmulo de contaminantes nos sedimentos de fundo (BAISCH, 1997).

Apesar de ser uma empresa de grande porte, a Ipiranga é uma refinaria pequena comparada às da Petrobras, no entanto moderna e relativamente competitiva (certificação ISO 14001, no final de 2002). Porém mesmo tendo quase dobrado sua capacidade de processamento de petróleo desde o fim do monopólio da Petrobras, ainda é inexpressiva frente à capacidade de produção da REFAP, que é cerca de 120 mil barris dia⁻¹ (SOUZA 2004). A refinaria de petróleo Ipiranga, vem passando por vários processos de parada e retomada das atividades desde o ano de 2005, isto se deve a inviabilidade de produção, frente aos preços do barril de petróleo no mercado internacional, uma vez que seus equipamentos não estão adaptados para trabalhar com o petróleo nacional, mais pesado.

O estudo dos hidrocarbonetos da região do estuário da Lagoa dos Patos foi motivo de atenção de diversos autores, como Zamboni (2000), Baisch et al (2000), Fillmann (2001), Cordeiro (2003), Silva et al. (2005), Garcia (2005), Barbosa (2005) e Portz (2005). Os estudos mostram que os sedimentos das regiões rasas marginais do estuário apresentam elevados teores de hidrocarbonetos, especialmente os HPAs, em contraste com os baixos teores dos sedimentos profundos dos canais de navegação.

Já para a região de Canoas são raros os trabalhos estudando este tipo de contaminação, ficando os dados restritos a relatórios de monitoramento.

1.6. Legislação

As empresas ligadas à indústria do petróleo devem seguir uma rígida legislação para manterem-se em funcionamento, sendo obrigadas a possuir as licenças ambientais, conforme previsto na Política Nacional de Meio Ambiente Lei nº 6938/81 e na Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 237/86, estando sujeitas às penalidades previstas na Lei de Crimes Ambientais nº 9605/98, em caso de descumprimento.

Tratando-se de meio ambiente, a qualidade da água deve manter-se dentro dos padrões encontrados na Resolução do CONAMA nº. 357/2005 (CONAMA, 2005) para os poluentes orgânicos ligados aos processos de beneficiamento do petróleo. Sendo que os parâmetros relativos a poluição por petróleo constantes nesta resolução limitam-se ao: Criseno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Dibenzo(a,h)antraceno. Porém não existem legislações a respeito de sedimentos gerais, ficando restritas a contaminação dos sedimentos dragados citadas no artigo 7º da Resolução do CONAMA nº 344/2004 (CONAMA, 2004), esta resolução abrange mais parâmetros orgânicos ligados ao petróleo, tais como o: Criseno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Dibenzo(a,h)antraceno, Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Fluoreno, 2-Metilnaftaleno, Naftaleno e Pireno. Por não existirem dados específicos, nos resultados será feita uma comparação com a legislação para dragagens.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é o exame comparativo de duas áreas possivelmente afetadas por efluentes do refino de petróleo, Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) em Canoas – RS e a Refinaria Ipiranga em Rio Grande – RS, identificando os hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos (HPAs) presentes nos sedimentos e na água estabelecendo a interpretação e o diagnóstico do possível impacto crônico por atividade de refino de petróleo, através de índices geoquímicos pré-estabelecidos, estudar possíveis problemas ambientais causados pela manufatura do petróleo, considerando condicionantes ambientais e regionais.

3. Materiais e Métodos

A região sul possui duas refinarias de petróleo que processam matérias-primas similares, no entanto com diferentes tecnologias de estações de tratamento, gerando diferentes tipos de efluentes. O presente trabalho visa estabelecer o estudo comparativo das duas áreas submetidas aos efluentes destas duas refinarias de petróleo.

O plano de trabalho para este estudo, envolveu a realização de amostragens de sedimento e água que ocorreram durante o período de outubro de 2005 a maio de 2006.

Os pontos de amostragem foram direcionados aos locais de descarte de efluentes das duas refinarias examinadas. No caso da Refinaria Alberto Pasqualini as amostras foram coletadas no Arroio Sapucaia e da Refinaria Ipiranga foram coletadas no Saco da Mangueira.

Para cada ponto amostral de sedimento foi obtida uma amostra de água correspondente. As amostras foram coletadas em locais próximo às Refinarias considerados impactados, foi também amostrado um ponto na Lagoa dos Patos,

considerado não impactado (*background*), localizado a 20 km da cidade do Rio Grande dentro do estuário. A Tabela 2 apresenta os pontos de amostragens com sua posição georreferenciada por GPS com uma descrição sintética do local.

Tabela 2. Localização e descrição dos pontos de coleta para sedimento e água.

| Local | Data | Latitude | Longitude | UTM | | Descrição |
|-----------------------|----------|-------------|-------------|-----------|------------|---|
| Controle | 07/10/05 | -32 02' 31" | -52 14' 59" | 382006,71 | 6454232,29 | Vila da Quinta, zona rural da cidade do Rio Grande. |
| Ipiranga Efluente (F) | 07/10/05 | -32 03' 08" | -52 05' 19" | 397230,46 | 6453257,69 | Desembocadura do canal de descarte de efluentes da Refinaria Ipiranga |
| Ipiranga Captação (F) | 07/10/05 | -32 03' 01" | -52 05' 33" | 396861,14 | 6453469,53 | Desembocadura do canal de captação de água da Ipiranga |
| Ponte Preta (F) | 07/10/05 | -32 06' 40" | -52 09' 18" | 391032,61 | 6446664,50 | Fundo do Saco da Mangueira próximo à desembocadura do Arroio Bolacha |
| REFAP 1 | 03/01/06 | -29 51' 38" | -51 10' 09" | 483661,49 | 6696654,05 | Arroio Sapucaia antes do descarte de efluentes da REFAP |
| REFAP 2 | 03/01/06 | -29 51' 45" | -51 10' 18" | 483420,34 | 6696438,24 | Canal de descarte de efluentes da REFAP |
| REFAP 3 | 03/01/06 | -29 51' 59" | -51 10' 44" | 482723,50 | 6696006,26 | Arroio Sapucaia após o local de descarte de efluentes da REFAP |
| Ipiranga Efluente | 10/02/06 | -32 03' 08" | -52 05' 19" | 397230,46 | 6453257,69 | Desembocadura do canal de descarte de efluentes da Refinaria Ipiranga |
| Ipiranga Captação | 10/02/06 | -32 03' 01" | -52 05' 33" | 396861,14 | 6453469,53 | Desembocadura do canal de captação de água da Refinaria Ipiranga |
| Ponte Preta | 10/02/06 | -32 06' 40" | -52 09' 18" | 391032,61 | 6446664,50 | Fundo do Saco da Mangueira próximo à desembocadura do Arroio Bolacha |

(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

3.1. Amostragem

3.1.1. Sedimentos

Os sedimentos foram coletados de barco, utilizando-se um amostrador do tipo busca-fundo “*Van Veen*” (Fig. 2) livre de contaminantes orgânicos. Retiraram-se os

primeiros centímetros (2-5 cm) que corresponde à sedimentação mais recente com o auxílio de uma espátula de inox, evitando as partes que entraram em contato com as paredes do amostrador.

Nos locais de baixa profundidade, as amostras foram coletadas diretamente com um amostrador feito com um copo de alumínio fixado na ponta de uma haste também de alumínio (Fig. 3).



Figura 2. Amostrador Van Veen.



Figura 3. Amostrador adaptado.

Logo após a coleta as amostras foram imediatamente acondicionadas em recipientes metálicos, previamente limpos, sendo mantidos resfriados até o procedimento das análises laboratoriais. Nessas mesmas amostras foram medidos *in situ* o Potencial Hidrogeniônico (pH) e o Potencial Redox (Eh).

3.1.2. Água

As amostras de água foram coletadas utilizando garrafas de vidro âmbar, numa profundidade de aproximadamente 20 cm do nível da água, evitando a contaminação pelo efeito da microcamada superficial, sendo mantida resfriada até o momento das análises.

O Potencial Hidrogeniônico (pH) e o Potencial Redox (Eh) foram medidos *in situ* no momento da coleta. A Figura 4 mostra algumas fotos dos pontos de coleta.



Figura 4. Pontos de coleta, (a) e (b), ponto controle, (c) e (d) ponto Refinaria Ipiranga, e os pontos (e) e (f) mostram a coleta na REFAP.

3.2. Limpeza do Material

Todo o material utilizado nas análises foi limpo por imersão durante 24 horas em Extran[®] alcalino da Merck[®] a 5%. O enxágüe foi feito primeiramente com água corrente em abundância, água destilada, e o último enxágüe com água de osmose reversa. O material foi seco em estufa a 105°C (exceto o material volumétrico que é seco à temperatura ambiente), e em seguida limpo com acetona e novamente seco. O material utilizado para as análises de hidrocarbonetos foi ambientado com solvente de uso (LIMA, 2004).

3.3. Métodos de análise

3.3.1. Medição do pH e Eh

A medição do pH foi feita pela utilização de um pH-metro da marca Oakton® (modelo pH6/00702-75), calibrado com padrões de pH 4 e 7, utilizando eletrodo combinado de vidro tipo baioneta para as medidas no sedimento e um eletrodo de vidro para as medidas na água.

Para realizar as medidas do potencial redox (Eh) foi utilizado um eletrodo combinado de Platina previamente calibrado com padrão 470 ± 5 mV, este eletrodo foi utilizado tanto no sedimento quanto na água.

3.3.2. Medição da Salinidade

As medidas de salinidade foram feitas por titrimetria utilizando o método de Knudsen, que determinou a relação entre a clorinidade (Cl‰) e a salinidade (S‰).

Para a determinação da clorinidade foi feita uma titulação da amostra de água com nitrato de prata, utilizando cromato de potássio como indicador (Método de Möhr) (SILVA, 2004).

3.3.3. Análise Granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica LOG/FURG segundo métodos tradicionais de peneiragem/pipetagem descritos em SUGUIO (1973). A fração maior que 0,062 mm de diâmetro dos sedimentos foi passada por sucessivas peneiras de diferentes malhas. Já a fração menor, foi separada por decantação seguida por sucessivas pipetagens. Os resultados obtidos foram classificados em areia, silte e argila.

3.3.4. Cromatografia Iônica

Para as análises de cromatografia iônica uma sub-amostra de água foi submetida à filtração a vácuo com filtro de éster de celulose (0,45 μ m), e dividida em duas alíquotas, para análise de ânions e cátions. A fração para cátions foi acidificada para conservar os íons a serem analisados. As análises foram feitas através do método por detecção de condutividade, utilizando um cromatógrafo Metrohn®. Os íons analisados foram: nitrato (NO⁻³), fosfato (PO₄⁻³), sulfato (SO₄⁻²), cloreto (Cl⁻), fluoreto (F⁻), amônio (NH₄⁺), sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca⁺²) e magnésio (Mg⁺²).

Para a determinação dos cátions foi utilizada, coluna Metrosep C2-100 (4,0x100 mm) de sílica gel, utilizando como fase móvel solução de ácido tartárico e ácido dipicolínico, com fluxo médio de 1,0 mL min⁻¹, sendo injetados 10 μ L de amostra. O limite de detecção é de 2 μ g L⁻¹ para o Na⁺ e 5 μ g L⁻¹ para o K⁺, Ca⁺² e Mg⁺². Para ânions foi utilizada uma coluna simples Metrosep A Supp 5-250 (4,0x250 mm) de álcool polivinil com supressão química. Como fase móvel foi utilizada uma solução de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio, com fluxo médio de 0,7 mL min⁻¹ foi injetados 10 μ L de amostra. O limite de detecção é de 1 μ g L⁻¹ para o F⁻ Cl⁻ e SO₄⁻², e 3 μ g L⁻¹ para o PO₄⁻³

3.3.5. Medida do Carbono Orgânico Total (COT)

Para a determinação do COT seguiu-se o método descrito por GAUDETTE et.al (1974). A amostra foi pesada em um erlenmeyer, seguida da adição de ácido fosfórico com finalidade de retirar os carbonatos, e de aquecimento de todo o conjunto. Após resfriamento adicionou-se a solução oxidante (H₂SO₄/K₂Cr₂O₇) e novamente levou-se ao aquecimento. Posteriormente a amostra foi diluída e titulada com sulfato ferroso amoniacal.

3.3.6. Determinação da Matéria Seca

Para a análise de matéria seca foram pesados três gramas de amostra seca ao ambiente em uma cápsula de alumínio, previamente seca e tarada. Esta cápsula foi levada a uma estufa com temperatura de 105°C por três horas, a amostra foi retirada da estufa e colocada em um dessecador até entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente, então a amostra foi novamente pesada, este procedimento foi realizado até atingir um peso constante. A perda de peso representa a umidade bruta, ou seja; todos os compostos voláteis a 105°C (TEDESCO, 1995).

3.3.7. Extração e Análise dos hidrocarbonetos

O procedimento de análises dos hidrocarbonetos seguiu o fluxograma descrito na Figura 5. Onde F1 representa os hidrocarbonetos alifáticos de C₁₂ a C₃₆, e F2 representa os vinte e dois hidrocarbonetos poliaromáticos investigados.

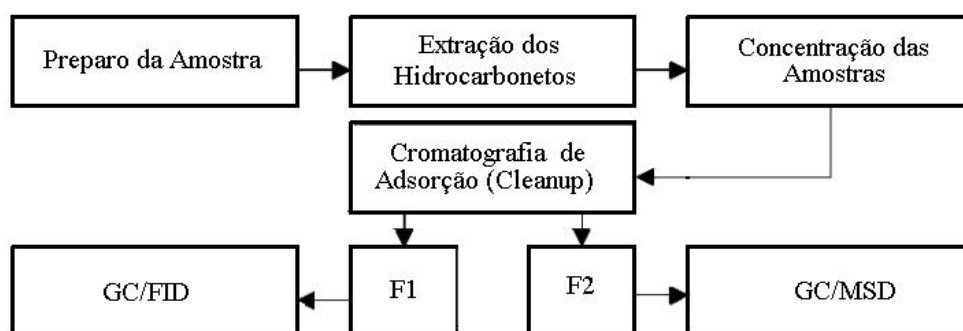


Figura 5. Fluxograma do método de análise de hidrocarbonetos

Neste estudo, além das amostras, também foram realizados brancos de vidraria com a finalidade de verificar a pureza dos solventes e a limpeza da vidraria, eliminando possíveis contaminações oriundas do processo de análise.

Extração de hidrocarbonetos nos sedimentos

O procedimento de análises dos hidrocarbonetos seguiu as recomendações do *Reference methods for marine pollution studies, n° 20: determinations of petroleum hydrocarbons in sediment* (UNEP, 1991).

Para a extração de hidrocarbonetos dos sedimentos as amostras coletadas foram secas a temperatura ambiente, desagregadas, homogeneizadas e pesadas, sendo em seguida adicionados padrões surrogados (Naftaleno D-8, Fenatreno D-10, Acenafteno D-10, Crizeno D-12, Perileno D-12 Eicoseno, e Hexadeceno).

A amostra de sedimento foi extraída por um período de 12 horas, utilizando um extrator do tipo Soxhlet, e uma mistura de solventes (50% Diclorometano e 50% n-Hexano), ambos com pureza de grau pesticida. Adicionou-se pequenas lâminas de cobre, limpas e ativadas com solução de ácido clorídrico, com a finalidade de eliminar possíveis compostos de enxofre, que são contaminantes nas análises cromatográficas.

Extração de hidrocarbonetos na água

Para a análise de hidrocarbonetos na água realizou-se extração em fase sólida (SPE), utilizando uma coluna de 250x10mm empacotada com uma resina apolar amberlite XAD-4, por onde se fez passar a água a ser analisada já contendo os mesmos padrões surrogados utilizados nos sedimentos. Após este procedimento foi feita a eluição da coluna utilizando 10mL de acetona grau pesticida, para retirar a água remanescente, 10mL de n-hexano grau pesticida para a remoção dos compostos mais apolares, e duas passagens de 10mL de diclorometano para garantir uma total extração dos hidrocarbonetos. Estes solventes formaram o extrato contendo todos os hidrocarbonetos presentes na água e foram recolhidos em um balão de fundo chato. (PIZOLATO, 1997). Um teste foi realizado para verificar a capacidade de extração do XAD-4, para isto, marcou-se um litro de água deionizada, livre de hidrocarbonetos, com uma mistura conhecida de HPAs a uma concentração de 10 ppb. Foram feitas então uma extração através da técnica líquido/líquido e outra passado pela resina XAD-4.

Os resultados (Fig. 6) indicam que a extração pela resina, recuperou um maior número de compostos, porém a Líquido/Líquido recuperou uma maior concentração com um menor número de compostos. Escolheu-se a resina XAD-4 pelo fato desta

apresentar recuperação de um maior número de compostos, utilizando menores quantidades de solvente, evitando a formação de emulsão.

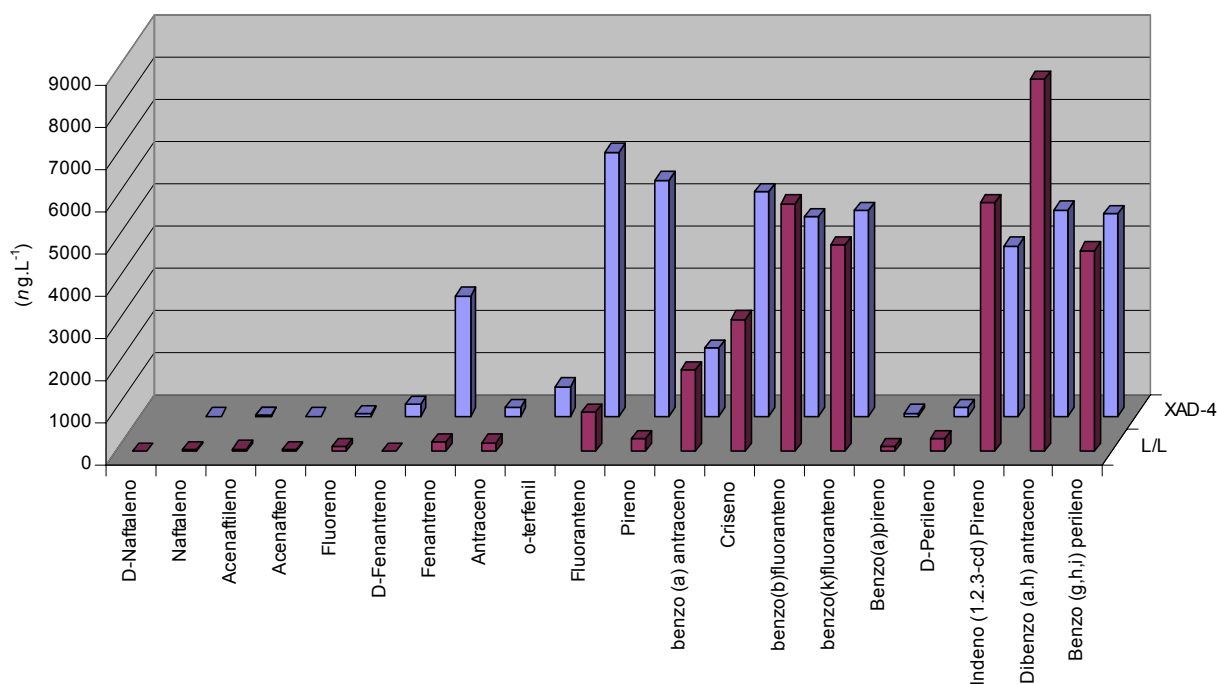


Figura 6. Comparação dos resultados da extração dos HPA com Resina (XAD-4) e Líquido/Líquido (L/L)

Cromatografia de adsorção em coluna de vidro (*Cleanup*)

Os extratos dos sedimentos e das águas foram concentrados em evaporador rotativo até aproximadamente 3mL, quando foi adicionada uma pequena quantidade de sulfato de sódio para garantir a ausência de água. Então foram submetidos à cromatografia de adsorção em coluna de vidro (*Cleanup*), com a finalidade de separar a fração de hidrocarbonetos alifática (F1) da fração aromática (F2).

No *cleanup* a coluna foi empacotada com sulfato de sódio (Na_2SO_4), sílica (SiO_2) e alumina (AlO_3), Todas estas substâncias foram previamente calcinadas a 200°C durante 4 horas, a lã de vidro utilizada foi extraída durante 8h com hexano/diclorometano, com a finalidade de eliminar os resíduos orgânicos que pudessem interferir nas análises.

Para separar F1 o solvente utilizado foi n-hexano e para a obtenção de F2 utilizou-se primeiramente diclorometano em n-hexano (20%) e em seguida diclorometano em n-hexano (50%).

As frações finais foram concentradas em um evaporador rotativo, em seguida adicionaram-se padrões cromatográficos, tetradeceno para os alifáticos e 9,10-dihidroantraceno para os HPAs e então aferidas a 1mL. A seguir foram transferidas para “vials” previamente limpos e rotulados.

Análise dos Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos alifáticos (C₁₂ a C₃₆) foram determinados em cromatógrafo modelo Perkin Elmer Clarus 500 – acoplado com detector de ionização de chama (GC-FID), coluna cromatográfica Elite-1 (Crossbond 100% dimetil polisiloxano), 30 metros, 0,25 mm DI, 0,25 µm DF e injetor automático de amostra.

A rampa de aquecimento utilizada foi de 40°C, aumentando a temperatura na razão 5°C min⁻¹ até 290°C, sendo mantida por 5 min; mudando a taxa de aquecimento para 10°C min⁻¹ até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. A temperatura do detector foi de 310°C e o fluxo gases foi de 45 mL min⁻¹ de hidrogênio e 450 mL min⁻¹ de ar sintético. As amostras foram injetadas no modo Splitless, com fluxo de 50 mL de hélio, após 1 minuto.

O volume de amostra injetado foi de 1µL e a temperatura do injetor fixada em 280°C tendo como gás carreador Hélio (1,5 mL.min⁻¹). O limite de detecção do equipamento é de 250 µg.kg⁻¹.

Para a determinação dos HPAs foi utilizado um cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 – acoplado com espectrômetro de massa, com coluna Elite-5MS (5% Difenil – 95% dimetilsiloxano) com 30 metros de comprimento, 0,25 mm D.I., 0,25 µm DF e injetor automático de amostra.

A rampa de aquecimento utilizada foi de 40°C, aumentando a temperatura na razão 10°C min⁻¹ até 60°C continuando o aquecimento na razão 5°C min⁻¹ até 290°C, sendo mantida por 5 min; mudando o aquecimento para a razão 10°C min⁻¹ até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. Para o detector foi utilizada uma temperatura de fonte

de 200°C e a de linha de transferência 280°C, empregando um impacto eletrônico de 70 eV. As amostras foram injetadas no modo Splitless, com fluxo de 50 mL de hélio, após 1 minuto. O volume de amostra injetado foi de 1 µL e a temperatura do injetor fixada em 280°C tendo como gás carreador Hélio (1,5 mL min⁻¹). O limite de detecção do equipamento é de 1 µg.kg⁻¹.

A identificação dos hidrocarbonetos foi feita por comparação dos tempos de retenção e dos espectros de massas dos compostos padrões associado com a biblioteca interna do equipamento. A quantificação foi realizada por curvas padrão de cada analito.

Para a identificação dos HPAs foi utilizado o método SIR (*selected ion recording*) onde os íons característicos correspondentes à massa/carga (m/z) de fragmentação de cada composto foi selecionado e monitorado.

3.4. Tratamento dos dados

Os resultados foram calculados através do software Excel[®] de acordo com os procedimentos convencionais.

4. Resultados e Discussão

Neste item serão apresentados e examinados os resultados obtidos nas análises de sedimentos e água, com o objetivo de analisar e comparar as duas áreas em estudo. Também serão discutidos de forma comparativa os dados referentes a refinaria Ipiranga em operação e fora de operação.

Para este estudo os parâmetros analisados no sedimento foram: granulometria, potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxi-redução (Eh), carbono orgânico total (COT), matéria orgânica, assim como os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs).

Para a água os parâmetros analisados foram: potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxi-redução (Eh), salinidade, ânions (fluoreto, cloreto, nitrato, fosfato, sulfato) cátions (sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio) assim como os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs).

Todos os resultados das análises foram expressos em peso seco, sendo corrigidos pelo teor de matéria seca, que é de aproximadamente $99,16 \pm 0,6\%$.

4.1. Sedimentos

A análise granulométrica dos sedimentos mostra que a área mais próxima à refinaria Ipiranga (Fig. 7 pontos “a” e “b”) possui altos teores de silte e argila, exceto o ponto “b” no período de amostragem com a refinaria em operação, indicando que este ambiente tem baixa energia hidrosedimentar, o que favorece a sedimentação fina.

No estuário da Lagoa dos Patos as amostras predominantemente arenosas são características de áreas rasas nas margens e bancos arenosos, ou a ambientes de alta hidrodinâmica, enquanto as de sedimentos finos, com maior quantidade de silte e argila, são características de zonas mais abrigadas, com circulação mais restrita (BAISCH, 1987; BAISCH, 1996; CALIARI, 1980).

Os sedimentos do Arroio Sapucaia próximo a Refinaria Alberto Pasqualine (Fig. 8) apresentaram predominância de grãos arenosos conforme (Tabela 3), esta granulometria é resultado inerente as fortes condições de corrente dominantes neste local.

Tabela 3. Granulometria dos sedimentos em termos de teores de areia, silte e argila.

| Local | Areia (%) | Silte (%) | Argila (%) |
|-----------------------|-----------|-----------|------------|
| Controle / Quitéria | 94,70 | 2,19 | 3,20 |
| Efluente Ipiranga (F) | 13,80 | 45,20 | 41,00 |
| Captação Ipiranga (F) | 3,70 | 41,10 | 55,20 |
| Ponte Preta (F) | 100,00 | - | - |
| REFAP 1 | 82,60 | 6,30 | 11,10 |
| REFAP 2 | 93,90 | 2,00 | 4,00 |
| REFAP 3 | 91,20 | 3,70 | 5,10 |
| Efluente Ipiranga | 85,00 | 13,10 | 1,90 |
| Captação Ipiranga | 4,80 | 56,20 | 38,90 |
| Ponte Preta | 90,10 | 3,90 | 6,00 |

(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

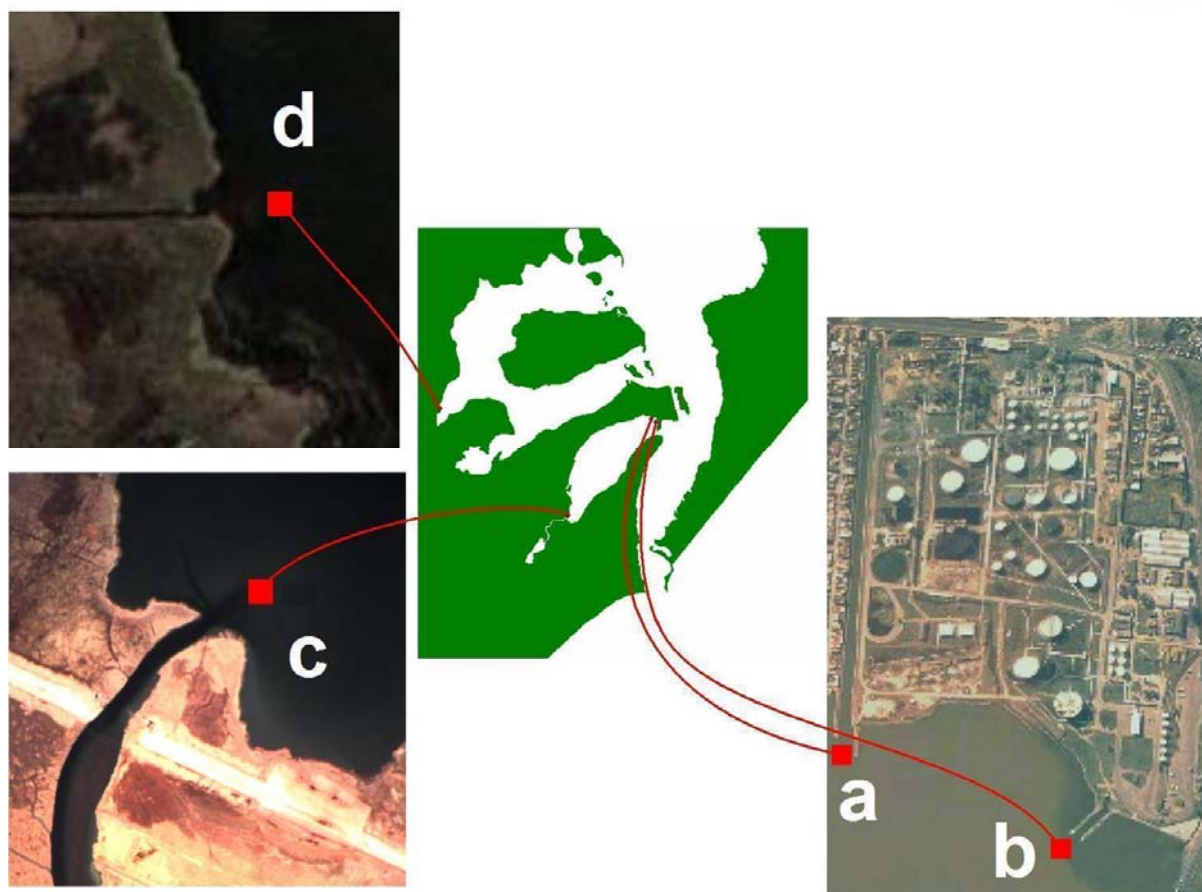
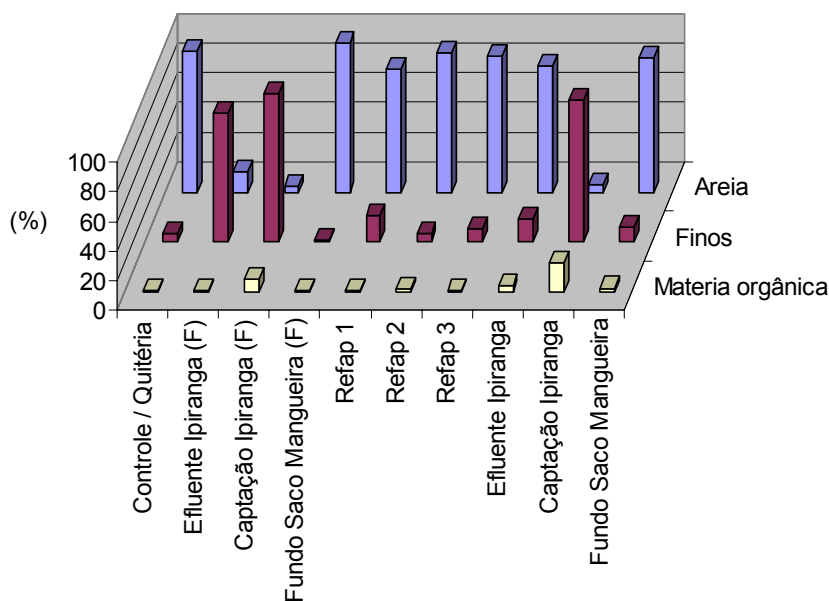


Figura 7: Pontos de amostragem Refinaria Ipiranga: Captação de Água Ipiranga (a); Efluente Ipiranga (b) Ponte Preta (c) e Ponto Controle (d).



Figura 8: Pontos de amostragem Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP): Ponto sem influência direta do efluente da refinaria (REFAP 1); Canal de saída do efluente da refinaria (REFAP 2), Ponto a jusante no arroio Sapucaia, com influência do efluente da refinaria (REFAP 3).

Como se observa na Figura 9, o teor de finos (silte+argila) é inverso ao teor de areia, mas tem comportamento similar do teor de matéria orgânica, o que indica uma variação semelhante entre estes dois parâmetros.



(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

Figura 9: Relação entre matéria orgânica, finos e areia

No sítio da Refinaria Ipiranga os valores de carbono orgânico total (COT) variaram de 0,28 a 2,39 %, valores semelhantes aos encontrados por Baisch (1987), Baisch, (1997), Baisch et.al (1988), CALIARI, (1980), e inferiores aos encontrados por Garcia (2005). A variação para o sítio da REFAP é de 0,32 e 2,10 % (Fig. 10).

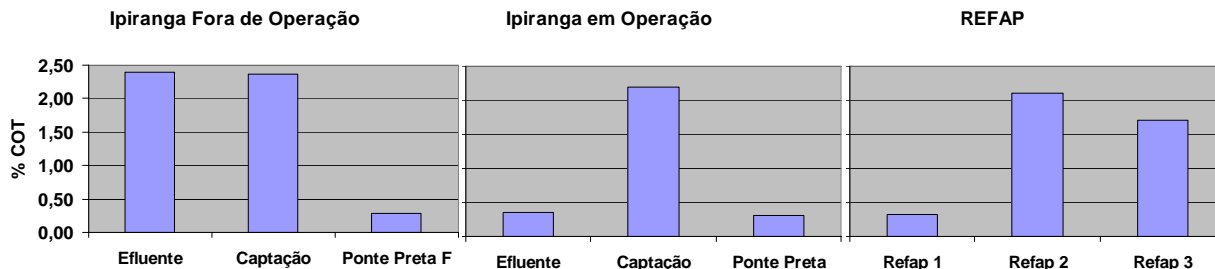


Figura 10: teor de carbono orgânico total nos sedimentos

Quando comparados apenas os resultados obtidos com Refinaria Ipiranga em operação e fora de operação, pode-se notar que quando fechada os teores de COT se mantiveram semelhantes tanto para o sedimento próximo a captação (2,37%) quanto para o sedimento próximo ao descarte do efluente (2,39%). Esses valores foram superiores aos obtidos para os mesmos locais quando a refinaria estava em operação, os quais apresentaram 2,19 e 0,35%, respectivamente.

Em relação aos locais de amostragem da REFAP, pode-se notar que o sedimento do ponto REFAP 2 (próximo ao efluente) apresentou valor superior aos pontos REFAP 1 (sem influência do efluente) e ao ponto REFAP 3 (a jusante no arroio Sapucaia), submetido ao efeito direto do efluente da Refinaria, porém com diluição pelos fluxos da região.

As informações relativas a pH e Eh fornecem dados a respeito das condições geoquímicas e sobre a tendência de degradação dos contaminantes do ambiente. Os resultados mostram que a faixa de variação do pH ($\text{pH } 7,00 \pm 0,30$) encontra-se dentro dos limites habitualmente verificados nos sedimentos destas regiões (BAISCH, 1987; BAISCH, 1996; BAISCH, 1997; BAISCH E GONÇALVES 1997). Para o Eh foram encontrados valores na faixa redutora, para as regiões próximas a Refinaria Ipiranga incluindo o ponto controle, característico desta região (Baisch, 1987; Baisch, 1996; Baisch, 1997). Já para a região próxima a REFAP foi observado valores na faixa oxidante (Tab. 4).

Tabela 4. Resultados de pH e Eh nos sedimentos.

| Local | pH | Eh (mV) |
|---------------------|------|---------|
| Controle / Quitéria | 7,02 | -190 |
| Efluente Ipiranga F | 7,19 | -250 |
| Captação Ipiranga F | 7,30 | -222 |
| Ponte Preta F | 7,75 | -230 |
| REFAP 1 | 6,53 | 233 |
| REFAP 2 | 6,73 | 236 |
| REFAP 3 | 6,70 | 225 |
| Efluente Ipiranga | 6,93 | -250 |
| Captação Ipiranga | 6,85 | -330 |
| Ponte Preta | 6,84 | -250 |

(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

Os sedimentos com granulometria mais fina tendem a ser mais redutores devido às condições de menor aporte de oxigênio aos níveis de soterramento (BAISCH, 1987; BAISCH, 1996; BAISCH, 1997).

4.2. Água

Para as amostras de água, os resultados de pH variaram entre neutros e levemente alcalinos ($\text{pH } 7,50 \pm 0,52$) nos dois sítios estudados. O Eh apresentou valores na faixa redutora para a área mais próxima a Refinaria Ipiranga, no período em que esta estava em operação. Estes resultados são indicativos de condições especiais para águas superficiais, muito provavelmente devido ao consumo de oxigênio devido à carga de matéria orgânica. No entanto os valores encontrados na Ponte Preta situaram-se na faixa oxidante, com a refinaria em operação ou fora de atividade, indicando que a geração de ambiente redutor é local e não permanente. Já para a região próxima a REFAP foi observado valores na faixa oxidante em todos os pontos. Estes resultados estão de acordo com as condições hidrodinâmicas do Arroio Sapucaia, que favorecem a oxigenação das águas. Os valores de Eh, pH e salinidade são apresentados na Tabela 5 onde se observa que os resultados de salinidade estão de acordo com as características dos sistemas aquáticos examinados, o sítio próximo a

REFAP mostrando baixos teores de salinidade, enquanto que o próximo a Refinaria Ipiranga mostrou valores salinizados, resultado inerente à zona estuarina da lagoa dos patos. Verifica-se que os pontos de água mais afastados da desembocadura (pontos Controle e Ponte Preta) apresentaram menores valores de salinidade. Nota-se um provável efeito do efluente da REFAP na salinidade do arroio Sapucaia, uma vez que no ponto REFAP 1 a salinidade é baixa aumentando no REFAP 2 e voltando a diminuir no ponto REFAP 3. Deve-se destacar que as águas desse sistema são classificadas como doces e, portanto a salinidade deveria ser aproximadamente zero.

Quando comparados os dados referentes à Refinaria Ipiranga, pode-se notar que a salinidade das águas do período fora de operação obteve-se valores mais altos, do que o período em operação. Esse fato é atribuído ao maior efeito da água marinha devido ao período de enchente do estuário.

Tabela 5 Resultados de pH, Eh e salinidade para as amostras de água.

| Local | pH | Eh (mV) | Salinidade (‰) |
|---------------------|------|---------|----------------|
| Controle / Quitéria | 7,53 | 300 | 2,04 |
| Efluente Ipiranga F | 8,00 | 210 | 25,40 |
| Captação Ipiranga F | 8,20 | 293 | 27,32 |
| Ponte Preta F | 7,31 | 253 | 1,35 |
| REFAP 1 | 7,20 | 442 | 0,32 |
| REFAP 2 | 7,60 | 405 | 2,50 |
| REFAP 3 | 7,30 | 440 | 1,03 |
| Efluente Ipiranga | 6,97 | -22 | 11,21 |
| Captação Ipiranga | 6,92 | -152 | 10,55 |
| Ponte Preta | 8,45 | 215 | 5,18 |

(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

Os resultados de Cromatografia Iônica mostram que em todos os pontos de coleta, os ânions com maior concentração foram Cloreto (Cl^-) e Sulfato (SO_4^{-2}), e os cátions foram Sódio (Na^+) e Magnésio (Mg^{+2}), seguidos por Potássio (K^+) e Cálcio (Ca^{+2}). Este quadro foi encontrado de modo mais evidente na região da Refinaria Ipiranga, onde se tem maior influência marinha. Os dados relativos à Refinaria Ipiranga em operação e fora de operação, mostram que durante o período em que a mesma estava operando encontrou-se uma maior concentração dos cátions, K^+ , Mg^{+2} e Ca^{+2} e do ânion SO_4^{-2} . A presença de SO_4^{-2} e Ca^{+2} pode estar relacionada à manufatura de fertilizantes, visto que é o mais importante setor industrial da região e encontra-se próximo ao sitio de estudo. Os dados relativos à análise de cátions e ânions estão apresentados na Figura 11 “a” e “b” respectivamente.

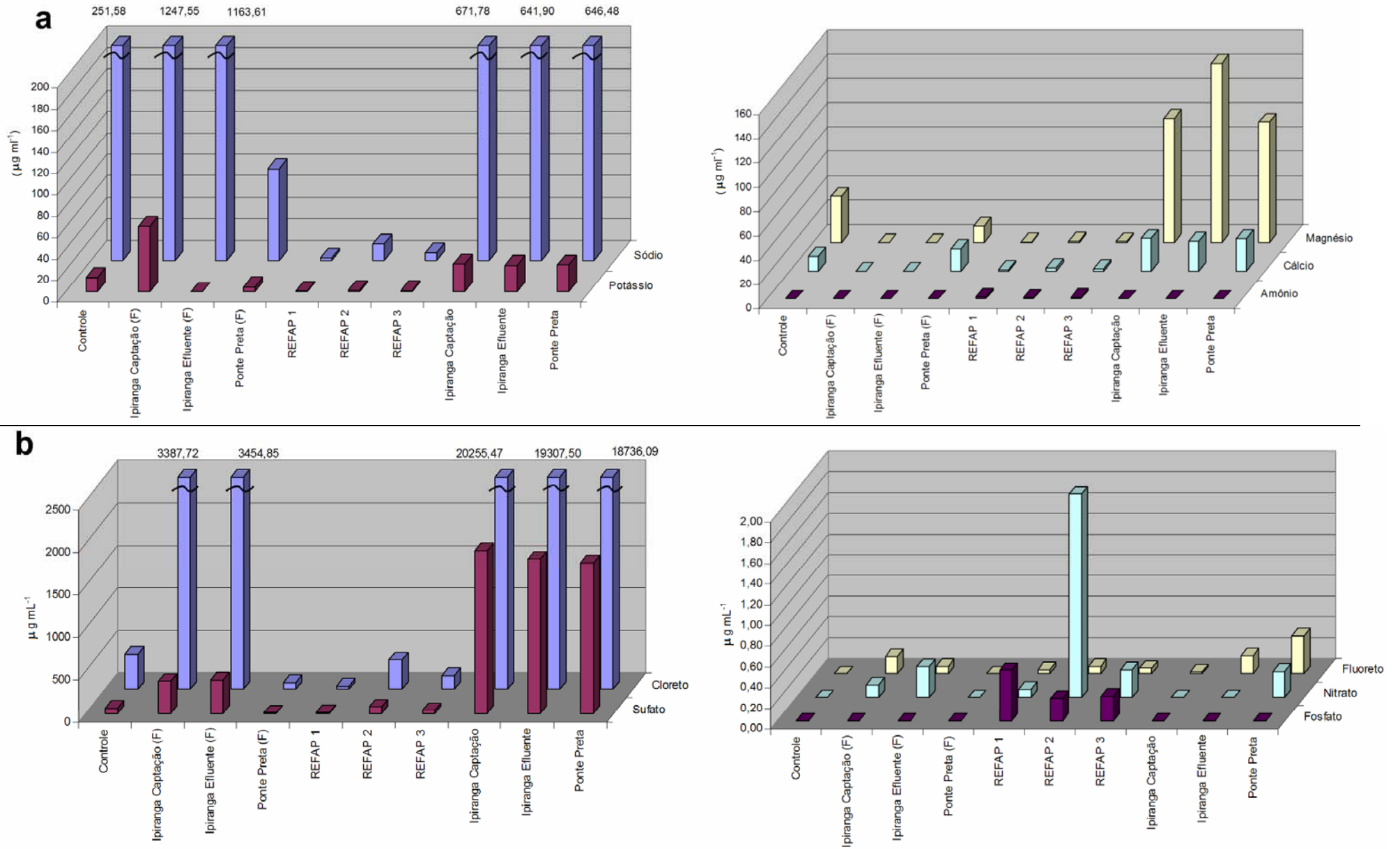


Figura 11. (a) Concentração de Cátions nas amostras de água (b). Concentração de Ânions nas amostras de água.

4.3. Hidrocarbonetos Alifáticos

Em relação ao conjunto de compostos do petróleo, os hidrocarbonetos alifáticos não são considerados um grupo de elevada toxicidade a biota, contudo são importantes indicativos da contaminação petrogênica e das fontes da matéria orgânica de origem biogênica.

Os hidrocarbonetos alifáticos analisados neste trabalho foram os n-alcenos (C_{12} - C_{36}) e os alcanos isoprenóides (pristano e fitano). Os n-alcenos podem ser de origem natural, provenientes de plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton, bactérias ou sintetizados por organismos. O predomínio de cadeias carbônicas longas (C_{15} - C_{35}) e com número ímpar de carbonos é característica dos n-alcenos de origem natural (VOLKMAN et al., 1992; MEDEIROS, 2000). Já os de origem petrogênica têm composição variada dependendo do tipo de petróleo, oscilando de 1 a 40 átomos de carbono, não havendo predominância de cadeias com número de carbonos ímpares ou pares (SIMONEIT, 1993). Os n-alcenos com cadeias ímpares também podem ser provenientes da biota marinha, com destaque para os compostos entre C_{15} e C_{21} .

Existem várias relações, índices ou critérios que podem ser utilizados para explicar a origem desses compostos no meio ambiente (VOLKMAN et al., 1992; COLOMBO et al., 1989). Sendo assim é de grande importância o emprego de alguns destes índices em estudos de áreas possivelmente contaminadas por hidrocarbonetos de origem petrogênica. Neste estudo foram utilizados os seguintes índices: o índice preferencial de carbono (CPI), a razão entre cadeias ímpares e pares (ímpar/par), a relação entre o pristano e fitano (Pristano/Fitano), a concentração n- C_{17} pela concentração do pristano (C_{17} /Pristano), a concentração C_{18} pela concentração do fitano (C_{18} /Fitano), relação entre cadeias ímpares e pares com menos de 21 átomos de carbono ((Ímpar/Par) $< C_{21}$) e em cadeias com mais de 22 Carbonos (Ímpar/Par) $> C_{22}$

além da concentração da MCNR e da relação entre os alifáticos resolvidos e a MCNR (RES/MCNR).

O índice preferencial de carbono (CPI) pode ser calculado pela equação:

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right) + \left(\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \right]$$

Valores de CPI entre 4 e 7 indicam uma dominância dos n-alcenos biogênicos, de origem continental ou marinha, valores próximos a 1 indicam contaminação petrogênica (BOULOUBASSI, 1990, ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996).

A relação ímpar/par sem a predominância de cadeias carbônicas ímpares ou pares (valores próximos a 1) são normalmente atribuídas a hidrocarbonetos de petróleo. (VOLKMAN et al., 1992).

A relação Pristano/Fitano é um índice da presença ou não de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente. O Pristano é mais comum entre os hidrocarbonetos biogênicos, enquanto que o Fitano raramente é biossintetizado. Os valores muito maiores que 1 indicam presença de compostos de origem biogênica enquanto valores próximos 1 indicam provável contaminação petrogênica.

As razões Pristano/C₁₇ e Fitano/C₁₈ são utilizadas para determinar se os hidrocarbonetos de petróleo presentes no ambiente são recentes. Podendo ser utilizados para caracterizar o grau de degradação e intemperismo do petróleo no ambiente, isso porque os alcanos de cadeias normais são facilmente biodegradados por microorganismos, portanto baixos valores (< 2) sugerem presença de óleo degradado (COLOMBO et al., 1989).

A presença em maior quantidade de cadeias com, C₁₅, C₁₇, C₁₉ e C₂₁ (Ímpar/Par < C₂₁) maior que 1 indica fontes de matéria orgânica provenientes de diversos tipos de algas (macro e micro). Já as espécies C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ e C₃₁

(Impar/Par) $<C_{22}$ maiores que 1 sugere fontes de matéria orgânica oriundas de plantas vasculares (COLOMBO et al., 1989).

A presença de uma mistura complexa não resolvida (MCNR), também chamada de UCM, do inglês *Unresolved Complex Mixture*, na fração saturada, que se apresenta como uma elevação na linha de base do cromatograma (Figura 12) indica a existência efetiva de hidrocarbonetos degradados, estando associada a óleos intemperizados e possíveis aportes crônicos de petróleo. (SIMONEIT, 1978).

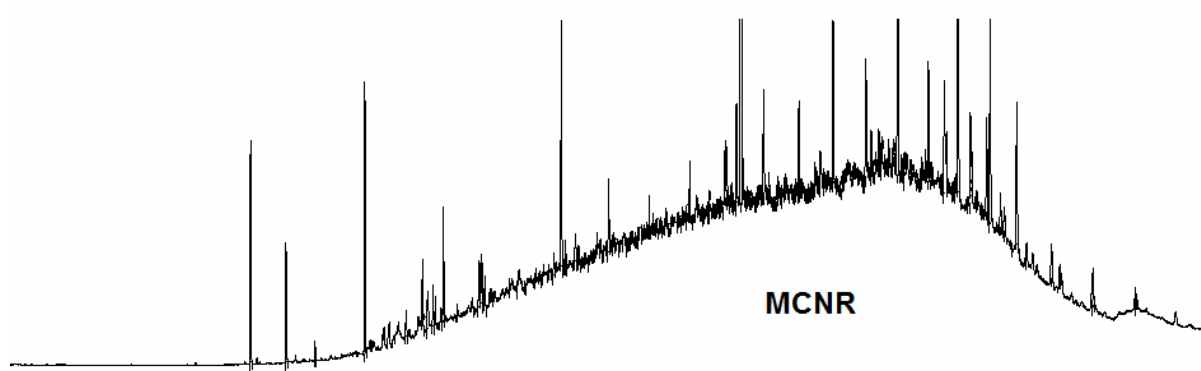


Figura 12 Exemplo de cromatograma com MCNR

Os compostos presentes na MCNR são principalmente ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos por cromatografia, impossibilitando a discriminação das espécies, que são na sua maioria cadeias lineares ligadas a pontos de ramificação em forma de “T” que são resistentes a biodegradação, acumulando-se nos sedimentos (GOUGH & ROWLAND, 1990 BOULOUBASSI & SALIOT, 1993). Portanto, o valor da MCNR é diretamente relacionada ao nível da contaminação crônica por hidrocarbonetos de petróleo.

A relação entre os alifáticos resolvidos e a MCNR (RES/MCNR) é utilizada como critério de diagnóstico da degradação do petróleo no meio ambiente. Sendo assim baixos valores sugerem processos de degradação, enquanto que altos valores indicam recente introdução de óleo.

Hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos

Em uma primeira etapa pode-se verificar que o ponto REFAP 2, (canal onde é despejado o efluente da refinaria), apresentou maior concentração de hidrocarbonetos alifáticos leves (C_{14} - C_{21}) incluindo pristano e fitano. Esses resultados sugerem um processo de contaminação recente, que pode ser confirmada pela relação entre carbonos ímpares e pares em cadeias com menos de vinte e um átomos de carbono, onde não existem diferenças entre cadeias pares e ímpares, característica de contaminação por petróleo. O índice pristano/fitano bem como o índice preferencial de carbono (CPI) indicam um estado de contaminação mista recente, porém com maior concentração de contaminantes de petróleo ou seus derivados. Enquanto que o ponto REFAP 3, no Arroio Sapucaia, que sofre a influência do efluente da refinaria, pois se localiza mais a jusante há uma maior concentração dos n-alcenos pesados (Fig. 13), sugerindo contaminação crônica dos sedimentos neste local. É importante salientar que este ponto fica próximo a BR 116, rodovia de grande fluxo de veículos, e assim pode causar algum tipo de contribuição ao aporte de hidrocarbonetos para este local. Os efeitos determinados pela contaminação podem ser também notados no ponto REFAP 1, porém com muito menos intensidade, uma vez que este não recebe influência direta dos efluentes líquidos da refinaria.

Com isso pode se notar que o tratamento de efluentes da REFAP em relação a Ipiranga é mais efetivo para os n-alcenos de alto peso molecular.

Os dados relativos às análises dos hidrocarbonetos alifáticos estão apresentados na Tabela 7.

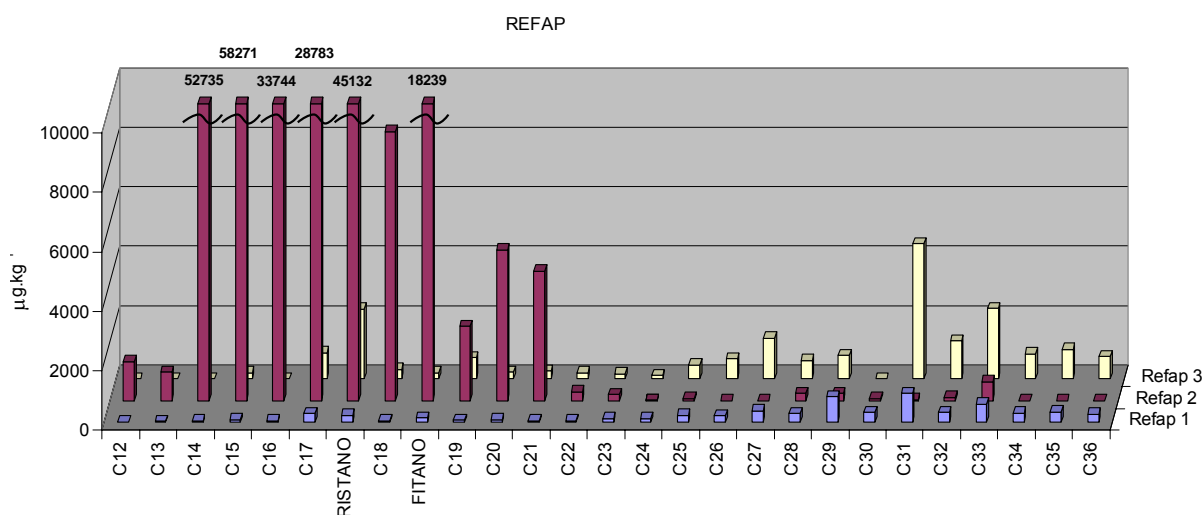


Figura 13 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos na área da REFAP

Para a Refinaria Ipiranga foi possível notar que na coleta feita com esta em funcionamento, os pontos de descarte de efluentes e de captação de água exibiram grande influência de hidrocarbonetos de origem biogênica (Fig.14), confirmada pelo índice preferencial de carbono. No entanto, os índices pristano/fitano e C17/pristano, indicam a existência de uma pequena contaminação por aporte de hidrocarbonetos de petróleo, recente nos dois pontos.

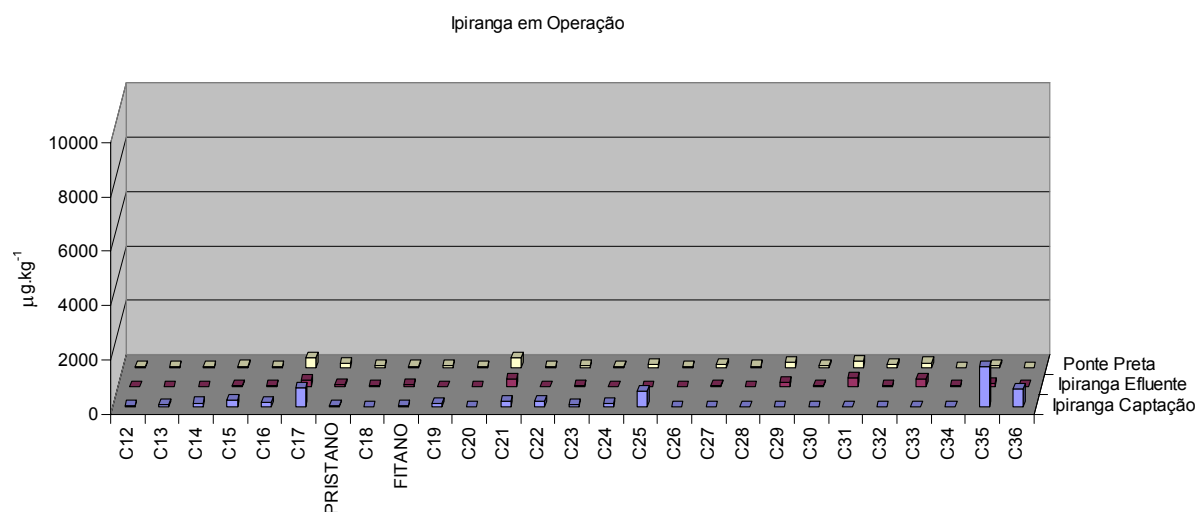


Figura 14 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga durante o período de operação.

Para o ponto coletado no fundo do saco da Mangueira, próximo à desembocadura do Arroio Bolacha (Ponte Preta), pode-se perceber contaminação mista, porém com predominância de compostos biogênicos. Devido à distância esse

ponto sofre uma menor influência da refinaria, porém está muito próximo a BR 392, principal via de acesso ao Porto do Rio Grande, com grande tráfego de caminhões. Os dados são mostrados na Tabela 7.

Quando examinada a Refinaria Ipiranga fora de operação pode-se notar que existe grande quantidade de hidrocarbonetos pesados (C_{25} - C_{36}) nos sedimentos do ponto próximo da captação de água da refinaria. Tomando como referência os índices geoquímicos constata-se que a contaminação é mista, possivelmente pirolítica e petrogênica. No ponto de descarte do efluente pode-se verificar que a concentração dos hidrocarbonetos é menor que no ponto de captação, este fato se deve possivelmente a granulometria do sedimento, de constituição essencialmente arenosa, possivelmente causada pela maior hidrodinâmica do local. Não se constata contaminação relevante para o ponto coletado próximo a Ponte Preta na amostragem com a refinaria fora de funcionamento, já quando são avaliados os outros pontos de coleta é possível notar que existe algum tipo de aporte de hidrocarbonetos (Fig. 15). Os valores numéricos podem ser encontrados na Tabela 7.

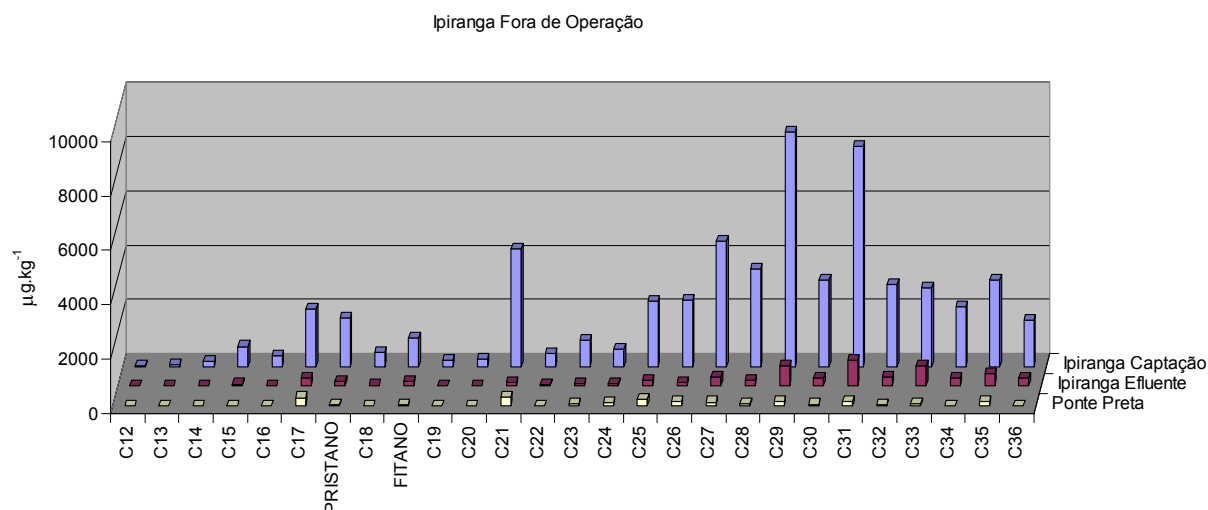


Figura 15 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga fora de operação.

Pode-se observar a presença de MCNR nos cromatogramas dos pontos Ipiranga Efluente, Ipiranga Captação, tanto com a refinaria parada como em funcionamento (Fig. 16), o que indica uma provável contaminação crônica destas áreas por hidrocarbonetos

de petróleo. Tendo em vista que a concentração da MCNR é diretamente proporcional à contaminação, pode se dizer que o ponto Ipiranga Captação mostrou-se mais contaminado que o ponto Ipiranga Efluente, nos dois períodos de amostragem (Tab. 6). Também foi observada uma MCNR no ponto REFAP 1, no entanto, este ponto não recebe aporte direto do efluente da Refinaria. Esse fato indica que esta contaminação crônica é possivelmente causada por esgoto cloacal e compostos atmosféricos pirogênicos. A relação entre os compostos resolvidos e a MCNR, no entanto mostra uma predominância dos resolvidos o que indica que os hidrocarbonetos presentes já estão em processo de degradação.

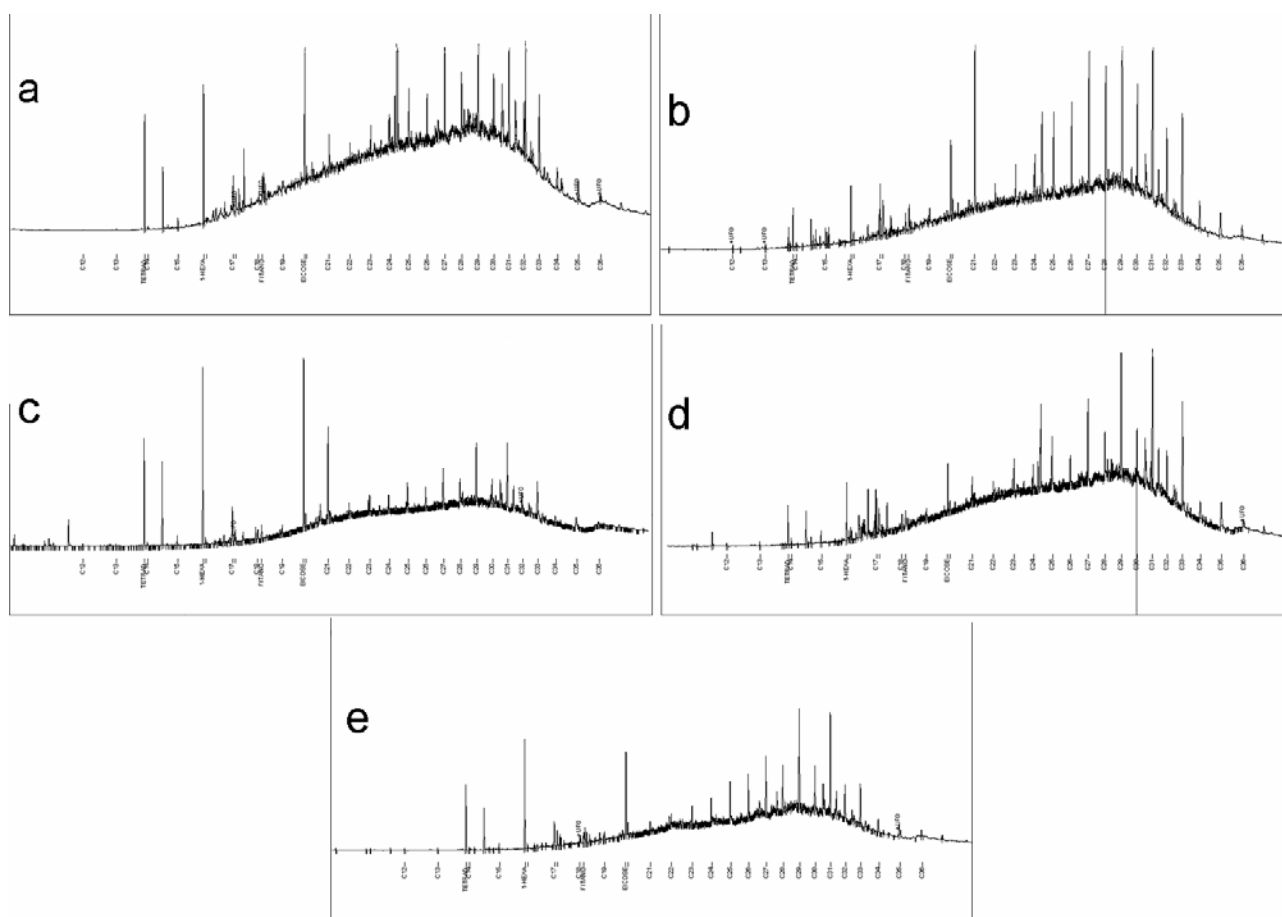


Figura 16 Cromatogramas dos pontos que apresentaram MCNR, (a) Ipiranga Efluente (b) Ipiranga Captação (ambos com a Refinaria fechada) (c) Ipiranga Efluente (d) Ipiranga Captação (ambos com a Refinaria em operação) (e) Ponto REFAP 1.

Tabela 6 Valores da Mistura Complexa não Resolvida e da razão Resolvidos/MCNR

| Ponto | MCNR (µg/kg) | Resolvidos/MCNR |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Ipiranga Efluente | 135440 | 0,0169 |
| REFAP 1 | 238560 | 0,0280 |
| Ipiranga Efluente (F) | 272480 | 0,0228 |
| Ipiranga Captação | 666880 | 0,0075 |
| Ipiranga Captação (F) | 949200 | 0,0630 |

(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

Ao comparar as duas áreas em estudo deve-se levar em consideração que a refinaria Ipiranga esta instalada neste local há mais de 65 anos e mesmo que atualmente tenha um tratamento muito eficaz de seus efluentes, na maior parte do tempo essa empresa funcionou sem este sistema.

Outro aspecto a ser considerado são as características do sistema aquático receptor. Os efluentes da Refinaria Ipiranga são despejados em um sistema de circulação restrita (Saco da Mangueira), que propicia a sedimentação fina, que pode ser mais intensa em alguns pontos específicos, devido a menor hidrodinâmica local. Estas condições associadas determinam um maior acúmulo do material resultante dos efluentes ao longo do tempo, na região próxima a unidade da Refinaria Ipiranga.

O sitio de despejo dos efluentes da REFAP mostra outro condicionamento ambiental, por se tratar de um canal típico de escoamento fluvial de alta hidrodinâmica e, portanto rico em sedimentos arenosos.

Assim é muito provável que este quadro ambiental tenha um papel muito importante na geração de uma maior poluição crônica por hidrocarbonetos, na Ipiranga com relação ao sitio da REFAP.

Tabela 7 Teor de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

| Composto | Controle | Refinaria Fora de Operação | | | Refinaria em Operação | | | REFAP | | |
|--------------|----------|----------------------------|-------------------|-------------|-----------------------|-------------------|-------------|---------|-----------|----------|
| | | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | REFAP 1 | REFAP 2 | REFAP 3 |
| C12 | 5,82 | ND | 17,12 | ND | 15,96 | 49,39 | 9,57 | 17,50 | 1315,07 | ND |
| C13 | ND | ND | 67,07 | ND | 12,61 | 74,82 | 8,73 | 28,14 | 966,16 | ND |
| C14 | ND | ND | 187,27 | ND | 24,47 | 147,28 | 24,23 | 44,01 | 52734,88 | ND |
| C15 | ND | 75,74 | 740,57 | 13,92 | 67,99 | 266,10 | 44,07 | 89,91 | 58270,95 | 215,89 |
| C16 | 3,45 | ND | 408,00 | 18,16 | 48,84 | 174,10 | 35,81 | 61,75 | 33744,30 | ND |
| C17 | 155,46 | 294,60 | 2105,87 | 313,30 | 262,37 | 711,97 | 353,20 | 298,06 | 28783,12 | 885,00 |
| PRISTANO | 11,75 | 195,35 | 1792,77 | 36,79 | 82,26 | 38,56 | 136,00 | 244,57 | 45131,73 | 2355,51 |
| C18 | 8,62 | 35,69 | 503,57 | 22,05 | 42,22 | ND | 56,20 | 50,21 | 9067,46 | 325,11 |
| FITANO | 6,38 | 175,53 | 1034,41 | 30,20 | 79,28 | 27,21 | 41,19 | 137,88 | 18238,71 | 204,25 |
| C19 | 11,62 | 17,99 | 220,55 | 12,54 | 30,31 | 117,55 | 78,98 | 71,65 | 2506,98 | 710,99 |
| C20 | 3,56 | 3,15 | 251,09 | 8,43 | 27,80 | ND | 17,90 | 80,58 | 5068,51 | 226,20 |
| C21 | 303,93 | 137,85 | 4340,49 | 328,75 | 315,76 | 227,17 | 347,98 | 48,84 | 4357,30 | 260,36 |
| C22 | 12,71 | 58,58 | 476,93 | 22,89 | 24,68 | 224,07 | 13,36 | 59,98 | 305,49 | 210,50 |
| C23 | 50,08 | 111,56 | 974,55 | 80,54 | 40,58 | 89,50 | 58,06 | 118,07 | 198,61 | 171,95 |
| C24 | 57,11 | 102,56 | 656,58 | 141,55 | 7,72 | 146,07 | 21,86 | 120,95 | 23,32 | 114,04 |
| C25 | 123,24 | 213,48 | 2406,00 | 244,09 | 27,93 | 596,59 | 89,66 | 232,59 | 63,41 | 477,01 |
| C26 | 71,56 | 153,83 | 2448,26 | 161,12 | ND | ND | 14,59 | 228,94 | ND | 685,08 |
| C27 | 136,62 | 334,76 | 4615,81 | 147,96 | 50,49 | ND | 121,95 | 388,65 | ND | 1367,41 |
| C28 | 56,55 | 210,04 | 3588,80 | 76,19 | ND | ND | 42,58 | 303,47 | 243,26 | 614,72 |
| C29 | 197,14 | 758,83 | 8634,87 | 157,40 | 177,40 | ND | 194,88 | 864,49 | 247,08 | 794,08 |
| C30 | 53,46 | 288,45 | 3200,72 | 66,41 | 42,99 | ND | 77,55 | 333,67 | 70,88 | 10,51 |
| C31 | 248,91 | 940,40 | 8113,61 | 168,20 | 323,47 | ND | 216,51 | 978,31 | 29,77 | 4553,31 |
| C32 | 42,34 | 323,46 | 3030,76 | 53,94 | 48,65 | ND | 89,35 | 333,19 | 115,66 | 1276,59 |
| C33 | 161,59 | 739,43 | 2910,58 | 102,52 | 297,32 | ND | 166,48 | 605,87 | 637,75 | 2379,32 |
| C34 | 15,17 | 284,67 | 2213,01 | 16,30 | 57,58 | ND | ND | 308,60 | ND | 858,27 |
| C35 | 51,02 | 461,24 | 3175,06 | 155,72 | 147,77 | 1479,97 | 57,47 | 352,66 | ND | 1003,43 |
| C36 | ND | 302,84 | 1709,76 | ND | 35,48 | 657,89 | ND | 284,73 | ND | 759,90 |
| Σ | 1788,08 | 6220,04 | 59824,08 | 2378,97 | 2291,95 | 5028,23 | 2318,17 | 6687,26 | 262120,39 | 20459,45 |
| C17/Pris | 13,23 | 1,51 | 1,17 | 8,52 | 3,19 | 18,46 | 2,60 | 1,22 | 0,64 | 0,38 |
| C18/Fit | 1,35 | 0,20 | 0,49 | 0,73 | 0,53 | ND | 1,36 | 0,36 | 0,50 | 1,59 |
| Pris/Fit | 1,84 | 1,11 | 1,73 | 1,22 | 1,04 | 1,42 | 3,30 | 1,77 | 2,47 | 11,53 |
| Impar/Par | 4,36 | 2,32 | 2,05 | 2,94 | 4,66 | 2,55 | 4,31 | 1,83 | 0,94 | 2,52 |
| (Imp/Par)<21 | 21,97 | 13,55 | 5,47 | 13,74 | 4,33 | 3,77 | 5,80 | 2,11 | 0,93 | 3,76 |
| (Imp/Par)>22 | 3,14 | 2,06 | 1,78 | 1,96 | 4,91 | 2,11 | 3,49 | 1,79 | 1,55 | 2,37 |
| CPI | 3,36 | 2,57 | 1,95 | 1,92 | 7,35 | ND | 3,37 | 2,18 | 2,22 | 3,16 |

Hidrocarbonetos alifáticos na água

Para as amostras de água pode-se observar que são baixas as concentrações dos n-alcenos nos pontos influenciados pelo efluente da REFAP (REFAP 2, e REFAP 3) (Figura 17), porém para o ponto REFAP 1 que não sofre influência direta do efluente da refinaria existe uma grande concentração de hidrocarbonetos pesados. É provável que essa fração alifática seja derivada da contaminação antrópica de origem cloacal, tendo em vista que este ponto está rodeado por uma área de alta densidade populacional, e habitações de interesse social, sem saneamento básico, com esgotos lançados diretamente dentro do Arroio Sapucaia.

Os valores numéricos dos hidrocarbonetos alifáticos das amostras de água podem ser encontrados na Tabela 8.

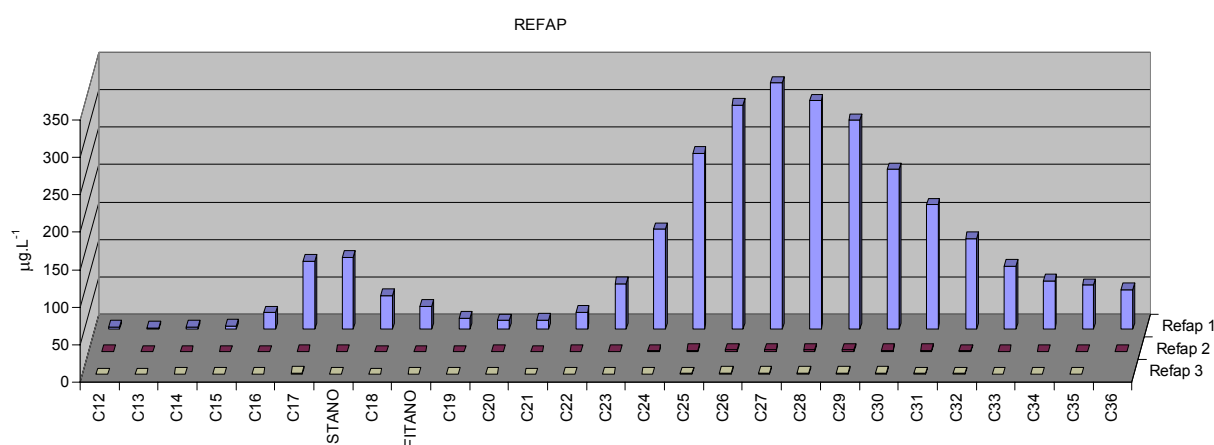


Figura 17 Concentração de hidrocarbonetos alifáticos na água na área da REFAP.

Os perfis encontrados para os pontos de captação e de efluentes da refinaria Ipiranga no período de funcionamento, mostram uma baixa concentração de n-alcenos, sendo possível observar que a concentração é um pouco maior no ponto de descarte do efluente (Fig. 18). Já no ponto de coleta da Ponte Preta verificou-se altas concentrações de compostos pesados (C23-C36), que é atribuída possivelmente a decomposição de plantas superiores, e a contaminação advinda da BR392, anteriormente citada. Os dados podem ser vistos na Tabela 8.

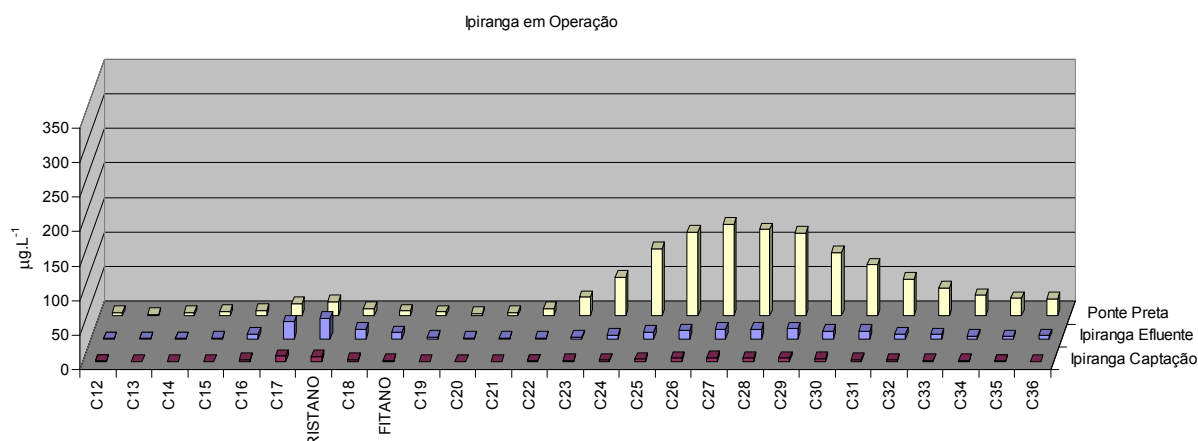


Figura 18 Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos na água, na área da Refinaria Ipiranga durante o período de operação.

Os resultados com a refinaria fora de operação evidenciaram a presença de compostos com alto peso molecular, sendo que a relação entre carbonos ímpares e pares mostrou uma distribuição evidenciando que os hidrocarbonetos presentes na água são de origem petrogênica recente. O mesmo comportamento pode ser notado para o ponto Ipiranga Efluente, no entanto em menores concentrações (Fig. 19).

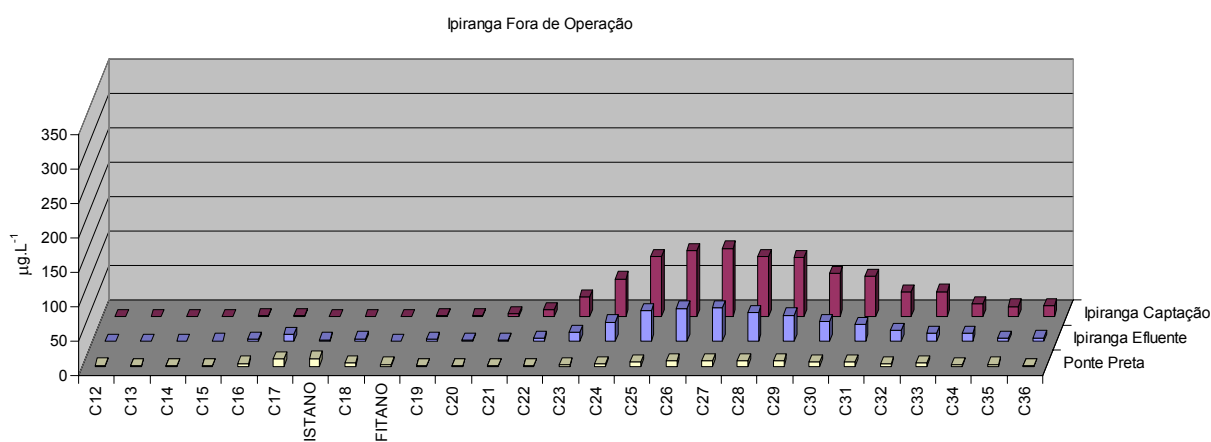


Figura 19 Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos na água, na área da Refinaria Ipiranga durante o período fora de operação.

Os resultados para a água mostram a situação no momento da coleta, e não devem ser tomados como média ambiental. Provavelmente que estas maiores concentrações sejam originadas pela atividade de limpeza e manutenção de equipamentos, praticas usuais em períodos de parada. É importante salientar que durante estes períodos de parada ocorrem à suspensão do tratamento de efluentes. Não se observou contaminação relevante para o ponto da Ponte Preta (Tabela 8).

Tabela 8 Teor de hidrocarbonetos alifáticos na água ($\mu\text{g L}^{-1}$).

| Composto | Controle | Refinaria Fora de Operação | | | Refinaria em Operação | | | REFAP | | |
|-----------------|----------|----------------------------|-------------------|-------------|-----------------------|-------------------|-------------|---------|---------|---------|
| | | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | REFAP 1 | REFAP 2 | REFAP 3 |
| C12 | ND | ND | ND | 1,67 | 0,48 | 1,23 | 5,32 | 2,99 | 0,19 | 0,10 |
| C13 | ND | ND | ND | 0,69 | 0,34 | 0,61 | 2,57 | 1,49 | 0,09 | 0,06 |
| C14 | ND | ND | ND | 0,68 | 0,62 | 0,57 | 4,53 | 3,34 | 0,08 | 0,25 |
| C15 | 0,18 | 1,00 | ND | 0,79 | 0,88 | 0,74 | 6,57 | 4,13 | 0,07 | 0,29 |
| C16 | 0,29 | 2,64 | 0,96 | 4,22 | 7,14 | 2,77 | 7,50 | 22,23 | 0,05 | 0,68 |
| C17 | 2,31 | 10,46 | 0,95 | 11,00 | 24,52 | 8,01 | 17,80 | 90,64 | 0,44 | 1,83 |
| PRISTANO | 0,66 | 2,30 | ND | 11,56 | 29,67 | 7,48 | 20,75 | 96,02 | 0,18 | 0,61 |
| C18 | 0,85 | 3,77 | ND | 4,70 | 13,61 | 2,94 | 10,86 | 44,62 | 0,06 | 0,03 |
| FITANO | 0,38 | ND | ND | 2,96 | 9,05 | 2,00 | 7,18 | 30,49 | 0,01 | 0,34 |
| C19 | 0,89 | 3,00 | 0,66 | 0,64 | 2,77 | 0,71 | 5,50 | 15,19 | 0,05 | 0,38 |
| C20 | 1,35 | 1,29 | 0,98 | 0,50 | 0,81 | 0,47 | 3,78 | 11,50 | 0,24 | 0,33 |
| C21 | 0,95 | 1,93 | 4,16 | 0,34 | 1,17 | 0,28 | 5,21 | 12,38 | 0,06 | 0,11 |
| C22 | 1,75 | 4,93 | 9,10 | 0,97 | 1,49 | 0,97 | 10,27 | 23,08 | 0,21 | 0,26 |
| C23 | 3,40 | 12,93 | 28,38 | 2,15 | 3,10 | 1,39 | 26,76 | 60,96 | 0,58 | 0,48 |
| C24 | 6,35 | 28,13 | 54,54 | 4,11 | 5,91 | 2,65 | 56,06 | 132,94 | 1,24 | 0,82 |
| C25 | 9,42 | 44,73 | 86,38 | 6,22 | 9,55 | 4,07 | 96,85 | 234,34 | 2,03 | 1,26 |
| C26 | 10,46 | 47,85 | 95,07 | 7,68 | 11,92 | 5,12 | 120,97 | 298,78 | 2,39 | 1,60 |
| C27 | 9,95 | 48,17 | 98,60 | 8,28 | 14,48 | 5,66 | 132,88 | 327,75 | 2,56 | 1,97 |
| C28 | 9,43 | 42,03 | 86,30 | 8,04 | 13,93 | 5,49 | 124,61 | 304,52 | 2,36 | 1,91 |
| C29 | 7,76 | 37,85 | 85,55 | 7,99 | 14,50 | 5,19 | 119,70 | 278,24 | 2,35 | 2,13 |
| C30 | 6,06 | 29,21 | 62,68 | 6,36 | 11,28 | 4,18 | 91,91 | 212,91 | 1,73 | 1,66 |
| C31 | 4,27 | 24,37 | 58,02 | 6,91 | 10,92 | 3,29 | 73,95 | 165,89 | 1,53 | 1,35 |
| C32 | 2,81 | 15,37 | 35,41 | 3,75 | 6,86 | 2,35 | 53,64 | 120,45 | 1,00 | 0,94 |
| C33 | 4,15 | 11,31 | 35,85 | 4,93 | 6,38 | 1,79 | 39,96 | 84,41 | 0,85 | 0,73 |
| C34 | 1,28 | 11,35 | 18,02 | 1,96 | 3,70 | 1,31 | 29,69 | 64,37 | 0,56 | 0,42 |
| C35 | 1,03 | 4,96 | 14,55 | 2,78 | 3,24 | 1,08 | 25,49 | 58,75 | 0,53 | 0,35 |
| C36 | ND | 5,03 | 15,19 | 0,87 | 4,58 | 0,83 | 24,55 | 52,85 | 0,39 | 0,25 |
| Σ | 85,98 | 394,61 | 791,34 | 112,74 | 212,87 | 73,18 | 1124,84 | 2755,26 | 21,83 | 21,16 |
| C17/Pristano | 3,48 | 4,54 | ND | 0,95 | 0,83 | 1,07 | 0,86 | 0,94 | 2,44 | 2,98 |
| C18/Fitano | 2,26 | ND | ND | 1,59 | 1,50 | 1,47 | 1,51 | 1,46 | 4,14 | 0,09 |
| Pristano/Fitano | 1,75 | ND | ND | 3,90 | 3,28 | 3,74 | 2,89 | 3,15 | 12,05 | 1,80 |
| Impar/Par | 1,09 | 1,05 | 1,09 | 1,16 | 1,12 | 1,06 | 1,02 | 1,03 | 1,06 | 1,18 |
| (Impar/Par)<21 | 1,74 | 2,13 | 2,97 | 1,14 | 1,31 | 1,30 | 1,18 | 1,46 | 1,15 | 1,91 |
| (Impar/Par)>22 | 1,05 | 1,00 | 1,08 | 1,16 | 1,04 | 0,98 | 1,01 | 1,00 | 1,05 | 1,05 |
| CPI | 1,10 | 1,08 | 1,16 | 1,19 | 1,14 | 1,05 | 1,07 | 1,05 | 1,11 | 1,11 |

A análise comparativa entre os sítios ambientais da REFAP e os da Refinaria Ipiranga, indica que o tratamento da Ipiranga parece ser mais efetivo que o da REFAP, tomando por base os n-alcanos mais leves. Os resultados mostraram que tanto para o sedimento quanto para a água dos pontos que receberam alguma influência das duas refinarias, os relativos à Refinaria Ipiranga apresentam níveis mais baixos desta fração de hidrocarbonetos. No entanto, é importante salientar que os volumes processados pelas refinarias são diferentes, sendo que a REFAP processa em média quinze vezes mais matéria-prima que a Ipiranga.

Nos pontos considerados fora da influência das refinarias, foi possível observar que neles existem contaminação antrópica e de influência biogênica. Isto é explicado, uma vez que estes pontos possuem características especiais, sendo que o Arroio Sapucaia, onde são lançados os efluentes da REFAP, fica localizado em uma zona de grande densidade populacional, sem saneamento básico, possuindo grande proliferação de algas resultantes das claras condições de eutrofização causada pelo aporte de efluentes domésticos neste corpo de água.

O Saco da Mangueira, onde são lançados os efluentes da Refinaria Ipiranga, fica próximo ao parque industrial do município de Rio Grande e da rodovia BR 392, estando localizado na região estuarina da Lagoa dos Patos, e devido a isso, submetido a um importante aporte de matéria orgânica originado pela biota estuarina, que inclui o zooplâncton, fitoplâncton, macroalgas e macrófitas diversas.

4.4. Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)

Os HPAs encontrados no petróleo são formados por moléculas de até 2 a 5 anéis aromáticos, importantes contaminantes, uma vez que são tóxicos aos seres vivos podendo ser carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, além de se bioacumularem nas diferentes cadeias tróficas

Uma alternativa para se verificar as fontes de HPAs no meio ambiente é a utilização de índices geoquímicos, que foram propostos para auxiliarem nas interpretações ambientais e geológicas. No presente estudo foram calculados os índices naftaleno/fenantreno (Naf/Fen), Fenantreno/Antraceno (Fen/Ant), Fluoranteno/Pireno (Fl/Pi), Benzo(a)antraceno/Criseno (Bz(a)An/Cris), Naftalenos metilados/naftalenos (MetilNaf/Naf), a porcentagem de compostos com 4 e 5 anéis (% 4-5 Anéis) e a porcentagem de compostos com 2 e 3 anéis (% 2-3 Anéis).

A razão naftaleno / fenantreno (maior que 1) é usada para diagnosticar aportes de petróleo fresco, uma vez que os compostos derivados de fenantreno podem ser pirogênicos, petrogênicos e diagenéticos, os naftalênicos são característicos de óleo cru e pouco degradado.

A razão fenantreno/antraceno é usada para identificar as fontes de HPAs, resultados acima de 10 indicam fontes petrogênicas e abaixo de 10 apontam fontes pirogênicas.

A razão fluoranteno/pireno é empregada pra estabelecer a temperatura de combustão, valores maior que 1 indica uma combustão de alta temperatura (portanto pirogênico), enquanto que valores abaixo de 1 indicam combustão a menores temperaturas. O emprego de apenas um, ou poucos índices são frequentemente insuficientes e por vezes apresentam resultados conflitantes nas análises de processos ambientais, pois dependem de interações complexas de inúmeros fatores físicos, químicos e biológicos. Assim para uma maior segurança na identificação das fontes pode-se lançar mão do uso destas relações conjugadas, quando fenantreno / antraceno > 10 e fluoranteno / pireno >1 a origem é petrogênica e quando fenantreno/antraceno < 10 e fluoranteno/pireno < 1 indica predominância de fontes pirolíticas.

Para determinar a presença de hidrocarbonetos petrogênicos utiliza-se as seguintes razões, nos seus respectivos valores: benzo(a)antraceno / criseno entre 0,06 e 0,4; fluoranteno / pireno entre 0,6 e 1,4; Naftalenos metilados/ naftaleno (metilnaftalenos/naf), mostrando uma predominância de metilados, indica a presença de HPAs de origem petrogênica no ambiente estudado.

O petróleo contém uma mistura de HPAs predominando as espécies de 2 e 3 anéis aromáticos. Isso é decorrente dos precursores biológicos que os originaram e das condições de maturação ao longo do tempo, deste modo estes HPAs apresentam características que os diferem dos HPAs de origem pirolítica, que apresentam espécies de maior peso molecular com maior número de anéis, normalmente de 4 a 5 anéis aromáticos.

HPAs nos sedimentos

Para a REFAP é possível notar (Fig. 20) que o ponto REFAP 1 não está contaminado por HPAs de petróleo (Tab. 9) enquanto que o ponto REFAP 2 apresentou alguns compostos de baixo peso molecular, como o naftaleno e seus derivados metilados, o que indica contaminação recente por Hidrocarbonetos de petróleo. Também foram encontrados HPAs de peso molecular mais alto, como o Pireno, Benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, mostrando que existe associado uma contaminação pirolítica. Neste ponto também foi encontrado um teor considerável de perileno, que ocorre naturalmente nos sistemas aquáticos pois é sintetizado por bactérias, fungos ou algas, embora o aporte natural seja geralmente baixo se comparado com fontes antropogênicas (WITT, 1995; READMAN et al., 2002). O fitoplâncton tal como as diatomáceas têm sido apontados como precursores para o perileno em ambientes aquáticos marinhos e continentais.

O perileno é considerado o mais importante HPA diagenético encontrado em sedimentos, embora produzido *in situ* por degradação biogênica sob condições

anóxicas de precursores (BAUMARD et al., 1998; VEIGA, 2003). A grande abundância do perileno quando comparada aos demais HPA pode ser usada como indicativo de origem natural deste composto. É importante ressaltar que os mesmos compostos de alto peso molecular são encontrados no ponto REFAP 3, o que nos sugere a existência de uma contaminação antrópica crônica por hidrocarbonetos provavelmente pirolíticos.

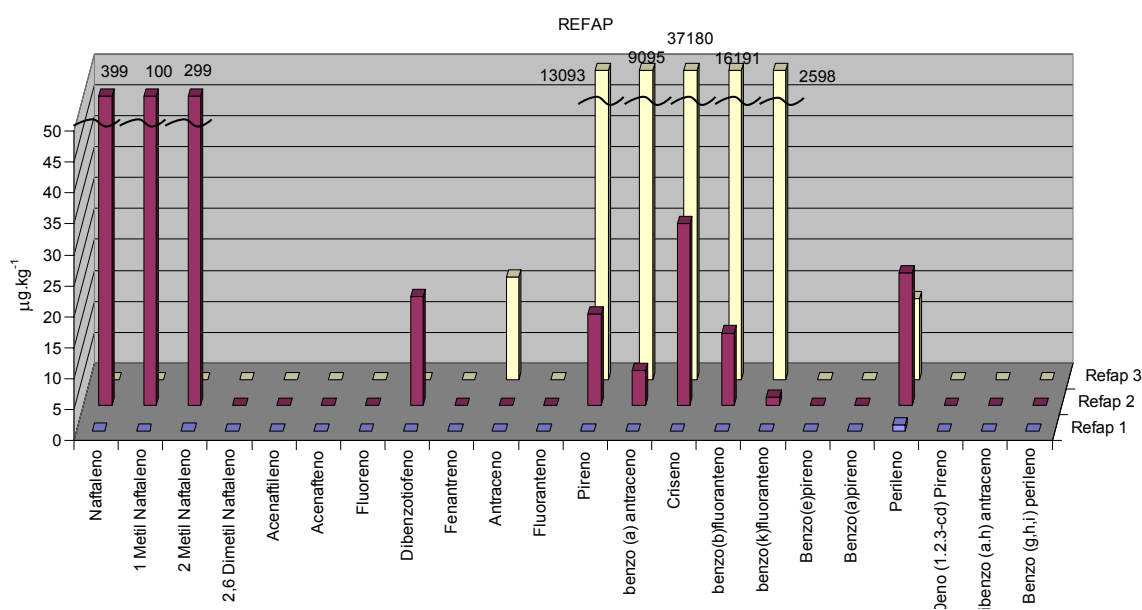


Figura 20 Concentração de HPA nos sedimentos na área da REFAP

Já para a refinaria Ipiranga, no período de coleta com a empresa em funcionamento, pode-se observar uma maior concentração de compostos pesados e de médio peso molecular (Fig. 21). O ponto Ipiranga Captação apresenta maior concentração do que os outros pontos, no entanto, no ponto Ipiranga Efluentes é possível notar praticamente os mesmos compostos encontrados no Ipiranga Captação. Este fato pode ser explicado pela hidrodinâmica do local, a qual determina que a sedimentação seja mais efetiva no ponto com menos energia, neste caso é o ponto Ipiranga Captação, onde os efeitos diretos de ondas e correntes são menores, uma vez que está localizada em uma reentrância protegida, no Saco da Mangueira.

No ponto da Ponte Preta, não foram encontradas grandes concentrações de HPA, e os presentes, indicam uma contaminação de origem pirolítica, ou por “runoff” da Rodovia BR-392.

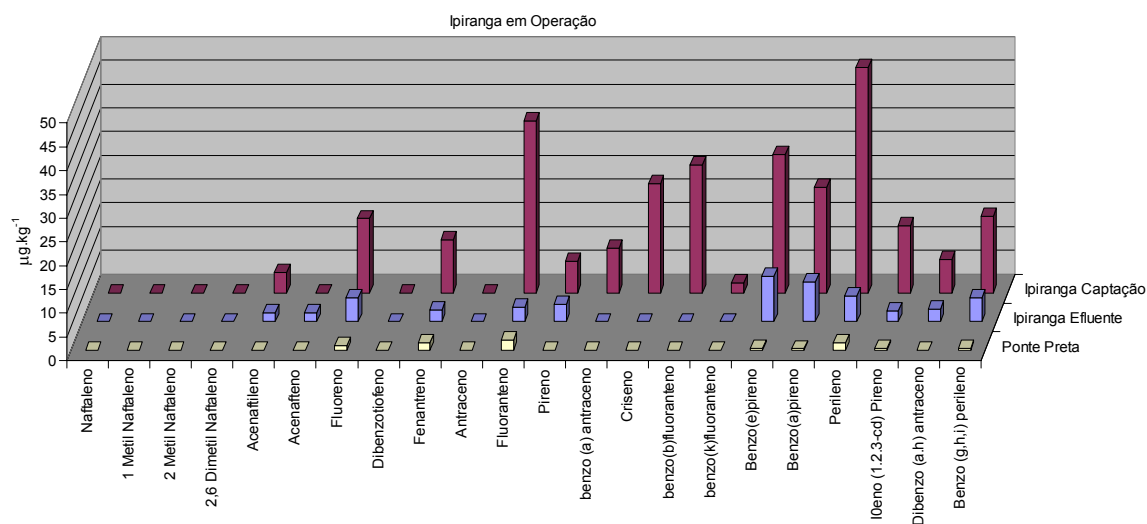


Figura 21 Concentração de HPAs nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga durante o período de operação.

Para a Ipiranga fora de operação, observa-se no ponto de captação a presença da maior parte dos HPAs estudados, porém com o predomínio de HPAs leves (Fig. 22). Esses resultados sugerem uma contaminação recente, possivelmente causada pela limpeza dos equipamentos e estruturas da empresa. Por outro lado no ponto Ipiranga Efluentes, verifica-se a presença de compostos mais pesados indicando uma contaminação pirolítica. No ponto da Ponte Preta foram verificadas baixas concentrações, especialmente de compostos indicativos de origem possivelmente pirolítica. Os dados relativos a estas amostras estão citados na Tabela 9.

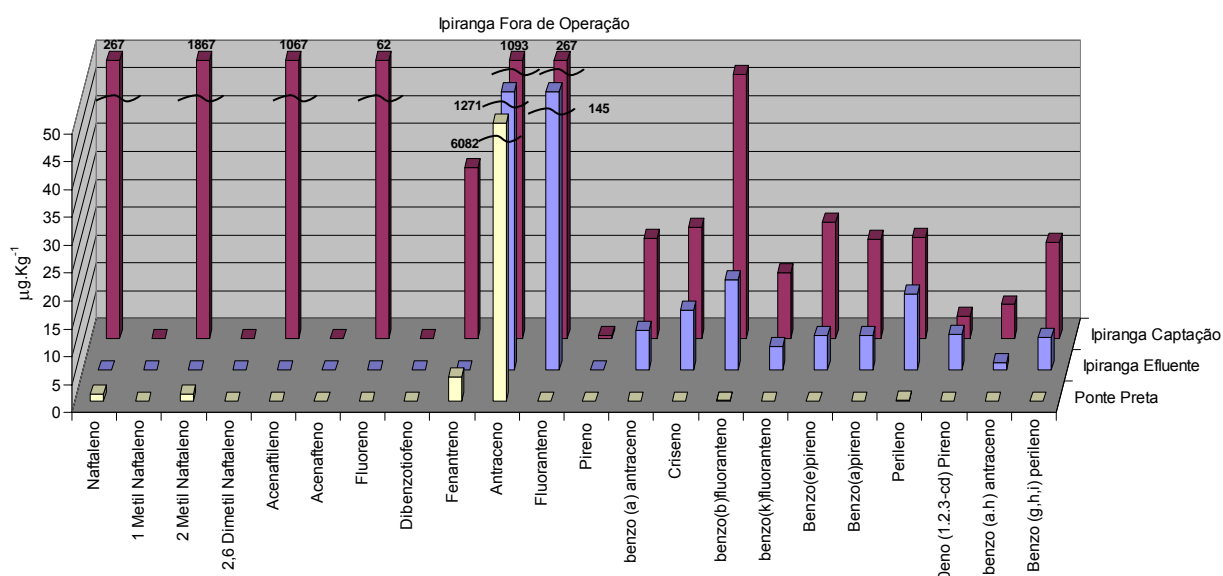


Figura 22 Concentração de HPAs nos sedimentos na área da Refinaria Ipiranga fora de operação.

Tabela 9. Teor de HPAs nos sedimentos nos pontos Amostrais ($\mu\text{g kg}^{-1}$).

| Parâmetros | controle | Refinaria Fora de Operação | | | Refinaria em Operação | | | REFAP 1 | REFAP 2 | REFAP 3 |
|-----------------------------------|----------|----------------------------|-------------------|-------------|-----------------------|-------------------|-------------|---------|---------|----------|
| | | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | | | |
| Naftaleno | 66,67 | ND | 266,67 | 1,28 | ND | ND | ND | 0,04 | 398,64 | ND |
| 1 Metil Naftaleno | 133,33 | ND | ND | 0,04 | ND | ND | ND | ND | 99,67 | ND |
| 2 Metil Naftaleno | 266,67 | ND | 1866,67 | 1,28 | ND | ND | ND | 0,04 | 299,01 | ND |
| 2,6 Dimetil Naftaleno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Acenaftileno | ND | 0,04 | 1066,67 | ND | 1,90 | 4,23 | ND | ND | ND | ND |
| Acenafteno | ND | ND | ND | ND | 1,90 | ND | ND | ND | ND | ND |
| Fluoreno | ND | ND | 62,16 | 0,08 | 5,00 | 15,59 | 1,04 | ND | ND | ND |
| Dibenzotiofeno | ND | 0,04 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 17,59 | ND |
| Fenantreno | 0,08 | ND | 30,71 | 4,39 | 2,44 | 11,07 | 1,69 | ND | ND | ND |
| Antraceno | ND | 1270,64 | 1093,45 | 6081,82 | ND | ND | ND | ND | ND | 16,54 |
| Fluoranteno | 0,29 | 144,83 | 266,67 | ND | 3,10 | 36,16 | 2,26 | ND | ND | ND |
| Pireno | 0,04 | 0,04 | 0,59 | ND | 3,71 | 6,68 | ND | ND | 14,79 | 13092,71 |
| benzo (a) antraceno | 0,12 | 7,13 | 17,94 | ND | ND | 9,32 | ND | ND | 5,58 | 9094,96 |
| Criseno | 0,04 | 10,79 | 19,98 | 0,03 | ND | 22,91 | ND | ND | 29,38 | 37180,02 |
| benzo(b)fluoranteno | 0,04 | 16,27 | 47,44 | 0,15 | ND | 26,91 | ND | ND | 11,68 | 16191,27 |
| benzo(k)fluoranteno | ND | 4,20 | 11,90 | 0,03 | ND | 2,16 | ND | ND | 1,32 | 2598,50 |
| Benzo(e)pireno | ND | 6,32 | 20,86 | 0,11 | 9,62 | 29,05 | 0,45 | ND | ND | ND |
| Benzo(a)pireno | ND | 6,22 | 17,79 | 0,02 | 8,42 | 22,13 | 0,36 | ND | ND | ND |
| Perileno | 0,28 | 13,61 | 18,25 | 0,22 | 5,37 | 47,45 | 1,61 | 0,93 | 21,38 | 13,13 |
| Indeno (1.2.3-cd) Pireno | 0,03 | 6,42 | 4,02 | 0,08 | 2,32 | 14,09 | 0,48 | ND | ND | ND |
| Dibenzo (a.h) antraceno | ND | 1,35 | 6,16 | 0,02 | 2,65 | 6,96 | 0,09 | ND | ND | ND |
| Benzo (g,h,i) perileno | 0,03 | 5,79 | 17,27 | 0,08 | 4,97 | 16,03 | 0,48 | ND | ND | ND |
| Σ 16 HPAs Prioritários EPA | 67,33 | 1473,71 | 2929,41 | 6087,96 | 36,43 | 194,24 | ND | 0,04 | 461,40 | 78174,00 |
| Σ 13 HPAs CONAMA | 333,90 | 1441,04 | 4715,45 | 6088,91 | 29,13 | 135,04 | ND | 0,08 | 747,41 | 59384,23 |
| Σ HPAs Totais | 467,61 | 1493,68 | 4835,18 | 6089,61 | 51,42 | 270,74 | 8,45 | 1,01 | 899,05 | 78187,12 |
| Σ HPAs 2-3 anéis | 467,04 | 1415,54 | 4652,98 | 6088,89 | 14,35 | 67,05 | 5,00 | 0,08 | 814,92 | 16,54 |
| Σ HPAs 4-5 anéis | 0,57 | 78,14 | 182,19 | 0,72 | 37,08 | 203,68 | 3,45 | 0,93 | 84,13 | 78170,59 |
| % 2-3 Anéis | 99,88 | 94,77 | 96,23 | 99,99 | 27,90 | 24,77 | 59,16 | 7,90 | 90,64 | 0,02 |
| % 4-5 Anéis | 0,12 | 5,23 | 3,77 | 0,01 | 72,10 | 75,23 | 40,84 | 92,10 | 9,36 | 99,98 |
| Naf/Fen | 784,62 | ND | 8,68 | 0,29 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| MetilNaf/Naf | 6,00 | ND | 7,00 | 1,03 | ND | ND | ND | 1,00 | 1,00 | ND |
| Fl/Pi | 7,42 | 3622,86 | 449,41 | ND | 0,84 | 5,42 | ND | ND | ND | ND |
| Bz(a)Na/Cris | 3,12 | 0,66 | 0,90 | ND | ND | 0,41 | ND | ND | 0,19 | 0,24 |
| Fen/Ant | ND | ND | 0,03 | 0,00 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |

HPAs na água

A Concentração da maior parte das espécies de HPAs investigada na água foi muito pequena em todos os pontos analisados, independente da área estudada (REFAP ou Ipiranga). Uma pequena diferença foi notada no ponto Ipiranga Captação, que mostrou uma maior quantidade de HPAs leves, quando a refinaria estava fora de operação, tal como pode ser visto nas Figuras 23, 24 e 25.

Das 22 espécies de HPAs analisadas não foram encontradas: 2,6 Dimetil Naftaleno, Acenaftileno, Perileno, Indeno(1,2,3-cd)Pireno, Dibenzo(a,h)antraceno. Além de algumas espécies como o Acenafteno, Criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno e Benzo(g,h,i)perileno foram encontradas apenas no ponto Ponte Preta, o qual se localiza afastado do sitio de impacto direto da Refinaria Ipiranga (Tab. 10).

Mesmo não sendo usual a utilização dos índices geoquímicos relativos às amostras de HPAs na água, estes foram calculados com o intuito de se verificar a relação com o sedimento e assim auxiliar a interpretação dos resultados. Porém esses resultados devem ser admitidos dentro das limitações inerentes a este tipo de abordagem.

Em linhas gerais, verificou-se que boa parte dos índices não puderam ser calculados devido a baixa frequência em uma mesma amostra da maior parte dos HPAs necessárias para a efetivação dessas razões.

Ao comparar-se os pontos da REFAP, com os da Ipiranga em funcionamento nota-se que o sitio da REFAP apresenta maior concentração de HPAs de alto peso molecular, verifica-se ademais que o somatório de todos os HPAs analisados é alta, inclusive os leves nas amostras de sedimento, fato que não foi observado nas amostras de água. Então, se a amostragem de água efetuada neste trabalho for

representativa da média ambiental, pode-se dizer que este sitio está contaminado por aporte crônico de HPAs.

Já para o sitio da Ipiranga a maior contaminação é por HPAs pesados, sugerindo uma contaminação crônica principalmente associada aos pontos com maior teor de sedimentos finos. A origem dos principais HPAs dos sedimentos dessa região já foi atribuída a fontes predominantemente pirolíticas (CORDEIRO, 2003).

Quando são comparados os períodos em que a refinaria Ipiranga estava parada, com o período em funcionamento, pode-se dizer que a contaminação é mais elevada no período em que a empresa está fora de operação, uma vez que se pode notar a presença de HPAs leves, indicando aportes recentes de contaminantes de petróleo.

Portanto, mais uma vez há fortes indícios que o impacto ambiental por hidrocarbonetos de petróleo pode ser significativo durante os períodos de paradas técnicas das refinarias de petróleo.

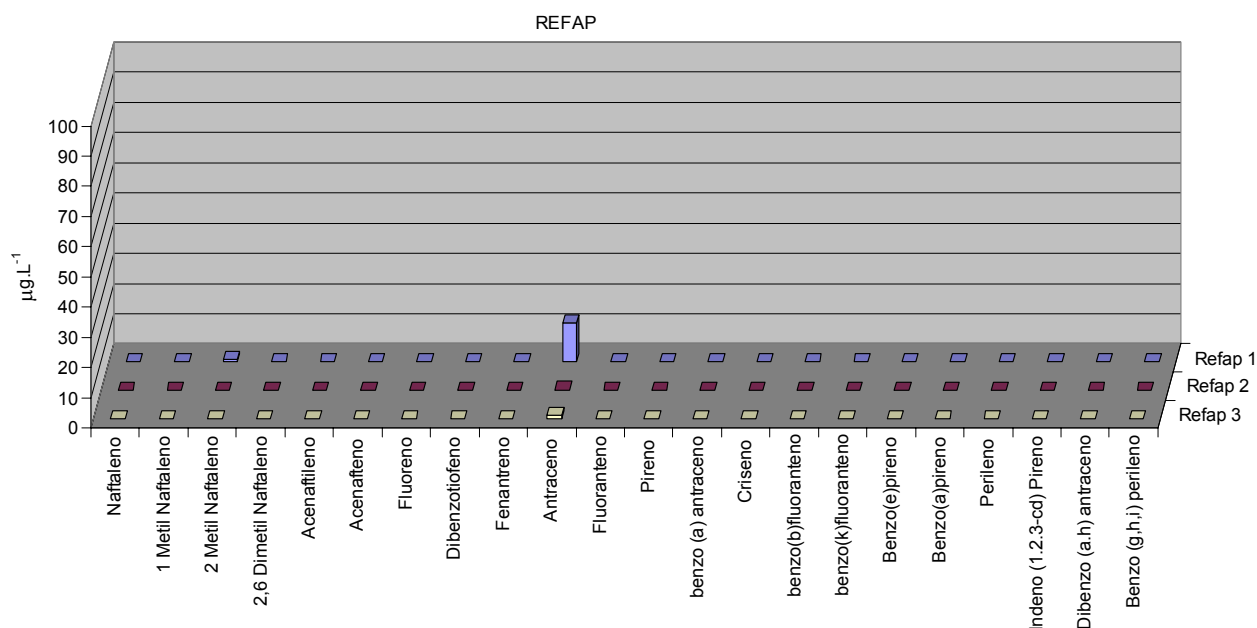


Figura 23 Concentração de HPAs na água na área da REFAP.

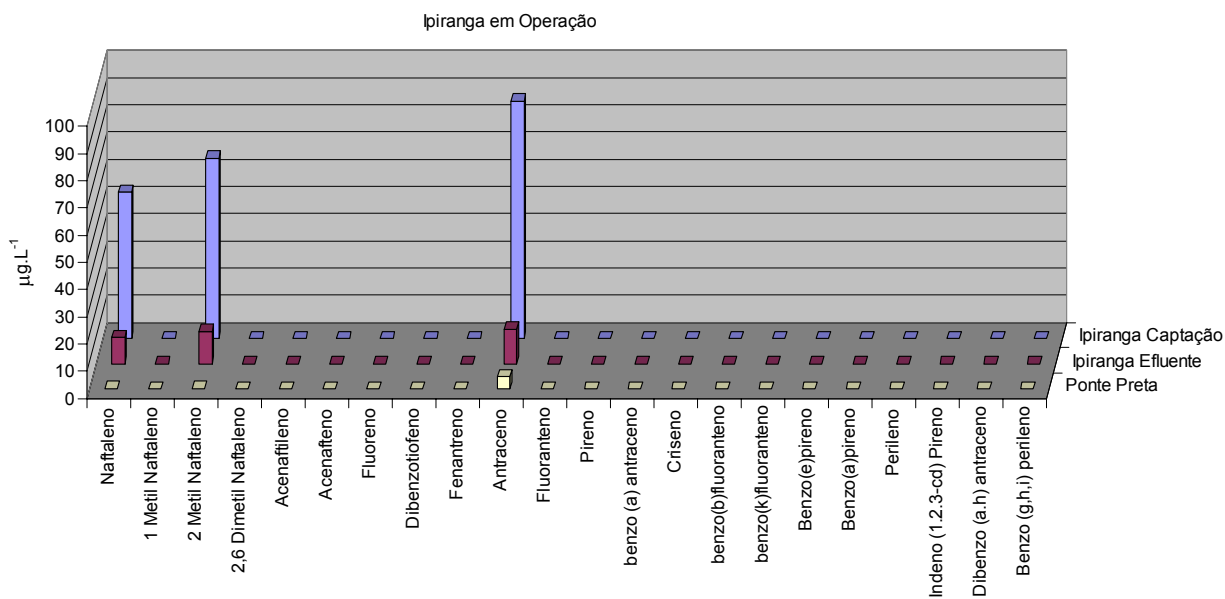


Figura 24 Concentração de HPAs água da área da Refinaria Ipiranga em operação.

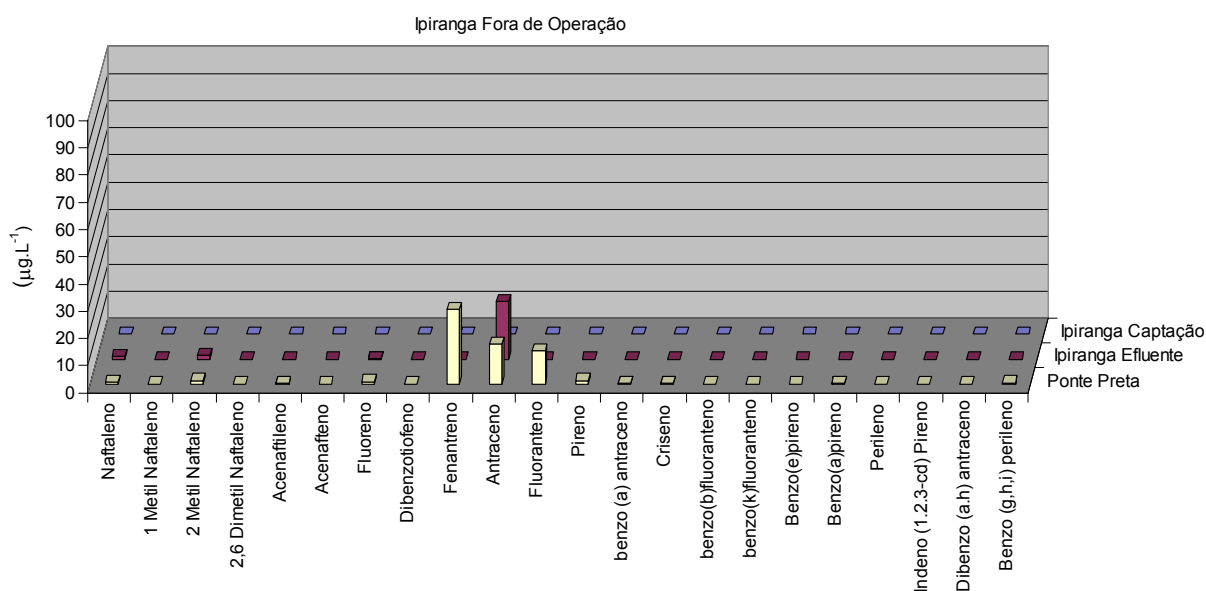


Figura 25 Concentração de HPAs na água na área da Refinaria Ipiranga fora de operação.

Tabela 10 Teor de HPAs na água nos pontos Amostrais ($\mu\text{g L}^{-1}$).

| | Controle | Refinaria Fora de Operação | | | Refinaria em Operação | | | REFAP 1 | REFAP 2 | REFAP 3 |
|-----------------------------------|----------|----------------------------|----------------------|-------------|-----------------------|----------------------|-------------|------------|------------|------------|
| | | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | Ipiranga Efluente | Ipiranga Captação | Ponte Preta | | | |
| Naftaleno | 0,001 | 0,926 | 0,027 | 0,613 | 9,713 | 53,864 | 0,318 | 0,130 | 0,005 | 0,004 |
| 1 Metil Naftaleno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0,010 | ND | ND | ND |
| 2 Metil Naftaleno | 0,001 | 1,543 | 0,010 | 1,237 | 12,008 | 66,364 | 0,297 | 0,812 | 0,034 | 0,007 |
| 2,6 Dimetil Naftaleno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Acenaftileno | ND | ND | ND | 0,197 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Acenafteno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Fluoreno | 0,001 | 0,167 | 0,001 | 0,794 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Dibenzotiofeno | ND | ND | 0,002 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Fenantreno | 0,001 | ND | 0,050 | 27,463 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Antraceno | 0,290 | 21,077 | 0,239 | 14,787 | 12,787 | 87,273 | 4,559 | 12,890 | 0,178 | 0,833 |
| Fluoranteno | 0,001 | ND | 0,002 | 12,287 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Pireno | ND | ND | 0,008 | 1,328 | ND | ND | ND | 0,004 | ND | ND |
| benzo (a) antraceno | ND | 0,002 | ND | 0,156 | 0,001 | ND | 0,001 | ND | ND | ND |
| Criseno | ND | ND | ND | 0,277 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| benzo(b)fluoranteno | ND | ND | ND | 0,059 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| benzo(k)fluoranteno | ND | ND | ND | 0,045 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Benzo(e)pireno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Benzo(a)pireno | ND | ND | ND | 0,324 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Perileno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Indeno (1.2.3-cd) Pireno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Dibenzo (a.h) antraceno | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Benzo (g,h,i) perileno | ND | ND | ND | 0,421 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Σ 16 HPAs Prioritários EPA | 0,29 | 22,17 | 0,33 | 58,75 | 22,50 | 141,14 | 4,88 | 13,02 | 0,18 | 0,84 |
| Σ 13 HPAs CONAMA | 0,29 | 23,71 | 0,34 | 59,46 | 34,51 | 207,50 | 5,18 | 13,83 | 0,22 | 0,84 |
| Naf/Fen | 2,00 | ND | 0,55 | 0,02 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| MetilNaf/Naf | 0,50 | 1,67 | 0,37 | 2,02 | 1,24 | 1,23 | 0,97 | 6,25 | 7,44 | 1,50 |
| FI/Pi | ND | ND | 0,19 | 9,25 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Bz(a)An/Cris | ND | ND | ND | 0,56 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Fen/Ant | 0,00 | ND | 0,21 | 1,86 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Σ HPAs Totais | 0,29 | 23,71 | 0,34 | 59,99 | 34,51 | 207,50 | 5,19 | 13,83 | 0,22 | 0,84 |
| Σ HPAs 2-3 anéis | 0,29 | 23,71 | 0,33 | 57,38 | 34,51 | 207,50 | 5,18 | 13,83 | 0,22 | 0,84 |
| Σ HPAs 4-5 anéis | ND | 0,00 | 0,01 | 2,61 | 0,00 | ND | 0,00 | 0,00 | ND | ND |
| % 2-3 Anéis | 100,00 | 99,99 | 97,71 | 95,65 | 100,00 | 100,00 | 99,98 | 99,97 | 100,00 | 100,00 |
| % 4-5 Anéis | ND | 0,01 | 2,29 | 4,35 | 0,00 | ND | 0,02 | 0,03 | ND | ND |

4.5. Ponto Controle

Os resultados de Hidrocarbonetos no ponto controle mostram que os hidrocarbonetos alifáticos são originados predominantemente de matéria orgânica de origem biogênica, algas e plantas superiores na sua maioria, no entanto é possível se verificar também um pequeno efeito de hidrocarbonetos petrogênicos (Tab. 11).

Em relação aos HPAs, pode-se notar indicativos de impacto pelas espécies mais leves, sugerindo fontes petrogênicas recentes. Este fato pode ser atribuído as fontes ocasionadas pelo tráfego de barcos de pescadores na região. Por outro lado este sitio localiza-se em zona rural, e assim pode sofrer algum impacto causado por máquinas agrícolas, uma vez que a água em excesso das plantações é bombeada para a lagoa.

Tabela 11 Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs para sedimento e água no Ponto Controle.

| | Controle Alifáticos | | Controle HPAs | | |
|----------|---------------------|-------|--------------------------|-----------|-------|
| | Sedimento | Água | | sedimento | Água |
| C12 | 5,82 | ND | Naftaleno | 66,67 | 0,001 |
| C13 | ND | ND | 1 Metil Naftaleno | 133,33 | ND |
| C14 | ND | ND | 2 Metil Naftaleno | 266,67 | 0,001 |
| C15 | ND | 0,18 | 2,6 Dimetil Naftaleno | 0,00 | ND |
| C16 | 3,45 | 0,29 | Acenaftileno | 0,00 | ND |
| C17 | 155,46 | 2,31 | Acenafteno | 0,00 | ND |
| PRISTANO | 11,75 | 0,66 | Fluoreno | 0,00 | 0,001 |
| C18 | 8,62 | 0,85 | Dibenzotiofeno | 0,00 | ND |
| FITANO | 6,38 | 0,38 | Fenantreno | 0,08 | 0,001 |
| C19 | 11,62 | 0,89 | Antraceno | 0,00 | 0,290 |
| C20 | 3,56 | 1,35 | Fluoranteno | 0,29 | 0,001 |
| C21 | 303,93 | 0,95 | Pireno | 0,04 | ND |
| C22 | 12,71 | 1,75 | benzo (a) antraceno | 0,12 | ND |
| C23 | 50,08 | 3,40 | Criseno | 0,04 | ND |
| C24 | 57,11 | 6,35 | benzo(b)fluoranteno | 0,04 | ND |
| C25 | 123,24 | 9,42 | benzo(k)fluoranteno | 0,00 | ND |
| C26 | 71,56 | 10,46 | Benzo(e)pireno | 0,00 | ND |
| C27 | 136,62 | 9,95 | Benzo(a)pireno | 0,00 | ND |
| C28 | 56,55 | 9,43 | Perileno | 0,28 | ND |
| C29 | 197,14 | 7,76 | Indeno (1.2.3-cd) Pireno | 0,03 | ND |
| C30 | 53,46 | 6,06 | Dibenzo (a.h) antraceno | 0,00 | ND |
| C31 | 248,91 | 4,27 | Benzo (g,h,i) perileno | 0,03 | ND |
| C32 | 42,34 | 2,81 | | | |
| C33 | 161,59 | 4,15 | | | |
| C34 | 15,17 | 1,28 | | | |
| C35 | 51,02 | 1,03 | | | |
| C36 | ND | ND | | | |

Apesar da distancia do ponto controle a zona industrial e urbana, este apresentou alguma contaminação na medida em que faz parte integrante do sistema estuarino e, portanto recebe os efeitos diretos ou indiretos das atividades antrópicas desenvolvidas neste sistema.

4.6. Considerações Legais

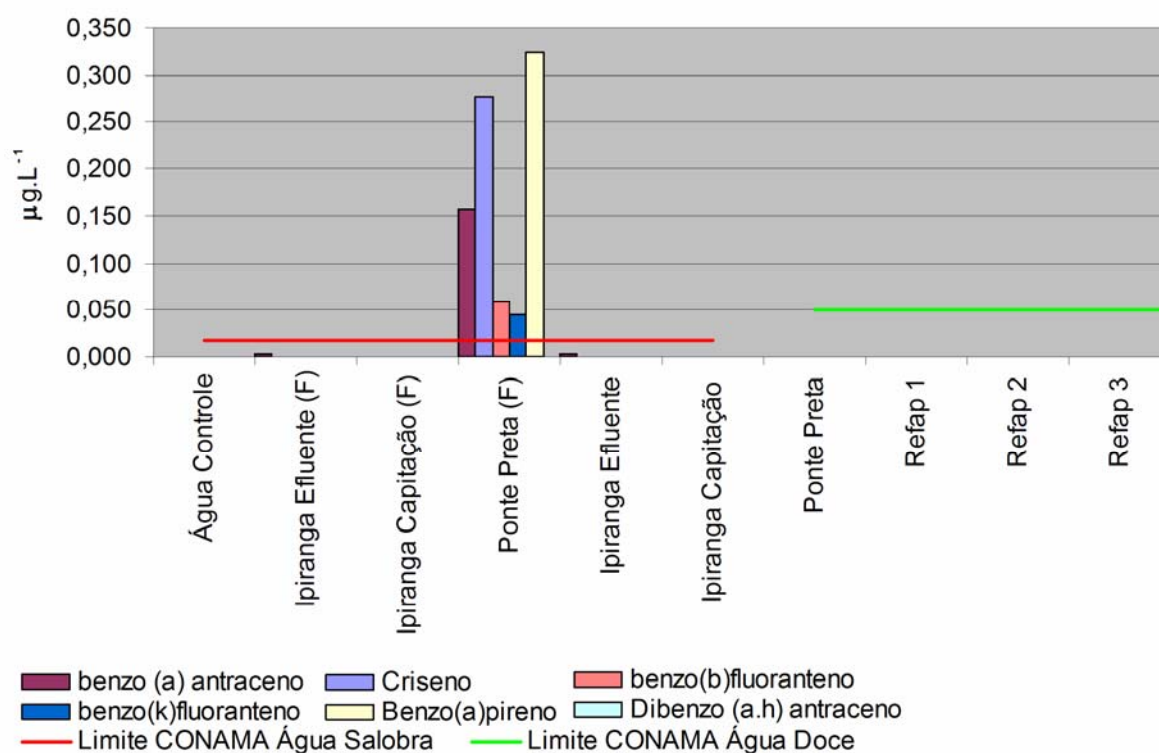
Não tendo classificação específica de enquadramento das águas do arroio Sapucaia, onde são despejados os efluentes da REFAP, tendo em vista as condições ambientais e o uso potencial das águas, este sistema será classificado, no âmbito deste trabalho, como sendo de águas doces de classe 2 segundo a Resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. As águas desta classe podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional, proteção das comunidades aquáticas, recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho), irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto, à aquicultura e à atividade de pesca.

Já a classificação das águas do Saco da Mangueira, sitio de atuação da Refinaria Ipiranga, permanece nos moldes da antiga legislação, como sendo salobra de classe B, na medida em que não foi ainda realizado o reenquadramento de acordo com a atualização da legislação das águas. Contudo esta legislação não possui parâmetros destinados aos limites de HPAs. Assim, para fins específicos deste trabalho, serão utilizados parâmetros das águas salobras de classe 1 segundo a Resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. As águas desta classe podem ser destinadas à recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas, aquicultura, pesca, abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado, irrigação de hortaliças consumidas cruas e frutas que se

desenvolvam rentes ao solo que sejam ingeridas sem remoção da película, parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público tenha contato direto.

Para classificar as águas de acordo com esta resolução, levaram-se em consideração apenas os parâmetros avaliados neste estudo. Destaca-se que a preocupação principal da comparação com os limites legais é de estabelecer uma primeira avaliação da qualidade ambiental nos sítios estudados. Portanto considera-se que o atual estudo não pode ser considerado definitivo em relação aos limites legais destes sistemas. Também é necessário salientar que só existem limites na legislação para alguns dos compostos analisados, e ficando estes restritos as classes destinadas a fins mais nobres, como o consumo humano, atividades de pesca entre outras.

Com isso pode-se dizer que os teores dos HPAs encontrados nos dois sítios submetidos ao impacto das Refinarias (REFAP e Ipiranga), encontram-se abaixo dos limites legais estabelecidos (Fig.26) para Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno e Dibenzo(a,h)antraceno que é $0,018 \mu\text{g.L}^{-1}$, para os locais de águas salinas, e $0,05 \mu\text{g.L}^{-1}$ para os de água doce



(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

Figura 26. Classificação dos HPAs conforme limites estabelecidos pelo CONAMA

Portanto pode-se dizer que apesar do impacto causado pelas refinarias estudadas, as águas dos dois sítios próximos não apresentam limitações de qualidade em termos da legislação vigente atual. Contudo verifica-se que os valores dos seis parâmetros considerados estão acima do limite estabelecido, na Ponte Preta para o período de coleta com a Refinaria Ipiranga fora de operação (Fig. 26), sendo que no período em que ela está funcionando, este ponto se mostra dentro dos limites do CONAMA. Este resultado destaca a importância das fontes resultantes do tráfego automotivo da BR 392.

Com o objetivo de se estabelecer a qualidade dos sedimentos nos dois sítios estudados (REFAP e Refinaria Ipiranga), em relação a legislação vigente, os resultados encontrados neste trabalho serão comparados com a Resolução nº 344 de 25 de março de 2004. Esta resolução trata da qualidade dos sedimentos a serem dragados em águas territoriais brasileiras, e na ausência de outra mais adequada, serão utilizados os limites previstos nessa legislação. Para os sedimentos do sítio da REFAP adotou-se os limites previstos para águas doces enquanto para o sedimento do sítio da Refinaria Ipiranga adotou-se os níveis estabelecidos para águas salinas-salobras. Para efeito de classificação são utilizados critérios de qualidade a partir de dois níveis. O nível 1, limiar abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos a biota, e nível 2, limiar acima do qual se prevê provável efeito adverso a biota (Tab.12).

Tabela 12 Critérios de qualidade para sedimento conforme Resolução CONAMA

| | Água Doce | | Água Salobra | |
|-------------------------|-----------|---------|--------------|---------|
| | Nível 1 | Nível 2 | Nível 1 | Nível 2 |
| Benzo (a) antraceno | 31,7 | 385 | 74,80 | 693,00 |
| Criseno | 31,9 | 782 | 88,80 | 763,00 |
| Benzo(a)pireno | 57,1 | 862 | 108,00 | 846,00 |
| Dibenzo (a.h) antraceno | 622 | 135 | 622,00 | 135,00 |
| Acenaftileno | 6,71 | 88,9 | 16,00 | 500,00 |
| Acenafteno | 5,87 | 128 | 44,00 | 640,00 |
| Antraceno | 46,9 | 245 | 85,30 | 1100,00 |
| Fluoreno | 41,9 | 515 | 240,00 | 2500,00 |
| Fenantreno | 111 | 2355 | 600,00 | 5100,00 |
| Fluoranteno | 21,2 | 144 | 19,00 | 540,00 |
| Naftaleno | 20,2 | 201 | 70,00 | 670,00 |
| 1 Metil Naftaleno | 34,6 | 391 | 160,00 | 2100,00 |
| Pireno | 53 | 875 | 665,00 | 2600,00 |
| □ | 1000,00 | | 3000,00 | |

Com base nos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 344/04, notou-se que os parâmetros Benzo(a)antraceno, Criseno, Acenaftileno, Antraceno, Fluoranteno, Naftaleno, 1-Metil-Naftaleno e Pireno apresentaram valores superiores a pelo menos um dos níveis (Tab13).

Tabela 13. Classificação dos HPAs conforme limites estabelecidos pelo CONAMA

| | Ipiranga Efluente (F) | Ipiranga Capitação (F) | Ponte Preta (F) | Ipiranga Efluente | Ipiranga Capitação | Ponte Preta | Refap 1 | Refap 2 | Refap 3 |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|----------------|---------|---------|---------|
| Benzo (a) antraceno | 7,13 | 17,94 | 0,00 | 0,00 | 9,32 | 0,00 | 0,00 | 5,58 | 9094,96 |
| Criseno | 10,79 | 19,98 | 0,03 | 0,00 | 22,91 | 0,00 | 0,00 | 29,38 | 37180 |
| Benzo(a)pireno | 6,22 | 17,79 | 0,02 | 8,42 | 22,13 | 0,36 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Dibenzo (a,h) antraceno | 1,35 | 6,16 | 0,02 | 2,65 | 6,96 | 0,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Acenaftileno | 0,04 | 1066,67 | 0,00 | 1,90 | 4,23 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Acenafteno | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,90 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Antraceno | 1270,64 | 1093,45 | 6081,82 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 16,54 |
| Fluoreno | 0,00 | 62,16 | 0,08 | 5,00 | 15,59 | 1,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Fenantreno | 0,00 | 30,71 | 4,39 | 2,44 | 11,07 | 1,69 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Fluoranteno | 144,83 | 266,67 | 0,00 | 3,10 | 36,16 | 2,26 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Naftaleno | 0,00 | 266,67 | 1,28 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 398,64 | 0,00 |
| 1 Metil Naftaleno | 0,00 | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 99,67 | 0,00 |
| Pireno | 0,04 | 0,59 | 0,00 | 3,71 | 6,68 | 0,00 | 0,00 | 14,79 | 13092,7 |
| Σ | 1441,04 | 2848,78 | 6087,67 | 29,13 | 135,04 | 5,45 | 0,04 | 548,07 | 59384,2 |

(F) Indica ponto coletado com a refinaria fora de operação

baixa probabilidade de efeitos a biota

provável efeito adverso a biota

Com isso pode-se dizer que os teores dos HPAs encontrados no sítio submetido ao impacto da Refinaria Ipiranga em operação, encontram-se abaixo dos limites legais para todos os parâmetros estabelecidos. Já no sítio submetido ao impacto da REFAP, pode-se notar no ponto REFAP 3 que o Benzo(a)antraceno, Criseno e Pireno, superaram o nível 2, por serem HPAs de alto peso molecular indicam uma influência pirolítica. Enquanto no ponto REFAP 2, o Naftaleno superou o nível 2 e 1-Metil-Naftaleno excedeu o nível 1, por serem HPAs de baixo peso molecular indicam contaminação recente, provavelmente de origem petrogênica. No ponto REFAP 1, nenhum dos compostos superaram os níveis estabelecidos.

O sítio da Refinaria Ipiranga fora de operação apresentou os parâmetros Acenaftileno, Antraceno, Fluoranteno e Naftaleno, acima dos limites estabelecidos, o que não foi notado no período em que a empresa estava em funcionamento quando apresentou todos os parâmetros abaixo dos limites (Tab. 13)

Levando-se em consideração a soma dos 13 HPAs citados na resolução pode-se dizer que o ponto Ponte Preta com a refinaria fora de operação e REFAP 3 estão fora dos limites estabelecidos, todos os demais estão de acordo com a resolução.

5. Conclusões

- A área de estudo da REFAP quando comparada com o sítio da Refinaria Ipiranga, apresenta maior concentração por HPAs leves, indicando contaminação recente por hidrocarbonetos petrogênicos embora ambos os sítios apresentem alguma contaminação por HPAs com alto peso molecular de influência pirolítica.

- A análise comparativa entre os sítios ambientais da REFAP e os da Refinaria Ipiranga, indica que o tratamento da Ipiranga parece ser mais efetivo que o da REFAP, tomando por base os n-alcanos mais leves.

- O sítio da Refinaria Ipiranga, mostrou maior contaminação por n-alcanos em processo de degradação quando comparado ao da REFAP.

- As águas dos sistemas aquáticos próximo das refinarias não apresentam restrição de qualidade em relação aos limites legais dos HPAs estudados.

- Os níveis de contaminação dependem não somente das fontes, mas também de vários fatores ambientais, especialmente das características do corpo aquático receptor.

- Os teores dos HPAs encontrados nos sedimentos do sítio submetido ao impacto da Refinaria Ipiranga, encontram-se abaixo dos limites legais. Já na área submetida ao impacto da REFAP, encontrou-se valores de HPAs acima dos limites estabelecidos conforme a resolução CONAMA 344/04.

- Com a Refinaria Ipiranga fora de operação, encontrou-se concentração de HPAs leves acima dos limites estabelecidos, o que não foi notado no período em que a empresa estava em funcionamento quando apresentou todos os parâmetros abaixo dos limites.

- Verificou-se um maior aporte de hidrocarbonetos provavelmente de petróleo, no período em que a Refinaria Ipiranga esta fora de operação, fato que se deve a possíveis processos de limpeza e manutenção de equipamentos.

- Nos pontos considerados fora da influência das refinarias, foi possível observar a existência de contaminação antrópica e influência biogênica.

- Pode-se observar a presença de MCNR nos cromatogramas dos pontos Ipiranga Efluente e Ipiranga Captação, tanto com a refinaria parada como em funcionamento indicando uma provável contaminação crônica destas áreas por hidrocarbonetos de petróleo.

- Mesmo nos pontos dos sítios admitidos como de impacto direto das duas refinarias, os hidrocarbonetos provem de origem mista (petrogênico, pirolítico e biogênico)

6. Referências Bibliográficas

- ABOUL-KASSIM, T.A.T. & SIMONEIT, B.R.T.,1996.** Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt .1. Aliphatic hydrocarbons - Characterization and sources. *Marine Chemistry* 54, 135-158.
- BAISCH, P. 1987.** Les oligo-éléments métalliques dans les sédiments de la Lagune dos Patos. *Mémoire dea Océanologie, Université de Bordeaux I*, 62p.
- BAISCH, P.R., NIENCHESKI, F. & LACERDA, L. 1988.** Trace Metals Distribution in sediments of the Patos Lagoon Estuary, Brasil. *Metals in Coast Environments of Latin America.* (Seeliger U., de Lacerda L. et Patchinerlam S.R., eds.). Springer-Verlag. Berlin. pp 59-64.
- BAISCH, P. 1996.** Relatório Técnico - Área Geoquímica. EIA/RIMA DEPRC/FURG. Geoquímica dos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos - Elementos metálicos e matéria orgânica (COP, NOP, P-total). FURG - laboratório de Oceanografia Geológica. 23 p.
- BAISCH, P. 1997.** Geoquímica dos Sedimentos do Estuário da Laguna dos Patos - Elementos metálicos e matéria orgânica. Relatório Técnico Final. Setor de Geoquímica. EIA/RIMA DEPRC. 52p.
- BAISCH, P., GONÇALVES, I. 1997.** Evolução do impacto de matéria orgânica e metais pesados nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos. VII Congresso Latino-americano Sobre Ciências do Mar. setembro 1997. Santos. p 60 -62.
- BAISCH, P., ZAMBONI, A., CORDEIRO, L. H. & ROCHA, A. C. 2000.** Nveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos sedimentos do estuário d Lagoa dos Patos, Rio Grande, RS. XIII Sem. Nacional de Oceanografia. Itajaí. SC. Anais, pp. 302-304
- BAISCH P.R. & MIRLEAN N. 2002.** Caracterização da Qualidade dos Sedimentos e Recomendações Para Dragagem do Canal do Porto Novo. SUPRG- Porto de Rio Grande- LOG/DEGEO/FURG. 35 p
- BAIRD C. 2002.** Química Ambiental. 2ª Ed. Editora Bookman, Porto Alegre 381p.

- BARBOSA, C.D.R., 2005.** Avaliação dos Aportes de Hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS – Brasil). Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- 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.
- BENTO D. M., 2005** Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande. RS.
- BÍCEGO, M.C. 1988.** Contribuição ao Estudo de Hidrocarbonetos Biogênicos e do Petróleo no Ambiente Marinho. Editora Resenha Tributária. Tese de Mestrado, USP/IO 156p.
- BOULOUBASSI, I., 1990.** Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, 344 p.
- BOULOUBASSI, I. & SALIOT, A., 1993.** Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* 16, 145-161.
- BRITISH PETROLEUM, 2005.** *Statistical Review of World Energy*. Disponível em: www.bp.com/statisticalreview.
- CALLIARI, L. J., 1980,** Aspectos sedimentológicos e ambientais da região sul da Lagoa dos Patos. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, 190p.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.** Aspectos físicos e químicos, Disponível no site http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/oleo/a_fisicos.asp em em 07 de novembro de 2004.

- COLOMBO, J.C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M. & CATOGGIO, J.A., 1989.** Determination of hydrocarbons sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbons distribution indexes. Case study: Río de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology* 23, 888-894.
- CONAMA, 2004.** Resolução nº 344 de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Diário Oficial da União de 07/05/2004. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/CONAMA/res/res04/res34404.xml>>
- CONAMA, 2005.** Resolução nº 357. Diário Oficial da União de 18/03/2005.
- CONNELL D. W., 1997.** *Basic concepts of Environmental Chemistry*. Boca Raton: Lewis Publishers.
- CORDEIRO, L. H. C. 2003.** Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande. p. 111.
- CLARK J.R., BROWN, D. N., 1977.** Petroleum properties and analyses in biotic and abiotic systems. In: Malis. D.C. (ed.). *Effects of petroleum on Arctic and Subarctic environments in organisms*. 1- Nature and fate of petroleum. New York: Academic press, 1-89.
- CLARK, R. B., 2001.** *Marine Pollution*. Oxford University Press, Oxford, UK. 237 p.
- FILLMANN, G., 2001.** *Appraisal and validation of rapid, integrated chemical and biological assays of environmental quality*. Tese de doutorado. University of Plymouth.
- GAUDETTE, H., MULLER, G. & STOFFERS, P. 1974.** An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, V. 44(1), p. 249-253.
- GARCIA, M.R.D., 2005.** *Contribuição de efluentes urbano-industriais da cidade do Rio Grande na contaminação por HPA's dos sedimentos do estuário da Lagoa dos*

Patos (Rio Grande, RS). Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande. RS.

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

GRIEP, G.H.; CALLIARI, L.J.; KRUG.L.C., 2001. Programa de recursos humanos da ANP para o setor petróleo e gás PRH-ANP/MME/MCT na FURG. Anais da XIV Semana Nacional de Oceanografia, Rio Grande - RS: Ed.Centro Acadêmico Livre de Oceanologia.

LIMA, G. T. N. P. 2004. Estudo dos hidrocarbonetos e metais pesados no sistema lagunar e estuarino de Tramandaí-RS. Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande. p. 162.

MARIANO, J. B., 2005. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. Editora Interciência, Rio de Janeiro/RJ. 228 p.

MEDEIROS, P. M. 2000. Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP. p. 102.

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

NRC – NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1985. *Oil in the sea, inputs, fates and effects.* National Academy Press, Washington.

PIZZOLATO, T. M., 1997. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de compostos orgânicos, por cromatografia gasosa, utilizando extração em fase sólida Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre/RS, p. 124.

PORTZ, L.C., 2005. Avaliação da Contaminação por Hidrocarbonetos em Amostras Ambientais do Estuário da Lagoa dos Patos, RS, Brasil. Monografia de Graduação em Oceanologia. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

PETROBRAS - PETRÓLEO BRASILEIRO S/A Disponível na Internet (<http://www2.petrobras.com.br/minisite/refinarias/portugues/refinarias/canoas.htm>) em 23 de setembro de 2004.

PREFEITURA DE CANOAS. Disponível na Internet (<http://www.canoas.rs.gov.br/>) em 23 de setembro de 2004

PREFEITURA DO RIO GRANDE. Disponível na Internet (<http://www.riograndevirtual.com.br/cidade/dados/index.html>) em 07 de novembro de 2004.

PRH-36 . 2003- Direito do Petróleo em Revista. Ano I Vol. 01, jan. /jul. 2003 – UFRN, Natal-RN, p. 275,

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.

REFINARIA DE PETRÓLEO IPIRANGA Disponível na Internet (http://www.lpiranga.com.br/petroleo/refinaria/conteudo_historia.htm) em 08 de novembro de 2004.

SANTELICES, B. 1977. Ecología de las algas marinas bentónicas. Universidad Católica de Chile. Santiago 384 pp

SILVA C. A. R. 2004, Análises Físico-Químicas de Sedimentos Marginais Marinhos, editora Interciência, Rio de Janeiro-RJ

SILVA, M. G.; SANTOS, P.; PEDERZOLLI E. M.; FRONZA L.; SANCHES, P J.; MACHADO, M.I. & BAISCH, P. 2005. Estudo da contaminação por hpas no sedimento em região próxima a uma refinaria de petróleo. Congresso Bras. de Oceanografia. p 235-238

SIMONEIT, B.R.T., 1978. Organic chemistry of marine sediments. In: R. Chester and J.P. Riley (eds.), Chemical Oceanography. Academic Press, New York. pp. 233-311

SIMONEIT, B. R. T. 1993. Hidrotermal alteration of organic matter in marine and

terrestrial systems. In: Organic Geochemistry – Principles and Applications (M. H. Engel & S. A. Macko, eds) Topics in Geobiology. Plenum Press. New York, V. 11, p. 397-418.

SOUZA R. S. 2004. Fatores de Formação e Desenvolvimento das Estratégias Ambientais nas Empresas. Tese de doutorado. Programa de pós-graduação em administração, universidade federal do rio grande do sul escola de administração.

SPEERS G.C., WHITEHEAD E. V., 1969 Crude petroleum, In: Eglinton G, Murphy MTJ (eds) Organic geochemistry: Methods and results. Springer-Verlag, NY, pp 638–674

STONER, D.L., 1994. Biotechnology for the Treatment of Hazardous Waste. CRC Press, Florida, EUA.

SUGUIO, K., 1973. Introdução a sedimentologia. Blücher / EDUSP. São Paulo.

TEDESCO, M. J., GIANELLO, C.; BISSANI, C.A., et al. 1995. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre : Departamento de Solos, UFRGS,. 174p.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, 1991. *Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments.* Reference methods for marine pollution studies, nº 20.

USEPA, 2003. *Procedures for the Derivation of Equilibrium Partitioning Sediment Benchmarks (ESBs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures.* U.S. Environmental Protection Agency Regions and Office of Science and Technology. Washington.

Disponível em: www.epa.gov/nheerl/publications/files/PAHESB.pdf

VEIGA I. G. 2003. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da baía de Todos os Santos / Bahia. Dissertação Mestrado. Universidade Estadual do Norte Fluminense. MACAÉ – RJ. 205 p.

VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.; NEILL, G.; BAVOR, H., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. Sci. Total Environment, v.112.

- WITT, G. 1995.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea – Marine Pollution Bulletin – 31, 237 – 248.
- WUITHIER, PIERRE et.al, 1971.** El petróleo Refino y Tratamiento químico. Publicaciones Del Instituto Francés Del Petróleo. Editora CEPESA S.A. Madrid, Vol. I, p. 940,
- ZAMBONI, A. J. 2000.** Caracterização ecotoxicológica do estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande, RS: Fundamentos e técnicas. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos/SP, p. 193.
- ZANARDI, E. 1996.** Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na Plataforma Interna Adjacente – Influência do Derrame de Maio de 1994. Tese de Mestrado, USP 112p.