



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO GRANDE
DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

LABORATÓRIO DE OCEANOGRAFIA GEOLÓGICA – SETOR DE GEOQUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA FÍSICA, QUÍMICA E GEOLÓGICA



PÓS-GRADUAÇÃO EM OCEANOGRAFIA
FÍSICA - QUÍMICA - GEOLÓGICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS



Eng. Lice Fronza

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch

Co-orientador:

Prof. Dr. Pedro José Sanches Filho

Rio Grande, agosto de 2006



*"Tudo é possível para quem crê."
(Mc 9:23)*

*"Nem que eu bebesse o mar, encheria o que eu tenho de fundo."
(Djavan)*

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, meu grande companheiro, fonte de inspiração e conforto nas horas difíceis.

A todos que me ajudaram vai o meu muito obrigado. Rogo a Deus para que, como prova de gratidão, conceda a todos os que me ajudaram as graças de que necessitam.

Ao PRH-027 FURG/ANP/MCT e FINEP.

Ao Laboratório de Oceanografia Geológica – LOG/DGEO/FURG.

À Superintendência do Porto do Rio Grande.

Ao Laboratório de Contaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática – CONECO / FURG.

Ao Laboratório de Sedimentologia / FURG.

Ao Laboratório de Óleoquímica / FURG.

Ao Laboratório de Química Orgânica / UFRGS.

Resumo

Os hidrocarbonetos derivados do petróleo são causa de grande preocupação ambiental devido à elevada toxicidade para os seres vivos, especialmente de algumas espécies aromáticas, sendo até mesmo classificadas como carcinogênicas e mutagênicas.

A presente pesquisa estudou a capacidade de liberação destes compostos para a coluna de água a partir de sedimentos provenientes de cinco locais suscetíveis a impactos por hidrocarbonetos e potencialmente contaminados da área portuário-estuarina da cidade do Rio Grande, RS, Brasil.

A liberação dos hidrocarbonetos foi simulada em testes de elutriação e submetida a diferentes tempos de repouso, 60, 90 e 120 min, a fim de determinar o tempo de residência destas substâncias na coluna de água após um evento crítico de ressuspensão.

As análises dos hidrocarbonetos foram realizadas por cromatografia gasosa, acoplada a um detector de ionização por chama para identificação dos hidrocarbonetos alifáticos e a um detector de massa para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Os mesmos índices geoquímicos indicativos da origem da contaminação nos sedimentos foram utilizados para descrever os hidrocarbonetos liberados dos sedimentos para os elutriatos.

O procedimento de normalização dos teores de hidrocarbonetos pela quantidade de sedimento da elutriação aparece como uma importante ferramenta para qualificar a análise da liberação destes compostos.

O estudo constatou que os sedimentos contaminados, durante eventos de ressuspensão, agem como fonte de contaminação por hidrocarbonetos alifáticos e por HPAs para a coluna de água.

Para os compostos alifáticos não foi verificada influência das características texturais dos sedimentos sobre o tempo de residência na coluna de água. Em geral, o tempo de residência médio determinado foi de 89 horas. O impacto decorrente de uma dragagem analisado através de um modelo empírico é interpretado como leve, uma vez que as quantidades liberadas são similares a pequenos derrames habitualmente verificados na região. Uma alta capacidade de liberação e de re-aprisionamento aos sedimentos foi identificada para os n-alcenos ímpares C29, C33 e C17.

Os HPAs identificados em quase todos os elutriatos foram o antraceno, naftaleno e fenantreno. Foi caracterizada uma contaminação pontual no Posto Náutico. Se neste local viesse a ocorrer uma dragagem, de acordo com o modelo empírico, os compostos benzo(a)antraceno e criseno ultrapassariam os limites do CONAMA e WQC, enquanto o benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno ultrapassariam o WQC. Salienta-se que os dados apresentados podem estar subestimados de acordo com o modelo empírico utilizado e as limitações metodológicas do presente estudo.

Palavras Chave: hidrocarbonetos; elutriação; dragagem; impacto ambiental; Estuário da Lagoa dos Patos

Abstract

The petroleum derivative hydrocarbons are cause of great environmental concern due to its raised toxicity to living beings, especially from some aromatic ones, being even classified as carcinogenic and mutagenic.

The present research studied the release capacity of these compounds to the water column from the sediments coming from five hydrocarbons impacts susceptible places potentially contaminated in estuarine harbor area of Rio Grande City, RS, Brazil.

The hydrocarbons release was simulated by elutriation tests and submitted to different rest times, 60, 90 and 120 min, in order to determine the residence time of these substances on the water column after a critic resuspension event.

The hydrocarbons analyses had been carried out by gaseous chromatography, connected to a flame ionization detector for identification of aliphatic hydrocarbons and connected to a mass detector for polycyclic aromatic ones (PAHs).

The same geochemical index used for sediments as indicative of contamination origin had been used to describe the hydrocarbons released to elutriate from sediments.

The procedure hydrocarbon content normalization for the sediment amount on elutriation appears as an important tool to qualify the release analysis of these compounds.

The study evidenced that contaminated sediments, during resuspension events, acts as a source of contamination to the water column by aliphatic hydrocarbons and PAHs.

To the aliphatic composites was not verified an influence of sediments texture characteristics on water column residence time. In general, 89 hours was determined as mean residence time. The dredge impact was analyzed by an empiric model and is interpreted as weak therefore the released quantities are similar to small spills usually verified on the region. A high release and recapture sediment capacity was identified to the odd n-alkanes C₂₉, C₃₃ and C₁₇.

In almost all elutriates was identified the HPAs anthracene, naphthalene and phenanthrene. A punctual contamination was characterized in Posto Náutico (nautic oil station). If on this site occurs a dredge work, due to de empiric model, the composites benzo(a)anthracene and chrysene will exceed the CONAMA and WQC limits while benzo(b)fluoranthene, benzo(k) fluoranthene and benzo(a)pyrene will exceed the WQC limits. The shown data can be sub estimated in agreement with the present study empiric model used and methodological limitations.

Words Key: hydrocarbons; elutriation; dredge; environmental impact; Patos Lagoon Estuary.

Lista de Abreviaturas

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPI	Índice Preferencial de Carbono
Eh	Potencial de oxi-redução
EIA/RIMA	Estudo de Impacto Ambiental/ Relatório de Impacto Ambiental
GC/FID	<i>Gas Chromatography / Flame Ionization Detector</i>
GC/MS	<i>Gas Chromatography / Mass Detector</i>
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
K _{oc}	Coeficiente de partição octanol carbono
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol água
LD	Limite de detecção
LPC	<i>Limiting Permissible Concentration</i>
pH	Potencial de hidrogênio
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WQC	<i>Water Quality Criteria</i>
Σ	Somatório

<i>ÍNDICE</i>	<i>Página</i>
1	Introdução 1
2	O petróleo e seu comportamento no ambiente aquático 5
3	Efeito dos hidrocarbonetos nos organismos 12
4	Elutriação 13
5	Extração dos hidrocarbonetos 15
6	Legislação vigente 16
7	Dragagem local 18
8	Caracterização da região de estudo 21
	8.1 A Lagoa dos Patos e seu estuário..... 21
	8.2 Área de estudo 23
9	Objetivos 24
10	Materiais e Métodos 25
	10.1 Estratégia amostral..... 25
	10.2 Coleta 26
	10.3 Limpeza e preparação dos materiais 29
	10.4 Procedimentos com a água 30
	10.5 Procedimentos com o sedimento..... 30
	10.6 Elutriação..... 31
	10.7 Testes de extração..... 33
	10.8 Extração e “ <i>clean up</i> ” 33
	10.9 Metodologia Analítica 34
	10.9.1 GC/FID 35
	10.9.2 GC/MS..... 36
	10.9.3 Cromatografia iônica 36
11	Resultados e Discussões 38
	11.1 Caracterização da água e dos sedimentos..... 38
	11.2 Resultados dos experimentos 41
	11.3 Hidrocarbonetos 45
	11.4 Hidrocarbonetos alifáticos..... 47
	11.4.1 Somatório dos n-alcenos e identificação da origem 52
	11.4.2 Normalização das concentrações dos alifáticos 57
	11.4.3 Tempo de residência dos compostos alifáticos 61
	11.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos..... 64
	11.5.1 Somatório dos HPAs e identificação da origem..... 68
	11.5.2 Normalização das concentrações dos HPAs 71
12	Presença dos hidrocarbonetos na dragagem local 71
	12.1 Cálculo dos hidrocarbonetos alifáticos presentes numa dragagem 73
	12.2 Cálculo dos HPAs presentes numa dragagem 76
13	Conclusões 80
14	Recomendações 82
15	Referências Bibliográficas 83
16	Anexos 96

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 2.1 – Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.	7
Tabela 2.2 – Taxas de degradação de algumas espécies de HPAs.	8
Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs estudados:	9
Tabela 10.2.1 – Coordenadas dos pontos de amostragem em UTM e Cartesianos.	27
Tabela 11.1.1 – Dados de pH, Eh e Condutividade iniciais.	38
Tabela 11.1.2 – Características dos sedimentos das amostras.	39
Tabela 11.1.3 – Dados do carbono orgânico total (COT) no peso seco do sedimento.	40
Tabela 11.2.1 – Concentração dos cátions e ânions analisados por cromatografia iônica.	44
Tabela 11.3.1 – Resultados do teste de extração líquido/líquido.	46
Tabela 11.4.1.1 – Índices para os hidrocarbonetos alifáticos dos elutriatos dos pontos Controle, Coroa do Boi e Refinaria.	53
Tabela 11.4.1.2 – Índices para os hidrocarbonetos alifáticos dos elutriatos dos pontos Porto Novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro.	53
Tabela 11.4.2.1 – Peso úmido, peso seco e fator de normalização das concentrações dos hidrocarbonetos detectados pelo peso úmido de sedimento utilizado nas elutriações.	58
Tabela 11.4.3.1 – Inclinação da reta de decaimento das concentrações dos elutriatos.	62
Tabela 11.4.3.2 – Tempos de residência nos experimentos laboratoriais.	64
Tabela 11.5.1 – Média das recuperações dos compostos surrogados nos elutriatos.	65
Tabela 11.5.2 – Resultados brutos dos HPAs liberados nos elutriatos do Controle, Coroa do Boi e Refinaria.	66
Tabela 11.5.3 – Resultados brutos dos HPAs liberados nos elutriatos do Porto novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro.	66
Tabela 11.5.1.1 – Valores de referência para os Índices dos HPAs.	69
Tabela 11.5.1.2 – Índices para os HPAs dos elutriatos da Refinaria e Posto Náutico.	69
Tabela 12.1.1 – Concentração e quantidade de n-alcenos liberados pra coluna de água num despejo da draga supondo conter sedimentos de um dos locais estudados.	74
Tabela 12.1.2 – Tempos de residência no ambiente.	75
Tabela 12.2.1 – Resultados dos HPAs liberados para a coluna de água após deposição de material supostamente dragado no Controle, Coroa do Boi e Refinaria.	76
Tabela 12.2.2 – Resultados dos HPAs liberados para a coluna de água após deposição de material supostamente dragado no Porto novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro.	76
Tabela 12.2.3 – Regulamentações sobre os HPAs presentes na água marinha.	77
Tabela A.1 – Dados do experimento por local de coleta.	97
Tabela A.2 – Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides nos elutriatos.	98
Tabela A.3 – Concentrações dos HPAs nos elutriatos.	99

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 7.1: Ressuspensão de sedimentos verificada durante a operação de dragagem.	19
Figura 7.2: Processos que influenciam a distribuição de poluentes orgânicos associados ao material dragado, tanto na coluna de água como no substrato.	20
Figura 8.1.1: Bacia de drenagem que desemboca no estuário da Lagoa dos Patos.	22
Figura 10.2.1: Locais de amostragem (obtida pelo software Idrisi®).	27
Figura 10.2.2: Coleta no ponto Controle (a,b) medição de pH e Eh (c).	28
Figura 10.2.3: Coleta nos demais pontos (a,d) e laboratório de campo para medidas de pH e Eh (b,c).	28
Figura 10.2.3 (cont.): Coleta nos demais pontos com a draga Van Veen (e), sedimento coletado (f), medição de pH e utilização de luvas de nitrila (g) e embalagem de armazenamento e GPS (h).	29
Figura 10.6.1: Teste de elutriação. Aspecto do sedimento (a), preparação do teste (b,c), agitação (d,e).	32
Figura 10.9.1: Fluxograma da análise dos hidrocarbonetos.	35
Figura 11.2.1: Gráfico da variação do pH ao longo do tempo.	41
Figura 11.2.2: Gráfico da variação do Eh ao longo do tempo.	42
Figura 11.2.3: Gráfico da variação da condutividade ao longo do tempo.	43
Figura 11.2.4: Gráfico da variação da percentagem de saturação de oxigênio dissolvido ao longo do tempo.	44
Figura 11.4.1: Cromatogramas fornecidos pelo GC/FID para água controle e elutriatos da Coroa do Boi.	48
Figura 11.4.2: Gráfico dos n-alcenos encontrados nos elutriatos dos pontos Controle, Coroa do Boi e Refinaria nos diferentes tempos de repouso.	49
Figura 11.4.3: Gráfico da concentração dos n-alcenos encontrados nos elutriatos dos pontos Porto Novo, Posto Náutico e Pier Petroleiro nos diferentes tempos de repouso.	50
Figura 11.4.1.1: Gráfico do Σ dos n-alcenos encontrados nos elutriatos dos pontos amostrados, após diferentes tempos de repouso.	52
Figura 11.4.2.1: Gráfico da concentração dos n-alcenos encontrados nos elutriatos normalizados pelo peso de sedimento dos pontos Controle, Coroa do Boi e Refinaria nos diferentes tempos de repouso.	59
Figura 11.4.2.2: Gráfico da concentração dos n-alcenos encontrados nos elutriatos normalizados pelo peso de sedimento dos pontos Porto Novo, Posto Náutico e Pier Petroleiro nos diferentes tempos de repouso.	60
Figura 11.4.3.1: Gráfico do somatório dos n-alcenos encontrados nos elutriatos normalizados pelo peso de sedimento nos diferentes tempos de repouso.	63
Figura 11.5.1.1: Gráfico dos somatórios dos HPAs encontrados nos elutriatos nos diferentes tempos de repouso.	68
Figura 11.5.2.1: Gráfico dos somatórios dos HPAs normalizados pelo sedimento nos diferentes tempos de repouso.	71
Figura 12.1: Representação de uma situação de descarga da draga no sítio marinho do Porto Rio Grande.	73
Figura 12.2.1: Compostos que ultrapassariam os valores do CONAMA e WQC no caso de uma dragagem no Posto Náutico.	78
Figura A.1: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 120 min.	100
Figura A.2: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 90 min.	100
Figura A.3: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 60 min.	100
Figura A.4: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 120 min.	101
Figura A.5: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 90 min.	101
Figura A.6: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 60 min.	101
Figura A.7: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 120 min.	102

Figura A.8: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 90 min.....	102
Figura A.9: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 60 min.....	102
Figura A.10: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados na água controle.....	103
Figura A.11: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 120 min.....	103
Figura A.12: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 90 min.....	103
Figura A.13: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 60 min.....	104
Figura A.14: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Controle aos 120 min.....	104
Figura A.15: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Controle aos 90 min.....	104
Figura A.16: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Controle aos 60 min.....	105
Figura A.17: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 120 min.....	105
Figura A.18: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 90 min.....	105
Figura A.19: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 60 min.....	106
Figura A.20: Cromatograma do padrão contendo o mix dos 16 HPAs.....	106
Figura A.21: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 120 min.....	107
Figura A.22: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 90 min.....	107
Figura A.23: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 60 min.....	108
Figura A.24: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 120 min.....	108
Figura A.25: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 90 min.....	109
Figura A.26: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 60 min.....	109
Figura A.27: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 120 min.....	110
Figura A.28: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 90 min.....	110
Figura A.29: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 60 min.....	111
Figura A.30: Cromatograma dos HPAs identificados na água controle.....	111
Figura A.31: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 120 min.....	112
Figura A.32: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 90 min.....	112
Figura A.33: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 60 min.....	113
Figura A.34: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Controle aos 120 min.....	113
Figura A.35: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Controle aos 90 min.....	114
Figura A.36: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Controle aos 60 min.....	114
Figura A.37: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 120 min.....	115
Figura A.38: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 90 min.....	115
Figura A.39: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 60 min.....	116

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 que, somado a carga de poluição devida a uma expansão descontrolada dos centros urbanos e industriais, ocasionam sérios desequilíbrios ambientais.

Um dos recursos naturais de maior relevância na atualidade é, sem dúvida, o petróleo, fonte de geração de energia para o desenvolvimento de inúmeras atividades humanas. O petróleo é formado por uma mistura muito complexa que apresenta milhares de compostos diferentes. Tem por base hidrocarbonetos que são compostos formados por carbono e hidrogênio e que chegam a atingir 98% da sua composição total. A utilização desse combustível fóssil e seus produtos derivados liberam direta ou indiretamente diversas substâncias contaminantes que, ao alcançarem os corpos de água (rios, lagos, mares, etc), acumulam-se nos sedimentos do seu leito.

Os sedimentos têm a capacidade de fixar e liberar contaminantes e atuam ora como depósitos progressivos, ora como fontes sistemáticas ou eventuais de compostos orgânicos e metálicos. A liberação dessas substâncias contaminantes fica sujeita as eventuais perturbações naturais (p.ex. diagenese precoce, difusão, ressuspensão de sedimentos pelo vento ou tormentas) e antrópicas (provocadas pelo homem, como as atividades de dragagem).

Uma variedade de fatores físicos, químicos e biológicos controlam a mobilidade dos contaminantes, como sorção, hidrodinâmica e reações com os metais (Lee & Jones, 1987). Dependendo da estabilidade físico-química do ambiente de soterramento esses contaminantes podem permanecer ligados por longo tempo aos suportes sedimentares, como os metais em ambientes anóxicos e, ou então sofrer degradação como a maior parte dos compostos orgânicos (hidrocarbonetos e organoclorados).

Quando soterrados nos sedimentos os contaminantes podem sofrer modificações químicas e biológicas que os disponibilizam à biota (flora e fauna de um ecossistema) aumentando os seus efeitos nocivos. O processo de liberação induzido pela ressuspensão é um dos mais relevantes, pois provoca episódios negativos crônicos de grande efeito ecológico local. Deduz-se então que os sedimentos podem atuar como fontes de poluição.

Conhecer a dimensão da liberação dos hidrocarbonetos dos sedimentos para a coluna de água é matéria deste estudo. Este trabalho aplica uma conhecida técnica de operação unitária aliada a uma metodologia de estudo de contaminantes: a elutriação. Ela simula a ressuspensão de leitos sedimentares fornecendo dados muito próximos àqueles que ocorrem na natureza durante eventos que causam este efeito.

Mesmo já existindo uma vasta literatura sobre a contaminação por metais causada pela ressuspensão dos sedimentos de fundo (Fuhrer *et al.*, 1990; Philips *et al.*, 2001; Tonsom *et al.*, 2003) ainda são escassos estudos específicos sobre a contaminação por hidrocarbonetos de natureza petrogênica decorrente da perturbação dos sedimentos. Este se constitui um tema ainda pioneiro no Brasil.

O presente estudo enfoca a região portuário-estuarina da cidade do Rio Grande, ponto estratégico de importantes características ambientais, políticas e econômicas. É um local de troca de águas entre uma considerável bacia hidrográfica e o Oceano Atlântico, onde se encontra instalada uma importante zona industrial associada a um porto de grande movimentação perfazendo 22,3% do total de cargas movimentada no Brasil (ANTAQ, 2006).

A qualidade do ambiente local está desta maneira muito ligada a estas atividades pelo fato do meio hídrico ser o receptor dos mais variados tipos de efluentes, despejos e derrames. Os contaminantes assim dispostos permanecem, em sua maioria, depositados nos sedimentos que são freqüentemente revolvidos nas dragagens de manutenção do calado do porto.

Os estuários são conhecidos como grandes fornecedores de nutrientes para os oceanos e berçários aquáticos, por este motivo, requerem particular atenção no controle ambiental.

O Estudo de Impacto Ambiental (EIA/RIMA, 1997) do Porto do Rio Grande indica que as atividades de dragagens podem resultar em alterações negativas da qualidade da água na área dragada, principalmente junto à draga. Esses dados apontam para a necessidade de monitoramento, visto que a ressuspensão de sedimentos pode liberar contaminantes deste para a coluna de água biodisponibilizando-os. Além disso, podem ser distribuídos no sistema estuarino através da hidrodinâmica local, principalmente no momento da descarga da draga, no sítio marinho de despejo localizado a 8 milhas da costa a uma profundidade de aproximadamente 20 m.

As alterações ambientais podem ser críticas ou não, dependendo do nível de contaminação dos sedimentos dragados e da liberação dos hidrocarbonetos. Avaliar e quantificar a ocorrência deste processo é fundamental para definir com maior precisão os parâmetros a serem monitorados durante as dragagens.

Alguns estudos sobre os hidrocarbonetos presentes nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos, já foram e continuam sendo realizados. De modo especial sobre os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) no porto do Rio Grande, de comprovado efeito ecotoxicológico (carcinogênico, genotóxico e mutagênico) (Eisler, 1987; Onuska, 1989; USEPA, 1993a; IPCS, 1998).

Um estudo de Baisch (2000a) mostrou que são baixos os teores de HPAs do porto. O perileno é a espécie de maior concentração nos sedimentos locais e freqüentemente tem origem natural. Baisch *et al.* (2000) apontaram a existência de grandes diferenças nas concentrações de HPAs nos sedimentos das regiões das margens lagunares, com valores nitidamente mais elevados em relação aos do estudo anterior no fundo dos canais de navegação.

Já Cordeiro (2003), indicou uma importante variação ao longo do tempo atribuído a fatores ligados ao aporte de sedimentos da bacia hidrográfica e aos teores de carbono orgânico associado. E Garcia (2005), bolsista do PRH-27

FURG/ANP/MCT, em estudo dos HPAs em zonas rasas verificou que as fontes cloacais e pluviais representam importantes aportes de HPAs para a Lagoa dos Patos.

Os resultados de Portz (2005), bolsista do PRH-27 FURG/ANP/MCT, mostraram uma grande predominância de compostos de alto peso molecular, indicando uma grande influência de fontes pirolíticas para a região. Em alguns casos apresentaram uma assinatura petrogênica, mas predominantemente uma mistura das duas fontes. Medeiros *et al.* (2005) confirmaram as fontes naturais e antrópicas dos hidrocarbonetos na região estuarina da Lagoa dos Patos, consideraram esta contaminação comparável às encontradas em outras cidades costeiras ao redor do mundo com semelhantes atividades e classificaram o nível de contaminação de moderado a elevado.

Silva *et al.* (2005), bolsistas do PRH-27 FURG/ANP/MCT, constataram acréscimo na concentração e no número de espécies de HPAs na saída dos efluentes de uma refinaria de petróleo, resultante de uma contribuição antrópica não exclusiva dos efluentes.

Del Rosso (2005) analisou sedimentos de regiões do estuário, corpos aquáticos anteriores (Rio Guaíba) e posteriores (região marinha adjacente). Encontrou concentrações de HPAs mais elevadas nas regiões marginais a áreas urbanas e industriais que nos canais de navegação. Os resultados mostram a predominância de compostos de origem pirolítica.

Em estudo recente os resultados indicaram que a maioria dos HPAs presentes nos sedimentos ocorreram em concentrações abaixo dos valores estabelecidos na Legislação CONAMA 344/2004 para os Níveis 1 e 2 de águas salinas-salobras. As espécies benzo(a)antraceno, criseno e dibenzo(a,h)antraceno foram as únicas que ultrapassaram o Nível 1 da Legislação em uma amostra do testemunho do Canal de acesso ao Porto Novo (Baisch *et al.*, 2005).

Esses estudos demonstram que existe uma importante contaminação dos sedimentos das zonas rasas marginais, próximas das áreas urbanas da cidade. O significativo nível de contaminação orgânica alerta que estes sedimentos podem

atuar como fonte direta ou indireta de contaminação por hidrocarbonetos para o sistema estuarino. Esse fato é relevante principalmente em razão das freqüentes dragagens efetuadas na região portuária e, secundariamente pela ressuspensão natural dos sedimentos devido à ação de ondas e correntes durante tempestades ou devido à movimentação de embarcações.

A relevância deste estudo encontra-se na área ambiental onde ampliará o conhecimento quanto ao comportamento dos hidrocarbonetos de petróleo decorrente da ressuspensão com vistas a melhor avaliar o impacto ambiental na região estuarina.

As informações obtidas deste estudo poderão subsidiar o planejamento de estratégias de gerenciamento, assim como de monitoramento ambiental das dragagens, itens muito relevantes na concessão das licenças ambientais das empresas potencialmente poluidoras da região de Rio Grande.

2 O petróleo e seu comportamento no ambiente aquático

O petróleo é uma fonte de energia ainda indispensável e sem substitutos a sua altura para movimentar a indústria, a agricultura, os meios de transporte, constituindo-se a base do desenvolvimento econômico mundial. Desde 1869, quando o primeiro poço de petróleo foi perfurado, a utilização desta fonte primária não-renovável de energia cresceu rapidamente a ponto de significar, em 2004, cerca de 36,8 % do consumo mundial de energia primária (British Petroleum, 2005).

O petróleo possui milhares de compostos químicos diferentes, basicamente formados por hidrocarbonetos – cadeias de ligações entre hidrogênios (10-15%) e carbonos (80-87%)(NRC, 1985). A capacidade de formar ligações covalentes fortes com outros átomos de carbono explica, em grande parte, o fato de o carbono ser o elemento em torno do qual se organiza a maioria das moléculas dos organismos vivos.

Além dos hidrocarbonetos o petróleo pode conter outros elementos em menores quantidades como oxigênio (0-5%), enxofre (0-10%) e nitrogênio (0-1%). Podem aparecer também alguns elementos metálicos, em baixas concentrações,

como níquel, cobalto, vanádio, ferro e cobre, e outros elementos como sódio, magnésio, cálcio e urânio (NRC, 1985).

No craqueamento ou destilação do petróleo são produzidos vários derivados com aplicações comerciais definidas. Estes derivados distinguem-se pelo número de carbonos e ponto de ebulição em: gasolina, nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, GLP (gás liquefeito de petróleo), querosene e parafinas.

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo compreendem classes de compostos orgânicos, como os alifáticos: alcanos, alcenos, alcinos, ciclo alcanos (comumente chamados de naftenos); e os aromáticos (Solomons, 1982). Em média, o petróleo apresenta cerca de 30% de alcanos, 50% de ciclo alcanos e 15% de aromáticos (UNEP, 1991). Na natureza os hidrocarbonetos são encontrados apenas nas suas formas mais estáveis uma vez que muitas configurações são rapidamente degradadas.

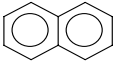
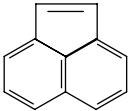
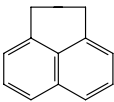
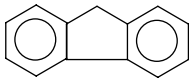
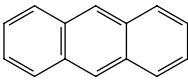
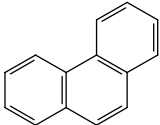
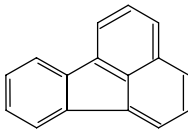
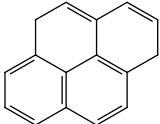
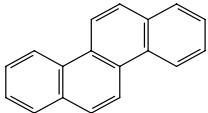
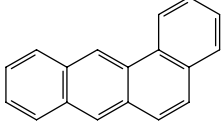
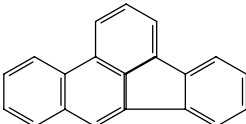
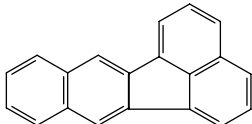
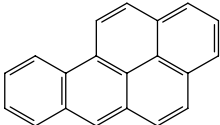
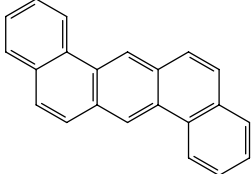
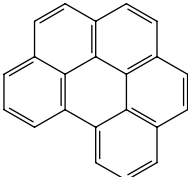
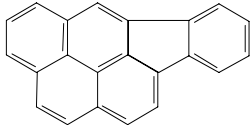
Quanto à origem os hidrocarbonetos não existem apenas no petróleo podendo ocorrer na natureza como produtos de biossíntese da maioria das plantas, algas e animais (origem diagenética e biogênica). São considerados de origem petrogênica os hidrocarbonetos provenientes de exudações e da atividade humana com o petróleo ou ainda de origem pirolítica resultante da queima de combustíveis de forma natural, como em queimadas, ou antrópica (NRC, 1985).

O estudo dos hidrocarbonetos alifáticos, compostos presentes em grande quantidade no petróleo (80%), é de grande valia para a indicação das fontes de contaminação mesmo se não apresentam potencial tóxico relevante à saúde humana e a biota. Numa amostra de sedimento concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais superiores a 500 mg.g^{-1} são indicativas de contaminação crônica por petróleo (Volkman et al., 1992).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos cristalinos hidrofóbicos que apresentam elevado ponto de fusão nas condições normais de temperatura e pressão. Possuem de 2 a 7 anéis aromáticos condensados, com propriedades similares as do benzeno. Têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais.

Na Tabela 2.1 estão expostas as estruturas e efeitos dos 16 HPAs presentes na lista de compostos considerados de máxima prioridade para a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – *United States Environmental Protection Agency*).

Tabela 2.1 – Estruturas químicas e efeitos tóxicos 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

Fonte: Sims *et al.*, 1988.

Os hidrocarbonetos quando introduzidos no ambiente ficam sujeitos a processos de espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, adsorção biodegradação, foto-oxidação e sedimentação (NRC, 1985), que influenciam muito

nas taxas de degradação. Os compostos de baixo peso molecular podem ser mais facilmente degradados, enquanto que as espécies alifáticas e aromáticas de alto peso molecular são mais resistentes a biodegradação microbológica e podem persistir por muitos anos no ambiente (Tab 2.2) (Kennish, 1997).

Tabela 2.2 – Taxas de degradação de algumas espécies de HPAs.

Espécies de HPAs	Número de anéis	Meia Vida (dias)
Naftaleno	2	14 – 320
Antraceno	3	~ 130
Fluoreno	3	37
Benzo(a)antraceno	4	1100
Pireno	4	238
Criseno	4	510
Benzo(a)pireno	5	> 1400

Fonte: USEPA, 2000.

O grau de degradabilidade dos HPAs possibilita o acompanhamento evolutivo de derrames e eventos de poluição podendo ser utilizados como indicadores da contaminação por petróleo (Yunker, 2002; Garcia, 2005).

Nas águas dos sistemas naturais a fração solúvel dos HPAs é muito baixa, exceto para o naftaleno que apresenta uma solubilidade de cerca de 10^2 vezes maior do que os demais HPAs. Quanto maior o peso molecular dos HPAs, menor a pressão de vapor e solubilidade (em água entre 10^{-7} e 10^{-10} mol m^{-3}) o que corresponde a um elevado coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), conforme pode ser observado na Tabela 2.3.

As espécies de HPAs com um arranjo linear dos anéis aromáticos fusionados são normalmente menos solúveis que os compostos que possuem estruturas angulares ou pericondensadas, exemplificado pela baixa solubilidade do antraceno quando comparada à do fenantreno. As espécies com anéis aromáticos com substituições alquiladas possuem menor solubilidade em água, sendo que a solubilidade é inversamente proporcional ao grau de alquilação (Onuska, 1989; Witt, 1995).

Alguns contaminantes mesmo apresentando uma solubilidade um pouco maior podem ser arrastados para o sedimento devido associação com a fase coloidal. Compostos de menor peso molecular como naftaleno, fluoreno, fenantreno e antraceno não apresentam tanto vigor de associação à fase coloidal e permanecem mais livres na fase aquosa, aumentando o risco de contaminação devido sua biodisponibilidade e toxicidade aguda, ao mesmo tempo em que favorece sua biodegradabilidade (NRC, 1985; Baker *et al.*, 1986; GESAMP, 1993).

Quanto maior a solubilidade dos HPAs em água sua biodisponibilidade cresce em proporção direta enquanto que a sua volatilidade diminui à medida que aumenta a massa molecular dos compostos considerados (Veiga, 2003) (Tab 2.3).

Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs estudados:

Composto	Peso Molecular (µg/µmol)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade (mg/L)	log K _{ow}	log K _{oc}
Naftaleno	128,17	80	218	30	3,4	3,11
Acenaftileno	152,20	92	265	3,93	4,07	1,4
Acenafteno	154,21	96	279	3,47	3,92	3,66
Fluoreno	166,22	116	293	1,98	4,18	3,86
Antraceno	178,12	216	340	7x10 ⁻²	4,6	4,15
Fenantreno	178,23	101	340	1,29	4,5	4,15
Pireno	202,26	149	360	1,4x10 ⁻¹	5,18	4,58
Fluoranteno	202,26	111	-	2,6x10 ⁻¹	5,22	4,58
Benzo(a)antraceno	228,29	158	400	1,4x10 ⁻²	5,61	5,3
Criseno	228,29	255	-	2x10 ⁻³	5,91	5,3
Benzo(a)pireno	252,31	179	496	3,8x10 ⁻³	6,5	6,74
Benzo(b)fluoranteno	252,32	167	-	1,2x10 ⁻³	6,12	5,74
Benzo(k)fluoranteno	252,32	217	480	5,5x10 ⁻⁴	6,84	5,74
Benzo(ghi)perileno	276,23	222	-	2,6x10 ⁻⁴	7,1	6,2
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,23	163	-	6,2x10 ⁻²	6,58	6,2
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	262	-	5,0x10 ⁻³	6,5	6,52

Nota: log K_{ow} = coeficiente de partição octanol-água; log K_{oc} = coeficiente de partição octanol carbono.
Fonte: Petrobrás, 2001.

O coeficiente de partição octanol carbono (log K_{oc}) é a razão entre as concentrações das substâncias que se encontram solubilizadas na parte gordurosa da matéria orgânica e na parte aquosa e é utilizado para avaliar a tendência à solubilidade dos compostos orgânicos em gorduras e conseqüentemente sofrer

sedimentação. Quanto maior este parâmetro, maior será a preferência de acumulação dos poluentes poliaromáticos nos sedimentos (Veiga, 2003).

As principais fontes dos HPAs são petrogênicas ou pirolíticas (NRC, 1985). Em geral, os petrogênicos estão associados a fontes locais ou pontuais, como em refinarias e outras indústrias de petróleo, e às atividades de transporte rodoviário e marítimo, contrastando com a distribuição dos HPAs pirogênicos, que ocorre em larga escala geográfica (USEPA, 2003). Processos de origem natural como de difusão, bioturbação ou de outros eventos capazes de ressuspender os sedimentos como as tempestades, a ação de correntes, ondas e marés, ou ainda a ação do homem como nas dragagens são repensáveis pela liberação e biodisponibilização de contaminantes à biota, favorecendo o transporte desses compostos para outras regiões através da hidrodinâmica local (Arnalot, 2002; Geffard *et al.*, 2002).

Os pirolíticos de alto peso molecular são gerados por combustão em fornos de altas temperaturas, enquanto que os de baixo peso molecular como, por exemplo, o fenantreno e seus homólogos alquilados, derivam principalmente da queima incompleta de combustível fóssil (NRC, 1985). Um estudo realizado na Inglaterra, país berço da revolução industrial, constatou que a combustão de matéria orgânica seria responsável pela introdução de, aproximadamente, 1.000 ton.ano⁻¹ de HPAs ao meio ambiente do Reino Unido. Deste aporte, cerca de 80 ton.ano⁻¹ são provenientes dos veículos motorizados, com valores mais significativos nas grandes cidades. Outros processos como incêndios em florestas podem emitir quantidades significativas de HPAs pirolíticos (Netto, 2000).

A distribuição dos hidrocarbonetos entre as fases aquosa e sólida na coluna de água é governada por diversos fatores, como a solubilidade dos compostos, as características físico-químicas da água (temperatura, pressão, salinidade, potencial redox e pH), a concentração e composição da matéria orgânica dissolvida e dos sólidos em suspensão, a taxa de sedimentação e os processos biológicos (Whitehouse, 1984). O sedimento é o compartimento natural de deposição e acumulação de contaminantes orgânicos (UNEP, 1992).

A remobilização dos contaminantes pela ressuspensão dos sedimentos é um

fenômeno complexo constituído de mecanismos de troca, liberação e remoção da coluna de água mesmo se estes já se encontram incorporados à estrutura sedimentar (Geffard *et al.*, 2002). O teor de carbono orgânico presente no sedimento é um fator importante na dinâmica, distribuição e permanência dos hidrocarbonetos na coluna de água.

A interação entre os hidrocarbonetos e o material em suspensão também é influenciado pela matéria coloidal, especialmente em ambientes estuarinos (Jaffé, 1991). HPAs de baixo peso molecular apresentam baixo K_{ow} e menor adsorção ao particulado em suspensão, ocasionando uma maior concentração na água (Onuska, 1989). Os compostos de maior peso molecular e maior K_{ow} associam-se rapidamente às partículas orgânicas e inorgânicas em suspensão, depositando-se nos sedimentos após sua floculação e precipitação (Gearing *et al.*, 1980). As concentrações nos sedimentos podem ser de 100 a 10.000 vezes maiores do que as concentrações nas águas (Onuska, 1989).

A determinação de carbono orgânico e da granulometria são dados importantes para a interpretação e determinação do acúmulo de hidrocarbonetos nos sedimentos de fundo (IAEA, 1989). Quanto mais fina for a granulometria dos sedimentos maior será sua capacidade de retenção dos contaminantes juntamente com a matéria orgânica (Solomons e Fostner, 1986, Baisch, 1994).

O carbono orgânico particulado e dissolvido entra no sistema aquático, principalmente em regiões com despejos industriais e de esgotos domésticos, chegando a apresentar concentrações na faixa de 100 mg L^{-1} , podendo também entrar no sistema por via pluvial e através da descarga dos rios. Em regiões com menor influência antrópica, porém, a fração dissolvida normalmente apresenta valores na faixa de $1 - 5 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto a fração particulada fica entre $0,5$ e 5 mg L^{-1} nos estuários e entre $0,1$ e 1 mg L^{-1} nas áreas marinhas costeiras (Kennish, 1997).

Os sedimentos podem apresentar uma grande variação textural, sendo constituídos habitualmente por partículas grosseiras, tal como o cascalho ($4 - 64 \text{ mm}$), até partículas mais finas como a fração argila ($< 4 \text{ }\mu\text{m}$). Contudo,

aproximadamente 50% do volume dos sedimentos referem-se a espaços vazios entre as partículas os quais ficam preenchidos pela água intersticial e por vezes podem ser completados por poluentes como os hidrocarbonetos. (Almeida, 2003).

A introdução sistemática destes compostos orgânicos apolares, principalmente em estuários, pode afetar a qualidade da água e induzir a acumulação nas cadeias alimentares de vários níveis tróficos, causando, em longo prazo, mudanças na biota.

Os estuários são regiões de grande atividade biológica e zonas estratégicas em termos ambientais e sócio-econômicos. São zonas transicionais onde se processam importantes trocas de ordem física, química e sedimentar. A carga sedimentar proveniente da bacia hidrográfica, sob efeito de floculação, deposita-se nestes locais causando contínuo assoreamento, exigindo freqüentes trabalhos de dragagem (retirada dos sedimentos por aspiração e relocação).

Por estes motivos os estuários tornam-se ambientes aquáticos grandemente afetados pela contaminação e por conflitos ambientais causadores de muitos impactos negativos sobre sua função de grande produtor biológico e fornecedor de abrigo para muitas espécies de organismos (Kennish, 1992).

3 Efeito dos hidrocarbonetos nos organismos

Os hidrocarbonetos de petróleo contêm contaminantes de efeitos tóxicos. Os alifáticos leves e aromáticos de 2 a 3 anéis apresentam efeitos de narcose quando solúveis na água mesmo se não causam efeitos carcinogênicos como os compostos aromáticos de maior peso molecular (Onuska, 1989; Kennish, 1997).

A bioacumulação dos HPAs nos organismos é da ordem de 2 a 3 vezes maior que a concentração encontrada nos sedimentos, considerada baixa em decorrência de sua rápida metabolização. Porém em conseqüência da grande afinidade lipídica e baixa solubilidade destes compostos sua bioacumulação é centenas de milhares de vezes maior do que a concentração encontrada na água (Onuska, 1989; Baumard *et al.*, 1998).

Dentre os compostos com efeitos teratogênicos, mutagênicos e carcinogênicos mais potentes encontram-se vários HPAs, particularmente as espécies de 4 a 7 anéis. O simples contato direto ou após longa exposição a baixas concentrações são capazes de produzir tumores em diversos organismos como já observado em humanos, macacos, ratos, coelhos e aves. Foram verificadas ainda respostas teratogênicas ou carcinogênicas em esponjas, planárias, larvas de equinodermos, peixes, anfíbios e plantas (Eisler, 1987; Kennish, 1992). Do mesmo modo, são também observadas alterações no comportamento e crescimento de diversos animais (Clark, 2001).

Os sedimentos estuarinos e marinhos podem atuar como uma fonte contínua de contaminação para as comunidades bióticas, pois as partículas recobertas por material orgânico, sulfetos e hidróxidos de ferro mantêm os contaminantes orgânicos associados a sua superfície (Kennish, 1997). Desta forma, os organismos aquáticos de espécies bênticas e epibênticas são as mais expostas aos contaminantes tanto de origem sedimentar, quanto aos adsorvidos nas partículas sedimentares, assim como aqueles dissolvidos na água intersticial.

Os organismos pelágicos também correm este risco devido à liberação destes contaminantes na forma dissolvida na coluna de água ou adsorvida às partículas em suspensão, ou ainda pela contaminação da cadeia alimentar (Geffard *et al.*, 2002).

Os HPAs tornam-se prejudiciais aos seres humanos em conseqüência de exposição crônica e/ou ocupacional, principalmente através de inalação de ar contaminado, ou pelo contato com a pele, ou pela ingestão de água, solo, poeira e alimentos contaminados (IPCS, 1998).

4 Elutriação

A elutriação é um processo de remoção de substâncias que estão adsorvidas no sedimento, forçada por lavagem, liberando-as para o eluente, normalmente água, onde se procede a determinação dos analitos investigados.

O teste de elutriação é utilizado para estimar o potencial de impacto do sedimento sobre a vida aquática ou em outros usos da água afetada por

ressuspensão. Este teste torna-se necessário visto que a medição direta dos hidrocarbonetos de petróleo nos sedimento não identifica a liberação das formas biodisponíveis para a coluna de água (Lee & Jones-Lee, 2000).

É uma maneira de simular de modo simplificado e controlado os eventos de ressuspensão do sedimento por processos de dragagem e disposição final do material dragado em corpos de água. É considerado como um procedimento de avaliação das condições máximas de liberação de contaminantes, causada por uma operação de disposição resultante de uma dragagem mecânica (USEPA, 1998).

O teste é realizado com a mistura de quantidades predeterminadas de sedimento e água do local da dragagem para a obtenção de resultados mais próximos das características da ressuspensão assim como avaliação mais adequada dos contaminantes liberados (USEPA, 1998).

O método de elutriação utilizado pela USEPA está baseado no Procedimento de Preparação de Elutriatos (água sobrenadante resultante do teste) descrito por Plumb (1981) para a avaliação do material de dragagem que será disposto em águas interiores ou no oceano, determinando sua conformidade com os critérios de qualidade da água (WQC – *Water-Quality Criteria*) aplicáveis pela legislação americana. As concentrações da elutriação podem ser adaptadas para refletir a diluição resultante da mistura e dispersão do local de disposição proposto.

Utiliza-se o teste de elutriação proposto pela USEPA (1998) quando a concentração dos contaminantes dos sedimentos a serem dragados ultrapassa a concentração permissível limitante (LPC – *Limiting Permissible Concentration*) do WQC, ou quando há suspeita da existência de outras substâncias perigosas ou possíveis efeitos sinérgicos.

A técnica da USEPA (1998) afirma que o elutriato obtido após uma hora de repouso, sifonamento e centrifugação é comparável à água do local de deposição, observado um tempo para mistura inicial de quatro horas. Assim a análise química do elutriato permite uma comparação direta destes dados com aqueles obtidos no local de deposição do material dragado, podendo-se aplicar diretamente o critério de qualidade da água (USEPA, 1998).

A porção do material dragado que tem potencial para impactar a coluna de água é a dos componentes que foram solubilizados e permanecem no elutriato. Para a análise dos hidrocarbonetos presentes no elutriato as amostras podem ser ou não filtradas, dependendo da necessidade de diferenciação entre as frações solúvel e particulada associadas aos componentes de interesse (V.I.M.S., 1991).

Salienta-se que mesmo quando a concentração dos contaminantes no elutriato não-filtrado excede algum critério de qualidade da água, sua biodisponibilidade pode estar limitada devido a sua associação ao material particulado (Broshears, 1991).

Phillips *et al.* (2001) adverte que a filtração do elutriato provavelmente causa redução de sua toxicidade. Já Onuska (1989) afirma que elutriatos filtrados diminuem os teores dos analitos e que, havendo possibilidade, a maioria das análises pode ser feita sem a filtração ou procedendo-se separadamente a análise das frações de filtrado e material particulado retido no filtro. Neste trabalho optou-se em utilizar o elutriato não filtrado com o intuito de obter a concentração dos contaminantes o mais próximo possível da realidade no meio ambiente.

Segundo Broshears (1991) é possível observar-se com o teste de elutriação muitas mudanças nas propriedades físico-químicas entre a água do sistema aquático e o elutriato não-filtrado. Nas mudanças físico-químicas que se processam durante o experimento de elutriação destaca-se o declínio na concentração do oxigênio dissolvido, uma vez que o material sedimentar causa uma alta demanda de oxigênio que pode ser atribuída à oxidação de sulfetos e redução das espécies de ferro e manganês. O pH também decai durante o teste, o que pode ser atribuído à liberação dos ácidos orgânicos do sedimento, ou à produção dos íons hidrogênio durante a oxidação dos sulfetos.

5 Extração dos hidrocarbonetos

Os contaminantes em questão, devido à baixa solubilidade, apresentam concentrações muito baixas nos ambientes aquáticos, como no caso do elutriato deste trabalho, impossibilitando sua análise direta de muitos instrumentos analíticos, mesmo dos mais modernos. Faz-se então necessário concentrá-los cem vezes ou

mais para tornar possível a análise e também é necessário remover substâncias interferentes (Onuska,1989).

Existem vários procedimentos para a extração de poluentes de uma amostra aquosa como o elutriato tratado neste trabalho. Os mais freqüentemente utilizados são os métodos de partição líquido-líquido e de partição líquido-sólido. No método de extração líquido-líquido o poluente é extraído por um solvente orgânico diretamente do elutriato, enquanto que no método líquido-sólido os poluentes são primeiramente adsorvidos em uma fase sólida adsorvente e posteriormente eluidos com solventes orgânicos (Kira, Sakano & Nogami, 1997).

Uma técnica muito empregada em amostras de água é a extração líquido-líquido realizada com um solvente orgânico imiscível e de densidade diferente. Existe uma interface entre a fase aquosa e a fase do solvente orgânico imiscível. Faz-se necessária uma agitação mecânica para aumentar a área superficial de contato e a transferência dos analitos através da mesma (Takagai & Igarashi, 2002).

O solvente utilizado deve ser escolhido adequadamente para os contaminantes orgânicos desejados e ser extremamente puro. A técnica é realizada em funil de separação, normalmente utilizando o volume de 1L de amostra, com repetidas etapas de decantação (APHA, 1992; Onuska,1989; Almeida & Jardim, 2006). Diversas publicações alertam que para os HPAs as recuperações dos padrões surrogados demonstram ser inconsistentes e de grande variação, ficando comprometidas quando os compostos surrogados são trabalhados em concentrações próximas aos valores de solubilidade (Onuska,1989; Almeida & Jardim, 2006).

6 Legislação vigente

As empresas ligadas à indústria do petróleo ou mesmo as que realizam dragagens são consideradas atividades potencialmente poluidoras e devem seguir uma rígida legislação para manterem-se em funcionamento. Ficam obrigadas a possuir e renovar periodicamente 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 em caso de descumprimento (Lei de Crimes Ambientais nº 9605/98).

Estas empresas obtêm e renovam as licenças ambientais junto ao órgão competente mediante apresentação de diagnóstico da área diretamente afetada, informando sua capacidade de prevenção, minimização e mitigação dos possíveis danos ambientais.

A qualidade da água em relação aos poluentes orgânicos, ligados direta ou indiretamente ao petróleo, deve manter-se dentro dos padrões encontrados na Resolução do CONAMA nº. 357/2005 (CONAMA, 2005), que é a versão atualizada da Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. Os parâmetros orgânicos ligados ao petróleo que constam nesta resolução limitam-se aos compostos Criseno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Dibenzo(a,h)antraceno, a partir de $0,018 \mu\text{g L}^{-1}$.

A Resolução do CONAMA nº 344/2004 para dragagens (CONAMA, 2004) estabelece em seu artigo 7º as exigências quanto aos níveis de contaminação dos sedimentos dragados. Considera como 'nível 1' o limiar abaixo do qual prevê-se pequena probabilidade de efeitos adversos à biota e o 'nível 2' o limiar acima do qual prevê-se um provável efeito adverso à biota. Esta resolução abrange mais parâmetros orgânicos ligados ao petróleo que aquela referente à água: 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, a partir de $16 \mu\text{g kg}^{-1}$ de material seco.

A determinação do carbono orgânico total (COT) do material a ser dragado faz-se necessária e seu valor de alerta é de 10%. Este valor representa a possibilidade de causar prejuízos ambientais na área de disposição sendo utilizado para subsidiar o gerenciamento da dragagem.

Dependendo dos resultados de contaminação do material a ser dragado, o anexo dessa resolução diz que o órgão ambiental competente poderá determinar a realização de ensaio de elutriação para avaliação ecotoxicológica.

Nos Estados Unidos o WQC do somatório dos HPAs é de $2,8 \text{ ng L}^{-1}$ para a proteção da saúde humana. Este valor é considerado insuficiente para prevenir a contaminação do sedimento que afeta de forma adversa aos organismos bentônicos (USEPA, 1992).

Partindo-se do princípio de que as condições ambientais do período após a deposição do material dragado permitem relacionar o “elutriato” remanescente com os valores de qualidade da água exigidos, pretende-se realizar uma comparação entre as concentrações encontradas e a legislação. Os valores de concentração dos poluentes dos elutriatos corresponderão a um impacto momentâneo e localizado, após o processo de deposição no sítio marinho.

7 Dragagem local

A dragagem de manutenção é realizada nos canais de navegação do porto do Rio Grande aproximadamente a cada 2 anos removendo quase $3.000.000 \text{ m}^3$ de sedimento.

Observa-se que as dragas do tipo auto-transportadoras empregadas no porto do Rio Grande despejam quase instantaneamente valores consideráveis de material sedimentar na ordem de 5.600 m^3 que, dependendo da densidade do material, pode alcançar até 10 mil toneladas (Figs 7.1 e 7.2)(Dragaport, 2006).

O sítio marinho de despejo do material dragado possui no máximo 20m de profundidade e, desconsiderando-se o calado da draga de 8,5 m (Dragaport, 2006), limita-se a uma coluna de água de apenas 11,5 m. Isto diminui os processos de diluição e dispersão dos componentes sedimentares e poluentes liberados concentrando os contaminantes no local de despejo. A comparação dos resultados dos poluentes analisados com os valores limites da legislação relativa à qualidade das águas, considera esta situação de máximo impacto no sistema aquático.

Alerta-se que a liberação dos contaminantes também ocorre durante a dragagem dos canais internos da região portuária-estuarina, na fase de aspiração e pelo “*overflow*” – escape de material sedimentar não recomendado pelos órgãos ambientais (EIA/RIMA,1997)(Fig 7.1).



Figura 7.1: Ressuspensão de sedimentos verificada durante a operação de dragagem.
Fonte: site da Dragaport, 2006.

Os resultados produzidos nos experimentos do presente trabalho fornecerão informações sobre a liberação dos contaminantes induzida pelos eventos naturais. A ressuspensão de sedimentos causada pelo vento é um fenômeno muito importante especialmente nas regiões de menor profundidade do estuário da Lagoa dos Patos. Já na ressuspensão ocasionada pela hidrodinâmica local, a componente mais relevante é entrada da cunha salina (Hartmann, 1996).

A Figura 7.2 apresenta os processos que influenciam a distribuição de poluentes orgânicos associados ao material dragado, tanto na coluna de água como no substrato.

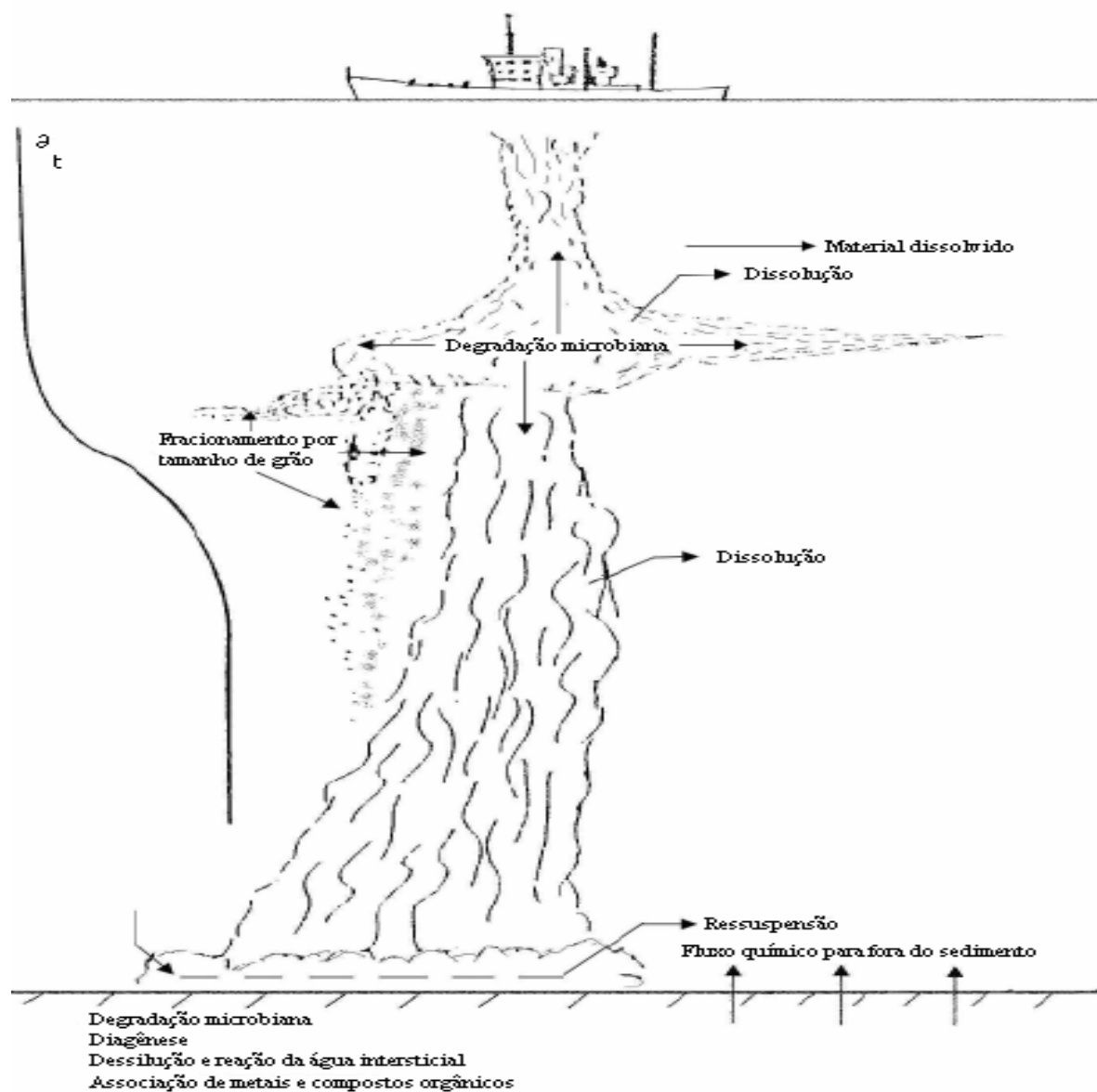


Figura 7.2: Processos que influenciam a distribuição de poluentes orgânicos associados ao material dragado, tanto na coluna de água como no substrato.
 Fonte: Kennish (1994) modificado por Torres (2000).

8 Caracterização da região de estudo

Esse item enfoca características relevantes da Lagoa dos Patos e região estuarina, tendo em vista que a região de estudo integra esse sistema ambiental.

8.1 A Lagoa dos Patos e seu estuário

A Lagoa dos Patos é formada por uma costa arenosa baixa inserida na planície costeira do Rio Grande do Sul, uma das mais amplas do Brasil. Com uma superfície de 10.360 km² é a mais importante laguna da América do Sul e a maior laguna do tipo “estrangulado” do mundo. Em sua extremidade sul possui um estreitamento pelo qual se comunica com o Oceano Atlântico formando uma região estuarina de 900 km² (Baisch, 1996).

O estuário da Lagoa dos Patos recebe as águas de uma importante bacia hidrográfica (Brasil – Uruguai) que abrange uma área de 201.626 km², constituindo um dos maiores complexos lagunares do mundo, o sistema Patos-Mirim (Fig 8.1.1) (Herz, 1977; Baisch, 1994; Seeliger & Cordazzo, 2002).

Esta considerável bacia hidrográfica produz, nas estações chuvosas, vazões da ordem de 10.000 m³ do estuário ao Oceano Atlântico. Contudo a circulação estuarina é muito variável. Os fatores mais importantes que regem este parâmetro são a descarga fluvial e a direção e intensidade dos ventos, uma vez que a maré astronômica local é de baixa amplitude (0,47 m) (Malaval, 1923).

O estuário é predominantemente composto por grandes bancos de areia com profundidades que variam entre 1 e 5 m, mas a profundidade máxima atinge 18 m no canal que liga a laguna ao Oceano Atlântico. A largura deste canal varia entre 0,5 e 3 km. As enseadas associadas às margens do estuário são definidas por um número elevado de bancos e esporões arenosos recurvados, que formam uma feição típica das áreas rasas, com profundidades menores de 1 m (Calliari, 1998).

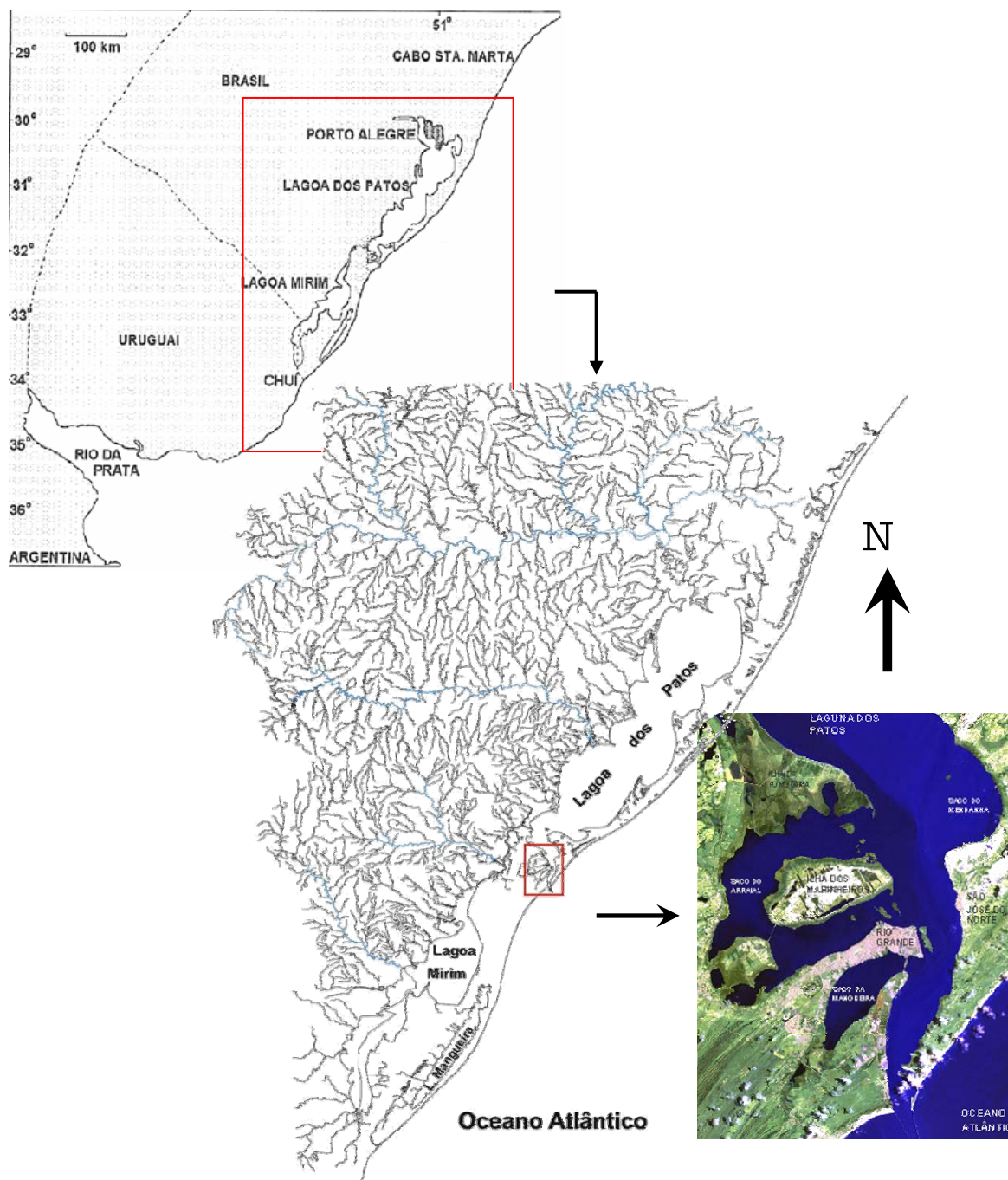


Figura 8.1.1: Bacia de drenagem que desemboca no estuário da Lagoa dos Patos.
 Fonte: Cartas do exército digitalizadas por Allan de Oliveira.

O ambiente estuarino é um local muito propício para o desenvolvimento e captura de espécies de importância econômica devido ao seu amplo fornecimento de nutrientes e entrada de várias espécies marinhas. Nele são desenvolvidas importantes atividades do setor da pesca artesanal, costeira e industrial, constituindo-se numa importante fonte de renda à comunidade. Mais de 90% do total capturado pela pesca artesanal em Rio Grande é originado do estuário da Lagoa dos Patos e costa adjacente (Reis, 1999).

8.2 Área de estudo

O foco de abrangência deste estudo é a região portuária da cidade do Rio Grande que compõe um segmento do estuário da Lagoa dos Patos.

A área urbana do Rio Grande encontra-se em uma península localizada na margem oeste do estuário, à aproximadamente 10 km da desembocadura para o Oceano Atlântico. Com uma população estimada em 2005 de 195.392 habitantes (IBGE, 2006), apenas 27% dos domicílios tem acesso à rede de esgotos (PEMRG – 2005).

Dentre as principais atividades poluidoras da região destacam-se uma refinaria de petróleo, empresas de transporte e armazenamento de petróleo e derivados, indústrias de fertilizantes, indústrias de alimentos e de pescados e o complexo portuário. Inclui-se ainda a lixiviação das zonas urbanas e descarga de efluentes da cidade, em especial do emissário de esgotos sanitários da zona central da cidade, na Coroa do Boi, recentemente desativado.

A distribuição de combustíveis e o abastecimento de navios e pequenas embarcações é uma atividade portuária corriqueira que contribui muito para o risco de contaminação por hidrocarbonetos do petróleo.

O porto possui ainda empresas de armazenamento de petróleo e produtos derivados com dois terminais responsáveis pela importação e exportação com grande movimentação. No ano de 2005, o Terminal Aquaviário da Transpetro de Rio Grande movimentou aproximadamente 1.000.000 m³ (Transpetro, 2006), enquanto o Terminal da Copesul movimentou cerca de 960.000 toneladas de petróleo e derivados (Copesul, 2006).

O constante assoreamento no estuário da Lagoa dos Patos demanda a retirada de, em média, 3.000.000 m³ de sedimentos através de dragagens com frequência máxima de dois anos para a manutenção dos canais navegáveis sendo de responsabilidade da administração portuária (EIA/RIMA, 1997).

9 Objetivos

O objetivo geral desta dissertação foi determinar a capacidade de liberação dos hidrocarbonetos de petróleo dos sedimentos para a coluna de água na região portuária-estuarina da Lagoa dos Patos.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar os valores máximos de hidrocarbonetos liberados dos sedimentos.
- Identificar a origem dos hidrocarbonetos liberados dos sedimentos através de índices geoquímicos.
- Extrapolar os dados obtidos em laboratório para a realidade da dragagem local.
- Determinar o tempo de residência destes contaminantes na coluna de água em laboratório e na situação de dragagem local, analisando o decaimento de sua concentração ao longo do tempo.
- Comparar o conteúdo de HPAs na dragagem local com a legislação.

10 Materiais e Métodos

10.1 Estratégia amostral

A área de estudo abrange a região portuária-estuarina da Lagoa dos Patos e está focada nos locais mais suscetíveis a impactos por hidrocarbonetos provenientes das atividades urbanas e industriais na cidade do Rio Grande. A estratégia de amostragem englobou cinco locais com sedimentos potencialmente contaminados, para tanto foram realizadas três saídas de campo durante o período de inverno de 2006, cujos pontos são descritos a seguir:

Locais rasos (<1,5 m):

- Ponto Controle: região que não apresenta contaminação por hidrocarbonetos, situado no Saco do Justino (Garcia, 2005).
- Ponto Coroa do Boi: local onde anteriormente ocorria o despejo de um emissário de esgotos sanitário proveniente da zona central da cidade sem tratamento.
- Ponto Refinaria: local no Saco da Mangueira próximo ao despejo de efluentes da refinaria de petróleo onde o sedimento sofre ressuspensão natural devido à ação de ondas e correntes.

Locais profundos (>1,5 m):

- Ponto Posto Náutico: localizado no Porto Velho, onde ocorrem pequenos derrames de derivados de petróleo e ressuspensão dos sedimentos por ação dos motores sobre o leito raso.
- Ponto Porto Novo: local às margens (talude) do cais de atracação, caracterizado pela deposição de sedimento fino e que sofre freqüentes processos de dragagem.
- Ponto Píer Petroleiro: talude próximo ao local de atracação dos terminais marítimos de petróleo e derivados e de abastecimento de pequenas embarcações situados no Superporto, cujo canal de navegação é submetido a freqüentes dragagens.

As coordenadas geográficas dos pontos foram determinadas pelo sistema GPS (Global Positioning System) com o aparelho Garmin eTrex®, de precisão de ± 15 m.

10.2 Coleta

A coleta da água foi realizada manualmente no ponto Controle tomando-se todos os cuidados necessários para prevenir a contaminação da amostra. Os recipientes foram abertos a uma profundidade de aproximadamente 20 cm evitando-se uma possível contaminação pela lâmina oleosa de superfície. Logo após a coleta procederam-se as medidas de Eh e pH, sendo a água mantida refrigerada até sua chegada ao laboratório (Fig 10.2.2).

Para a leitura dos parâmetros pH, expressa na escala $\pm 0,01$, e potencial redox (Eh), expressa em ± 1 mV, utilizou-se um equipamento multifunção digital da marca Oakton® (modelo pH6/00702-75) ao qual foram acoplados os respectivos eletrodos previamente calibrados.

Os sedimentos foram coletados nos locais mais profundos utilizando-se amostrador do tipo busca-fundo Van Veen confeccionado em aço inox e, nos locais mais rasos, um amostrador manual constituído por um cilindro amostrador em alumínio conectado a uma haste do mesmo material. Em todas as amostras recolheu-se a parte superior da estrutura sedimentar (5 - 10 cm). Para realizar as medidas do pH foi utilizado um eletrodo combinado de vidro tipo baioneta. As medidas do pH e do potencial redox (Eh) foram efetuadas durante a coleta, diretamente no sedimento amostrado, com o mesmo aparelho acima mencionado (Fig 10.2.3). As amostras foram imediatamente acondicionadas em recipientes de alumínio previamente calcinados a 500 °C durante 4 horas e então mantidas à baixa temperatura até a chegada ao laboratório.

A Tabela 10.2.1 apresenta as datas das coletas e as coordenadas dos pontos amostrados. As coletas estão representadas na Figura 10.2.1 e ilustradas nas Figuras 10.2.2 e 10.2.3.

Tabela 10.2.1 – Coordenadas dos pontos de amostragem em UTM e Cartesianos.

Data		Local	UTM	cartesianos
27/06/2006	1	Controle	382051174 6454189280	-32 02' 32.41325" -52 14' 57.32375"
04/07/2006	2	Posto Náutico	397787929 6455824532	-32 01' 44.83022" -52 04' 56.76394"
04/07/2006	3	Porto Novo	398346626 6454990854	-32 02' 12.08324" -52 04' 35.78397"
04/07/2006	4	Pier Petroleiro	396952183 6450646161	-32 04' 32.71103" -52 05' 30.61771"
11/07/2006	5	Coroa do Boi	397684618 6453309075	-32 03' 06.47975" -52 05' 01.66433"
11/07/2006	6	Refinaria	397225314 6453268984	-32 03' 07.63152" -52 05' 19.19200"

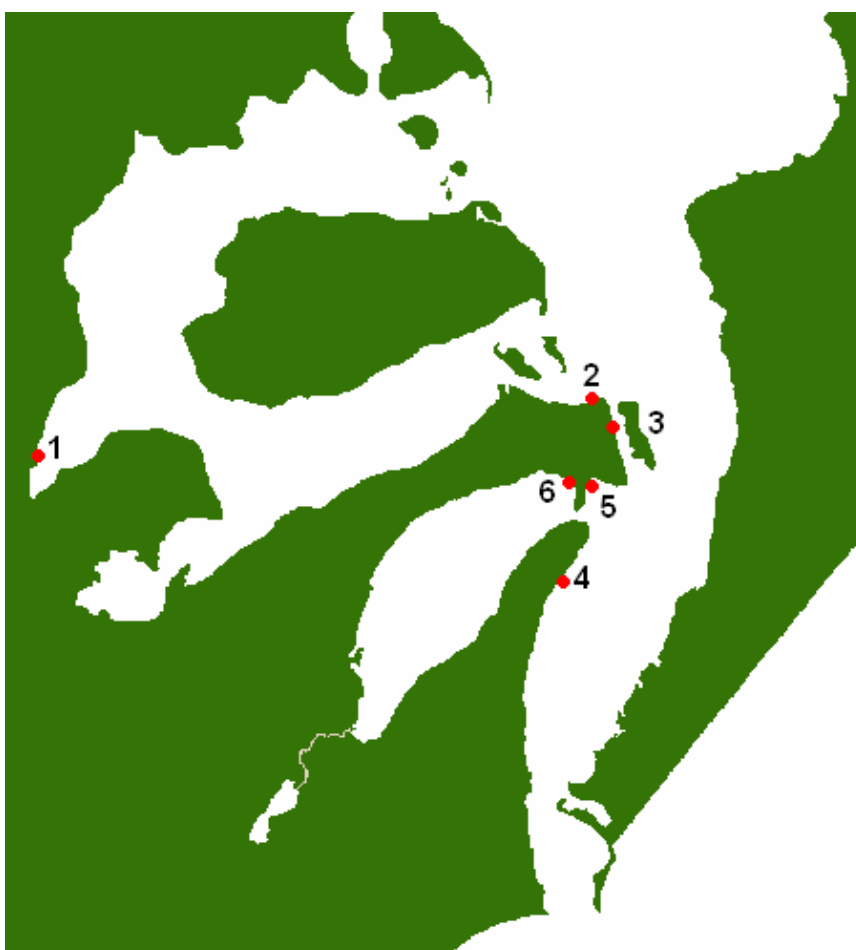


Figura 10.2.1: Locais de amostragem (obtida pelo software Idrisi®).



Figura 10.2.2: Coleta no ponto Controle (a,b) medição de pH e Eh (c).



Figura 10.2.3: Coleta nos demais pontos (a,d) e laboratório de campo para medidas de pH e Eh (b,c).



Figura 10.2.3 (cont.): Coleta nos demais pontos com a draga Van Veen (e), sedimento coletado (f), medição de pH e utilização de luvas de nitrila (g) e embalagem de armazenamento e GPS (h).

10.3 Limpeza e preparação dos materiais

A vidraria foi previamente lavada em Extran alcalino Merck® a 5% permanecendo em contato com a solução por um período mínimo de 24 horas. Depois foi enxaguada na torneira com água em abundância, água destilada e água deionizada, sendo finalmente seca em estufa a 60 °C. Antes da utilização a vidraria foi ainda ambientada com hexano grau pesticida.

A lã de vidro utilizada foi extraída durante 8h com hexano/diclorometano 1:1.

As substâncias inorgânicas utilizadas na montagem da coluna de vidro, destinada à cromatografia de adsorção (*clean up*), foram previamente calcinadas em mufla a 400°C, por 4 horas, para a eliminação de resíduos orgânicos que pudessem interferir na realização dos testes.

Os fragmentos de cobre metálico utilizados para eliminar o excesso de enxofre das amostras foram limpos e ativados com uma solução de ácido clorídrico 3 N, posteriormente lavados com água destilada, acetona e n-hexano ambos em grau pesticida, sendo armazenados até o momento da sua utilização imersos em n-hexano.

Durante os procedimentos e em todas as manipulações fez-se uso de luvas de nitrila num ambiente de trabalho a uma temperatura de ± 20 °C.

10.4 Procedimentos com a água

No laboratório procedeu-se a medida indireta de salinidade por meio da condutividade utilizando-se o condutivímetro Oakton® com precisão $\pm 0,01$ mS.

Aproximadamente 100 mL da água do ponto controle foi submetido à filtração a vácuo com filtro de éster de celulose (0,45 μ m de poro) e destinada a análise dos cátions e ânions. Cerca de metade deste volume foi acidificada até pH aproximadamente 4,0 para prevenir reações de oxi-redução. As amostras foram estocadas em frascos de polietileno e refrigeradas para posterior análise cromatográfica.

Mais 1L da água do ponto controle foi submetido à extração líquido/líquido com o objetivo de confirmar a ausência de contaminação por hidrocarbonetos.

10.5 Procedimentos com o sedimento

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG. As amostras foram inicialmente lavadas, para retirada dos sais, secas em estufa a 60 °C e quarteadas. Os sedimentos grosseiros ($> 0,063$ mm) foram peneirados e os sedimentos finos ($< 0,063$ mm) foram separados por decantação e pipetagem, seguindo procedimento de Suguio (1973). Os resultados obtidos foram classificados em cascalho, areia, silte e argila.

Calculou-se também a densidade das amostras de sedimento fresco pesando-se um volume correspondente a 100 mL. Tomou-se o peso úmido destas

amostras sedimento fresco e após secagem a 60°C em estufa foi obtido o peso seco. Com estes dados também foi calculada a percentagem em água.

O carbono orgânico total (COT) dos sedimentos foi analisado de acordo com o método de Strickland & Parsons (1972) e modificado por Gaudette *et al.* (1974), conforme descrito abaixo.

Pesaram-se 0,1 g de sedimento seco à temperatura ambiente e adicionou-se ácido fosfórico e a solução foi aquecida a 100°C em estufa durante 30 min, sendo depois adicionada uma solução oxidante de dicromato de potássio e ácido sulfúrico. A solução foi novamente aquecida durante 60 min. Depois de resfriada, a solução foi diluída com 50 mL de água deionizada, adicionou-se o indicador (ferroína) e a solução foi então titulada com sulfato ferroso amoniacal. A titulação mede a quantidade de Cr que não foi reduzida pela matéria orgânica. A padronização da solução titulante é feita com glicose e o carbono orgânico é dosado como carbono de glicose (C₆H₁₂O₆).

As análises foram feitas em trélicas tomando-se a média como valor final. Os resultados são apresentados em percentagem (%) de carbono orgânico por peso seco de sedimento.

10.6 Elutriação

A elutriação foi realizada com sedimento fresco e com água coletada no ponto Controle na razão de 1:4. Utilizou-se 1,6 L de água do controle e 0,4 L de sedimento, de acordo com a metodologia utilizada pela USEPA (Plumb, 1981). A velocidade de rotação do agitador foi mantida a 500 rpm durante 30 min e os elutriatos apresentaram aspecto de uma calda negra (Fig 10.6.1).

Os sedimentos de cada ponto amostrado foram submetidos a 3 experimentos de elutriação idênticos. Durante a execução dos experimentos mediu-se o pH, Eh, condutividade e oxigênio dissolvido (oxímetro handylab OX1 Schott®) em três momentos:

1. Após uma mistura inicial entre o sedimento e a água controle.
2. Após uma agitação de 30 min.
3. Após o repouso.

O tempo de repouso, 60, 90 e 120 min, foi a única variável entre os 3 experimentos de cada amostra. O tempo de 60 min de repouso é o mencionado na metodologia de Plumb (1981). Os demais tempos foram selecionados para o acompanhamento do comportamento dos contaminantes na coluna de água, para verificar se as concentrações diminuem ao longo do tempo. Após o repouso e as medições acima citadas o elutriato foi sifonado para um balão volumétrico de 1 L.

Os elutriatos foram transferidos para um funil de separação e marcados com padrões surrogados (eicoseno para a determinação de hidrocarbonetos alifáticos e naftaleno-d8, o-terfenil, fenantreno-d10, perileno-d12). O sistema foi mantido em repouso por um tempo mínimo de 20 minutos a fim de proporcionar a interação dos surrogados com o meio.



Figura 10.6.1: Teste de elutriação. Aspecto do sedimento (a), preparação do teste (b,c), agitação (d,e).

10.7 Testes de extração

Previamente aos experimentos foram realizados dois testes de extração: uma líquido/líquido e outra em fase sólida (resina Amberlyst® XAD-4 – especificações nos anexos), para verificar sua eficiência em relação aos HPAs. Para cada teste foram marcados 1 L de água deionizada com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de um mix da Sigma Aldrich® contendo os 16 HPAs em estudo e os padrões surrogados já mencionados.

Para a extração (SPE) utilizou-se uma coluna de 250x10mm empacotada com uma resina apolar Amberlyst® XAD-4, por onde se fez passar a água a ser analisada. 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 grande parte dos hidrocarbonetos que estavam presentes na água e foram recolhidos em um balão de fundo chato (Pizzolato, 1997).

Para a extração líquido/líquido foram adicionados 40 mL de diclorometano em grau pesticida no funil de separação sendo este agitado vigorosamente por 3 min, seguido de um repouso de 10 min para a fase aquosa separar-se da fase orgânica. Foi utilizado um funil de vidro empacotado com lã de vidro e contendo cerca de 10mg de sulfato de sódio (Na_2SO_4) para garantir a secagem do extrato. A fase orgânica foi liberada diretamente para este funil sobre um balão coletor. A extração foi repetida por mais 3 vezes sendo os extratos recolhidos no mesmo balão e o sulfato lavado com diclorometano ao final.

10.8 Extração e “*clean up*”

Na extração dos elutriatos procedeu-se da mesma maneira mencionada para o teste líquido/líquido que apresentou melhores recuperações e fez-se uso de pequenas lâminas de cobre ativadas dentro dos balões com os extratos. Deste modo, eliminou-se a possível presença de derivados de enxofre, compostos interferentes nas análises cromatográficas, fazendo-os precipitar na forma de sulfeto de cobre.

Os extratos foram concentrados em evaporador rotativo até um volume aproximado de 3 mL e então submetidos ao “*clean up*”, com a finalidade de separar a fração de hidrocarbonetos alifáticos (F1) da fração de HPAs (F2).

No “*clean up*” a coluna de vidro foi preenchida com 1 g de sulfato de sódio (Na_2SO_4), 3,2 g de sílica (SiO_2) – 5% desativada – 1,8 g de alumina (AlO_3) – 2% desativada – e no topo mais 1 g de sulfato de sódio, a fim de manter a integridade da superfície da alumina, além de filtrar e reter a umidade do extrato. A amostra foi adicionada e a eluição foi realizada utilizando-se 20 mL de n-hexano para a obtenção da fração dos hidrocarbonetos alifáticos (F1). Posteriormente, a coluna foi eluída com 20 mL de mistura de diclorometano em n-hexano (20%) e mais 20 mL de diclorometano em n-hexano (50%), obtendo-se a fração que contém os HPAs (F2).

As frações finais foram, então, evaporadas em evaporador rotativo a vácuo até aproximadamente 1 mL e transferidas para balões volumétricos de 1 mL onde foram adicionados os padrões cromatográficos tetradeceno para os alifáticos e 9,10 dihidroantraceno para os HPAs. A seguir foram cuidadosamente aferidas através de secagem com gás nitrogênio (N_2), com as amostras em banho de gelo e sendo em seguida transferidas para “*vials*” previamente rotulados.

10.9 Metodologia Analítica

Os procedimentos utilizados para as análises dos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) seguiram as recomendações do *Reference methods for pollution studies, n° 20: determinations of petroleum hydrocarbons in sediment* (UNEP, 1991).

Os hidrocarbonetos alifáticos foram determinados por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID) e os HPAs foram determinados por métodos de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC/MS). Os hidrocarbonetos foram identificados e quantificados por comparação com o tempo de retenção de padrões cromatográficos submetidos à análise via GC/FID e GC/MS, nas mesmas condições das amostras. A Figura 10.9.1 apresenta um fluxograma do método a ser utilizado nas análises dos hidrocarbonetos.

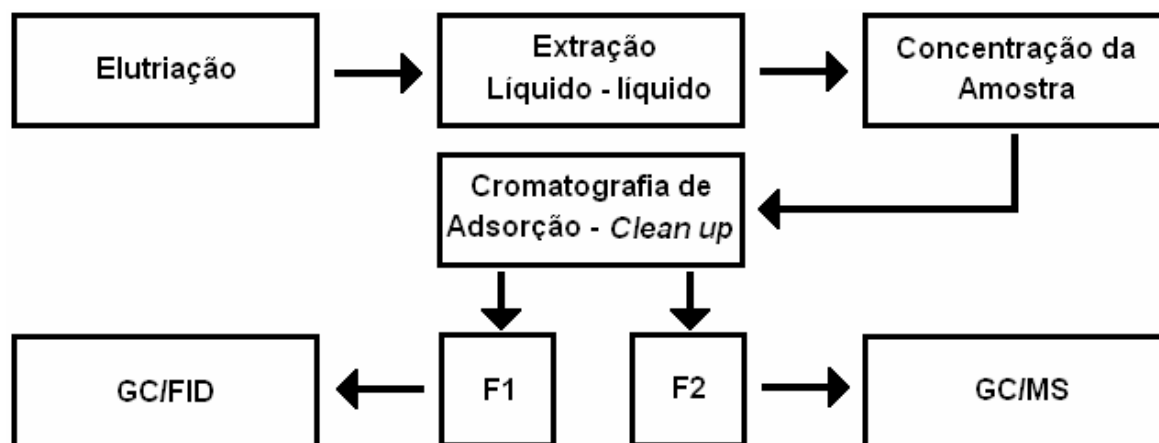


Figura 10.9.1: Fluxograma da análise dos hidrocarbonetos.

Para a fração dos hidrocarbonetos alifáticos foram analisadas as espécies de C_{12} a C_{34} , enquanto os HPAs investigados foram os 16 compostos classificados como prioritários segundo a USEPA (United States Environmental Protection Agency).

10.9.1 GC/FID

A determinação dos hidrocarbonetos alifáticos dos sedimentos foi efetuada em cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 com detector de ionização de chama (GC-FID) e injetor automático de amostra. A coluna cromatográfica utilizada foi a Elite-1 (Crossbond 100%dimethyl polysiloxane), 30 metros, 0,25mm DI, 0,25 μ m DF.

A temperatura inicial do forno foi de 40°C, com uma isoterma de 5 minutos, com aumento de 5°C min^{-1} até 290°C, permanecendo isotérmica por 5 minutos e aumento da temperatura na razão 10°C min^{-1} até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. O fluxo do gás hidrogênio foi de 45mL min^{-1} e o fluxo do ar sintético foi de 450mL min^{-1} e o gás carreador foi o hélio (1,5mL min^{-1}). A temperatura do injetor foi de 280°C e do detector foi de 310°C. O volume injetado foi de 1 μ L, com *splitless* e fluxo de 50mL de hélio após 1 minuto. O limite de detecção médio por composto do aparelho foi estabelecido em 250 pg μL^{-1} (250 ppb).

A identificação dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada através da observação dos tempos de retenção e comparação dos espectros de massas dos compostos com os espectros dos padrões e com bibliotecas de dados. A

quantificação foi realizada através das curvas analíticas de cada analito, utilizando o método de cálculo de padrão externo.

10.9.2 GC/MS

A determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi efetuada em cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 acoplado com espectrômetro de massa (GC-MS) e injetor automático de amostra. A coluna cromatográfica utilizada foi a Elite-5MS (5% Diphenil – 95% Dimetilsiloxane); 30 metros; 0,25mm DI; 0,25 µm DF.

A temperatura inicial do forno foi de 40°C, com aumento de 10°C min⁻¹ até 60°C, seguida de aumento de 5°C min⁻¹ até 290°C, permanecendo isotérmica por 5 min e finalmente aumento da temperatura na razão 10°C min⁻¹ até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. A temperatura do injetor foi de 280°C. O volume injetado foi de 1 µL, em modo *Splitless* e fluxo de 1 mL min⁻¹ de gás hélio. No detector MS a temperatura da fonte foi mantida em 200°C enquanto a temperatura da linha de transferência foi mantida em 280°C. O impacto eletrônico do detector foi de 70 ev. O limite de detecção médio por composto do aparelho foi estabelecido em 1 pg µL⁻¹ (1 ppb).

A quantificação foi realizada através das curvas analíticas de cada analito, utilizando o método de cálculo de padrão interno (9,10 dihidroantraceno) e baseou-se na recuperação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados e do o-terfenil. 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.

10.9.3 Cromatografia iônica

A concentração das principais espécies iônicas foi determinada através do método de cromatografia iônica líquida por detecção de condutividade, utilizando equipamento Metrohn®. Os íons analisados foram os ânions nitrato (NO³⁻), sulfato (SO₄²⁻), cloreto (Cl⁻) e fluoreto (F⁻); e os cátions sódio (Na⁺), potássio (K⁺), cálcio (Ca²⁺) e magnésio (Mg²⁺).

As condições analíticas para determinação de cátions foram coluna Metrosep C2-100 (4,0x100 mm) de sílica gel, como fase móvel foi utilizada solução eluente de 4 mmol L⁻¹ de ácido tartárico e 0,75 mmol L⁻¹ de ácido dipicolínico. O volume injetado foi de 100 µL com fluxo médio de 1,0 mL min⁻¹. O tempo de retenção para Na⁺, K⁺, Ca⁺² e Mg²⁺ foi de 3,44, 5,32 , 8,47 e 11,78 minutos, respectivamente.

Para ânions foi utilizada coluna simples Metrosep A Supp 5-100 (4,0x100 mm) de álcool polivinil com supressão química. Como fase móvel foi utilizada solução eluente de 1,7 mM de NaHCO₃ e de 18 mM de Na₂CO₃. O volume injetado foi de 100 µL, com fluxo médio de 0,66 mL min⁻¹. O tempo de retenção para os íons F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ foi 2,54, 3,85, 6,77 e 9,71 minutos, respectivamente.

As concentrações foram determinadas por meio de curva de calibração na faixa de 0,1 a 10 ppm para cátions e de 0,01 a 10 ppm para ânions.

11 Resultados e Discussões

Os resultados obtidos ao longo deste trabalho serão apresentados seguindo uma ordem cronológica começando pelos dados iniciais obtidos antes do experimento passando, posteriormente, para os resultados obtidos durante e após a elutriação e, finalmente apresentando as concentrações dos hidrocarbonetos.

11.1 Caracterização da água e dos sedimentos

Nesta seção são apresentados os dados obtidos nas medições de campo e tratamento inicial das amostras tanto de água do controle como de sedimento.

Durante as coletas o estuário encontrava-se parcialmente salinizado e com abaixo nível das águas devido à estiagem observada durante o inverno de 2006.

A Tabela 11.1.1. apresenta dados de pH e Eh das amostras medidos no momento da coleta e a condutividade da água controle medida na chegada ao laboratório.

Tabela 11.1.1 – Dados de pH, Eh e Condutividade iniciais.

Local	pH	Eh (mV)	Condutividade (mS)
Água Controle	7,40	115	5,21
Sedimento Controle	7,10	109	-
Coroa do Boi	7,21	86	-
Refinaria	7,20	88	-
Porto Novo	7,43	86	-
Posto Náutico	7,30	93	-
Pier Petroleiro	7,17	77	-

A pequena variação de pH encontrada nos sedimentos da área de estudo é uma característica natural desse sistema, pois os valores oscilam entre 7,1 a 7,43, os situando-se dentro da faixa de variação natural de pH freqüentemente verificada dos sedimentos da região estuarina da Lagoa dos Patos (Baisch, 1987; Baisch,

1996; Baisch, 1997; Baisch, 2000c; Baisch e Mirlean, 2001; Baisch e Mirlean, 2002; Baisch *et al.*, 2004; Baisch *et al.*, 2005).

A faixa de variação do Eh nos sedimentos encontra-se dentro dos limites habitualmente verificados nessa região em relação às suas condições texturais, de conteúdo orgânico, de profundidade, de saturação de oxigênio, entre outras (Baisch, 1987; Baisch, 1996; Baisch, 1997; Baisch, 2000a; Baisch, 2000b; Baisch e Mirlean, 2001, Baisch e Mirlean, 2002; Baisch *et al.*, 2004; Baisch *et al.*, 2005).

Observou-se que todas as amostras encontravam-se levemente alcalinas e com características oxidantes. Esses resultados correspondem aos valores habitualmente encontrados para uma fração natural deste sistema (Baisch e Mirlean, 2002)

Na Tabela 11.1.2 são apresentadas as características de densidade e percentual de água assim como dados da granulometria dos sedimentos das amostras.

Tabela 11.1.2 – Características dos sedimentos das amostras.

	Controle	Coroa do Boi	Refinaria	Porto Novo	Posto Náutico	Pier Petroleiro
Densidade (g cm ⁻³)	2,63	2,45	2,59	1,21	1,32	1,28
H ₂ O % (peso/peso)	21,6	33,9	22,1	66,8	68,5	72,0
Areia % (peso seco)	93,3	82,9	91,4	4,7	7,6	2,1
Silte % (peso seco)	4,0	1,9	4,0	51,3	55,2	47,3
Argila % (peso seco)	2,7	15,2	4,6	43,9	37,2	50,6
Finos % (peso seco)	6,7	17,1	8,6	95,2	92,4	97,9

A Tabela 11.1.3 apresenta o conteúdo percentual de carbono orgânico total (COT) no peso seco dos sedimentos analisados e o desvio padrão das triplicatas realizadas. Este é um dado relevante considerando-se que nos sedimentos submetidos à elutriação os compostos analisados estão contidos nesta fração.

Tabela 11.1.3 – Dados do carbono orgânico total (COT) no peso seco do sedimento.

Amostra	% COT	Desvio Padrão
Controle	0,33	0,02
Coroa do Boi	0,21	0,03
Refinaria	0,26	0,02
Porto Novo	1,08	0,04
Posto Náutico	1,26	0,01
Pier Petroleiro	1,43	0,05

Os teores de COT encontrados (Tab 11.1.3) estão dentro da faixa prevista, pois os sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos caracterizam-se por apresentarem teores relativamente baixos em COT em comparação a outros sistemas estuarinos (Baisch, 1987; Baisch, 1996; Baisch, 1997; Baisch, 2000a; Baisch e Mirlean, 2001; Baisch *et al.*, 2004; entre outros).

A granulometria do sedimento é a característica que mais tem influência sobre os demais parâmetros sedimentares. Nas amostras com presença de grãos mais finos, isto é, maior conteúdo de silte e argila (Pier Petroleiro>Porto Novo>Posto Náutico), as percentagens de água e COT associados também são maiores. Portanto as densidades destes pontos foram menores que a dos pontos com maior conteúdo de areia (Controle>Refinaria>Coroa do Boi).

Os sedimentos do ponto Controle e Refinaria, em comparação com as demais amostras, apresentaram os maiores conteúdos de areia e menores conteúdos de água representando, conseqüentemente as maiores densidades (Tab 11.1.2). Devido ao baixo teor em finos o COT presente nestas amostras também foi baixo. No ponto Refinaria os sedimentos costumam ser mais lamosos, porém uma tormenta nos dias anteriores à coleta pode ter arrastado os finos ou soterrado-os com areia das margens.

Na Coroa do Boi o sedimento também apresentou características arenosas associadas ao menor conteúdo de COT (0,21%). Nas amostras dos pontos Pier Petroleiro, Posto Náutico e Porto Novo os sedimentos coletados possuíam características granulométricas bem diferentes daquelas dos pontos anteriores com maior conteúdo em finos, assim como de COT e água associados.

11.2 Resultados dos experimentos

Os resultados obtidos durante o experimento de elutriação serão apresentados nesta seção em relação à variação ao longo do tempo e serão abordadas as medidas de pH, Eh, condutividade e oxigênio dissolvido (Figs 11.2.1, 11.2.2, 11.2.3 e 11.2.4 e Tab A.1).

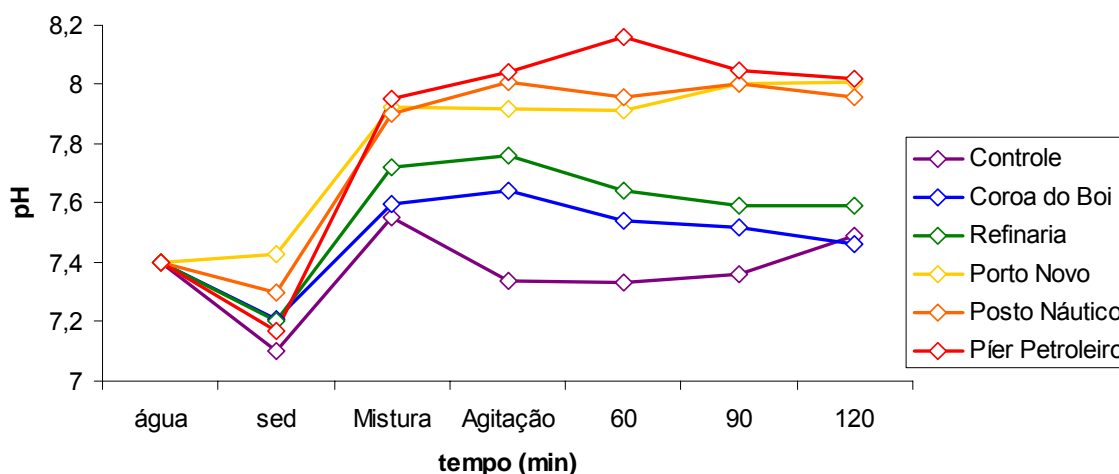


Figura 11.2.1: Gráfico da variação do pH ao longo do tempo.

Após a mistura inicial observou-se que o pH de todos os elutriados sofreu um acréscimo em relação aos valores do sedimento e água coletados. Este acréscimo ocorre devido à liberação de compostos alcalinos do sedimento e água intersticial. Na agitação a maioria dos elutriados sofreu uma pequena elevação no pH, com exceção dos pontos Controle, onde decresceu e Porto Novo, onde se manteve praticamente estável. De modo geral os elutriados foram pouco alcalinos.

As condições de redução de pH descritas por Broshears (1991) não foram verificadas. Conforme Baisch, as condições redutoras do sedimento do estuário são fracas ocasionando uma produção insuficiente de sulfetos que, durante um processo de oxidação, é incapaz de reduzir o pH aquático, o que ocorreu neste caso nos elutriados.

Na Figura 11.2.1 é possível observar-se diferentes comportamentos dos experimentos conforme as características granulométricas dos sedimentos. Os sedimentos mais arenosos são normalmente mais ácidos e liberaram para os

elutriatos menores quantidades de compostos alcalinos após a mistura. Estes compostos tendem a diminuir devido a uma fraca neutralização no decorrer do experimento estabilizando-se num pH em torno de 7,5 (Controle, Coroa do Boi e Refinaria).

Os sedimentos com maior teor em finos continham e liberaram para os elutriatos maiores quantidades de compostos alcalinos. No Porto Novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro o pH dos elutriatos mantiveram-se praticamente estáveis, em torno de 8 ao longo do experimento.

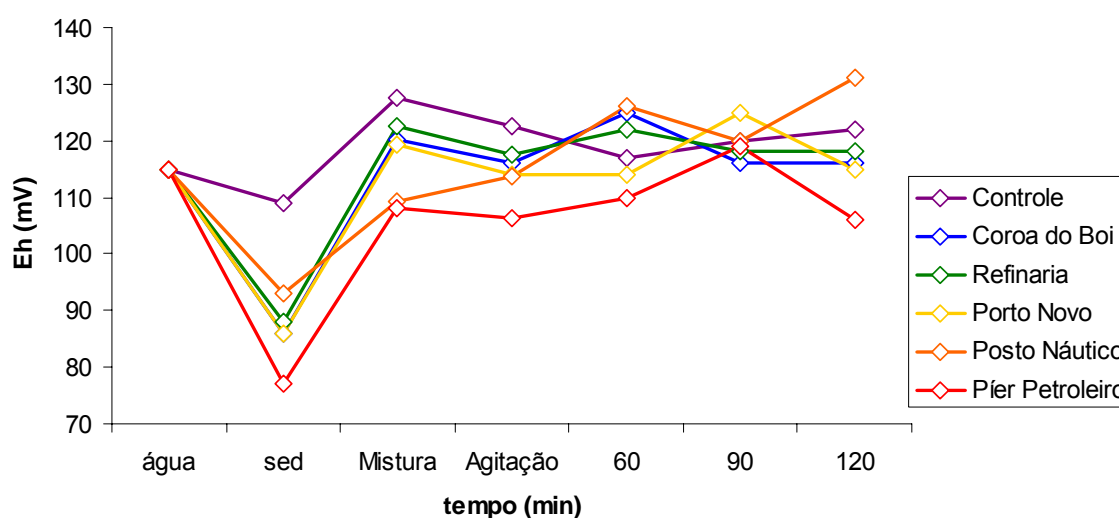


Figura 11.2.2: Gráfico da variação do Eh ao longo do tempo.

Da mesma forma que ocorreu com o pH, o potencial redox (Eh) sofreu um significativo acréscimo na etapa da mistura indicando que os elutriatos tornaram-se mais oxidantes. Após a agitação os elutriatos apresentaram um leve decréscimo no Eh, provavelmente em consequência da oxidação de alguns compostos liberados, com exceção do Posto Náutico que continuou aumentando seu poder oxidativo.

No decorrer do experimento os valores do Eh, com pequenas variações, tenderam a manter-se no mesmo nível em torno de 110 e 130 mV.

A semelhança nos valores de Eh entre os elutriatos da Coroa do Boi e Refinaria pode estar relacionada às características muito similares de granulometria arenosa contendo baixo teor de COT apresentadas pelos sedimentos destes locais.

A mesma relação com a granulometria pode ser observada no comportamento semelhante entre os elutriatos do Píer Petroleiro e Porto Novo, realizados com sedimentos mais finos e com maior teor de COT. Este maior conteúdo de COT pode ser o motivo porque os valores de Eh mantiveram-se mais baixos ao longo de praticamente todo o experimento com exceção da etapa de 90 min.

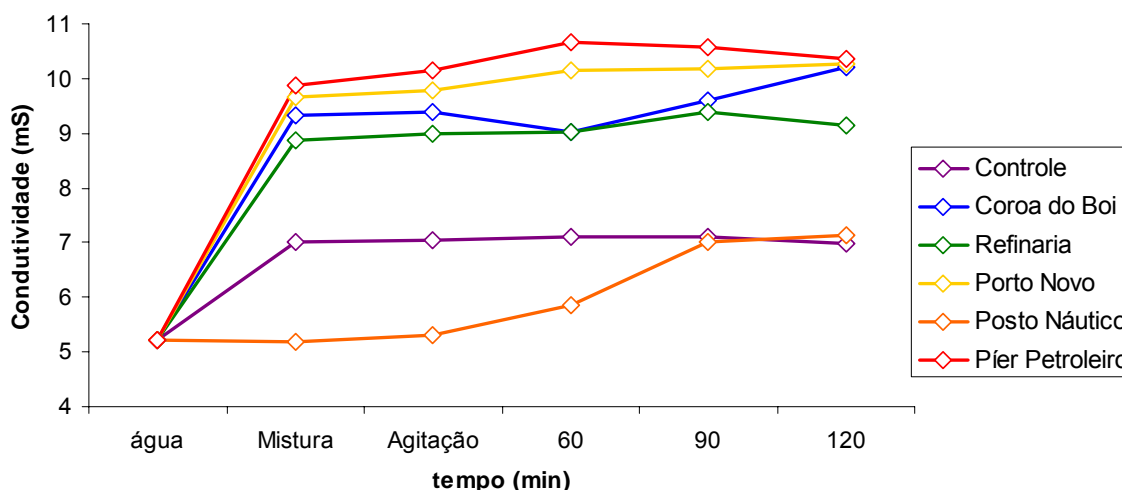


Figura 11.2.3: Gráfico da variação da condutividade ao longo do tempo.

Em geral a condutividade não apresentou grande variação ao longo do experimento mantendo-se praticamente estável entre a mistura inicial e a agitação. A condutividade da amostra do ponto Controle manteve-se praticamente estável durante todo o experimento.

Na maioria dos elutriatos não houve ou foi pouca a variação ao longo do experimento. O elutriato do Posto Náutico é a única exceção, apresentando um leve aumento com acréscimo de 1,72 mS, no período compreendido entre a etapa de agitação e a de 90min, mantendo-se então praticamente estável na fase seguinte.

Os elutriatos com maiores valores de condutividade correspondem aos pontos com maior influência da cunha salina enquanto os pontos do Posto Náutico e Controle estão mais afastados e protegidos.

O fato dos elutriatos do Píer Petroleiro e Porto Novo apresentarem maiores condutividades pode também estar associado ao alto teor de argila de seus sedimentos, pois normalmente as argilas concentram mais íons.

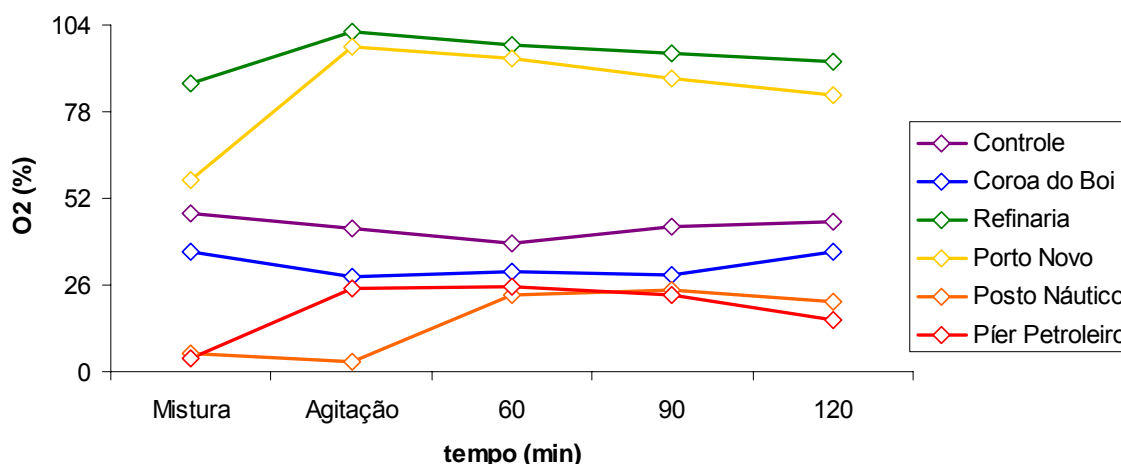


Figura 11.2.4: Gráfico da variação da porcentagem de saturação de oxigênio dissolvido ao longo do tempo.

Em relação à variação dos teores de oxigênio dissolvido, aqui expressos em porcentagem de saturação, verifica-se que os elutriatos do Controle e da Coroa do Boi mantiveram-se praticamente estáveis.

Os elutriatos do Píer Petroleiro, Porto Novo e Refinaria apresentaram comportamentos semelhantes entre si. Observa-se aumento após a agitação de 21,06%, 40,01% e 15,73%, respectivamente, seguido de leve decréscimo até o final do experimento. A amostra da Refinaria ficou momentaneamente supersaturada após a agitação (102,07%). No elutriato do Posto Náutico observa-se um consumo de oxigênio durante a agitação recuperando-se a um patamar de 22,8% de oxigênio até o final do experimento.

A seguir serão tratados os resultados de concentração dos cátions e ânions detectados na cromatografia iônica. Estes resultados referem-se à água e elutriatos obtidos do sedimento do ponto Controle (Tab 11.2.1).

Tabela 11.2.1 – Concentração dos cátions e ânions analisados por cromatografia iônica.

Pt. amostrado	Na ⁺ ppm	K ⁺ ppm	Ca ²⁺ ppm	Mg ²⁺ ppm	F ⁻ ppm	Cl ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ⁻ ppm
Água Controle	253,16	10,22	11,35	35,75	0,03	1010,45	0,24	288,12
Controle 60 min	1245,68	59,22	50,57	161,27	0,20	2015,39	1,93	331,78
Controle 90 min	1295,02	53,45	57,24	155,88	0,32	2039,21	0,66	342,83
Controle 120 min	1244,18	58,63	50,24	149,48	0,20	1973,83	0,72	331,77

Através dos dados apresentados na Tabela 10.2.1 é possível verificar-se o significativo aumento no conteúdo de íons nos elutriatos em relação à água utilizada no experimento, comprovando sua procedência dos sedimentos e água intersticial. Percebe-se também que os ânions cloreto e principalmente o nitrato sofrem um pequeno decréscimo ao longo do tempo de repouso enquanto os demais íons mantêm-se estáveis com pouca variação.

O sódio e o cloreto caracterizam zona com influência da água do mar. O fluoreto foi íon que sofreu maior acréscimo devido à liberação dos sedimentos (8,00x) e o sulfato foi o que sofreu o menor aumento (1,16x) em média.

11.3 Hidrocarbonetos

Um dos parâmetros importantes que controlam a permanência do material em suspensão na coluna de água é a floculação. Caso ela ocorra, vários compostos, entre eles os contaminantes, coprecipitam ou são fixados nos sedimentos de fundo. Neste trabalho procurou-se manter este processo natural e, portanto, não se procederam à filtração nem centrifugação após as elutriações, adotando-se diferentes tempos de repouso para o estudo deste fenômeno.

Salienta-se que o material deste estudo foi o elutriato como um todo, englobando tanto a parte dissolvida como às partes particulada e coloidal presentes.

Os resultados dos testes de extração indicaram melhor recuperação na extração líquido/líquido. A Tabela 11.3.1 contém os compostos HPAs e marcadores, a concentração expandida para o volume inicial (1L) e a recuperação verificada no teste extração líquido/líquido, com resultados satisfatórios.

Tabela 11.3.1 – Resultados do teste de extração líquido/líquido.

	ug/L (ppb)	Recuperação (%)
D-Naftaleno	0,0623	1,25
Naftaleno	0,0549	0,55
Acenaftileno	4,3748	43,75
D-Acenafteno	1,5012	30,02
Acenafteno	4,1624	41,62
Fluoreno	6,8614	68,61
D-Fenantreno	2,0709	82,84
Fenantreno	6,9395	69,40
Antraceno	6,3774	63,77
o-terfenil	3,8866	77,73
Fluoranteno	7,1153	71,15
Pireno	7,1005	71,01
Benzo (a) antraceno	7,8635	78,64
Criseno	8,2505	82,50
Benzo(b)fluoranteno	5,8161	58,16
Benzo(k)fluoranteno	7,1451	71,45
Benzo(a)pireno	6,6555	66,56
D-Perileno	2,1054	84,22
Indeno (1.2.3-cd) Pireno	7,5701	75,70
Dibenzo (a,h) antraceno	6,8710	68,71
Benzo (g,h,i) perileno	5,6819	56,82

Este teste forneceu resultados satisfatórios na recuperação dos HPAs. Dos padrões estudados, apenas o naftaleno apresentou um baixo valor, possivelmente em função de sua alta volatilidade, o que leva a perdas durante as etapas de evaporação (Tab 11.3.1).

Nos itens a seguir serão apresentados os resultados dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos obtidos dos elutriatos em 3 diferentes tempos de repouso (60, 90 e 120 min) para cada ponto amostrado.

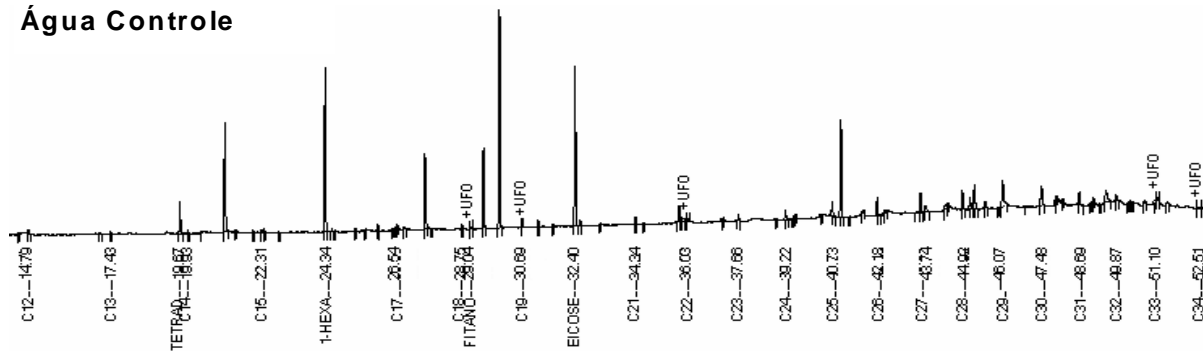
11.4 Hidrocarbonetos alifáticos

Primeiramente serão tratados os dados dos hidrocarbonetos alifáticos em valores brutos e expressos em μg do composto por L de elutriato ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Tab A.2). Posteriormente estes dados serão normalizados para a quantidade de sedimento utilizado em cada teste de elutriação, expressos em $\mu\text{g L}^{-1} \text{ g de sedimento}^{-1}$.

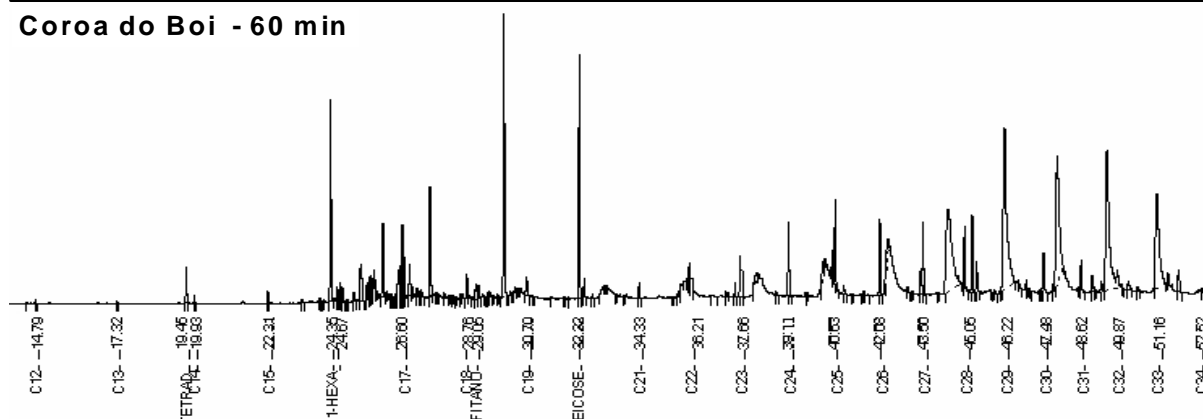
Em relação ao padrão surrogado utilizado neste trabalho (eicoseno) a recuperação do foi considerada boa com média de 71,94 %, desvio padrão de 16,25, recuperação máxima de 99,41% na água controle e mínima de 51,17% no ponto do Porto Novo após 90 min de repouso.

A Figura 11.4.1 apresenta exemplos dos cromatogramas fornecidos pelo GC/FID obtidos na água controle e elutriações da Coroa do Boi.

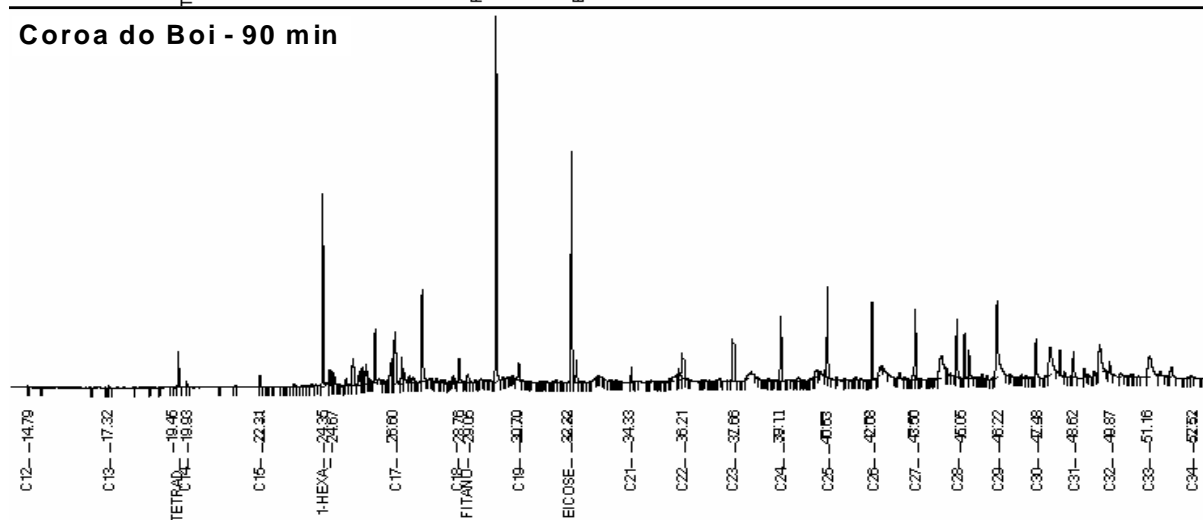
Água Controle



Coroa do Boi - 60 min



Coroa do Boi - 90 min



Coroa do Boi - 120 min

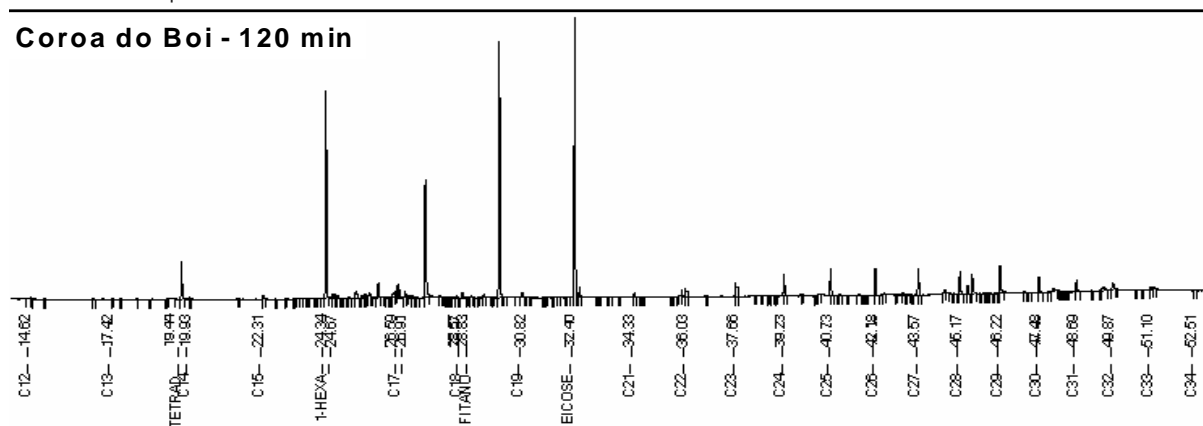


Figura 11.4.1: Cromatogramas fornecidos pelo GC/FID para água controle e elutriatos da Coroa do Boi.

As Figuras 11.4.2 e 11.4.3 estão apresentadas as distribuições dos n-alcenos individuais e contêm gráficos nos diferentes tempos de repouso (60, 90 e 120 min) para cada ponto de coleta.

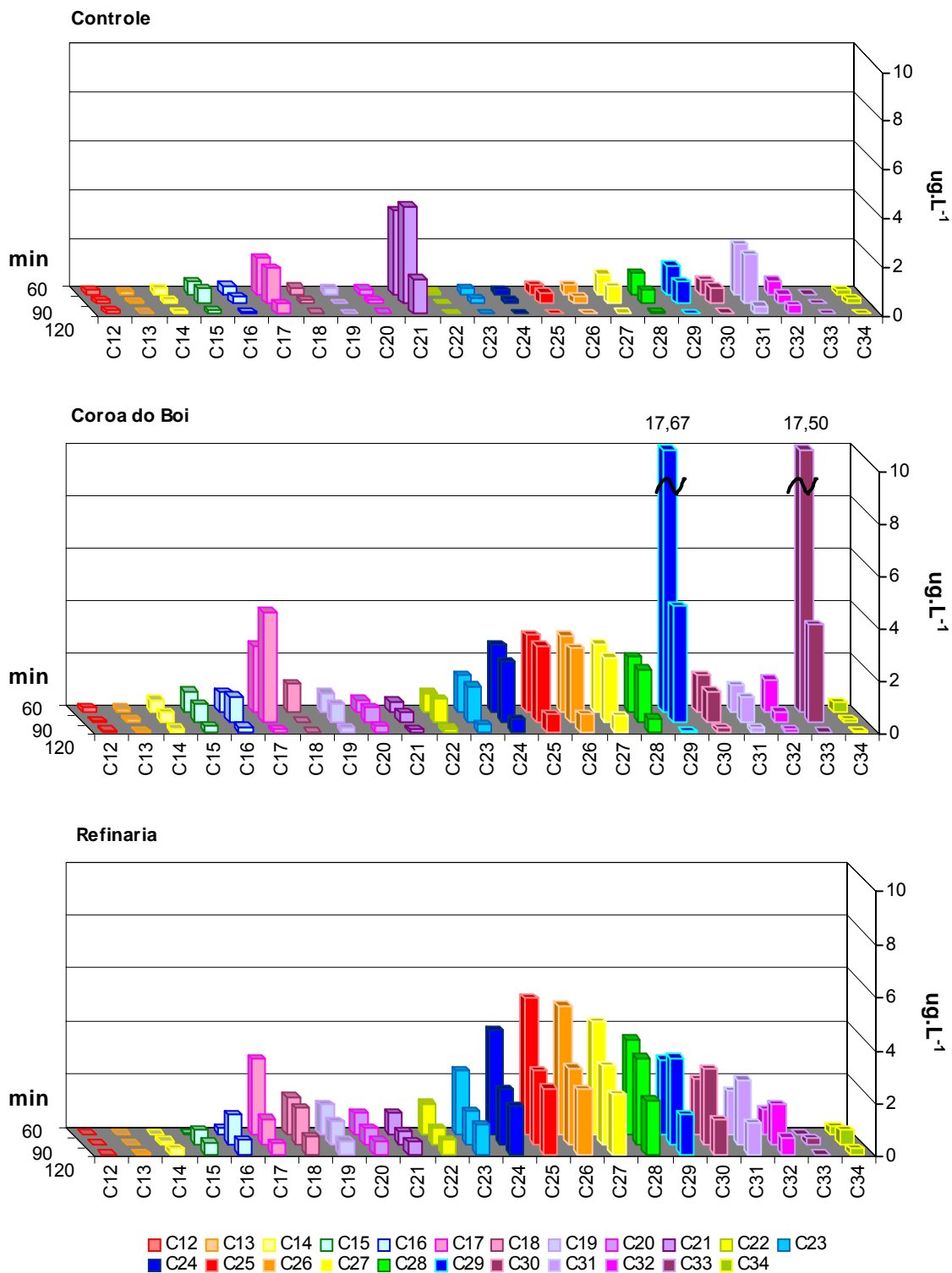


Figura 11.4.2: Gráfico dos n-alcenos encontrados nos elutriatos dos pontos Controle, Coroa do Boi e Refinaria nos diferentes tempos de repouso.

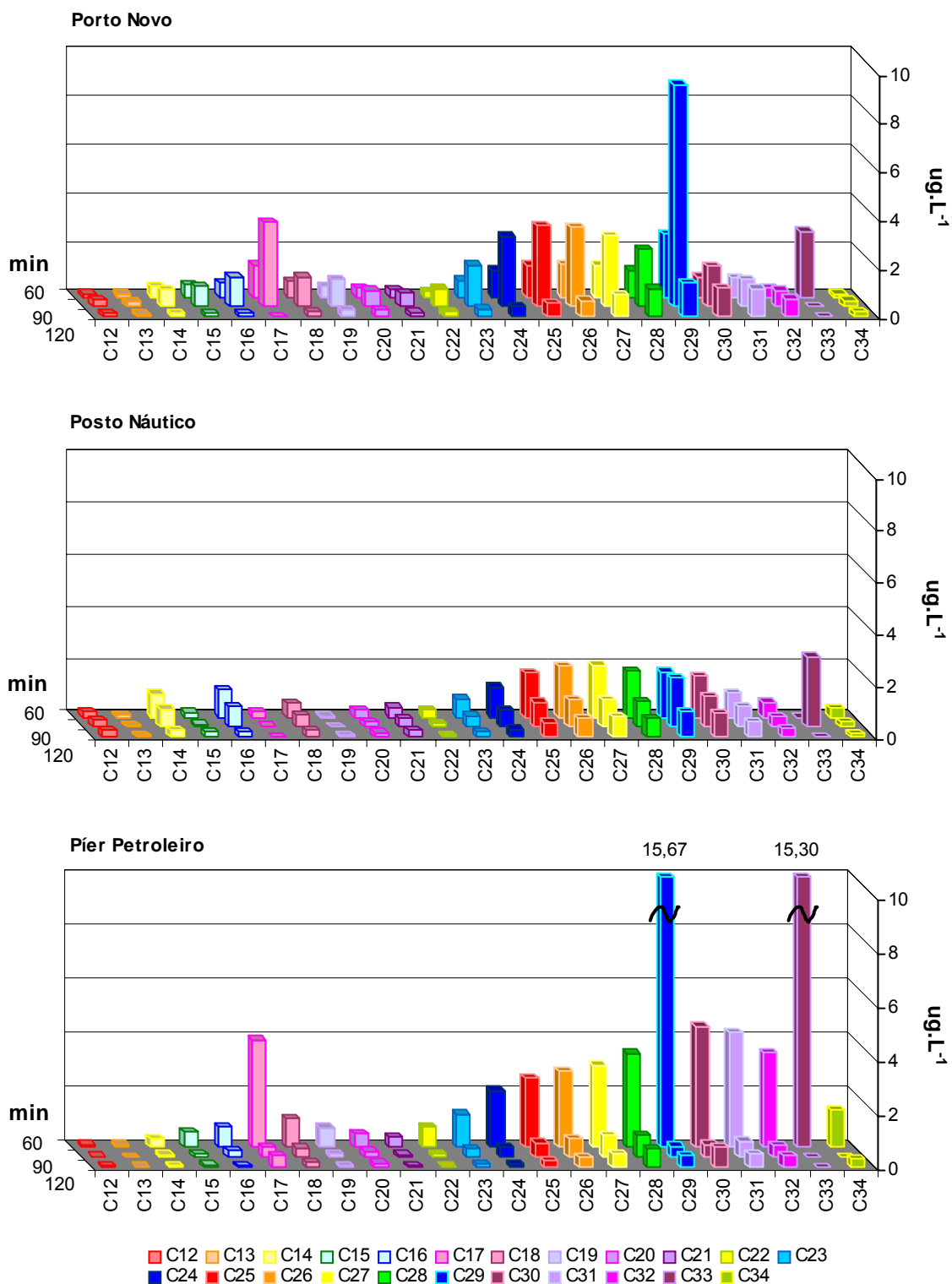


Figura 11.4.3: Gráfico da concentração dos n-alcenos encontrados nos elutriatos dos pontos Porto Novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro nos diferentes tempos de repouso.

No ponto Controle as concentrações dos n-alcenos nos elutriatos foram consideradas baixas. O composto C21 apresentou as maiores concentrações (4,00, 3,41 e 1,45 $\mu\text{g L}^{-1}$), seguido em ordem decrescente pelos compostos C31, C17 e C29. Em 10 compostos as concentrações não alcançaram o valor de 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que o C33 não foi detectado. Passados 120 min de repouso não se detectou os compostos C22, C24, C25, C26, C29 e C34.

Na Coroa do Boi foram observadas as maiores concentrações de n-alcenos do estudo nos compostos C29 de 17,67 $\mu\text{g L}^{-1}$ e C33 de 17,50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Outros compostos que apresentaram concentrações significativas nestes elutriatos foram o C17 e C24 a C28. Observa-se na Figura 11.4.2 uma curva em forma gaussiana entre os compostos C21 e C32, com ápice no C25. O composto C18 não foi detectado aos 90 min de repouso e o C33 não foi detectado aos 120 min.

No ponto próximo à Refinaria nota-se que as concentrações praticamente dobraram em relação aos elutriatos anteriores na maioria das espécies entre C18 e C32, excetuando-se apenas o C29. Visualiza-se uma curva gaussiana entre os compostos C21 e C32, novamente com ápice no C25 de 5,11 $\mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se também um pico importante de C17 e que o C12 não foi detectado. Os compostos C15, C16 e C29 a C34 apresentaram picos maiores aos 90 min.

No Porto Novo os picos maiores são identificados aos 90 min, onde se destacam o C29 (9,11 $\mu\text{g L}^{-1}$) e o C17 (3,50 $\mu\text{g L}^{-1}$). Na Figura 11.4.3 observa-se a presença de duas curvas gaussianas, uma maior entre C21 e C32 com ápice no C25 de 3,34 $\mu\text{g L}^{-1}$ (desconsiderando-se o C29) e outra menor entre o C12 e C20 com ápice em C18 (desconsiderando-se o C17). Aos 60 min observam-se picos relevantes no C33 e no C29.

No elutriato do Posto Náutico o pico de maior concentração foi o C33 aos 90 min com 2,71 $\mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se também neste elutriato a presença de uma curva em forma gaussiana entre os compostos C22 e C32, desta vez com ápice em C27 de 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. Outro fato relevante é a presença de picos de C14, C16 e C18 e, praticamente, ausência de C13, C15, C17 e C19.

No Píer Petroleiro os n-alcenos tiveram maior concentração aos 60 min, em especial o C29 com $15,67 \mu\text{g L}^{-1}$, o C33 com $15,36 \mu\text{g L}^{-1}$ e o C17 com $3,97 \mu\text{g L}^{-1}$. Aqui também observa-se a presença de duas curvas gaussianas, a maior entre os compostos C21 e C34, com ápice em C30 de $4,47 \mu\text{g L}^{-1}$ (desconsiderando-se o C29 e o C33), e a menor entre o C14 e o C20, com ápice no C18 de $1,05 \mu\text{g L}^{-1}$ (desconsiderando-se o C17).

11.4.1 Somatório dos n-alcenos e identificação da origem

O somatório dos hidrocarbonetos alifáticos saturados (n-alcenos C12 a C34) para os diferentes tempos de repouso dos elutriatos está apresentado na Figura 11.4.1.1.

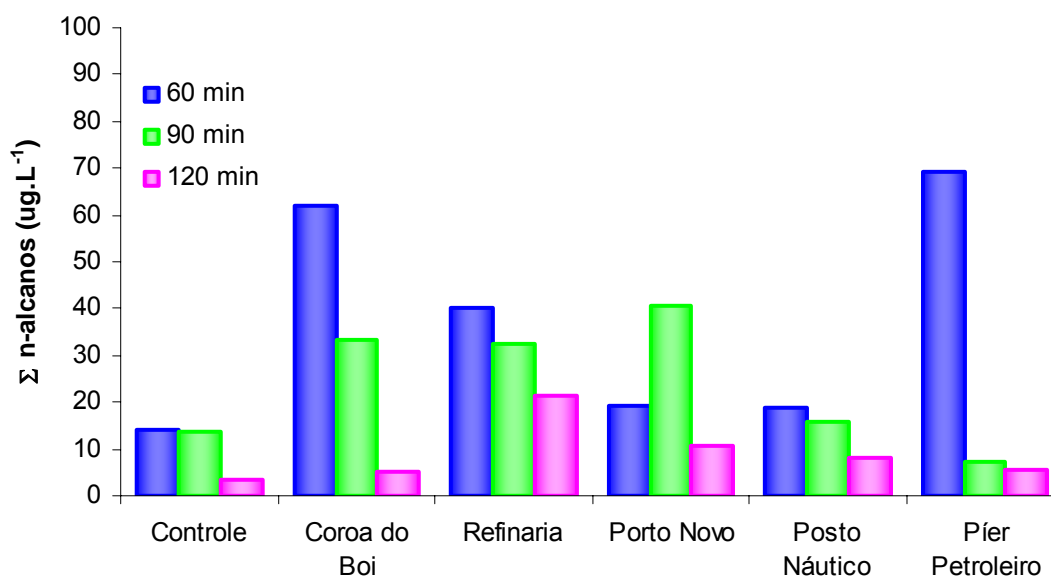


Figura 11.4.1.1: Gráfico do Σ dos n-alcenos encontrados nos elutriatos dos pontos amostrados, após diferentes tempos de repouso.

As concentrações dos n-alcenos apresentaram de maneira geral um decréscimo ao longo do tempo de repouso. As maiores concentrações do somatório foram encontradas com 60 min de repouso nos pontos Píer Petroleiro e Coroa do Boi ($69,03$ e $61,92 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente), enquanto após os 90 min de repouso no Píer Petroleiro e após 120 min na Coroa do Boi as concentrações ficaram abaixo do limite de detecção.

Considerando-se que as concentrações de alifáticos presentes nos elutriatos são oriundas dos sedimentos fez-se uso dos mesmos índices indicativos da origem da contaminação nos sedimentos para descrevê-los. Portanto, os resultados obtidos em relação a estes índices devem ser considerados dentro dos limites metodológicos e erros inerentes ao método.

Os índices apresentados neste estudo encontram-se nas Tabelas 11.4.1.1 e 11.4.1.2 e são indicativos da natureza do elutriato, referenciando-se apenas secundariamente em relação aos contaminantes presentes nos sedimentos.

Tabela 11.4.1.1 – Índices para os hidrocarbonetos alifáticos dos elutriatos dos pontos Controle, Coroa do Boi e Refinaria.

Índice	Controle			Coroa do Boi			Refinaria		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
(Impar/Par)<C21	4,66	6,92	5,16	1,57	3,10	0,97	1,94	0,88	0,97
(Impar/Par)>C22	1,68	1,83	0,83	3,81	1,63	0,85	0,96	0,94	0,95
Impar/Par	2,60	3,22	2,78	3,35	1,88	0,88	1,09	0,93	0,95
CPI	1,75	1,90	0,76	4,64	1,94	0,88	1,03	0,99	1,01
Pristano/Fitano	2,49	13,56	2,31	0,36	2,42	4,55	0,70	1,32	1,81
C17/Pristano	3,03	4,80	2,82	7,51	2,79	0,43	5,64	1,32	0,68
C18/Fitano	1,35	7,49	0,75	1,11	-	-	1,94	2,52	1,99

Nota: em vermelho as fontes petrogênicas.

Tabela 11.4.1.2 – Índices para os hidrocarbonetos alifáticos dos elutriatos dos pontos Porto Novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro.

Índice	Porto Novo			Posto Náutico			Píer Petroleiro		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
(Impar/Par)<C21	1,29	1,52	0,80	0,30	0,26	0,51	2,10	0,81	1,20
(Impar/Par)>C22	1,84	1,53	0,93	0,93	1,71	0,98	2,27	0,92	0,66
Impar/Par	1,68	1,53	0,91	0,75	1,20	0,85	2,25	0,89	0,75
CPI	2,06	1,76	0,98	0,97	1,84	1,00	2,55	0,91	0,68
Pristano/Fitano	0,80	-	0,32	2,85	-	0,74	1,18	1,04	-
C17/Pristano	3,49	-	-	5,60	1,79	-	4,46	3,56	-
C18/Fitano	1,35	1,16	0,94	41,09	-	1,76	1,40	3,36	2,83

Nota: em vermelho as fontes petrogênicas.

O ponto Controle apresentou em seus elutriatos os menores valores do Σ de n-alcenos que variaram entre 14,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ aos 60 min e 3,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ aos 120 min

indicando que este ponto está num local afastado que não recebe efluentes industriais e urbanos diretamente. Os índices que aos 120 min indicam influência petrogênica são irrelevantes devido às baixíssimas concentrações observadas. Observa-se na distribuição dos n-alcenos dos elutriatos a predominância de alguns hidrocarbonetos que caracterizam a origem biogênica no sedimento submetido à elutriação (Fig 11.4.2). Os picos de concentração em C15, C17, C19 e C21 indicam procedência algal (macro e micro algas), enquanto os picos em C23, C25, C27, C29, C31 e C33 são indicativos de procedência de plantas superiores (Eglinton & Hamilton, 1967, Colombo *et al.*, 1989).

Os hidrocarbonetos isoprenóides, Pristano e Fitano, são normalmente encontrados nos sedimentos marinhos e no petróleo, estavam presentes nas amostras sendo também utilizados em índices (Volkman *et al.*, 1992). O Pristano é mais comum entre os hidrocarbonetos biogênicos, mas também está presente no petróleo, enquanto que o Fitano raramente é biossintetizado sendo sua fonte principal o petróleo. No elutriato do ponto Controle estes valores foram maiores que 2, sendo o local considerado não contaminado por petróleo (Steinhauer & Boehm, 1992).

As relações C17/Pristano e C18/Fitano são utilizadas para determinar o grau de degradação dos hidrocarbonetos de petróleo no ambiente indicando se sua presença é recente ou antiga. Neste local estas relações foram altas indicando origem biogênica recente (Tab 11.4.1.1).

Na Coroa do Boi, antigo emissário de esgoto bruto municipal, percebe-se uma procedência mista dos hidrocarbonetos (variação do Σ entre 61,92 e 5,14 $\mu\text{g L}^{-1}$). Além dos picos de concentração referentes a aportes naturais de algas e plantas superiores (C17, C29 e C33) percebe-se uma maior homogeneidade dos compostos pares e ímpares entre os compostos C22 e C32, sugerindo a presença de petróleo e derivados (Fig 11.4.2). O índice Pristano/Fitano comprova esta origem petrogênica, pois suas concentrações se mantêm aproximadamente na mesma proporção com valores próximos a 1. As razões C17/Pristano e C18/Fitano indicam tratar-se de fonte recente (Tab 11.4.1.1), fato que pode estar diretamente ligado a lixiviação das ruas da vila adjacente e esgoto clandestino do local.

No ponto próximo a Refinaria que apresentou variação do Σ entre 40,30 e 21,29 $\mu\text{g L}^{-1}$, a presença dos compostos pares foi mais acentuada e percebe-se uma elevação em forma gaussiana entre os compostos C21 e C32. A razão entre a concentração de n-alcenos com número ímpar de carbonos dividida pela concentração de n-alcenos com número par (ímpar/par) é utilizada para avaliar a origem antrópica ou natural dos hidrocarbonetos da amostra. Estes valores foram próximos a 1 indicando a presença de hidrocarbonetos de petróleo (Volkman *et al.*, 1992).

O índice preferencial de carbono (CPI) também é utilizado para identificar a predominância de n-alcenos pares ou ímpares e abrange a fração alifática compreendida entre as espécies C25 e C34. Nestes elutriatos os valores próximos de 1 indicam que o sedimento deste local tem a capacidade de liberar hidrocarbonetos de procedência petrogênica (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996).

Os índices C17/Pristano e C18/Fitano constatarem tratar-se de hidrocarbonetos de origem petrogênica recente. Por outro lado, o pico no C17 indica leve influência biogênica (Fig 11.4.1.2). O índice (ímpar/par)<C21 indica a presença de compostos petrogênicos de baixo peso molecular.

No Porto Novo a amostra de sedimento caracterizou-se pela coloração castanha clara, que indica depósito de sedimentos recentes. Os trabalhos de dragagem que estavam sendo realizados nos dias anteriores no canal próximo ao local de coleta podem ter auxiliado nos aportes de matéria orgânica de origem natural, e assim explicar a presença do pico em C29. Este processo pode ter influenciado também os dados da Coroa do Boi que fica à jusante do local dragado, explicando os altos valores de C29 e C33.

Neste ponto as maiores concentrações são observadas aos 90 min de repouso com Σ igual a 40,59 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para explicar este comportamento diferenciado de aumento de valores no tempo intermediário de repouso, verificado inclusive em outros pontos para alguns compostos, pode-se levantar a hipótese de algum erro de manipulação e tratamento da amostra ou mesmo analítico, visto que foi o elutriato do Porto Novo o que apresentou a menor recuperação do eicoseno. Contudo, a

explicação considerada mais plausível se relaciona com o processo de deposição dos sedimentos durante o repouso. Primeiramente os sedimentos floculam e começam a decantar, o que causa arraste de parte dos hidrocarbonetos presentes. No período intermediário de repouso o sedimento, que está decantando por gravidade, empurra o leito liberando parte da água intersticial com pequenas partículas e alguns colóides contendo hidrocarbonetos novamente para a coluna de água. Na seqüência este material volta a depositar-se no fundo, diminuindo os teores dos hidrocarbonetos da água do experimento (Fig 6.2).

Ainda no Porto Novo, o índice Pristano/Fitano indica procedência petrogênica recente (C17/Pristano e C18/Fitano). O índice (ímpar/par)<C21 indica a presença de compostos petrogênicos de baixo peso molecular. Porém percebe-se também a presença de compostos de origem algal (C17) e de plantas superiores (C29).

No Posto Náutico (variação do Σ entre 18,74 e 8,13 $\mu\text{g L}^{-1}$) apesar das concentrações aparentarem estar próximas àquelas do ponto Controle percebe-se (Fig 11.4.1.3) que já não são os compostos ímpares os predominantes. A presença de alcanos pares e os índices ímpar/par e CPI comprovam presença de petróleo e derivados, enquanto as razões C17/Pristano e C18/Fitano indicam ser contaminação recente (Tab 11.4.1.2). O pequeno pico de concentração em C33 indica alguma contribuição biogênica de plantas superiores. O índice (ímpar/par)<C21 indica a presença de compostos petrogênicos de baixo peso molecular e chama atenção pelo fato dos compostos ímpares praticamente não estarem presentes.

O decaimento acentuado observado na concentração dos hidrocarbonetos alifáticos do elutriato do Píer Petroleiro (variação do Σ entre 69,81 e 5,93 $\mu\text{g L}^{-1}$) pode estar associado a característica do alto teor de finos que estão presentes neste sedimento e ainda alguma influencia em finos da dragagem na Bacia de Evolução do Porto Novo à sua montante. Os picos de concentração em C17, C29 e C33 (Fig 11.4.1.3) indicam aportes biogênicos, porém também é evidente a procedência petrogênica indicada pelo CPI e razões ímpar/par e Pristano/Fitano. Os índices C17/Pristano e C18/Fitano indicam ser contaminação recente (Tab 11.4.1.2).

Quase todos os pontos de coleta apresentaram picos de C17 no elutriato, indicando importante contribuição da produtividade de algas para a região e a capacidade deles serem liberados destes sedimentos em condições de ressuspensão. Este fenômeno já foi identificado e caracterizado por outros estudos (Commendatore & Esteves, 2004; Meyers & Ishiwatari, 1993; Philp, 1985).

11.4.2 Normalização das concentrações dos alifáticos

A quantidade de sedimento contida no volume de 400 mL utilizado na elutriação variou muito em função dos diferentes conteúdos de água e de granulometria entre os sedimentos. Então, para equalizar a concentração dos alifáticos encontrados nos elutriatos, foram testadas as normalizações pelo teor em finos, pelo teor em areia, pelo teor em peso seco e pelo teor em peso úmido. Este último apresentou os valores mais coerentes com o histórico da região.

A quantificação do peso úmido de sedimento foi realizada através de uma regra de três simples entre o volume utilizado em cada experimento (400 mL) e os dados de densidade já apresentados na Tabela 11.1.2. Para obtenção do peso seco foi descontada a percentagem de água, apresentada na mesma tabela, deste peso úmido calculado.

Conforme os valores apresentados nesta Tabela 11.1.2, verifica-se que há uma relação direta entre a característica textural do sedimento e seu teor de água. O grau de hidratação de um sedimento depende da capacidade de fixação de água pelos argilo-minerais, portanto os sedimentos com maior teor em silte e argila foram os que apresentam maiores teores em água.

A normalização pelo peso úmido também reflete a realidade uma vez que as dragagens são efetivadas em sedimentos naturalmente hidratados. Ademais, nos eventos de ressuspensão durante as dragagens a água intersticial está sempre envolvida exercendo papel relevante na liberação dos contaminantes. A Tabela 11.4.2.1 apresenta o peso úmido, peso seco e fator de normalização pelo qual foram divididas as concentrações de cada elutriato.

Tabela 11.4.2.1 – Peso úmido, peso seco e fator de normalização das concentrações dos hidrocarbonetos detectados pelo peso úmido de sedimento utilizado nas elutriações.

	Peso úmido (g)	Peso seco (g)	Fator
Controle	1.050,51	823,60	1
Refinaria	1.036,65	807,14	0,99
Coroa do Boi	978,00	646,46	0,93
Posto Náutico	529,91	167,19	0,50
Pier Petroleiro	512,17	143,56	0,49
Porto Novo	484,57	160,88	0,46

O Posto Náutico, o Pier Petroleiro e o Porto Novo apresentaram os menores conteúdos em sedimento seco associados a teores muito altos de silte, argila e em carbono orgânico (COT), apresentando os maiores conteúdos de hidrocarbonetos alifáticos. O coeficiente de correlação entre a porcentagem de finos e a porcentagem de carbono orgânico total nos sedimentos foi de $R^2 = 0,945$, comprovando a relação direta entre essas duas variáveis, o substrato orgânico e a matriz granulométrica fina são os principais carreadores dos contaminantes dos sedimentos.

As distribuições dos n-alcenos individuais normalizados estão apresentadas nas Figuras 11.4.2.1 e 11.4.2.2. As figuras contêm gráficos nos diferentes tempos de repouso (60, 90 e 120 min) para cada ponto de coleta.

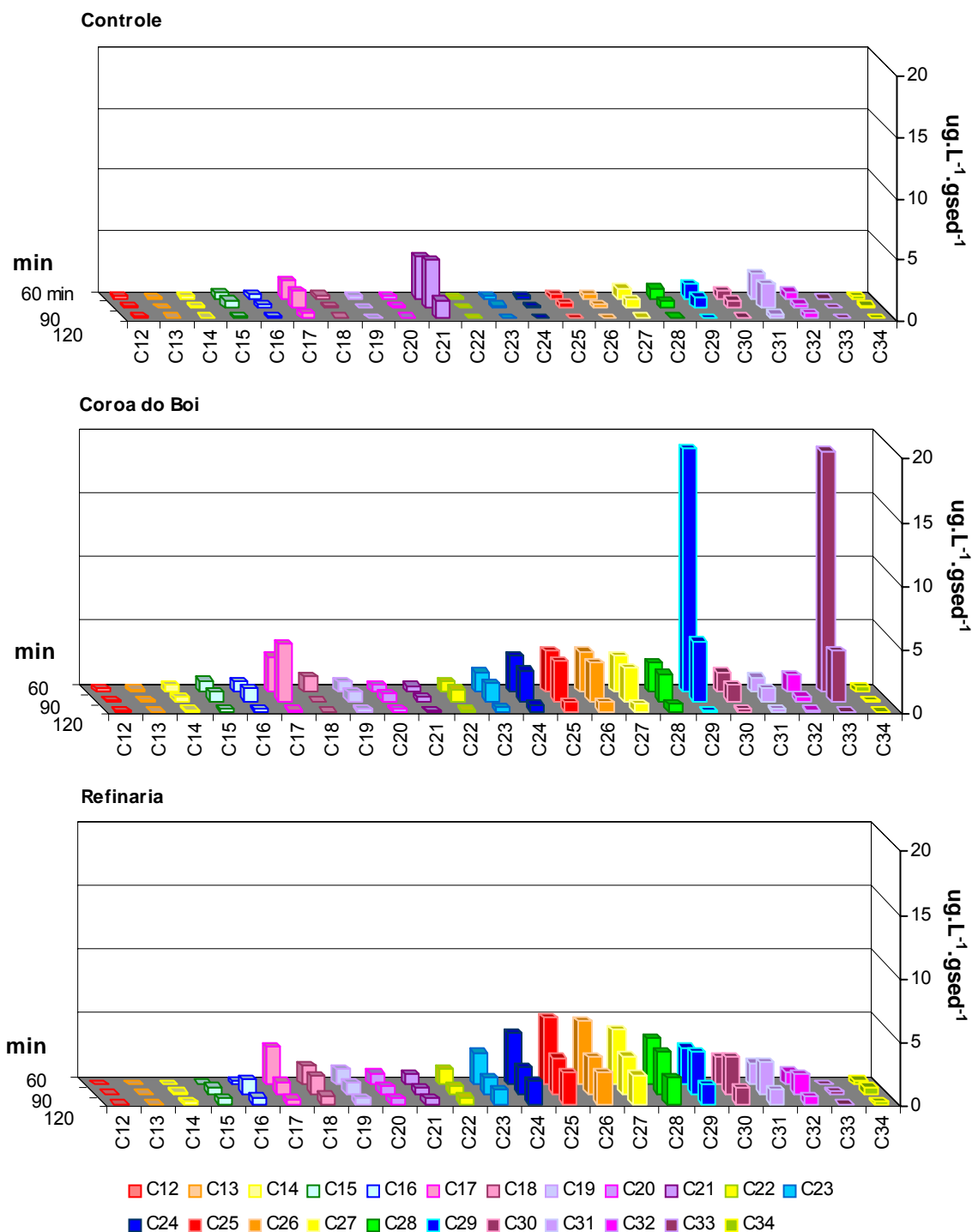


Figura 11.4.2.1: Gráfico da concentração dos n-alcenos encontrados nos elutriatos normalizados pelo peso de sedimento dos pontos Controle, Coroa do Boi e Refinaria nos diferentes tempos de repouso.

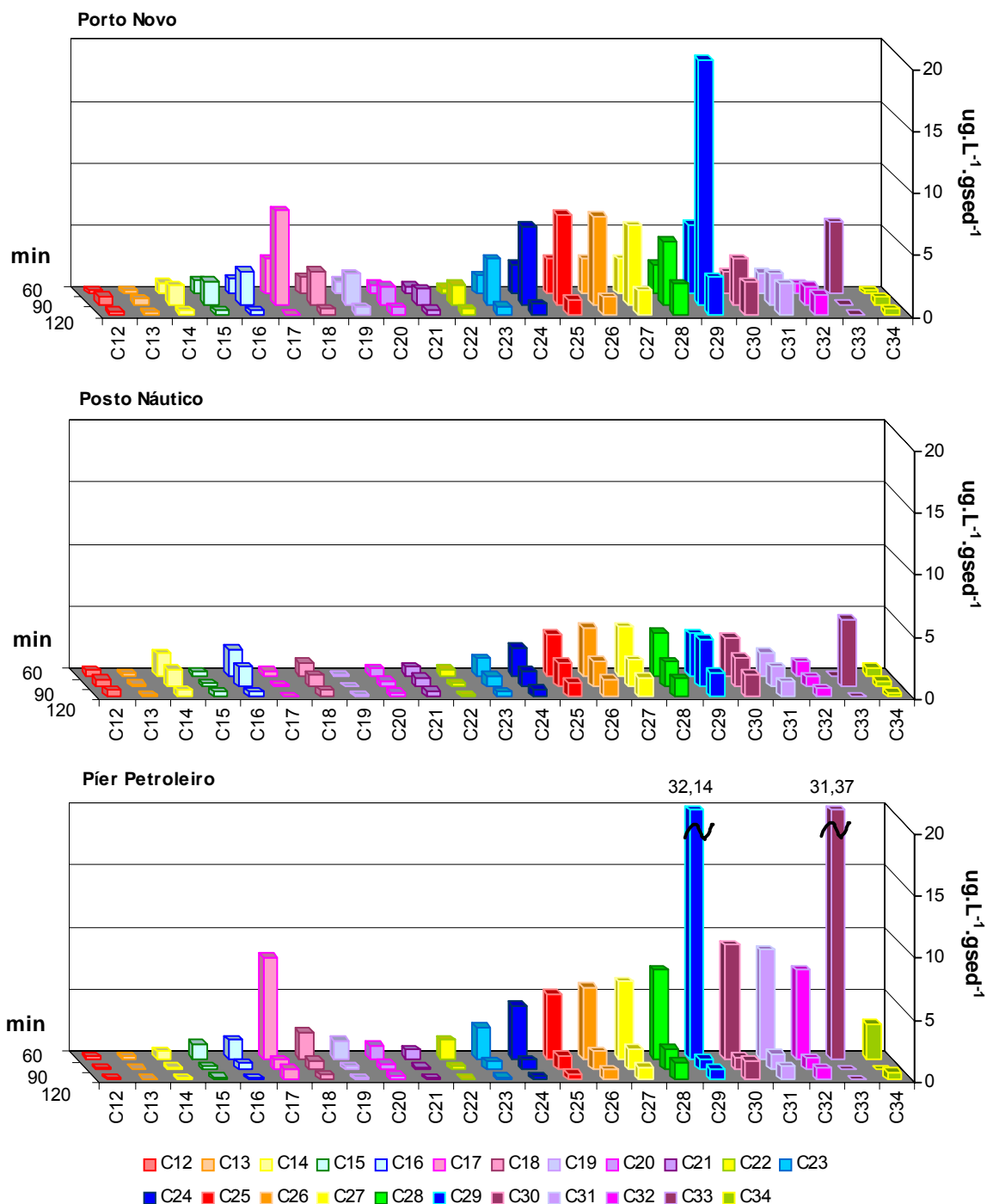


Figura 11.4.2.2: Gráfico da concentração dos n-alcenos encontrados nos elutriatos normalizados pelo peso de sedimento dos pontos Porto Novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro nos diferentes tempos de repouso.

O comportamento da distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos saturados dentro de um mesmo ponto de coleta não varia, porém a escala de apresentação sofreu um aumento de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para $20 \mu\text{g L}^{-1} \text{gsed}^{-1}$. A comparação direta entre os

pontos amostrados sugere a seguinte ordem decrescente de contaminação dos elutriados e, portanto, de seus sedimentos de origem: Píer Petrolero, Porto Novo, Refinaria, Posto Náutico, Coroa do Boi e Controle.

De forma geral pode-se inferir que o sedimento do Píer Petrolero provocou maior contaminação liberando maior quantidade de compostos alifáticos do sedimento. Dez compostos chegaram perto ou ultrapassaram $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{gsed}^{-1}$, sendo 7 compostos de cadeia ímpar e apenas 3 de cadeia par. Porém este evento restringiu-se a distribuição aos 60 min de repouso. Outro ponto em que a contaminação do elutriado destacou-se foi no Porto Novo no tempo de 90 min aonde 7 compostos chegaram perto ou ultrapassaram $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{gsed}^{-1}$ (5 ímpares e 2 pares).

Nos elutriados da Refinaria o C25 e o C26 apresentaram concentrações próximas a $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{gsed}^{-1}$, proporção que confirma influência petrogênica liberada do sedimento. Na Coroa do Boi apenas os compostos C29 e C33 ultrapassaram $5 \mu\text{g L}^{-1} \text{gsed}^{-1}$, evidenciando a liberação de hidrocarbonetos provindos de plantas superiores.

Nos pontos Posto Náutico, Refinaria e Coroa do Boi, juntamente com o Porto Novo (excluindo-se a distribuição de 90 min) e o Píer Petrolero (excluindo-se a distribuição de 60 min) os compostos entre C22 e C32 apresentaram semelhança na concentração de compostos ímpares e pares evidenciando a influência petrogênica. A mesma influência é percebida para os compostos de menor peso molecular entre C12 e C21, porém em menor intensidade.

No Posto Náutico a influência petrogênica apresenta uma assinatura marcante nos compostos de menor peso molecular devido à concentração dos pares ser muito maior que a dos ímpares.

11.4.3 Tempo de residência dos compostos alifáticos

Além das análises já discutidas também é possível determinar-se o tempo de residência destes compostos na coluna de água identificando-se a equação das concentrações em função do tempo de repouso.

Observando-se os gráficos das Figuras 11.4.2.1 e 11.4.2.2 percebe-se visualmente que os compostos de origem biogênica sofrem um maior decaimento durante o tempo de repouso ficando, passados os 120 min, com concentrações significativamente menores às apresentadas aos 60 min. Este decaimento pode ser comprovado pela inclinação da reta formada entre as concentrações nestes tempos. Quanto maior a inclinação, mais rápido será o decaimento do composto no elutriato. As inclinações foram calculadas pelo *software* Excel[®] e seguem o esquema da Figura 11.4.3.1. Para uma melhor apresentação, as declividades resultantes foram multiplicadas por 10^3 e o sinal negativo omitido (Tab 11.4.3.1).

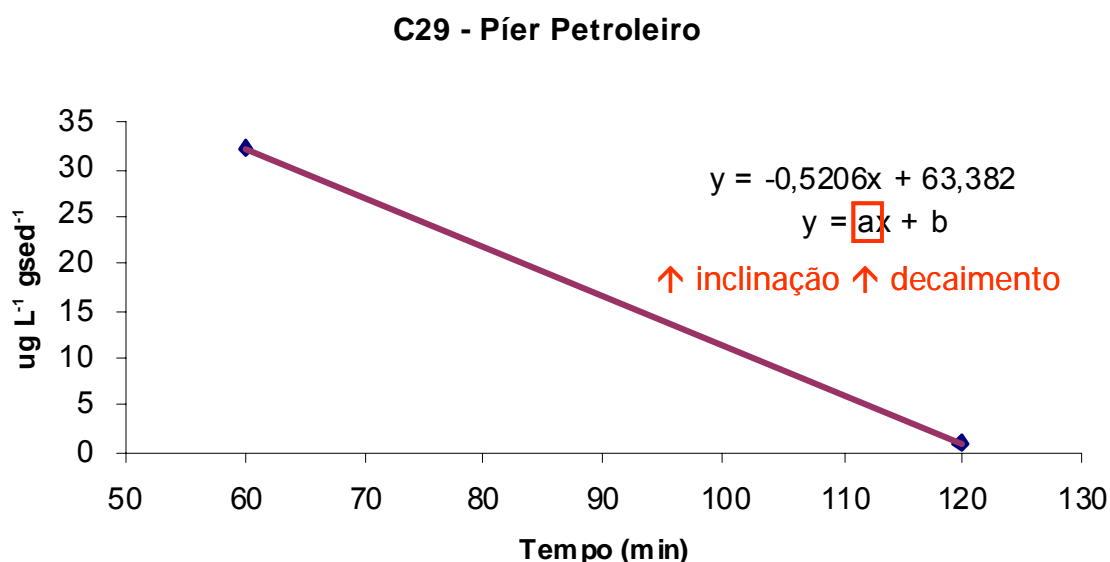


Figura 11.4.3.1: Gráfico exemplo da determinação da inclinação da reta de concentração.

Tabela 11.4.3.1 – Inclinação da reta de decaimento das concentrações dos elutriatos.

n-alcano	Decaimento ($\cdot 10^{-3}$)	n-alcano	Decaimento ($\cdot 10^{-3}$)
C12	0,99	C24	32,58
C13	1,39	C25	39,14
C14	9,52	C26	39,29
C15	11,30	C27	37,21
C16	16,40	C28	39,42
C17	46,31	C29	157,77
C18	14,74	C30	38,59
C19	10,66	C31	38,17
C20	5,24	C32	27,93
C21	10,28	C33	155,53
C22	9,10	C34	10,62
C23	18,77		

O maior decaimento médio foi de 157,77 para o composto C29 (plantas superiores), seguido pelo C33 (plantas superiores), com declividade de 155,53 e o C17 (algal), com uma declividade bem menor de 46,31. Entre os compostos pares as maiores declividades médias foram observadas para o C28, C26 e C30, com declividades 39,42, 39,29 e 38,59, respectivamente.

Após o maior tempo de repouso nos pontos Coroa do Boi, Porto Novo e Píer Petroleiro foi possível identificar-se em quase todos os índices (exceto pristano / fitano) a contribuição petrogênica que anteriormente encontrava-se oculta devido ao intenso aporte dos hidrocarbonetos provenientes de plantas e algas (Tab 11.4.1.1). O mesmo ocorreu com o índice pristano / fitano no Posto Náutico. Nos sedimentos de Volkman *et al.* (1992) e Zanardi (1996) alertam sobre esta possibilidade.

Para representar um comportamento geral dos alifáticos a determinação do tempo de residência será realizada baseando-se no somatório dos n-alcenos para cada tempo, dada a semelhança entre o comportamento dos compostos dentro de cada ponto, com raríssimas exceções (Fig 11.4.3.1).

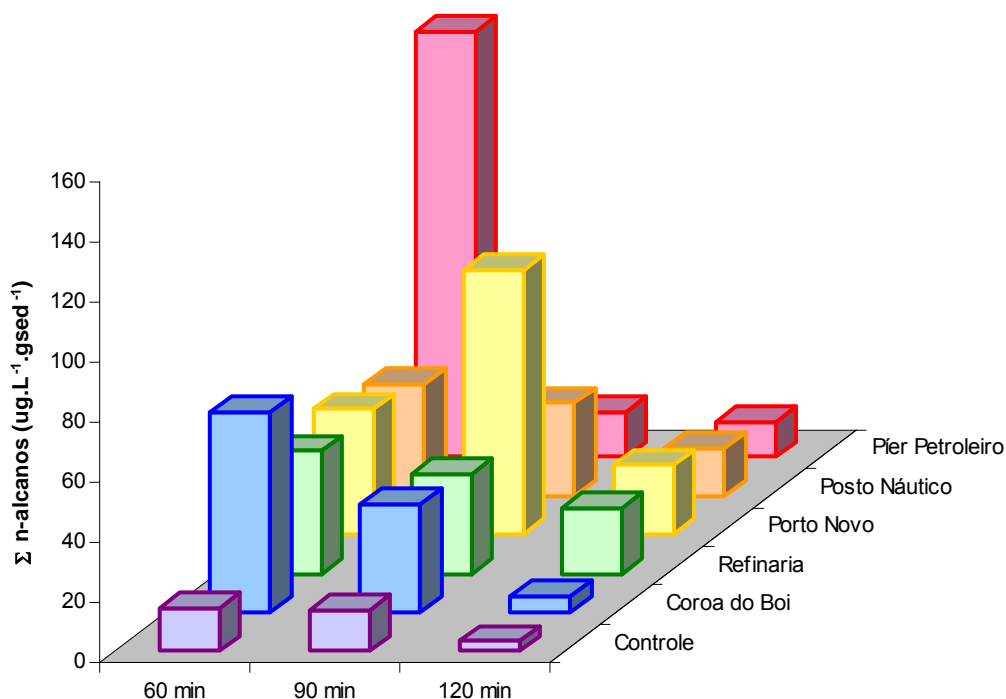


Figura 11.4.3.1: Gráfico do somatório dos n-alcenos encontrados nos elutriatos normalizados pelo peso de sedimento nos diferentes tempos de repouso.

Como os valores encontrados na água controle foram considerados como valores naturais de hidrocarbonetos, sua qualidade foi tomada como limite inferior

para o decaimento na concentração dos n-alcenos. Os dados originais já foram descontados destes valores da água então quando a concentração é igual à zero na equação, o tempo de residência é definido. Salienta-se, porém que este sítio apresentou-se como fracamente contaminado e, portanto os valores finais de hidrocarbonetos dos elutriatos poderem ter sido em parte subestimados.

O somatório do Porto Novo aos 90 min foi desconsiderado devido ao comportamento anômalo. Os dados do Controle, Coroa do Boi e Refinaria foram tomados como representantes do comportamento dos sedimentos mais arenosos e os dados do Porto Novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro dos sedimentos com maior teor em finos (lamosos) (Tab 11.4.3.2).

Tabela 11.4.3.2 – Tempos de residência nos experimentos laboratoriais.

	Tempo de Residência (min)		Média Geral (min)	Média Geral (h)
Controle	147,98			
Coroa do Boi	125,38	Média Arenosos (min)	154,18	
Refinaria	189,17			
Porto Novo	194,37			
Posto Náutico	170,09	Média Lamosos (min)	160,12	
Píer Petroleiro	115,93			
			157,15	2,62

O tempo de residência não apresentou diferença significativa demonstrando que o tempo de residência dos alifáticos na água independe das características dos sedimentos ressuspensos. Tomando-se a média entre todos os locais podendo-se dizer que em, no máximo 2 h e 25 min os hidrocarbonetos alifáticos retornaram ao sedimento do experimento laboratorial.

11.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Neste item será tratado o estudo de recuperação para os HPAs e na seqüência os valores encontrados para os elutriatos.

A Tabela 11.5.1 contém a média dos valores de recuperação com padrões surrogados de HPAs obtidos dos elutriatos, o desvio padrão e os valores máximo e mínimo obtidos.

Tabela 11.5.1 – Média das recuperações dos compostos surrogados nos elutriatos.

Recuperação	Média (%)	Desv. Padrão	Máximo (%)	Mínimo (%)
D-Naftaleno	0,02	0,04	0,11	0,0005
o - Terfenil	17,05	24,83	80,15	0,01
D-Fenantreno	4,05	8,60	34,66	0,004
D-Perileno	22,79	28,05	90,14	0,024

No teste de extração líquido/líquido realizado conforme mencionado na metodologia (item 10.7) os resultados foram satisfatórios (Tab 11.3.1). Todavia, quando o mesmo procedimento de extração foi aplicado aos elutriatos marcados com padrões surrogados de HPAs, não foi observado o mesmo comportamento e sim baixos valores de recuperação, conforme apresentado na Tabela 11.5.1.

Observou-se a formação de uma emulsão bastante estável nas extrações dos elutriatos, o que não ocorreu na extração a partir da água deionizada. No entanto, esta emulsão foi tratada com todos os cuidados necessários. Primeiramente a emulsão foi seca em sulfato de sódio, sendo então lavada com solvente em banho de ultrassom por 1 min. Este procedimento foi repetido por três vezes.

Esta baixa recuperação sugere um efeito de matriz, que levou a estabilização da emulsão tendo prejudicado a partição dos HPAs para o solvente extrator. Por este mesmo motivo suspeita-se que a quantidade de HPAs liberada para a coluna de água é provavelmente bem maior do que a identificada, tornando muito incerta sua quantificação. Mesmo os compostos não identificados poderiam estar presentes nos elutriatos.

As Tabelas 11.5.2 e 11.5.3 apresentam os resultados brutos obtidos do GC/MS descontados os valores encontrados na água controle e expandidos ao volume extraído de 1L, sem correção referente à recuperação nem normalização.

Tabela 11.5.2 – Resultados brutos dos HPAs liberados nos elutriatos do Controle, Coroa do Boi e Refinaria.

ng L ⁻¹	Controle			Coroa do Boi			Refinaria		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Naftaleno	0,91	0,01	0,71	0,11	0,21	-	-	-	0,11
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	-	-	-	-	-	-	38,30	0,20	0,80
Antraceno	27,31	30,61	31,71	30,91	26,91	23,31	30,21	27,41	26,01
Fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (a) antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Criseno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno (1.2.3-cd) pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo (a.h) antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ 16 HPAs	28,21	30,61	32,41	31,01	27,11	23,31	68,51	27,61	26,91

- = < limite de detecção.

Tabela 11.5.3 – Resultados brutos dos HPAs liberados nos elutriatos do Porto novo, Posto Náutico e Píer Petrolero.

ng L ⁻¹	Porto Novo			Posto Náutico			Píer Petrolero		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Naftaleno	0,71	1,01	0,11	0,21	0,21	0,11	0,31	1,61	0,01
Acenaftileno	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	1,10	-	-	-	-
Fenantreno	-	-	-	-	9,30	-	-	-	-
Antraceno	29,21	23,71	27,21	30,41	40,11	23,91	30,11	25,51	18,61
Fluoranteno	-	-	-	-	14,20	-	-	-	-
Pireno	-	-	-	-	16,00	-	-	-	-
Benzo (a) antraceno	-	-	-	-	6,80	-	-	-	-
Criseno	-	-	-	-	9,80	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	2,30	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	2,20	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-	1,50	-	-	-	-
Indeno (1.2.3-cd) pireno	-	-	-	-	0,80	-	-	-	-
Dibenzo (a.h) antraceno	-	-	-	-	0,60	-	-	-	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-	-	0,80	-	-	-	-
Σ 16 HPAs	29,91	24,71	27,31	30,61	106,41	24,01	30,41	27,11	18,61

- = < limite de detecção.

O Antraceno foi identificado em todos os elutriatos, o Naftaleno em quase todos e o Fenantreno apenas na Refinaria e posto Náutico. Estes três compostos são característicos de origem petrogênica sendo os principais HPAs presentes no petróleo bruto (Neff, 1979; UNEP, 1991). Dentre estes, o antraceno é o composto de

maior efeito ecotoxicológico com respostas letais em organismos aquáticos a partir de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ (INERIS, 2005).

Um fato relevante foi a identificação de todos os compostos analisados no elutriato do Posto Náutico caracterizando uma contaminação local. O fato de esta identificação ter-se dado aos 90 min de repouso denota a ocorrência algum erro de manipulação e tratamento da amostra ou analítico. Contudo, conforme já observado nos alifáticos no Porto Novo, a explicação considerada mais plausível se relaciona com o processo de deposição dos sedimentos durante o repouso causando um retorno dos contaminantes para fora dos sedimentos no período intermediário das análises (Fig 7.2).

A maioria dos valores do Σ dos 16 HPAs ficaram um pouco abaixo da metade do resultado de $79,6 \text{ ng L}^{-1}$ encontrado para os HPAs totais de elutriatos da Baía Grizzly estudada por Phillips *et al.* (2001), na Califórnia. A exceção dá-se no Posto Náutico aos 90 min onde o Σ dos 16 HPAs atinge $106,41 \text{ ng L}^{-1}$. Todavia, neste mesmo estudo realizado no estuário da Baía de São Francisco, considerado local de elevada contaminação, os elutriatos dos Rios Sacramento ($5,5 \text{ ng L}^{-1}$) e São Joaquim ($4,1 \text{ ng L}^{-1}$) e da água controle por eles utilizada ($2,3 \text{ ng L}^{-1}$) ficaram de 5 a 6 vezes abaixo da maioria dos valores aqui obtidos.

11.5.1 Somatório dos HPAs e identificação da origem

Os somatórios dos 16 HPAs estudados nos diferentes tempos de repouso dos elutriatos para cada ponto coletado estão apresentados na Figura 11.5.1.1.

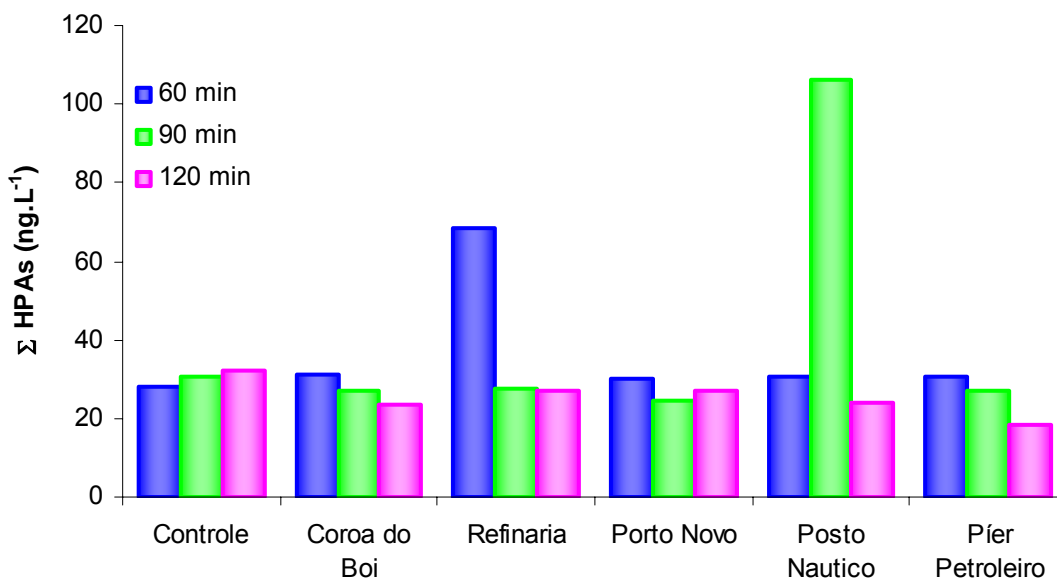


Figura 11.5.1.1: Gráfico dos somatórios dos HPAs encontrados nos elutriatos nos diferentes tempos de repouso.

Os somatórios, de modo geral, não apresentaram variação marcante ao longo do tempo nem mesmo entre os diferentes locais de estudo. Devido a este comportamento não foi possível o cálculo do tempo de residência dos HPAs na coluna de água tal qual realizado para os compostos alifáticos.

O somatório da Refinaria aos 60 min sobressai-se pela significativa presença de fenantreno enquanto o Posto Náutico sobressai-se aos 90 min em função da identificação de todos os compostos.

Poucos índices geoquímicos puderam ser analisados quanto aos HPAs nos elutriatos e estão apresentados na Tabela 11.5.1.2, enquanto a Tabela 11.5.1.1 apresenta as referências para a análise destes índices.

Os índices geoquímicos utilizados estão denominados pelas seguintes siglas:

- 2-3 anéis (%): percentagem de compostos com 2 a 3 anéis aromáticos
- 4-5 anéis (%): percentagem de compostos com 4 a 5 anéis aromáticos
- FI / (FI+Pi): Fluoranteno por Fluoranteno somado ao Pireno

- FI / Pi: Fluoranteno por Pireno
- BaAnt / BaAnt + Cri: Benzo(a)antraceno por Benzo(a)antraceno somado ao Criseno
- BaAnt / Cri: Benzo(a)antraceno por Criseno
- Fenan / Antrac: Fenantreno por Antraceno
- I-PI/(I-PI+Bp): Indeno por Indeno somado ao Benzo(g,i,h)perileno

Tabela 11.5.1.1 – Valores de referência para os Índices dos HPAs.

Razão	Valores	Origem	Referência
FI / (FI+Pi)	< 0,4	Petrogênica	Yunker et al., 2002
	> 0,4 < 0,5	Combustão petróleo	
	> 0,5	Combustão madeira, vegetação e carvão	
FI / Pi	> 1	Pirolítica	Sicre et al., 1987
	< 1	Petrogênica	Baumard et al., 1998
BaAnt / BaAnt + Cri	< 0,2	Petrogênica	Yunker et al., 2002
	> 0,35	Pirolítica	
BaAnt / Cri	> 0,9	Pirolítica	Gschwend & Hites, 1981
	≤ 0,4	Petrogênica	
Fenan / Antrac	< 10	Pirolítica	Soclo, 1986
	> 15	Petrogênica	
I-PI / (I-PI+Bp)	< 0,2	Petrogênica	Gschwend & Hites, 1981
	> 0,2 < 0,5	Combustão petróleo	
	> 0,5	Combustão madeira, vegetação e carvão	

Fonte: Portz, 2005.

Tabela 11.5.1.2 – Índices para os HPAs dos elutriatos da Refinaria e Posto Náutico.

Índices	Refinaria			Posto Náutico
	60	90	120	90
2-3 anéis (%)	100	100	100	61,66
4-5 anéis (%)	-	-	-	38,34
FI / (FI+Pi)	-	-	-	0,47
FI / Pi	-	-	-	0,89
BaAnt / BaAnt + Cri	-	-	-	0,41
BaAnt / Cri	-	-	-	0,69
Fenan / Antrac	1,27	0,01	0,03	0,23
I-PI / (I-PI+Bp)	-	-	-	0,50

O índice 2-3 anéis (%) foi o único aplicável a todos os elutriatos. Os elutriatos omitidos na Tabela 11.5.1.2 forneceram para este índice valores iguais a 100 %. O predomínio nestes compostos de 1 a 3 anéis aromáticos é característico do petróleo e seus derivados brutos. Este fato é decorrente dos precursores biológicos que os originaram e das condições de maturação ao longo de um período geológico cujas características diferem dos HPAs de origem pirolítica.

O elutriato da Refinaria apresentou uma razão abaixo de 10 entre fenantreno e antraceno apontando fontes pirolíticas, provavelmente provenientes da estrada e centro de distribuição de combustíveis próximos, além de vento predominante favorecendo o depósito das fumaças de combustão neste local.

No elutriato do Posto Náutico a distribuição de HPAs individuais mostrou, de forma geral, uma mistura de fontes petrogênicas (2-3 anéis) e pirolíticas (4 anéis ou mais), com predominância de fonte petrogênica. A razão fluoranteno por pireno (Fl / Pi) ficou entre 0,60 e 1,4, indicando contaminação por petróleo. As demais razões apontaram fontes pirolíticas, principalmente por combustão de petróleo ou foram inconclusivas.

11.5.2 Normalização das concentrações dos HPAs

A normalização dos dados pela quantidade de sedimento úmido dos elutriatos pode melhor diferenciar o comportamento dos HPAs entre os locais de estudo. Os dados normalizados estão apresentados na Figura 11.5.2.1.

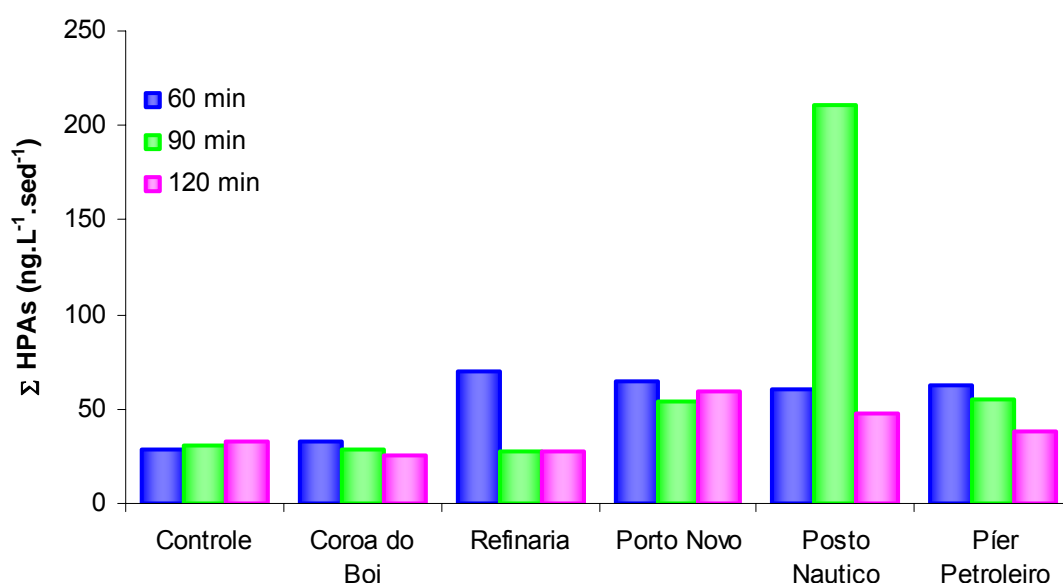


Figura 11.5.2.1: Gráfico dos somatórios dos HPAs normalizados pelo sedimento nos diferentes tempos de repouso.

Apesar da incerteza das quantidades é possível afirmar-se que os pontos Controle e Coroa do Boi liberaram as menores quantidades de HPAs aos elutriatos, enquanto as maiores foram liberadas nos pontos Posto Náutico, Porto Novo, Píer Petroleiro e Refinaria.

12 Presença dos hidrocarbonetos na dragagem local

Neste item será realizada uma extrapolação dos resultados dos HPAs obtidos em laboratório e normalizados pelo conteúdo de sedimento úmido para uma situação hipotética considerada de maior impacto ambiental. Para este estudo fez-se uso de um modelo empírico para determinar a concentração de hidrocarbonetos correspondente àquela contida na coluna de água abaixo da draga após o despejo.

Nesta nova perspectiva de análise dos valores encontrados nos elutriatos o efeito principal da liberação dos contaminantes dá-se em sua maioria no momento em que os sedimentos úmidos são succionados juntamente com água para o interior

da cisterna da draga. Este é um procedimento com duração de cerca de 30 min, comparável aos 30 min de agitação da elutriação. Já o tempo de repouso de 60 min corresponde ao tempo médio necessário para a draga deslocar-se ao local de despejo. Além disso, soma-se o efeito de elutriação no momento do despejo.

Primeiramente, sabendo-se que as características granulométricas dos sedimentos dos canais portuários de Rio Grande são mais lamosas, efetuou-se a média ponderada entre as densidades encontradas para os sedimentos estudados. Considerou-se então 0,3 vezes a densidade média dos sedimentos com características arenosas somado a 0,7 vezes a densidade média dos sedimentos com características lamosas obtendo-se a densidade média de $1,67 \text{ g cm}^{-3}$ para o sedimento local.

Caso o sedimento fosse carregado *in natura* a densidade do conteúdo da dragagem seria igual a do sedimento local, correspondendo a 100%. Porém, sabe-se que a draga succiona muita água juntamente ao sedimento até atingir a densidade de $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ na cisterna. Esta densidade também foi definida com base nas características locais e dentro da faixa de densidade de trabalho de uma draga, que se situa entre $1,2$ e $1,5 \text{ g cm}^{-3}$. Assim, o conteúdo de sedimento úmido foi definido como correspondendo a 83,68% da capacidade volumétrica da draga (5.600 m^3) enquanto os outros 16,42% são preenchidos por água.

O volume de cerca de 7.580 m^3 equivale à coluna de água abaixo da cisterna da draga e foi calculado com base nas dimensões de uma draga (Dragaport, 2006). A este volume somou-se aquele de água da cisterna, representando toda a água envolvida na liberação dos contaminantes (Fig 12.1).

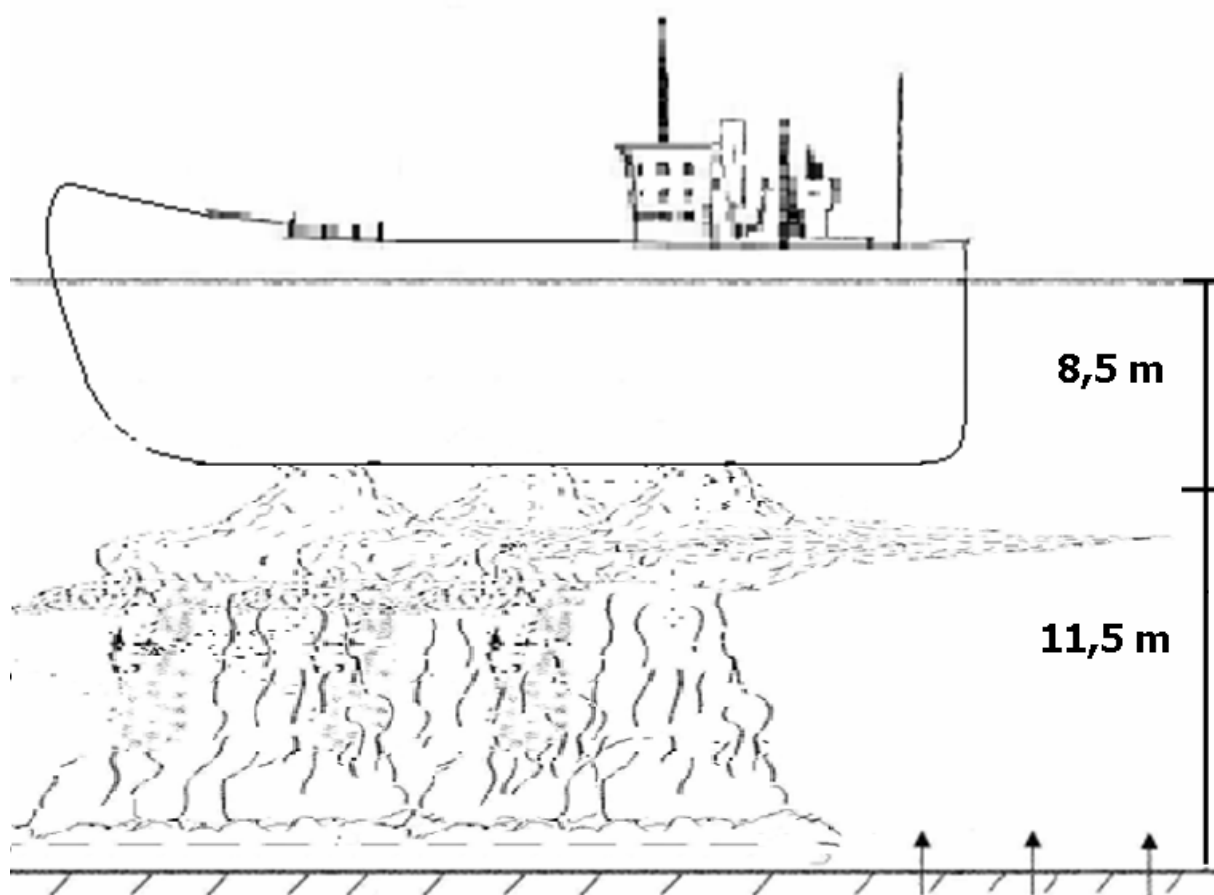


Figura 12.1: Representação de uma situação de descarga da draga no sítio marinho do Porto Rio Grande.

Nestas condições, pode-se admitir que o elutriato laboratorial representaria a água presente no ambiente no momento do despejo numa razão de sedimento:água de 1:1,81. Uma vez que se utilizou uma razão de 1:4 nos experimentos multiplicou-se o valor das concentrações de hidrocarbonetos identificados por 2,21, para encontrar um valor representativo deste contaminantes após o despejo.

12.1 Cálculo dos hidrocarbonetos alifáticos presentes numa dragagem

Com base neste modelo empírico, multiplicaram-se as concentrações dos alifáticos liberados dos sedimentos dos experimentos por 2,21 obtendo-se uma idéia da quantidade liberada no ambiente após a deposição do material dragado. Para isto tomou-se como base o valor do somatório dos n-alcenos aos 60 min como valor médio para cada local (Tab 12.1.1).

Tabela 12.1.1 – Concentração e quantidade de n-alcenos liberados pra coluna de água num despejo da draga supondo conter sedimentos de um dos locais estudados.

Local	Σ n-alcenos (μg L⁻¹)	Σ n-alcenos (g)
Controle	31,63	148,05
Coroa do Boi	146,98	687,96
Refinaria	90,25	422,43
Porto Novo	92,38	432,39
Posto Náutico	82,08	384,17
Píer Petroleiro	312,90	1.464,51

Havendo uma dragagem no Píer Petroleiro a quantidade liberada em uma viagem da draga seria equivalente a 1.464,51 g de hidrocarbonetos alifáticos. Considerando-se a concentração média de hidrocarbonetos entre todos os locais estudados a concentração na água do sítio marinho após um despejo seria de 126,04 μg L⁻¹.

Para uma avaliação mais ampla do efeito de uma dragagem tomou-se a quantidade total de sedimentos (úmidos) freqüentemente dragados no local de estudo, 3.000.000 m³ e o conteúdo médio do somatório dos n-alcenos entre todos os locais aos 60 min. Tal avaliação resultou na liberação em torno de 378,11 kg de n-alcenos para a coluna de água.

Considerando-se que no estuário freqüentemente observa-se pequenos derrames de óleo da ordem de 220 L, ocasionados principalmente por lavagem ou esgotamento de porões das embarcações onde são liberados em torno de 120 kg de hidrocarbonetos alifáticos totais é possível afirmar que o impacto decorrente de uma dragagem no que se refere a estes compostos é moderado.

Este resultado laboratorial pode ser extrapolado para situações reais de inexistência de correntes no sítio marinho de deposição, considerada a pior situação para dispersão dos contaminantes. Sabe-se que a USEPA, 1998, afirma que o elutriato após repouso de 60 min e centrifugação equipara-se ao encontrado no local de despejo após 4 horas. Contudo, tomou-se como base para esta comparação laboratório / ambiente, o tempo de residência verificado para a profundidade do elutriato laboratorial extrapolando-o para a profundidade do local de despejo.

Consideraram-se condições hipotéticas ideais de dispersão dos sedimentos dragados nos primeiros metros da coluna de água e que o processo ocorre ao nível do fundo da draga onde as comportas são abertas, descontando-se assim o calado da embarcação de 8,50 m (Dragaport, 2006).

Para extrapolar-se os dados do tempo de residência do experimento para o ambiente encontrou-se a altura de coluna de água apresentada quando alcançado o tempo de residência e correlacionou-se esta altura com aquela da coluna de água abaixo da draga somado a coluna de água da cisterna ($20\text{ m} - 8,5\text{ m} = 11,5\text{ m} + 1,39\text{ m} = 12,89\text{ m}$) (Tab 12.1.2).

Tabela 12.1.2 – Tempos de residência no ambiente.

Local	Tempo de residência no ambiente (horas)
Controle	199
Coroa do Boi	168
Refinaria	254
Porto Novo	261
Posto Náutico	228
Pier Petroleiro	156

Observa-se um maior tempo de residência (261 h) no Porto Novo, seguido pela Refinaria e Posto Náutico, locais que apresentaram maiores contaminações de alifáticos. No Pier Petroleiro que demonstrou alta contaminação aos 60 min, demonstrou também capacidade de rápida remoção dos contaminantes da coluna de água, provavelmente devido à presença de compostos de maior peso. De modo geral pode-se dizer que a média do tempo de residência para os compostos alifáticos no ambiente é de 211 horas.

Se nesta tabela fossem incluídos os valores dos alcanos totais estes valores seriam ampliados. Outro fato relevante é que o período entre os despejos da draga é de 5 horas em média, podendo-se supor que novos contaminantes são liberados antes que os primeiros sejam completamente soterrados.

12.2 Cálculo dos HPAs presentes numa dragagem

Com base no modelo empírico, multiplicou-se as concentrações dos HPAs liberados dos sedimentos dos experimentos por 2,21 obtendo-se uma ideia da quantidade liberada ao ambiente após a deposição do material dragado (Tab 12.2.1 e 12.2.2).

Tabela 12.2.1 – Resultados dos HPAs liberados para a coluna de água após deposição de material supostamente dragado no Controle, Coroa do Boi e Refinaria.

ng L ⁻¹	Controle			Coroa do Boi			Refinaria		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Naftaleno	2,00	0,01	1,56	0,25	0,49	-	-	-	0,24
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantreno	-	-	-	-	-	-	85,77	0,45	1,79
Antraceno	60,34	67,64	70,07	73,36	63,87	55,32	67,64	61,37	58,24
Fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (a) antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Criseno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno (1.2.3-cd) pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenzo (a.h) antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ 16 HPAs	62,34	67,65	71,63	73,61	64,36	55,32	153,42	61,82	60,27

- = < limite de detecção.

Tabela 12.2.2 – Resultados dos HPAs liberados para a coluna de água após deposição de material supostamente dragado no Porto novo, Posto Náutico e Píer Petroleiro

ng L ⁻¹	Porto Novo			Posto Náutico			Píer Petroleiro		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Naftaleno	3,38	4,82	0,50	0,90	0,90	0,46	1,38	7,28	0,02
Acenaftileno	-	-	-	-	1,75	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	1,31	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	4,82	-	-	-	-
Fenantreno	-	-	-	-	40,74	-	-	-	-
Antraceno	139,92	113,57	130,34	133,21	175,71	104,73	136,46	115,61	84,33
Fluoranteno	-	-	-	-	62,21	-	-	-	-
Pireno	-	-	-	-	70,10	-	-	-	-
Benzo (a) antraceno	-	-	-	-	29,79	-	-	-	-
Criseno	-	-	-	-	42,93	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	10,08	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	9,64	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-	6,57	-	-	-	-
Indeno (1.2.3-cd) pireno	-	-	-	-	3,50	-	-	-	-
Dibenzo (a.h) antraceno	-	-	-	-	2,63	-	-	-	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-	-	3,50	-	-	-	-
Σ 16 HPAs	143,30	118,39	130,84	134,11	466,19	105,19	137,85	122,89	84,36

- = < limite de detecção.

As concentrações de naftaleno variaram entre 0,01 e 7,28 ng L⁻¹. As concentrações de fenantreno variaram entre 1,79 e 85,77 ng L⁻¹. As concentrações de antraceno variaram entre 55,32 e 175,71 ng L⁻¹.

A média do somatório dos 16 HPAs entre os locais estudados, baseada neste modelo empírico, aponta para o fato de que cada vez que a draga descarrega o material no sítio de despejo são liberados HPAs para a coluna de água numa concentração de cerca de 117,42 ng L⁻¹. Esta concentração equivale a uma descarga de 550,23 mg de HPAs a cada despejo. Considerando-se que durante todo evento de dragagem são manipulados um total de cerca de 3.000.000 m³ de sedimento, é possível supor-se que a cada dois anos são liberados 352,26 g de HPAs para a coluna de água

Para uma análise mais apurada destes dados apresenta-se a seguir (Tab 12.2.3) alguns valores de referência para HPAs na água utilizados por órgãos ambientais ao redor do mundo.

Tabela 12.2.3 – Regulamentações sobre os HPAs presentes na água marinha.

HPAs	CONAMA 357/05 para águas salobras (ng L ⁻¹) ¹	WQC – USEPA Saúde humana para o consumo de água + organismos (ng L ⁻¹) ²	Água marinha MELP (ng L ⁻¹) ³
Naftaleno	-	-	1.000
Acenaftileno	-	-	-
Acenafteno	-	670.000	6.000
Fluoreno	-	1.100.000	12.000
Fenantreno	-	-	NR
Antraceno	-	8.300.000	NR
Fluoranteno	-	130.000	NR
Pireno	-	830.000	NR
Benzo (a) antraceno	18	3,8	NR
Criseno	18	3,8	100
Benzo(b)fluoranteno	18	3,8	-
Benzo(k)fluoranteno	18	3,8	-
Benzo(a)pireno	18	3,8	10
Indeno (1.2.3-cd) pireno	-	3,8	-
Dibenzo (a,h) antraceno	18	3,8	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-

Fonte: ¹ CONAMA, 2005; ² USEPA, 2006; ³ MELP, 1993.

NR: valor não recomendado devido à insuficiência de dados.

- : valor não foi citado.

Em comparação com os valores das regulamentações vigentes apresentadas na tabela anterior os valores obtidos para o ambiente, os quais podem estar subestimados, foram considerados como estando em níveis elevados.

No Posto náutico aos 90 min verificou-se a contaminação por vários compostos. As mais preocupantes são referentes ao benzo(a)antraceno e criseno pois ambos ultrapassam os valores do CONAMA e WQC, seguido pelo benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno que ultrapassam os valores do WQC (Fig 12.2.1).

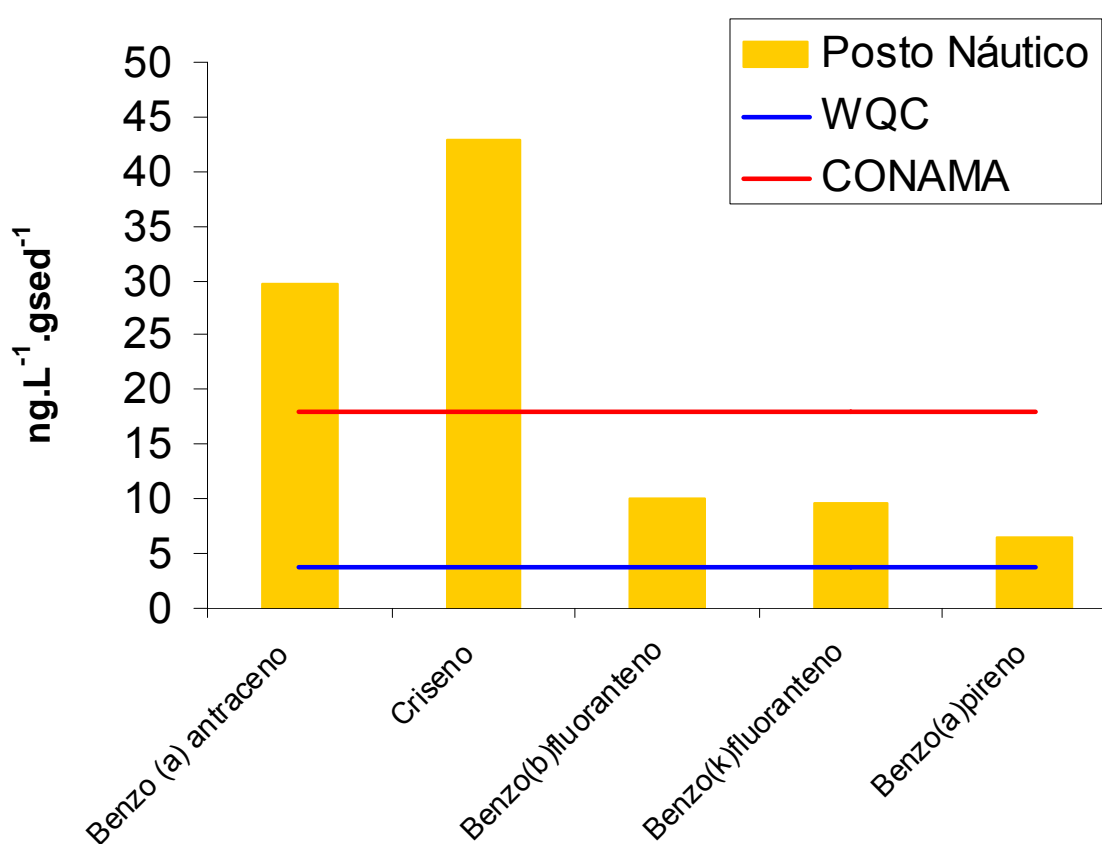


Figura 12.2.1: Compostos que ultrapassariam os valores do CONAMA e WQC no caso de uma dragagem no Posto Náutico.

O benzo(a)antraceno apresentou um valor 1,66 vezes acima do CONAMA e 7,84 vezes acima do WQC, enquanto o criseno está 2,39 vezes acima do CONAMA e 11,30 vezes acima do WQC.

O benzo(b)fluoranteno apresentou um valor 2,65 vezes acima do WQC, enquanto o benzo(k)fluoranteno e o benzo(a)pireno apresentaram valores 2,54 e 1,73 vezes acima do WQC, respectivamente.

Os demais compostos não comentados ou não ultrapassaram os valores das regulamentações ou seus valores não estão nelas definidos.

Nota-se ainda que os valores do Σ dos 16 HPAs também foram altos quando comparados aos valores encontrados por Cozza *et al.* (1998) na zona fluvial contaminada do estuário de Saint Laurent no Canadá onde foi verificada uma variação de HPAs totais entre 1,5 e 16 ng L⁻¹.

Salienta-se ainda que estes valores representam dragagens hipotéticas em locais sujeitos ao impacto por hidrocarbonetos e que Baisch (2000a) e Baisch *et al.* (2005) em estudos realizado nos canais do porto não identificaram contaminação relevante por HPAs.

13 Conclusões

Com os estudos realizados é possível afirmar que durante eventos de ressuspensão os sedimentos contaminados agem como fonte de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos para a coluna de água.

Concluiu-se que é possível encontrar indicativos da origem dos hidrocarbonetos liberados dos sedimentos através dos índices geoquímicos utilizados para a identificação da contaminação dos sedimentos, obtendo-se informações qualitativas a respeito destes.

A normalização dos dados pela quantidade de sedimento úmido, a qual contempla suas características texturais, mostrou-se a mais adequada e fundamental para qualificar a análise da liberação dos contaminantes para a coluna de água.

Os compostos alifáticos ímpares C29, C33 e C17 apresentaram as maiores concentrações e os menores tempos de residência, caracterizando uma alta capacidade de liberação dos sedimentos e de re-aprisionamento aos mesmos.

Para os compostos alifáticos não foi verificada influência das características texturais dos sedimentos sobre o tempo de residência na coluna de água dos elutriatos.

O tempo de residência determinado para os compostos alifáticos na coluna de água em laboratório foi de 2 horas e 25 min, em média. O tempo médio de residência destes compostos, extrapolado para a realidade local, foi definido como sendo de 211 horas.

Foi obtido um modelo empírico para a situação local de despejo de uma draga tendo-se constatado que a razão sedimento:água de aproximadamente 1:2 forneceria uma melhor representação desta.

O impacto decorrente de uma dragagem no que se refere aos compostos alifáticos foi interpretado como muito pequeno, pois as quantidades liberadas seriam similares a pequenos derrames habitualmente verificados na região. Além disso, os

valores calculados podem estar superestimados na medida em que se utilizou o somatório dos n-alcenos e, portanto inclui uma fração de origem biogênica e, por outro lado, subestimados pelo fato de não se ter analisado os alcenos totais.

Apesar das dificuldades metodológicas encontradas foi possível identificar-se a presença de HPAs na coluna de água. Os compostos mais relevantes, com presença em quase todos os elutriatos foram o antraceno, naftaleno e fenantreno. Estes e os demais compostos estudados foram identificados no Posto Náutico, caracterizando uma contaminação local.

A comparação dos valores encontrados para o ambiente com a legislação vigente apontam valores elevados de HPAs, especialmente para os compostos benzo(a)antraceno e criseno pois ambos ultrapassam os valores do CONAMA e WQC, seguido pelo benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno que ultrapassam os valores do WQC. Salieta-se que os dados apresentados podem estar subestimados de acordo com o modelo empírico utilizado e as limitações metodológicas do presente estudo.

Com base no modelo empírico deste trabalho, conclui-se que cada despejo da draga determina uma concentração de aproximadamente $126,04 \mu\text{g L}^{-1}$ de hidrocarbonetos alifáticos na coluna de água enquanto a concentração de HPAs é de aproximadamente $117,42 \text{ ng L}^{-1}$.

Considerando um trabalho completo de dragagem de manutenção dos canais de navegação locais realizado a cada dois anos, envolvendo em torno de $3.000.000 \text{ m}^3$, o modelo empírico sugere que são liberados um total de $378,11 \text{ kg}$ de hidrocarbonetos alifáticos e $352,26 \text{ g}$ de HPAs para a coluna de água do local de despejo. Estes valores são interpretados como os de uma fonte de contaminação de pequena relevância quanto aos compostos alifáticos, pois as quantidades liberadas são similares a pequenos derrames habitualmente verificados na região. Porém para os HPAs o valor apresentado pode ter alguma significância ambiental.

14 Recomendações

Os trabalhos de pesquisa realizados sugerem que a extração líquido/líquido de elutriatos não filtrados não foi a melhor forma de avaliação da liberação dos HPAs dado o efeito de matriz verificado. Sugere-se aprofundar os testes de extração em fase sólida, tanto com a resina XAD-4 como com o C18 que é o método que tem sido mais utilizado atualmente.

Os valores máximos de liberação de hidrocarbonetos nos elutriatos obtidos neste estudo poderão ser aliados a dados físicos de dispersão e diluição para as condições locais e adequados à sua hidrodinâmica.

É recomendado o acompanhamento da qualidade da água através da análise do “elutriato” formado no local de despejo para confirmação das concentrações liberadas assim como do tempo de residência dos contaminantes na coluna de água.

A associação dos resultados dos elutriatos deste trabalho a um estudo da contaminação de seus sedimentos de origem poderá fornecer o grau de liberação destes contaminantes.

Recomenda-se ainda que no estudo dos elutriatos seja utilizada a razão 1:2 entre sedimento e água para a região de Rio Grande e que os experimentos sejam acompanhados de mais parâmetros como matéria orgânica dissolvida e carbono orgânico dissolvido os quais fornecerão maiores informações a respeito do tempo de residência dos hidrocarbonetos na coluna de água.

Recomenda-se que seja examinada a liberação de outros contaminantes com base na metodologia adaptada neste trabalho.

15 Referências Bibliográficas

- AFGHAN, B.K. & CHAUN, A.S.Y., 1989.** *Analysis of Trace Organics in Aquatic Environment*. CRC Press, Florida, USA.
- ALLAN R., FORSTNER U., SALOMONS W., 1995.** *Sediments and Toxic Substances – Environmental effects and ecotoxicity*. Hamburg.
- ALMEIDA & JARDIM, 2006.** *Determinação de compostos Orgânicos (Hidrocarbonetos e Compostos Organoclorados) em Águas e Sedimentos Límnicos visando o Estudo da Partição, Biodisponibilidade e Toxicidade*. Projeto Qualised – Métodos de Coleta, Análises Físico-químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce. Editores: Mozeto, A.A.- UFSCar; Umbuzeiro, G.A.- CETESB; Jardim, W.F.- UNICAMP.
- ALMEIDA, F.V., 2003.** *Bases técnico-científicas para o desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos orgânicos persistentes*. Tese de doutorado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 114p.
- ANTAQ – Agência Nacional de Transportes Aquaviários, 2006.** *Anuário Estatístico Portuário*. Disponível em: Movimentação e Evolução Estatística / tabelas 2.1 e 2.2 do site
<http://www.antaq.gov.br/PortalPortos/EstudosRelatorios/Anuario2004/Index.htm>
- APHA – American Public Health Association, 1992.** *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. Greenberg, A.; Clesceri, L. S. & Eaton eds. Amec. Pub. Health Assoc. 1200 p.18ª Edição, USA.
- ARNALOT, E., 2002.** *Avaliação Concentrações de Hidrocarbonetos do Petróleo no Canal de São Sebastião, SP: Influência do Lançamento de um Efluente Petroquímico*. Dissertação de Mestrado em Ciências, Área de Oceanografia Química e Geológica. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. SP.

- BAISCH P.R.; MIRLEAN N.; GRIEP G.; & FILMANN G. 2005.** *Relatório Geológico e Geoquímico. Bacia do Porto Novo.* Laboratório de Oceanografia Geológica. Laboratório de Microcontaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática. Furg/Faurg. Rio Grande. Junho 2005.
- BAISCH P.; MIRLEAN N.; GRIEP G. 2005.** *Monitoramento Ambiental da Operação de Dragagem para o Porto de Rio Grande.* Geoquímica do Sedimento. p 16 - 69. FAURG/SUPRG/FURG. 230 p.
- BAISCH P.; MIRLEAN N.; GRIEP G. e MACHADO I. 2004.** *Caracterização da qualidade dos sedimentos superficiais e sub-superficiais da região do Porto Novo, Ilha do Terraplano e Coroa do Boi - SUPRG - Porto da cidade de Rio Grande.* LOG/DeGeo/FURG. 24 p.
- BAISCH P. & MIRLEAN N. 2002.** *Caracterização da qualidade dos sedimentos e recomendações para a dragagem do canal do Porto Novo.* Porto da Cidade do Rio Grande. SUPRG. LOG/DEGEO/FURG. 35 p.
- BAISCH, P. e MIRLEAN, N. 2001.** *Estudo da Geoquímica dos Sedimentos do Porto da Cidade de Rio Grande.* Relatório Final – 2000. Monitoramento Ambiental do Porto da Cidade. Convênio : FURG-SUPRG. LOG/DEGEO/SeGeq. 85 p.
- BAISCH, P., 2000a.** *Estudo dos Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos. Caracterização da Qualidade dos Sedimentos da Área de Dragagem do Porto da Cidade de Rio Grande. Porto Novo, Canal de Acesso, Superporto e Molhes. Parte II.* Superintendência do Porto da Cidade do Rio Grande. LOG/DEGEO/FURG.
- BAISCH, P. 2000b.** *Monitoramento da Dragagem do Porto de Rio Grande. Primeiro Ciclo de Dragagem. Relatório Final. Qualidade dos Sedimentos do Estuário e do Sítio de Despejo.* SUPRG – Superintendência do Porto da Cidade de Rio Grande – DRAGAPORT. LOG/DEGEO/SeGeq/FURG. 54 p.

- BAISCH, P. 2000c.** *Caracterização da Qualidade dos Sedimentos da Área de Dragagem do Porto da Cidade de Rio Grande. Porto Novo, Canal de Acesso, Superporto e Molhes.* SUPRG – Superintendência do Porto da Cidade de Rio Grande. LOG/DEGEO/FURG. 39 p.
- BAISCH, P., ZAMBONI, A., CORDEIRO, L. H. & ROCHA, A.C., 2000.** *Níveis de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos nos Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos, Rio Grande, RS.* Anais do XIII Seminário Nacional de Oceanografia. Itajaí.
- BAISCH, P. 1997.** Geoquímica dos Sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos - ELEMENTOS METÁLICOS E MATÉRIA ORGÂNICA. Relatório Técnico Final. Setor de Geoquímica. EIA/RIMA DEPRC. 52p., 10 fotos.
- BAISCH, P. e 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. 1996.** Geoquímica dos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos - Elementos metálicos e matéria orgânica (COP, NOP, P-total). Relatório Técnico - Área Geoquímica. EIA/RIMA DEPRC/FURG. FURG - laboratório de Oceanografia Geológica. 23 p.
- BAISCH, P.; NIENCHESKI, F. e 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. 1987.** Les oligo-éléments métalliques dans les sédiments de la Lagune dos Patos - Brésil. D.E.A. Université de Bordeaux. 62 p.
- BAKER, J.E.; P.D. Capel & S.J. Eisenreich, 1986.** *Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyl congeners in natural waters.* Environ. Sci. Technol., 20: 1136-1143.

- BALLINGER, D.G. & MC.KEE, G.D. 1971.** *Chemical characterization of bottom sediments.* Journal of Water Pollution Control Federation, v.43.
- 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 et al., 1998.** *Origin and Bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and Sediment Records.* Estuarine, Coastal and Shelf Science 47.
- BENNETT, J.R., 1987.** *The physics of sediment transport, resuspension and deposition.* Hydrobiologia, v.149.
- 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.
- BRAGA et al., 2002.** *Introdução à Engenharia Ambiental.* Prentice Hall, São Paulo.
- BRITISH PETROLEUM, 2005.** *Statistical Review of World Energy.* Disponível em: www.bp.com/statisticalreview.
- BROSHEARS, R.E., 1991.** *Characterization of Bottom-Sediment, Water, and Elutriate Chemistry at Selected Stations at Reelfoot Lake, Tennessee.* U.S. Geological Survey Prepared in Cooperation with the U.S. Fish and Wildlife Service.
- CLARK, 2001.** *Marine Pollution.* Oxford University Press, Oxford, UK. 237 p.
- 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.

- COMMENDATORE, M.G. & ESTEVES, J.L. (2004).** *Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina).* Marine Pollution Bulletin 48, 910-918.
- 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.
- COPELUL, 2006.** Disponível em:
www.copesul.com.br/site/negocios/petroquimicos/main.htm#
- CORDEIRO, L.H., 2003.** *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Sedimentos do Estuário da Laguna dos Patos – RS.* Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.
- COSSA, D., T.T. PHAM, B. RONDEAU, S. PROULX, C. SURETTE et B. QUÉMERAIS, 1998.** *Bilan massique des contaminants chimiques dans le fleuve Saint-Laurent. Environnement Canada – Région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent.* Rapport scientifique et technique ST-163, 258 p.
- DRAGAPORT, 2006.** Disponível em: <http://www.dragaport.com.br/port/index.htm>
- EIA/RIMA, 1997.** *Estudo de Impacto Ambiental do Porto de Rio Grande, RS.* Rel. Téc. Fundação Universidade Federal do Rio Grande Vol. 1 e 11.
- EISLER, R., 1987.** *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Hazards to Fish, Wildlife, and invertebrates: A Synoptic Review.* U.S. Fish and Wildlife Service Biol. Rep. 85.

- EGLINTON & HAMILTON, 1967.** *Leaf epicuticular waxes.* Science 156, 1322-335.
- ETCHEBER H. 1981.** *Comparaison de diverses méthodes d'évaluation des teneurs en matières en suspension et en carbonés organique particulaire des eaux marines du plateau continental aquitain.* J.R.O. 6, pp.37-42.
- FERNANDES, M.B., SICRE, M.A., BOIREAU, A. & TRONCZYNSKI, J., 1997.** *Polyaromatic Hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary.* Marine Pollution Bulletin, v.4.
- GARCIA, M.R.D., 2005.** *Contribuição de efluentes urbano-industriais da cidade do Rio Grande na contaminação por HPAs 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.
- GEARING, P.G., GEARING, J.N., PRUELL, R.J., WADE, T.L. & QUINN, J.G., 1980.** *Partitioning of No. 2 fuel oil in controlled estuarine ecosystem, sediments and suspended particulate matter.* Environmental Science and Technology, v.14.
- HARTMANN, C., 1996.** *Dinâmica, Distribuição e Composição do Material em Suspensão da Região Sul da Laguna dos Patos, RS.* Tese de Doutorado em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- HERZ R., 1977.** *Circulação das águas de superficiais da Lagoa dos Patos.* São Paulo. (Tese de Doutorado PhD. - Departamento de Geografia - Universidade de São Paulo).
- IAEA – International Atomic Energy Agency, 1989.** *Measurement of radionuclides in food and environment.* Technical reports series nº 295. Viena. 69p.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2006.** Cidades@.

Disponível em: <http://www.ibge.com.br/cidadesat/default.php>

INERIS, 2005. *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.*

IPCS – International Programme on Chemical Safety, 1998. *Environmental Health Criteria 202 – Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.* International Programme On Chemical Safety. United Nations Environment Programme International Labour Organisation World Health Organization.
Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>

JAFFÉ, R., 1991. *Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: a review.* Environment Pollution, 69: 237-257.

KIM, G.B., MARUYA, K.A., LEE, R.F., LEE, J.H., KOH, C.H., e TANABE, S., 1999. *Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea.* Marine Pollution Bulletin, v 8.

KIRA, S.; SAKANO, M. & NOGAMI, Y., 1997. *Measurement of a Time-Weighted Average Concentration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aquatic Environment Using Solid Phase Extraction Cartridges and a Portable Pump.* Bull. Environ. Contam. Toxicol. Springer-Verlag New York Inc.

KOWALSKA, M., GULER, H. & COCKE, D.L., 1994. *Interactions of clay minerals with organic pollutants.* The Science of The Total Environment 141, 223-240.

LIMA, G.T.N.P., 2004. *Estudo dos Hidrocarbonetos e Metais Pesados no Sistema Lagunar e Estuarino de Tramandaí – RS.* Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

MALAVAL, M.B., 1923. *Travaux du Port et de la Barre de Rio Grande do Sul (Brésil).* Paris, Librairie de L'Enseignement Technique, Leon Eyralles, Éditeur.

MEDEIROS, P.M., BICEGO, M.C., CASTELAO, R.M., DEL ROSSO, C., FILLMANN, G. & ZAMBONI, A.J. (2005). *Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil.* Environment International 31, 77-87.

- 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, Brasil.
- MELP, 1993.** *Ambient Water Quality Criteria for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*. Ministry of Environment, Lands and Parks. Water Quality, Overview Report. Water, Air and Climate Change Branch, Government of British Columbia, Victoria BC. CA. 15 p. Disponível em:
http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/pahs/pahs_over.html
- MEYERS, P.A. & ISHIWATARI, R., 1993.** *Lacustrine organic geochemistry--an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments*. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.
- MIRLEAN N.; ANDRUS V. e BAISCH P. 2003a.** *Mercury pollution sources in sediments of Patos Lagoon Estuary, southern Brazil*. *Marine Pollution Bulletin*. Vol.:46 (3), pp 331-334.
- MIRLEAN N.; ANDRUS V., BAISCH P. GRIEP G. e CASARTELLI M. R. 2003b.** *Arsenic Pollution in Patos Lagoon Estuarine Sediments, Brazil*. *Marine Pollution Bulletin*. 12 p.
- NEFF, J.M., 1979.** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects*. Applied Science, London.
- NETTO et al., 2000.** *Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica*. *Química Nova*, v. 23.
Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qnol/2000/vol23n6/09.pdf>
- NISHIGIMA, F., 2004.** *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) – Determinação do Balanço de Massa na Atmosfera, Água e Sedimento no Estuário de Santos, SP, Brasil*. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo.

- NOTAR, M., LESKOVSEK, H. & FAGANELI, J., 2001.** *Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea.* Marine Pollution Bulletin, v.42.
- NRC – NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1985.** *Oil in the sea, inputs, fates and effects.* National Academy Press, Washington.
- ONUSKA, F. I., 1989.** *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples.* In: AFGHAN, B. K. e CHAU, A. S. Y. (ed.) *Analysis of trace organics in the aquatic environment.* Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.
- PEMRG – Plano Estratégico Municipal de Rio Grande – 2005 – 2010.**
Disponível em:
http://www.riogrande.rs.gov.br/download/PMRG_41d03140d78f3-Relatorio_Plano_Estrategico_de_Rio_Grande.pdf
- PETROBRAS, 2001 –** *Monitoramento das atividades de produção de petróleo na Bacia de Campos – RJ – 222p.*
- PHILLIPS, B.M.; Anderson, B.S. e Hunt, J.W., 2001.** *Investigations of Sediment Elutriate Toxicity at Three Estuarine Stations in San Francisco Bay, California.* Department of Environmental Toxicology — University of California, Davis.
- PHILP, R.R., 1985.** *Fossil fuel biomarkers. Methods in geochemistry and geophysics.* Elsevier. New York, NY 23, -292.
- 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.
- PLUMB, R. Jr., 1981.** *Procedures for handling and chemical analysis of sediment and water samples.* Vicksburg, Miss., U.S. Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station Environmental Laboratory, Technical Report USEPA/CE-81-1.

- 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.
- REIS, E. G., 1999.** *Pesca artesanal na Lagoa dos Patos, história e administração pesqueira.* IN: F. N. Alves (org) *Por uma história multidisciplinar do Rio Grande*, p. 81- 84.
- SANCHES F^o, P.J., 2002.** *Desenvolvimento de Procedimentos para Extração e Determinação de Nitrosaminas em Alimentos.* Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química - UFRGS.
- SEELIGER & CORDAZZO, 2002.** *Estuário da Lagoa dos Patos e Costa Adjacente.* Disponível em: www.icb.ufmg.br/~peld/port_site08.pdf
- SILVA, M. G.; SANTOS, P.; PEDERZOLLI E. M.; FRONZA L.; SANCHES, P J.; MACHADO, M.I. & BAISCH, P., 2005.** *Estudo da contaminação por HPA's no sedimento em região próxima a uma refinaria de petróleo.* Congresso Bras. de Oceanografia.
- SIMS et al., 1988. SIMS, R. C.; SIMS, J. L.; SORENSEN, D. L.; HASTINGS, L. L. 1988.** *Waste/soil treatability studies for four complex industrial wastes: methodologies and results.* USEPA, Robert S. Kerr Environmental Research Laboratory, V. 1, p. 154.
- SOLOMONS, T.W.G., 1996.** *Química Orgânica.* Ed. Foliada, Rio de Janeiro.
- STEPHEN J.K., 1989.** In: Broshears, R.E. (1991). *Characterization of Bottom-Sediment, Water, and Elutriate Chemistry at Selected Stations at Reelfoot Lake, Tennessee.* U.S. Geological Survey Prepared in Cooperation with the U.S. Fish and Wildlife Service.
- STRICKLAND, J.H.D. & PARSONS, T., 1972.** *A practical handbook of seawater analysis.* 2nd edition. J. Fis. Res. Ed. Canada, Ottawa Bull (167). 310 p.
- SUGUIO, K., 1973.** *Introdução a sedimentologia.* Blücher / EDUSP. São Paulo.

TAKAGAI, Y. & IGARASHI, S., 2002. *Homogeneous liquid–liquid extraction as a simple and powerful preconcentration method for capillary gas chromatography and capillary electrophoresis.* Application Note. Revista American Laboratory.

TONSOM et al., 2003. *Fate of heavy metals and inorganic compounds during sediment resuspension.* Rice University, Houston, TX and Louisiana State University, Baton Rouge, LA.

TORRES, R.J., 2000. *Uma Análise Preliminar dos Processos de Dragagem do Porto de Rio Grande, RS.* Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em Engenharia Oceânica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

TRANSPETRO, 2006 . Disponível em:

www.transpetro.com.br/portugues/negocios/dutosTerminais/terminaisAquaviarios.shtml

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

USEPA, 2006. *Water Quality Criteria.* Disponível em:

<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/wqcriteria.html>

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

USEPA, 1998. *Great Lakes Dredged Material Testing and Evaluation Manual.* U.S. Environmental Protection Agency Regions 2, 3, 5, and Great Lakes National Program Office and U.S. Army Corps of Engineers Great Lakes & Ohio River Division.

Disponível em: www.epa.gov/glnpo/sediment/gltem/manual.htm

USEPA, 1996. *Method 3500B – Organic extraction and sample preparation.* U. S. Environmental Protection Agency. Washington.

USEPA, 1993a. *Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.* U.S. Environmental Protection Agency. Office of Research and Development, Washington, DC. EPA-600/R-93-089.

USEPA, 1993b. *Technical basis for deriving sediment quality criteria for nonionic organic contaminants for the protection of benthic organisms by using equilibrium partitioning.* EPA 822-R-93-011. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, DC.

USEPA, 1992. *Water Quality Standards for the 21st Century.* Proceedings of the Third National Conference. U. S. Environmental Protection Agency and Office of Science and Technology. Las Vegas. Disponível em: www.epa.gov/waterscience/library/wqstandards/conferencenv.pdf

USEPA, 1991. *Evaluation of Dredged Material Proposed for Ocean Disposal.* U. S. Environmental Protection Agency and Department of The Army, U.S. Army Corps of Engineers.
Disponível em: www.epa.gov/owow/oceans/gbook/gbook.pdf

VALENTIN, L.A., 2006. *Boas Práticas de Laboratório: Aplicação para Avaliar o Impacto Ambiental Causado pelo Derrame de Derivados de Petróleo.* Dissertação de mestrado em Ciências (Química Analítica). Instituto de Química de São Carlos. SP. 111p.

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 de mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração. Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ. 225p.

- V.I.M.S. – Virginia Institute Of Marine Science, 1991.** *Analytical Protocol for Hazardous Organic Chemicals in Environmental Samples.* Division of Chemistry and Toxicology. Virginia. US.
- VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, D.; NEILL, G.; BAVOR, H., 1992.** *Identification of natural, anthropogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments.* Sci. Total Environment, v.112.
- YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S., 2002.** *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.* Organic Geochemistry 33.
- ZAMBONI, A.J., 2002.** *Caracterização ecotoxicológica do estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande, RS: Fundamentos e técnicas.* Tese de doutorado. Universidade de São Carlos, São Carlos, SP.
- ZANARDI, E., 1996.** *Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na Plataforma Interna Adjacente – Influência do Derrame de Maio de 1994.* Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. SP.
- WHITEHOUSE, B.G., 1984.** *The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polinuclear aromatic hydrocarbons.* Marine Chemistry, 14: 319 – 332.
- WINDOW H. L., SCHROPP S. J., CALDER F.D., RYAN J.D., SMITH R.G., JR BURNEY L.C., LEWIS F.G., RAWLINSON C.H. 1989.** *Nature trace metal concentration in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern.* Environmental Science and Technology. v. 23, n.3, pp 314-324.
- WITT, G., 1995.** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea.* Marine Pollution Bulletin – 31, 237 – 248.

16 Anexos

Especificações da Resina Amberlyst XAD-4

As resinas XAD, neste caso a XAD-4, são um copolímero macroreticular resultante da reticulação tridimensional do estireno e etilbenzeno. Formam um material macroporoso não iônico com grande área superficial resultando em capacidades adsorptivas superiores à sílica gel e à alumina. Possuem natureza hidrofóbica, motivo pelo qual observa-se dificuldade em molha-la e pequena adsorção de água. Têm sido utilizadas em vários procedimentos para adsorção de compostos a partir de matrizes aquosas (Sanches, 2002).

Tabela A.1 – Dados do experimento por local de coleta.

Parâmetros	Fase	Controle			Coroa do Boi			Refinaria			Porto Novo			Posto Náutico			Pier Petroleiro		
		Repouso (min)			Repouso (min)			Repouso (min)			Repouso (min)			Repouso (min)			Repouso (min)		
		60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120
pH	Inicial	7,58	7,37	7,7	7,63	7,59	7,58	7,56	7,71	7,89	7,9	7,98	7,9	7,94	7,95	7,81	7,98	7,98	7,9
	Agitação	7,24	7,42	7,36	7,71	7,63	7,59	7,63	7,8	7,86	7,88	7,89	7,98	8,05	8,06	7,92	8,09	8,04	7,99
	Repouso	7,33	7,36	7,49	7,54	7,52	7,46	7,64	7,59	7,59	7,91	8	8,01	7,96	8	7,96	8,16	8,05	8,02
Eh (mV)	Inicial	123	123	137	120	118	123	120	122	126	115	117	126	108	110	110	104	105	115
	Agitação	122	122	124	117	116	115	118	117	118	111	118	113	114	117	110	106	103	110
	Repouso	117	120	122	125	116	116	122	118	118	114	125	115	126	120	131	110	119	106
O ₂ (mg/L)	Inicial	4,22	4,24	4,77	2,78	3,2	4,06	2,3	1,18	0,14	0,25	0,16	0,07	0,14	0,15	0,15	0,24	0,07	0,1
	Agitação	3,62	4	4,43	1,96	2,44	3,57	1,45	0,16	0,1	0,08	0,13	0,06	0,12	0,11	0,12	0,16	0,32	0,08
	Repouso	3,57	4,05	4,21	2,79	2,7	3,33	2,24	0,92	0,88	0,8	3,27	3,15	0,64	0,8	0,8	0,6	0,78	0,73
Condutividade (mS)	Inicial	7,11	7,07	6,86	8,87	9,38	9,75	8,83	9,11	8,67	9,78	9,72	9,5	6,41	2,46	6,71	10,1	9,78	9,77
	Agitação	7,12	7,05	6,95	8,83	9,4	9,89	8,85	9,2	8,9	9,78	9,76	9,78	6,51	3,45	5,95	10,35	10,3	9,81
	Repouso	7,09	7,09	6,97	9,01	9,6	10,2	9,02	9,39	9,15	10,14	10,19	10,28	5,86	7,02	7,12	10,68	10,57	10,35

Tabela A.2 – Concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e isoprenóides nos elutriatos.

Tempo (min)	µg L ⁻¹	Água Controle			Coroa do Boi			Refinaria			Porto Novo			Posto Náutico			Pier Petroleiro		
		60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120
C12	0,0308	0,1808	0,1605	0,1426	0,1909	0,0466	0,0726	ND	ND	ND	0,1195	0,2881	0,1404	0,2347	0,2837	0,2746	0,1092	0,0385	0,0737
C13	0,0174	0,0851	0,0733	0,0531	0,1402	0,0930	0,0200	ND	ND	0,0253	0,1406	0,2211	0,1089	0,0949	0,1006	0,0742	0,0922	0,0207	0,0216
C14	0,0285	0,2254	0,1427	0,0735	0,4673	0,3555	0,1280	ND	0,1306	0,2172	0,4266	0,7153	0,1499	0,9004	0,6952	0,2689	0,3144	0,0866	0,0766
C15	0,0450	0,5221	0,6444	0,1536	0,7904	0,6674	0,2110	0,0338	0,5423	0,4424	0,5113	0,8489	0,1733	0,1870	0,1245	0,2120	0,5818	0,1307	0,1000
C16	0,0366	0,3488	0,2769	0,0900	0,7505	0,9795	0,1837	0,2537	1,1292	0,5258	0,5700	1,2204	0,1610	1,0722	0,7988	0,1917	0,7494	0,2489	0,0570
C17	0,1801	1,4768	1,4666	0,4291	2,5347	4,2000	0,1091	2,8527	0,9577	0,4174	1,3174	3,4961	ND	0,2105	0,0596	ND	3,9697	0,3779	0,4215
PRISTANO	0,0482	0,4873	0,3054	0,1520	0,3375	1,5072	0,2558	0,5059	0,7251	0,6179	0,3774	ND	0,0726	0,0376	0,0334	0,1134	0,8896	0,1062	ND
C18	0,0529	0,2632	0,1687	0,0496	1,0557	ND	ND	1,4021	1,3835	0,6762	0,6369	1,2344	0,2144	0,5410	0,4619	0,2695	1,0520	0,3447	0,1898
FITANO	0,0076	0,1954	0,0225	0,0657	0,9471	0,6218	0,0562	0,7242	0,5484	0,3406	0,4720	1,0682	0,2292	0,0132	ND	0,1535	0,7535	0,1025	0,0670
C19	0,0228	0,2180	0,0133	0,0258	0,7214	0,6988	0,1538	1,1216	0,8783	0,5085	0,4645	1,1337	0,2888	0,0537	ND	0,0597	0,7346	0,1239	0,0545
C20	0,0621	0,2083	0,1474	0,0530	0,4533	0,5595	0,2193	0,8181	0,5889	0,5083	0,3580	0,6722	0,2810	0,2992	0,2308	0,1723	0,5175	0,2125	0,1529
C21	0,0296	3,4139	4,0048	1,4461	0,3989	0,3626	0,0912	0,7913	0,4685	0,4823	0,2916	0,5912	0,1871	0,3709	0,3601	0,2556	0,3702	0,0964	0,0605
C22	0,0801	0,0601	0,0086	ND	0,7276	0,8917	0,1224	1,1642	0,6154	0,5303	0,2360	0,7427	0,2313	0,2921	0,1311	0,0564	0,7429	0,1148	0,0373
C23	0,0954	0,2155	0,2432	0,0310	1,3828	1,3479	0,2968	2,3920	1,2454	1,1208	0,6915	1,7123	0,3150	0,7115	0,4405	0,2074	1,2293	0,3030	0,1070
C24	0,1687	0,1625	0,1802	ND	2,5702	2,2841	0,4916	3,9145	2,0565	1,8084	1,0885	2,9011	0,4090	1,1565	0,6442	0,2925	2,0964	0,3637	0,1388
C25	0,2167	0,3819	0,4636	ND	2,9456	2,9109	0,6946	5,1141	2,7761	2,4798	1,3047	3,3374	0,5540	1,7041	0,9651	0,5659	2,5521	0,5426	0,2419
C26	0,2529	0,3857	0,3132	ND	2,9128	2,8122	0,6839	4,8566	2,8740	2,4292	1,3277	3,2698	0,6676	1,9740	1,0393	0,7101	2,8118	0,7038	0,3902
C27	0,2755	0,8283	0,6960	0,0408	2,5840	2,4531	0,6027	4,2261	2,9434	2,2511	1,3157	2,9357	0,9060	2,0009	1,0605	0,7951	3,0337	0,8154	0,4989
C28	0,2858	0,8395	0,5879	0,0742	2,1033	2,0126	0,5254	3,5705	3,2482	2,0323	1,1088	2,3591	1,1666	1,7653	1,0032	0,7335	3,4808	0,8127	0,6721
C29	0,9240	1,1710	0,9314	ND	17,6711	4,4026	0,0475	2,8151	3,2599	1,5105	2,5847	9,1079	1,3852	1,7410	1,8990	0,9664	15,6715	0,4000	0,4415
C30	0,4815	0,5887	0,6703	0,0595	1,4110	1,1642	0,1808	2,0845	2,8476	1,2997	0,8174	1,7001	1,1992	1,5732	1,1671	0,9071	4,4729	0,4639	0,7624
C31	0,2847	2,0291	2,0246	0,3394	1,0106	0,9501	0,1765	1,6305	2,4232	1,1540	0,7719	1,1450	1,1534	0,9497	0,8087	0,6038	4,2670	0,5939	0,5144
C32	0,2010	0,5444	0,3944	0,3645	1,2410	0,4015	0,1119	0,9452	1,4975	0,6353	0,3903	0,6771	0,7445	0,5667	0,4022	0,3529	3,5000	0,4317	0,4532
C33	0,7601	ND	ND	ND	17,5038	3,7083	ND	ND	0,2142	ND	2,6830	ND	ND	ND	2,7096	ND	15,2954	ND	ND
C34	0,0640	0,1643	0,2282	ND	0,3526	0,1039	0,0129	0,3150	0,5609	0,2398	0,1258	0,2753	0,2350	0,3355	0,2250	0,1584	1,3850	ND	0,2984

Tabela A.3 – Concentrações dos HPAs nos elutriatos.

ng/L	Água	Controle			Coroa do Boi			Refinaria			Porto Novo			Posto Náutico			Pier Petrolero		
	Controle	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Naftaleno	0,29	0,91	0,01	0,71	0,11	0,21	-	-	-	0,11	0,71	1,01	0,11	0,21	0,21	0,11	0,31	1,61	0,01
Acenaftileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	-	-	-
Acenafteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	-	-	-
Fluoreno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,10	-	-	-	-
Fenantreno	-	-	-	-	-	-	-	38,30	0,20	0,80	-	-	-	-	9,30	-	-	-	-
Antraceno	8,49	27,31	30,61	31,71	30,91	26,91	23,31	30,21	27,41	26,01	29,21	23,71	27,21	30,41	40,11	23,91	30,11	25,51	18,61
Fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14,20	-	-	-	-
Pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,00	-	-	-	-
Benzo (a) antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,80	-	-	-	-
Criseno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,80	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,30	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranteno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,20	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,50	-	-	-	-
Indeno (1.2.3-cd) pireno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,80	-	-	-	-
Dibenzo (a,h) antraceno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,60	-	-	-	-
Benzo (g,h,i) perileno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,80	-	-	-	-
Σ 16	8,79	28,21	30,61	32,41	31,01	27,11	23,31	68,51	27,61	26,91	29,91	24,71	27,31	30,61	106,41	24,01	30,41	27,11	18,61

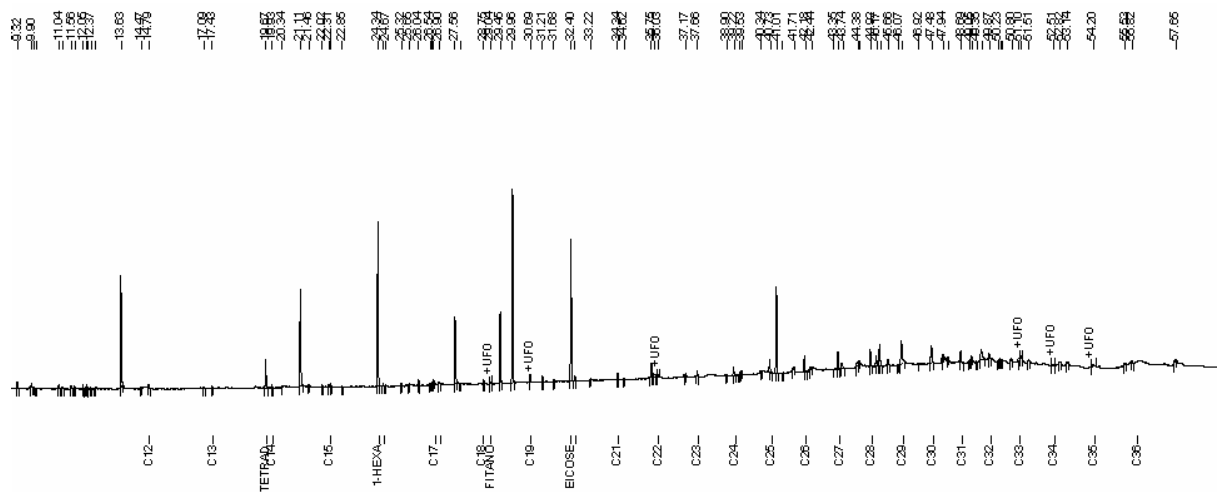


Figura A.1: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 120 min.

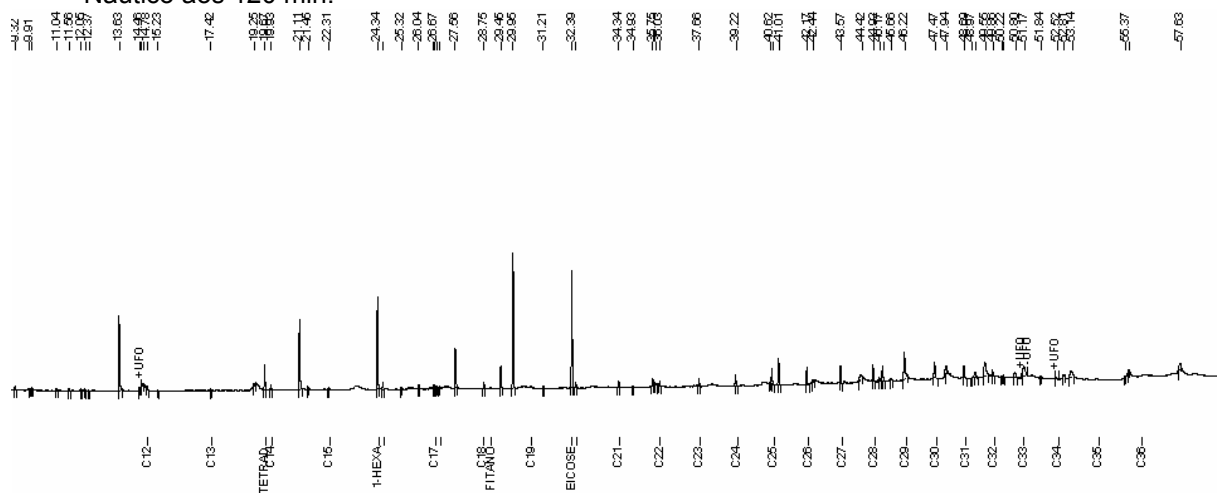


Figura A.2: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 90 min.

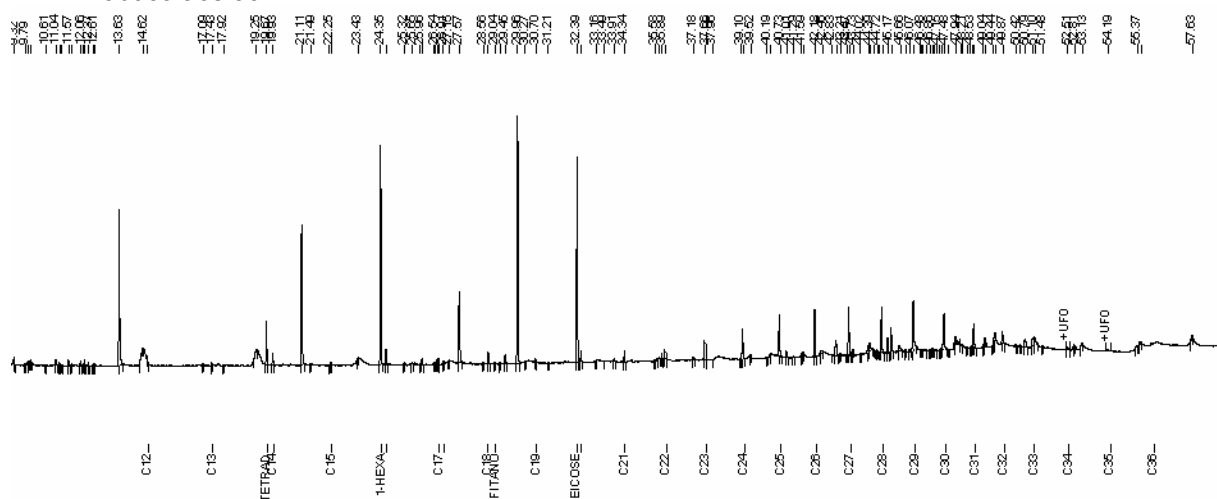


Figura A.3: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 60 min.

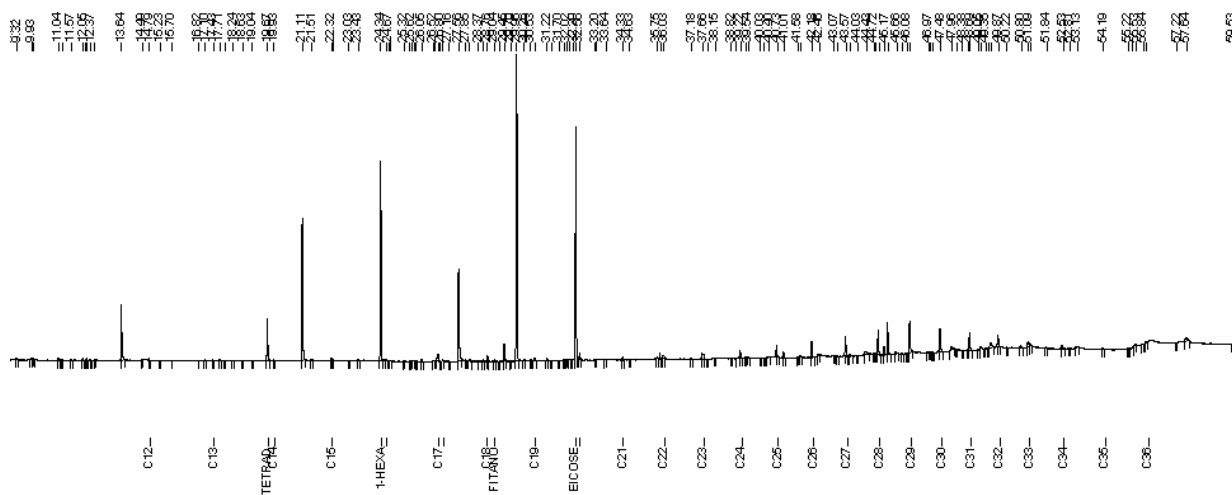


Figura A.4: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriado do ponto Transpetro aos 120 min.

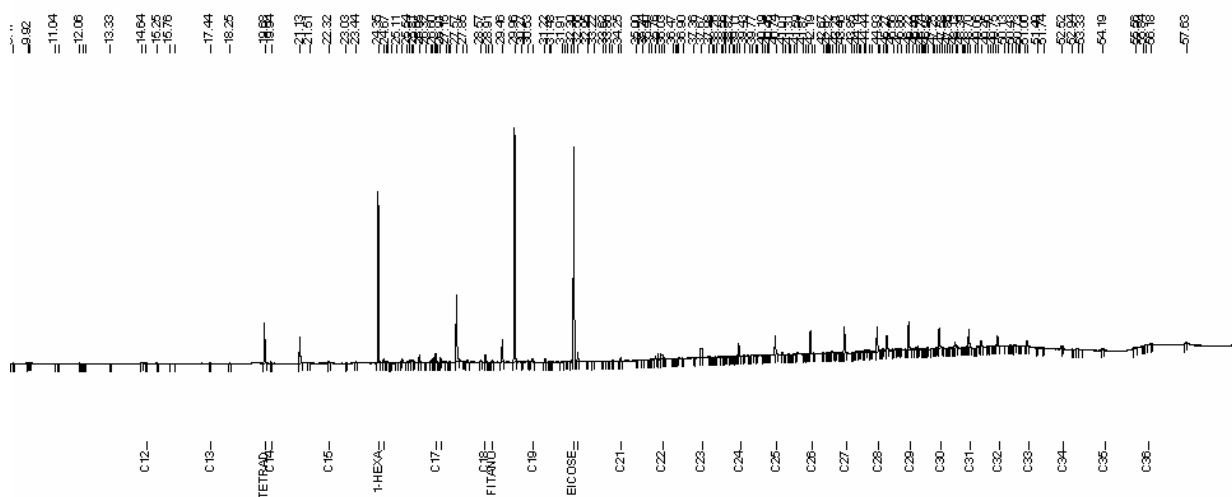


Figura A.5: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriado do ponto Transpetro aos 90 min.

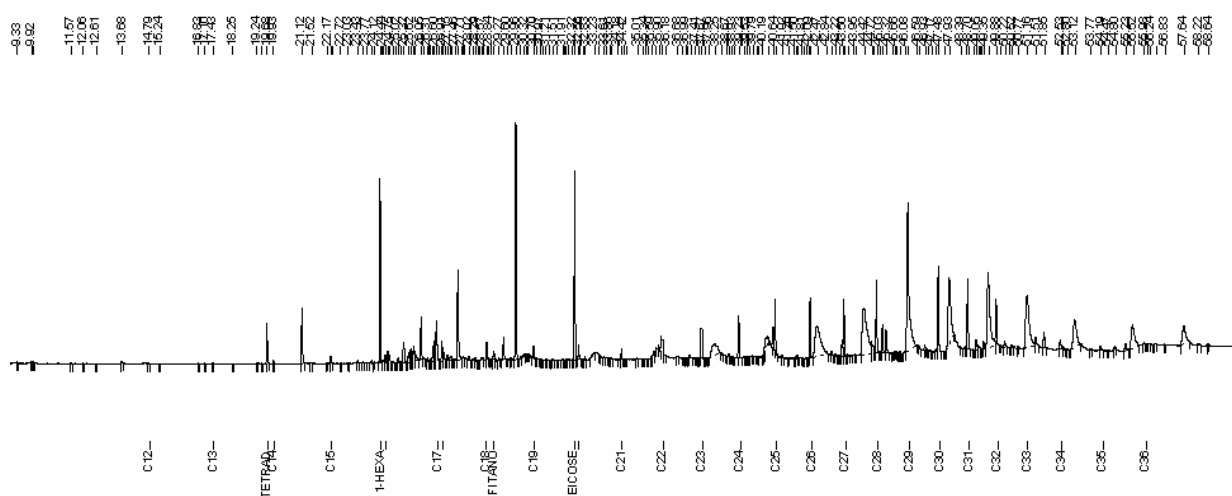


Figura A.6: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriado do ponto Transpetro aos 60 min.

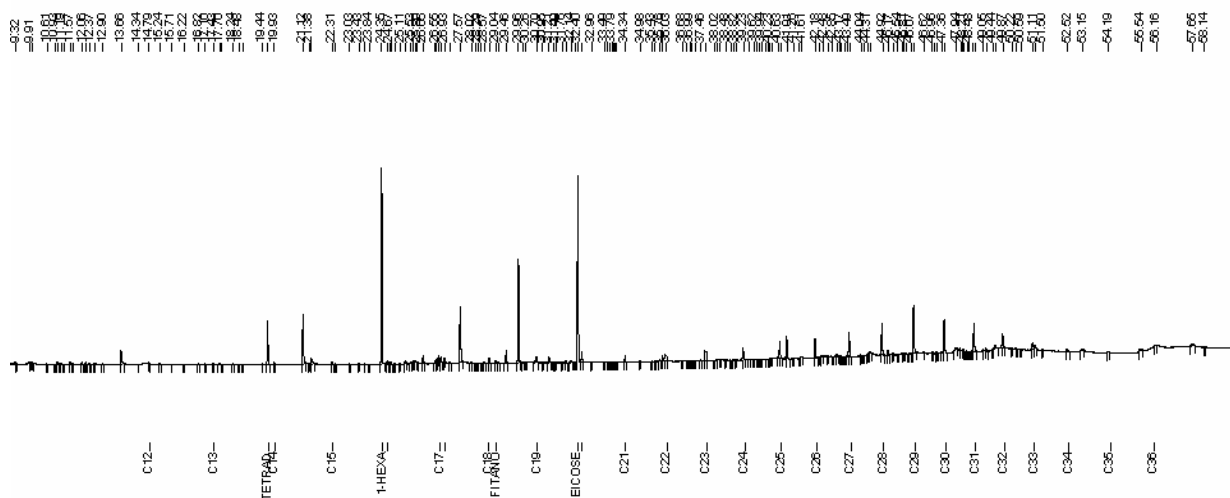


Figura A.7: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriado do ponto Porto Novo aos 120 min.

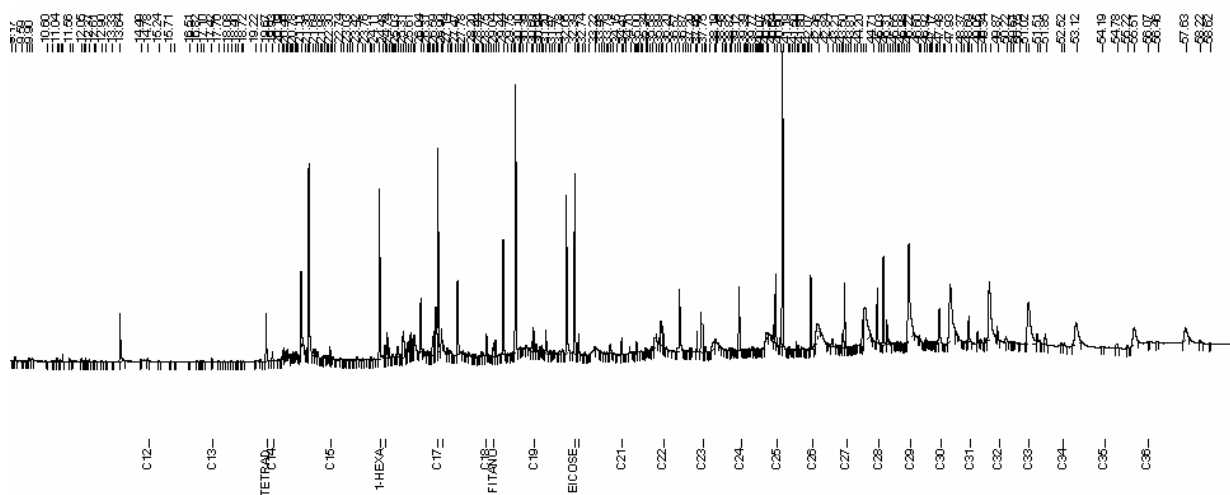


Figura A.8: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriado do ponto Porto Novo aos 90 min.

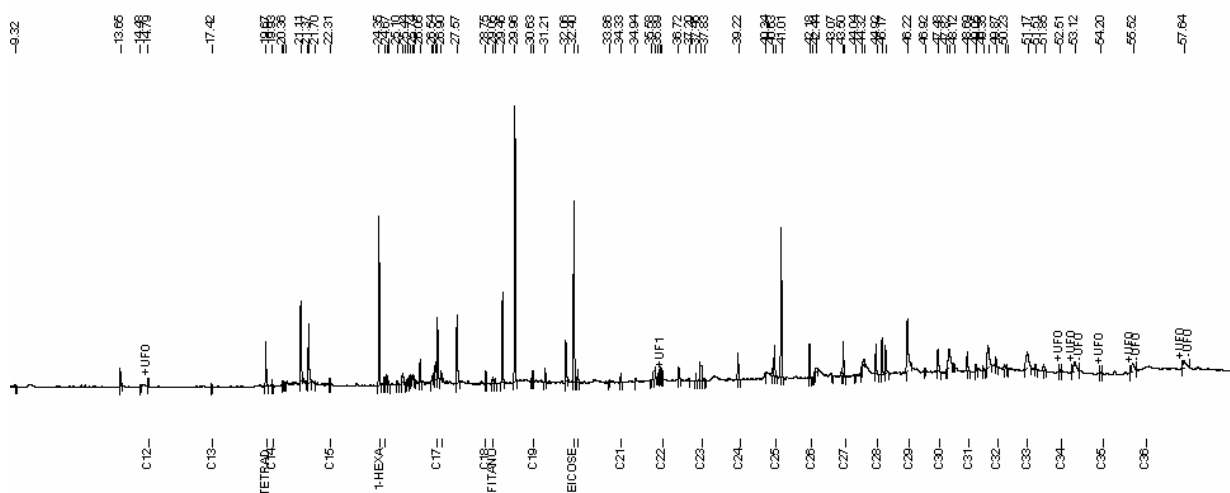


Figura A.9: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriado do ponto Porto Novo aos 60 min.

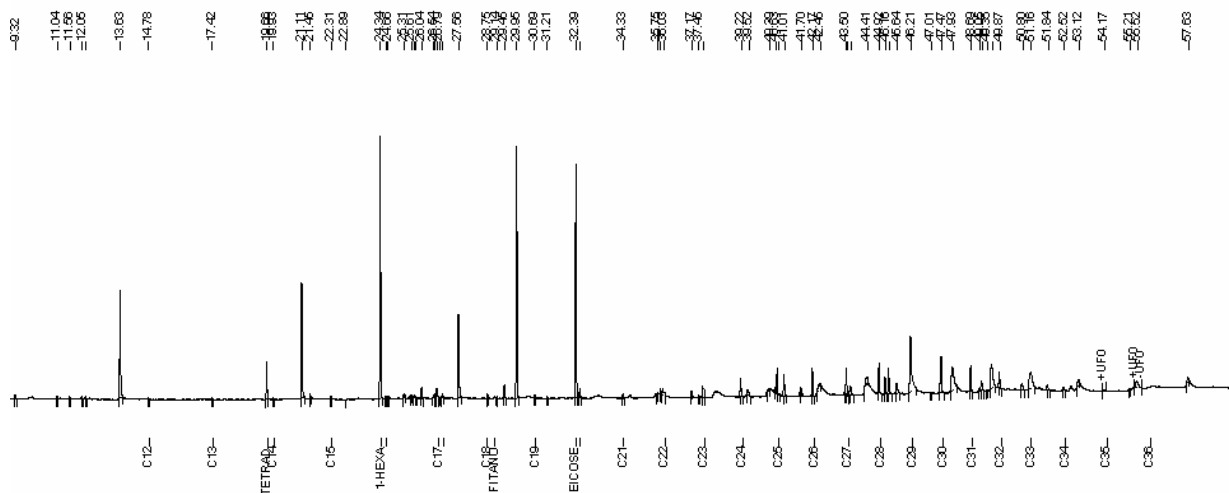


Figura A.10: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados na água controle.

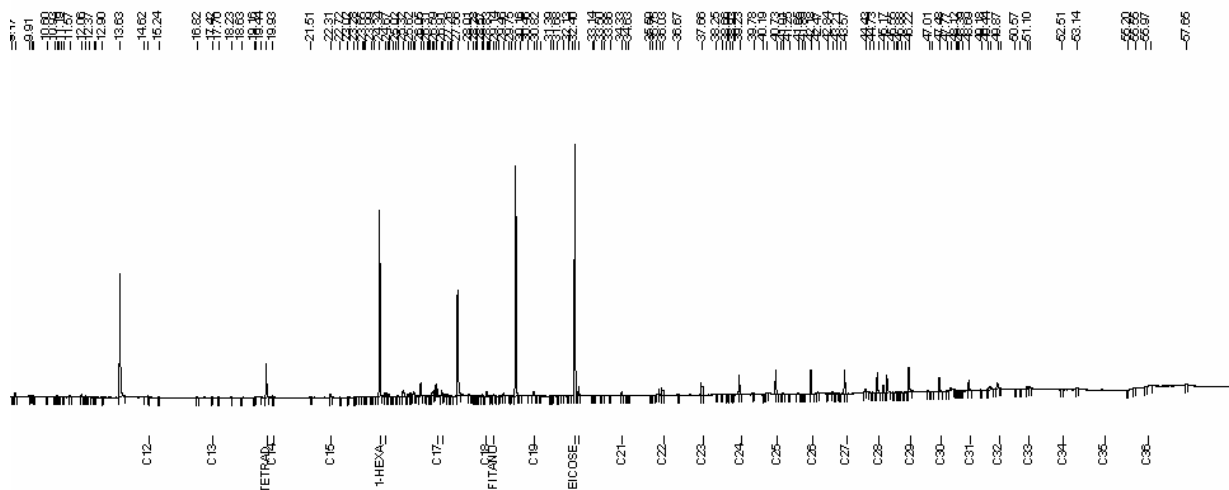


Figura A.11: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 120 min.

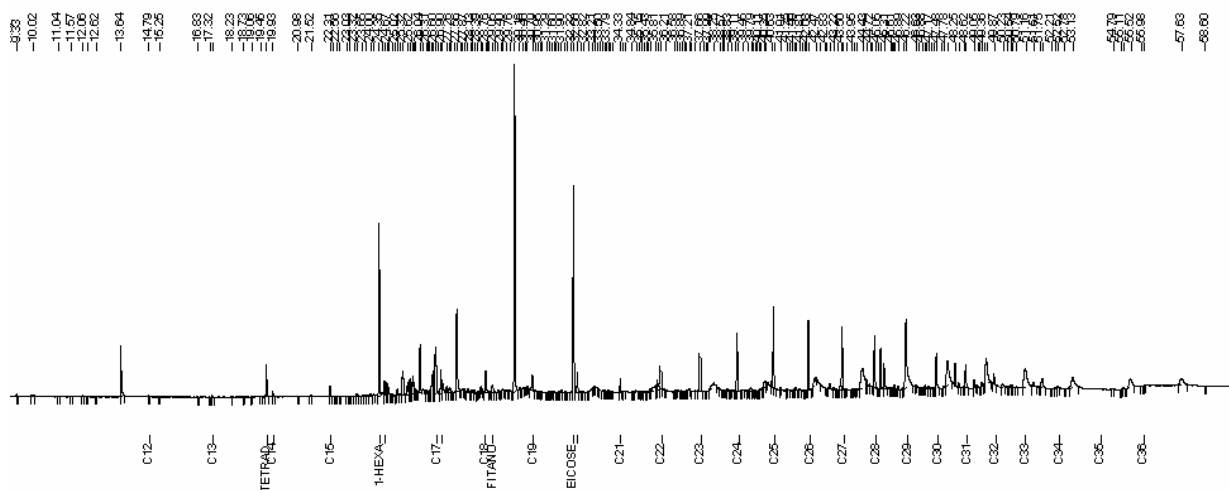


Figura A.12: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 90 min.

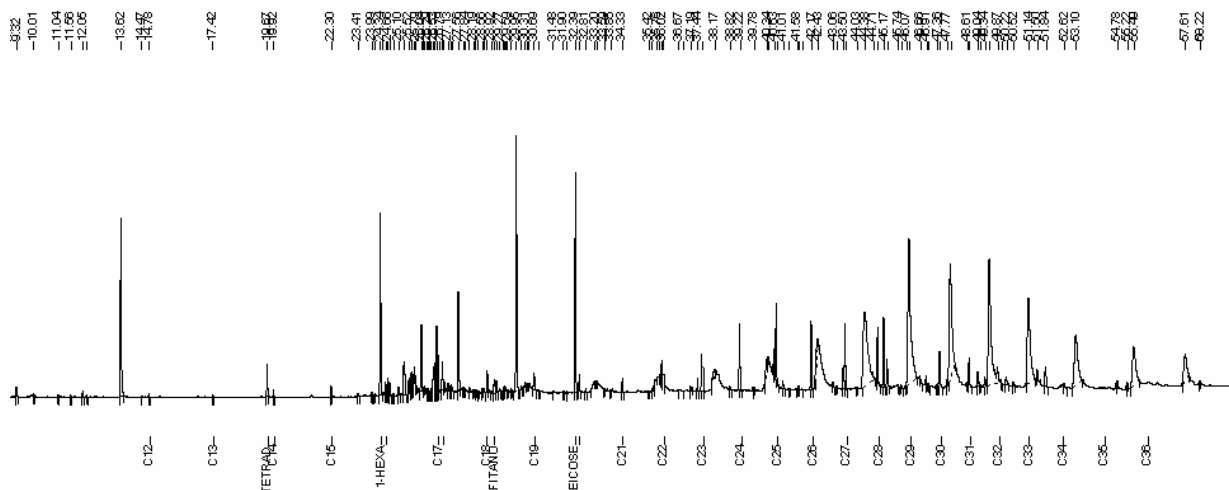


Figura A.13: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 60 min.

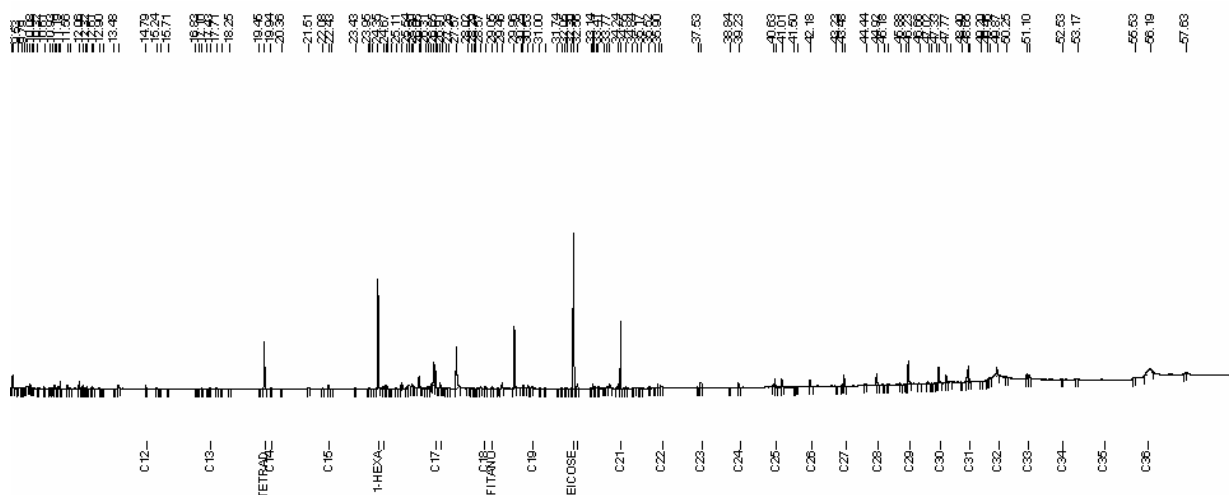


Figura A.14: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Controle aos 120 min.

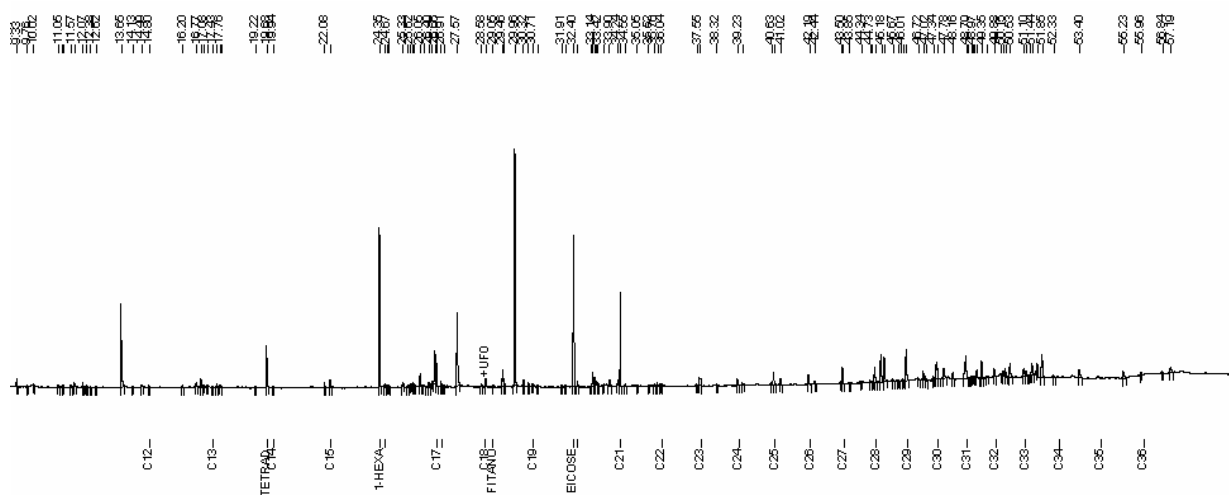


Figura A.15: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Controle aos 90 min.

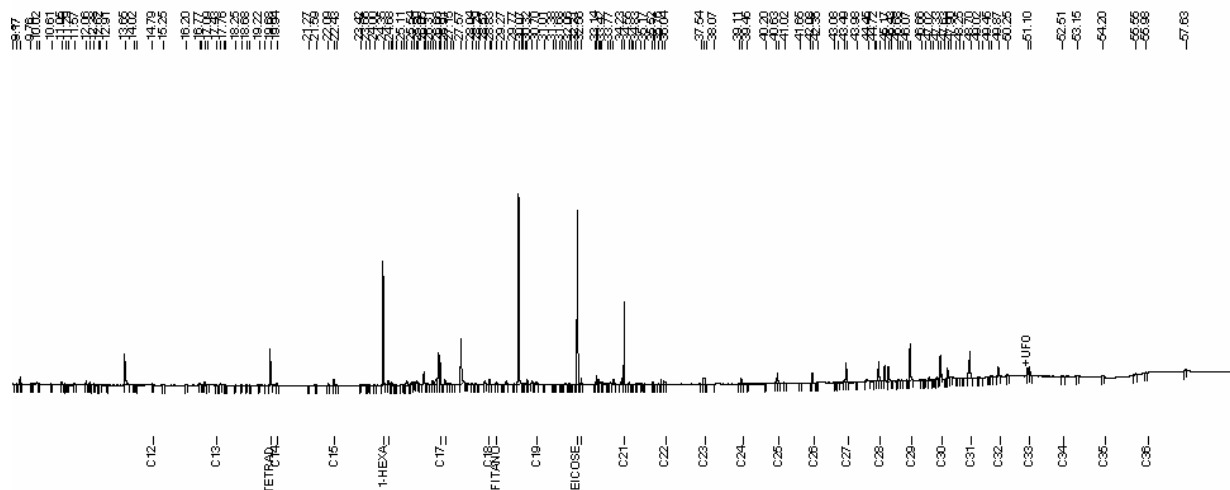


Figura A.16: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Controle aos 60 min.

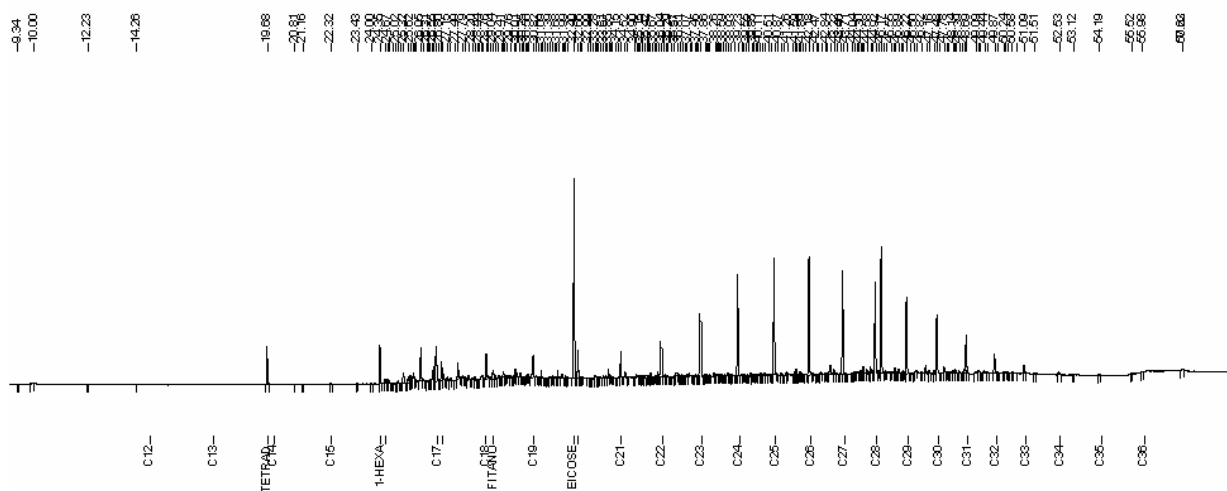


Figura A.17: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 120 min.

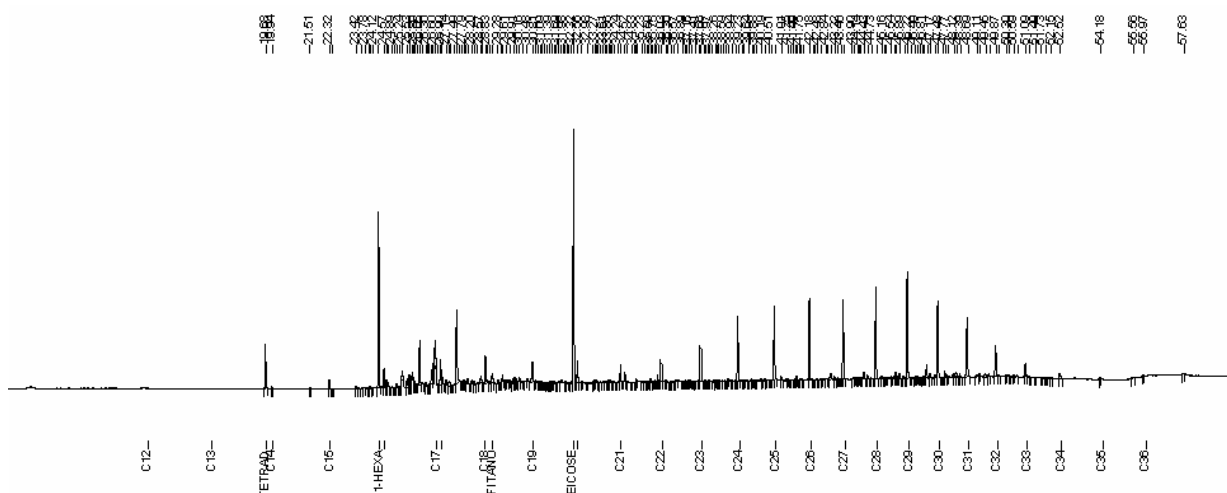


Figura A.18: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 90 min.

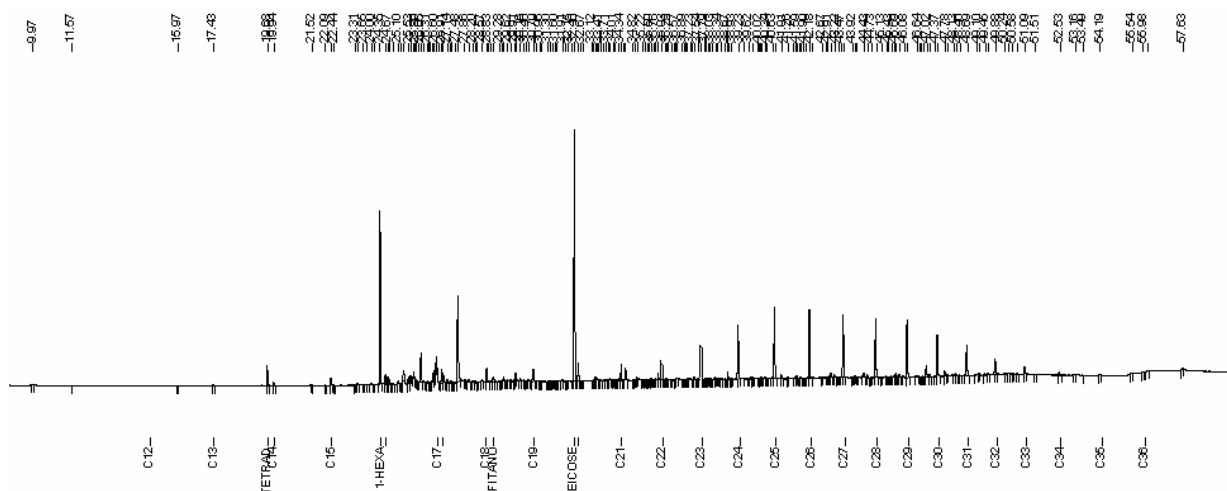


Figura A.19: Cromatograma dos hidrocarbonetos alifáticos identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 60 min.

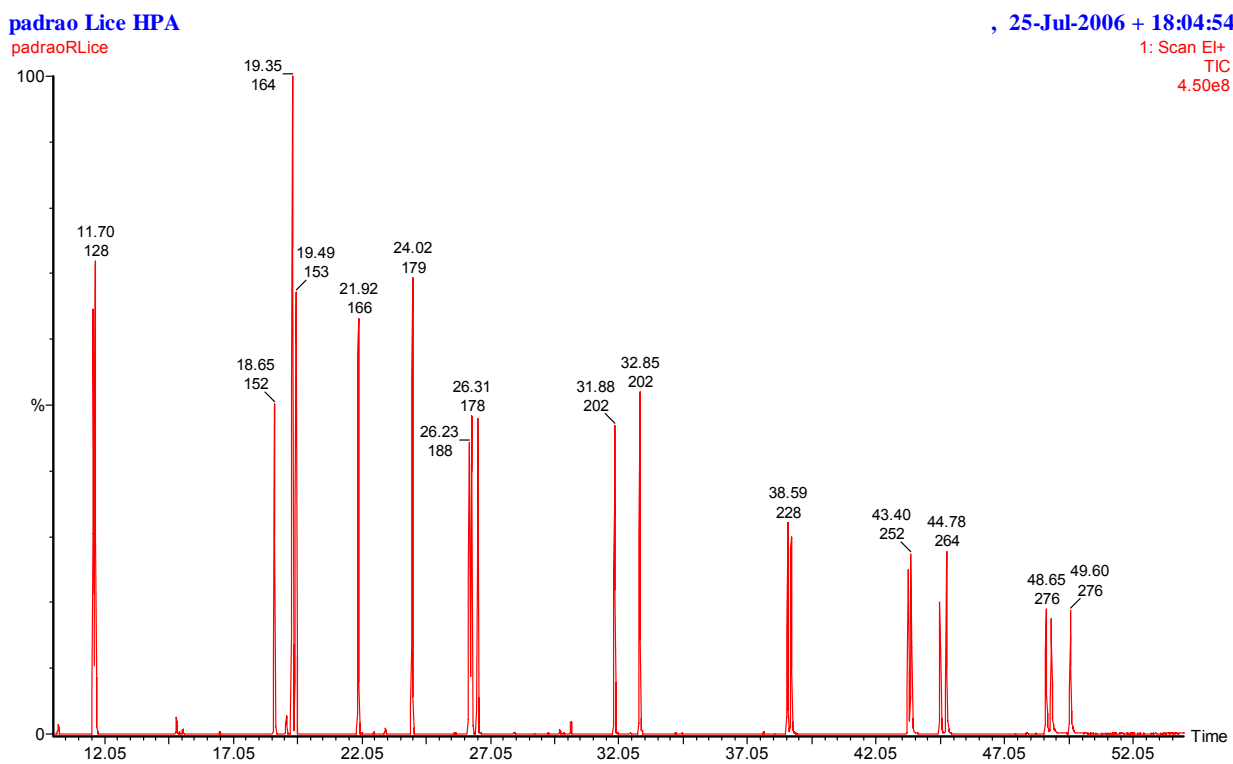


Figura A.20: Cromatograma do padrão contendo o mix dos 16 HPAs.

amostra 57R Lice

, 25-Jul-2006 + 16:40:03

a57R_Lice

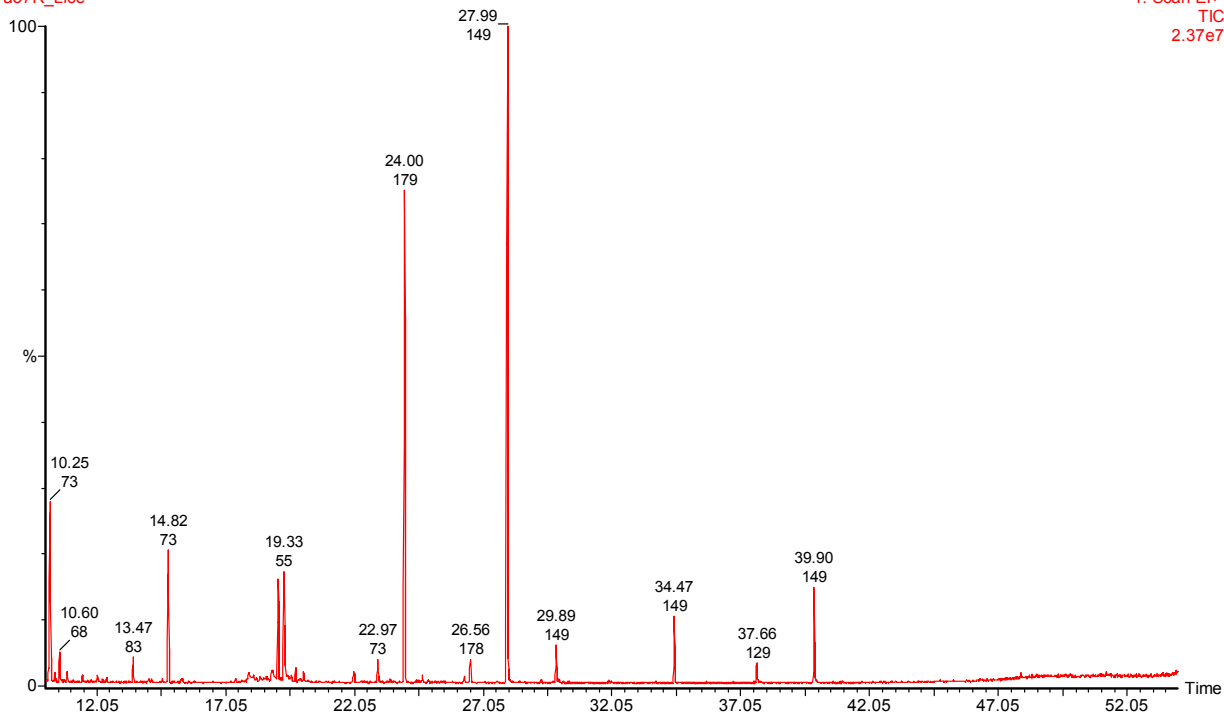
1: Scan EI+
TIC
2.37e7

Figura A.21: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriado do ponto Posto Náutico aos 120 min.

amostra 58R Lice

, 25-Jul-2006 + 19:20:14

a58R_Lice

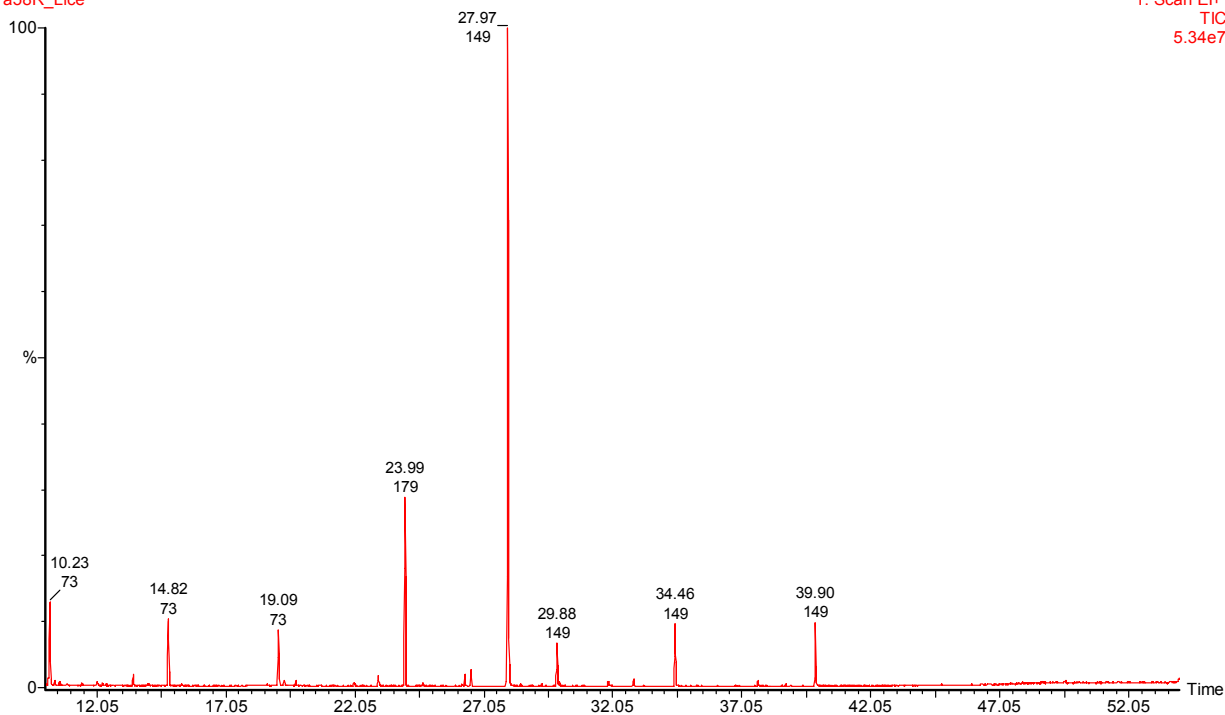
1: Scan EI+
TIC
5.34e7

Figura A.22: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriado do ponto Posto Náutico aos 90 min.

amostra 59R Lice

a59R_Lice

, 25-Jul-2006 + 20:35:28

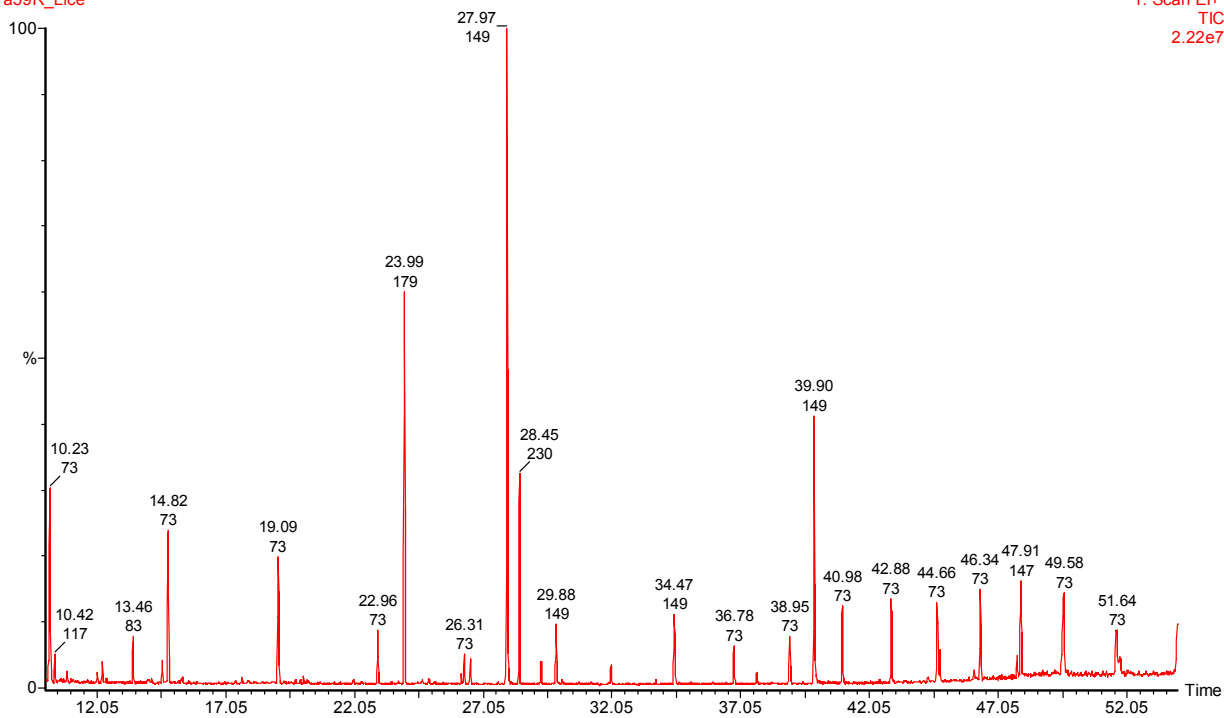
1: Scan EI+
TIC
2.22e7

Figura A.23: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Posto Náutico aos 60 min.

amostra 60R Lice

a60R_Lice

, 25-Jul-2006 + 21:50:39

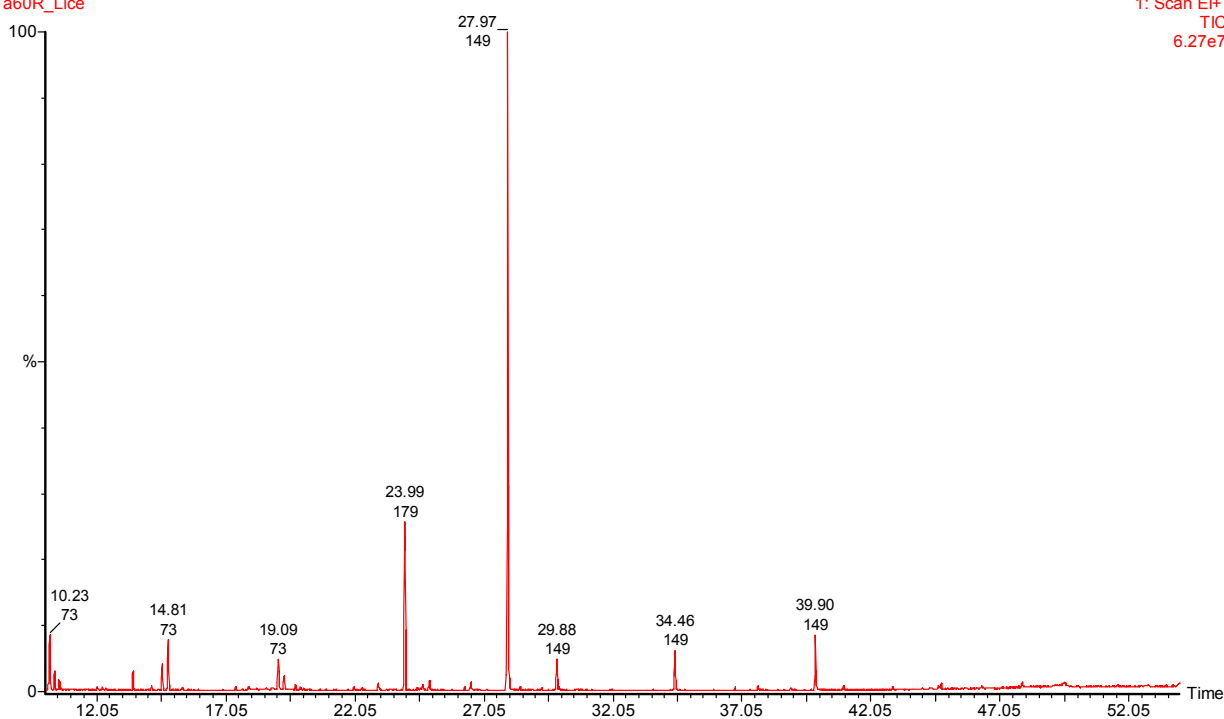
1: Scan EI+
TIC
6.27e7

Figura A.24: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 120 min.

amostra 61R Lice

, 25-Jul-2006 + 23:05:46

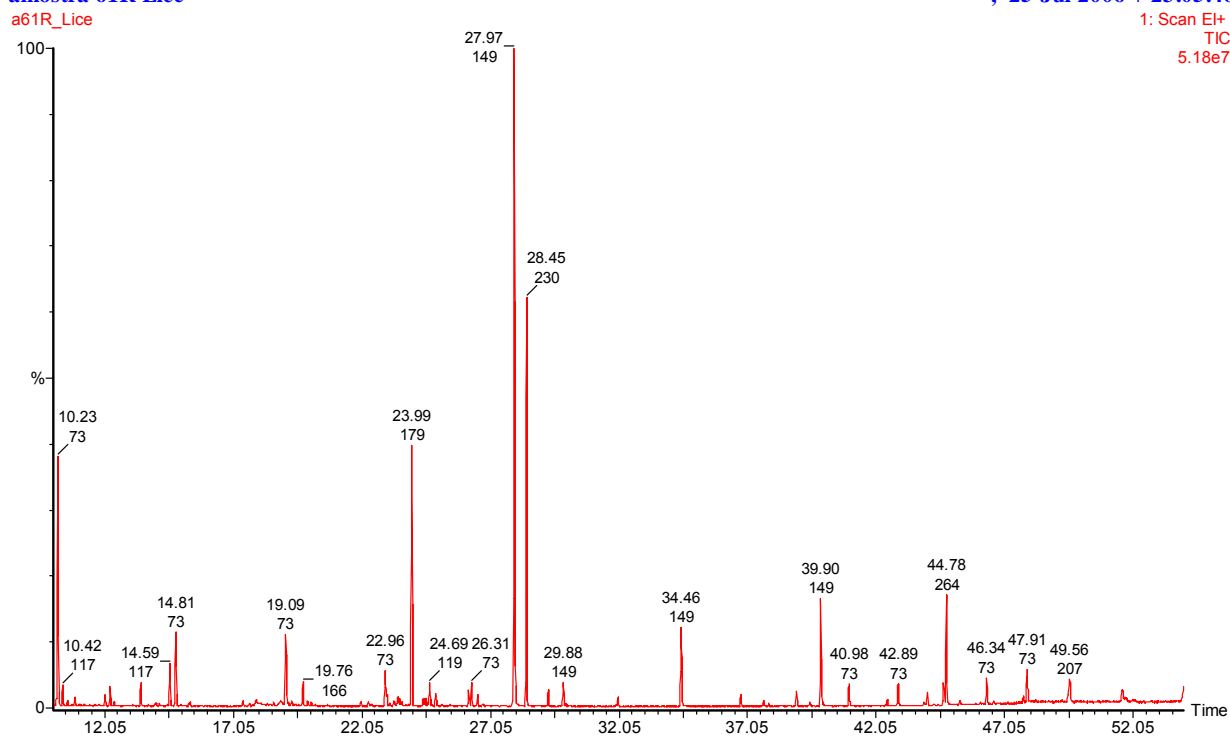


Figura A.25: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 90 min.

amostra 62R Lice

, 26-Jul-2006 + 00:20:50

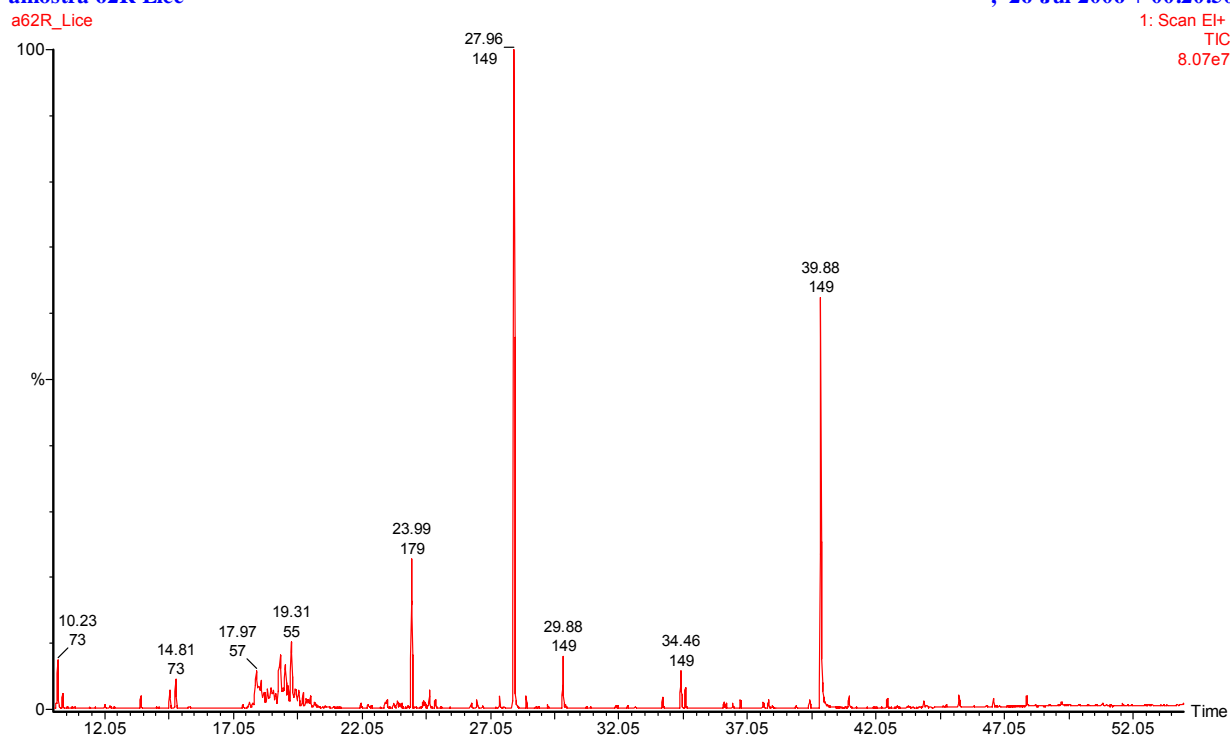


Figura A.26: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Transpetro aos 60 min.

amostra 63R Lice

, 26-Jul-2006 + 01:35:54

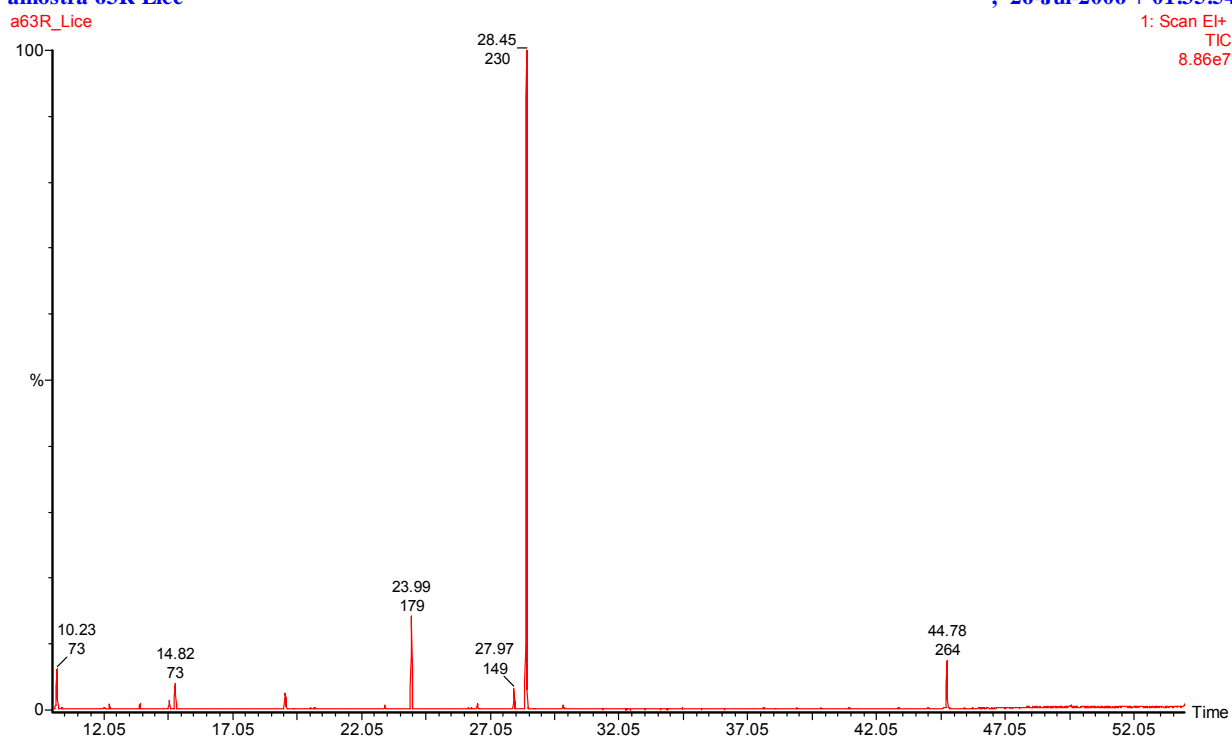


Figura A.27: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 120 min.

amostra 64R Lice

, 26-Jul-2006 + 02:50:58

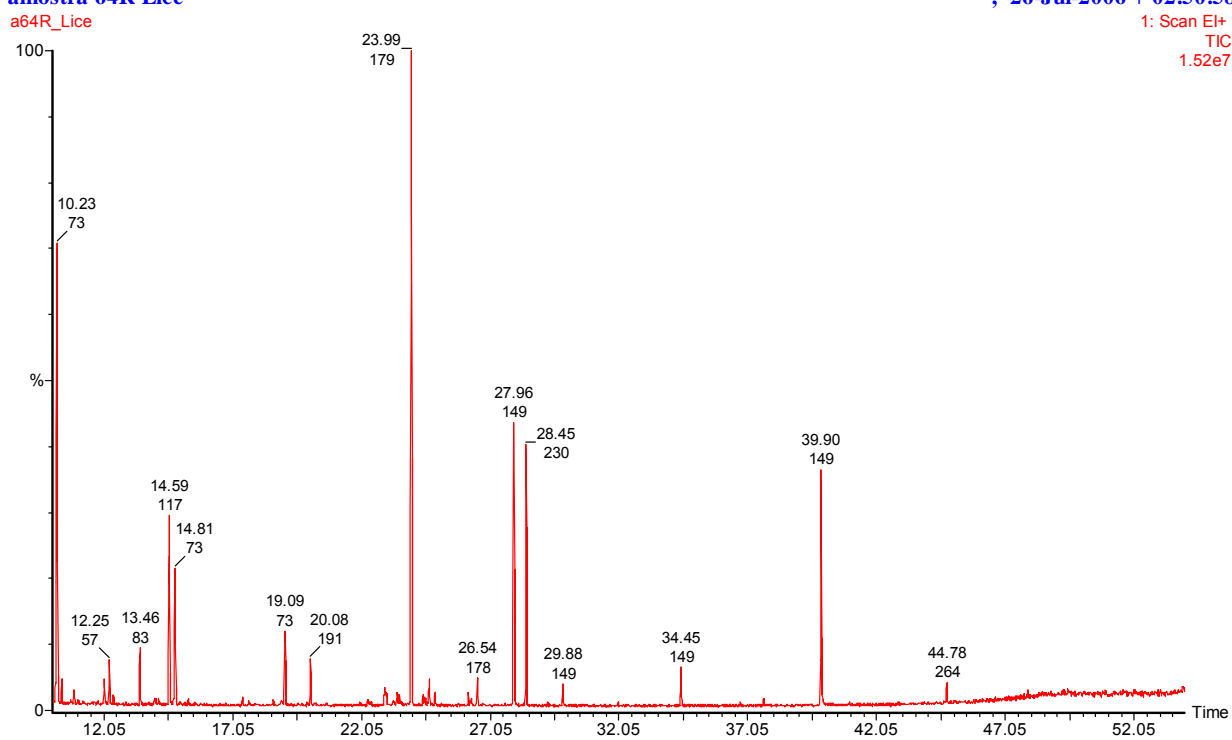


Figura A.28: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Porto Novo aos 90 min.

amostra 65R Lice

, 26-Jul-2006 + 04:06:06

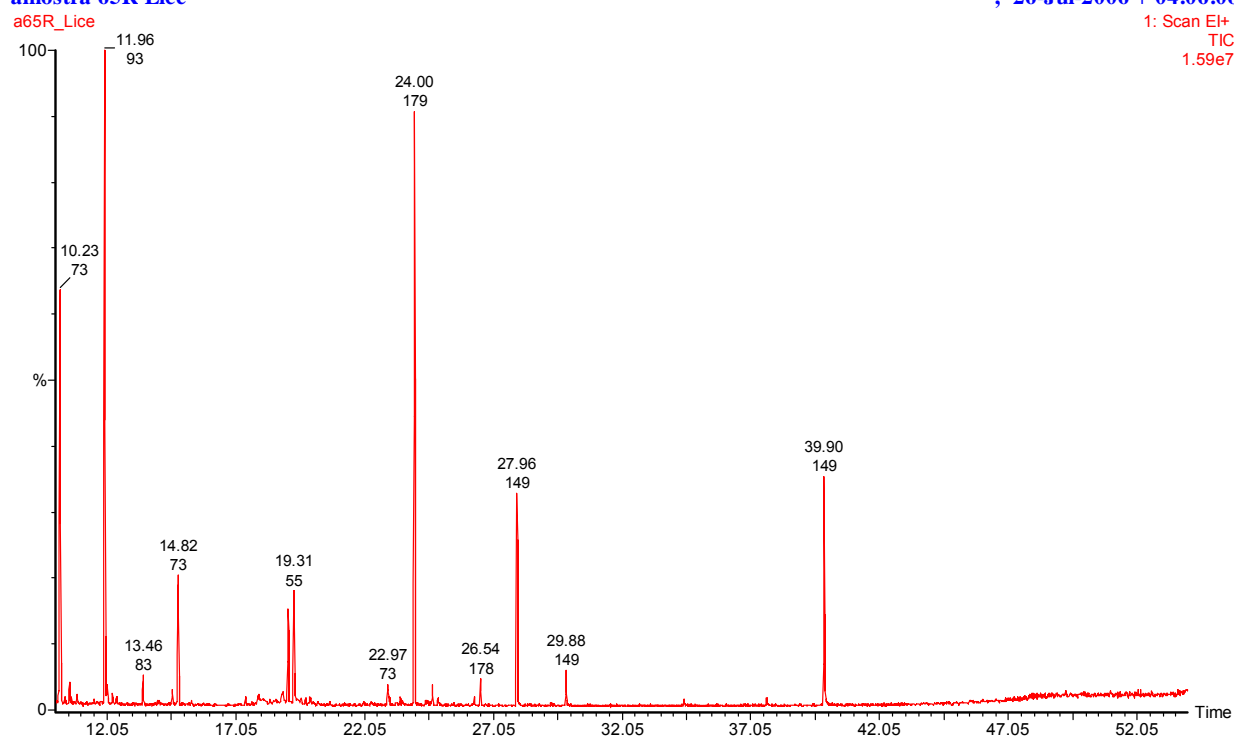


Figura A.29: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriado do ponto Porto Novo aos 60 min.

amostra 66R Lice

, 26-Jul-2006 + 05:21:10

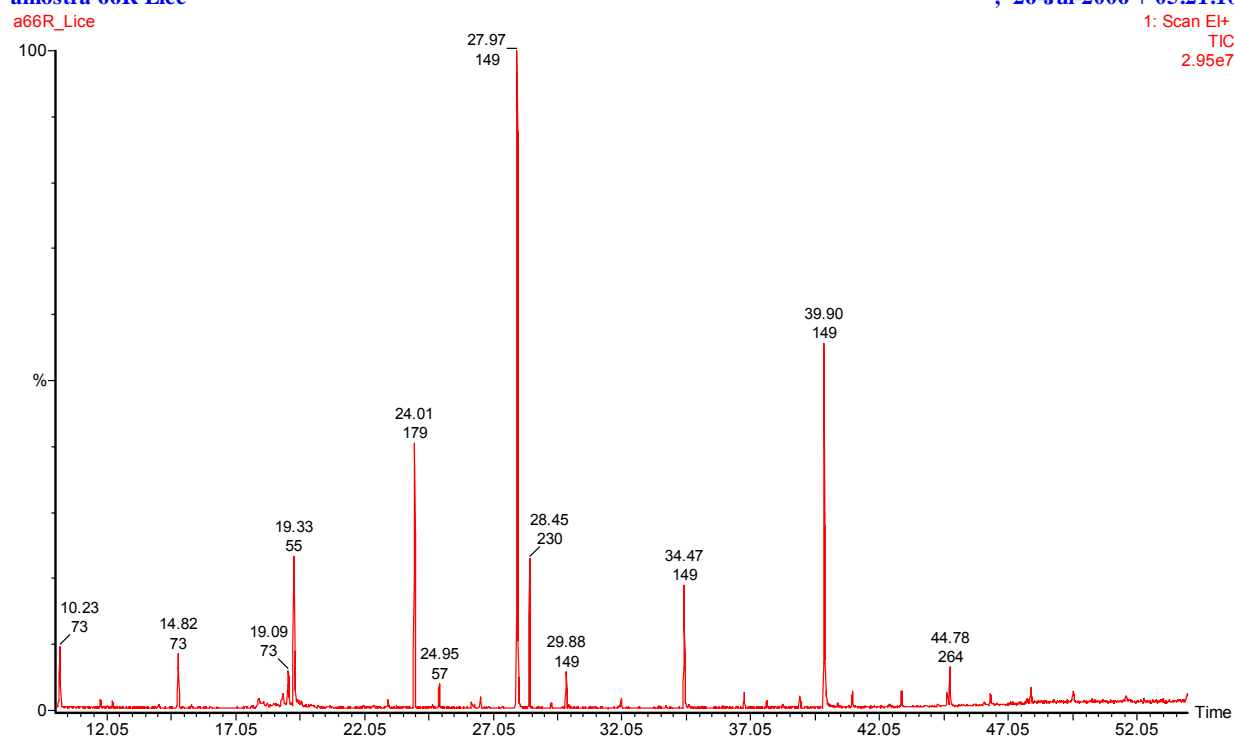


Figura A.30: Cromatograma dos HPAs identificados na água controle.

amostra 67R Lice

, 26-Jul-2006 + 07:51:26

a67R_Lice

1: Scan EI+

TIC

3.67e7

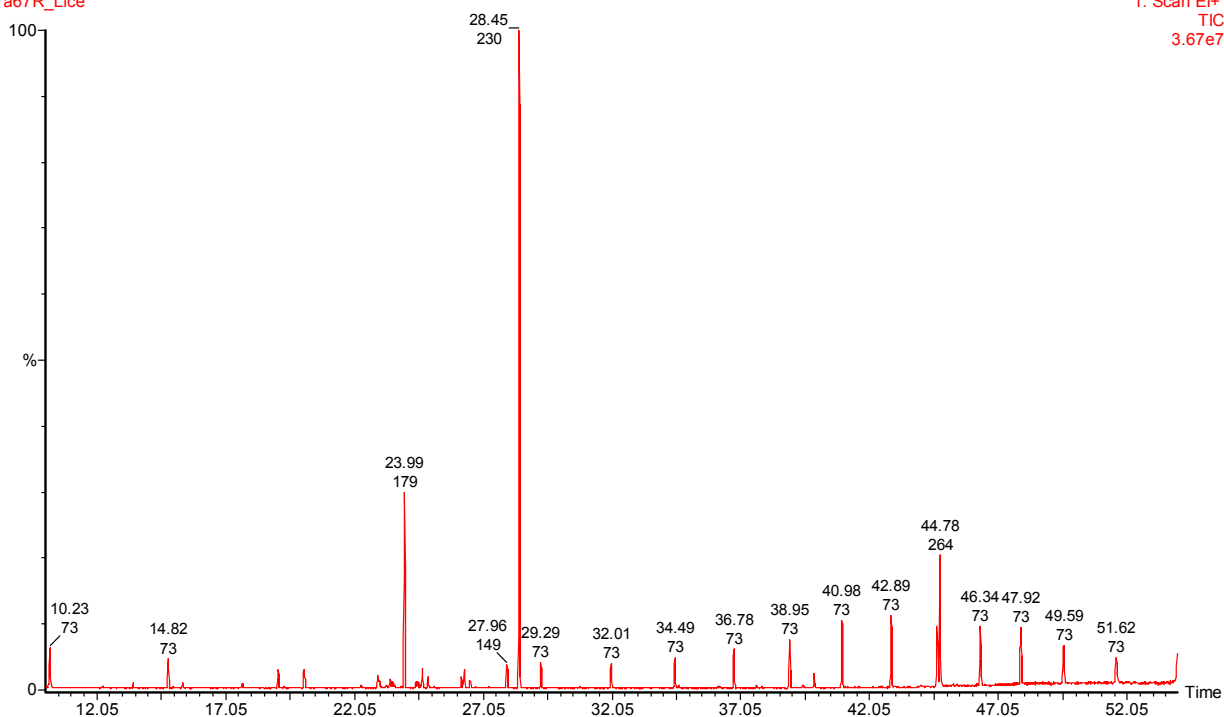


Figura A.31: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 120 min.

amostra 68R Lice

, 26-Jul-2006 + 09:07:02

a68R_Lice

1: Scan EI+

TIC

3.23e7

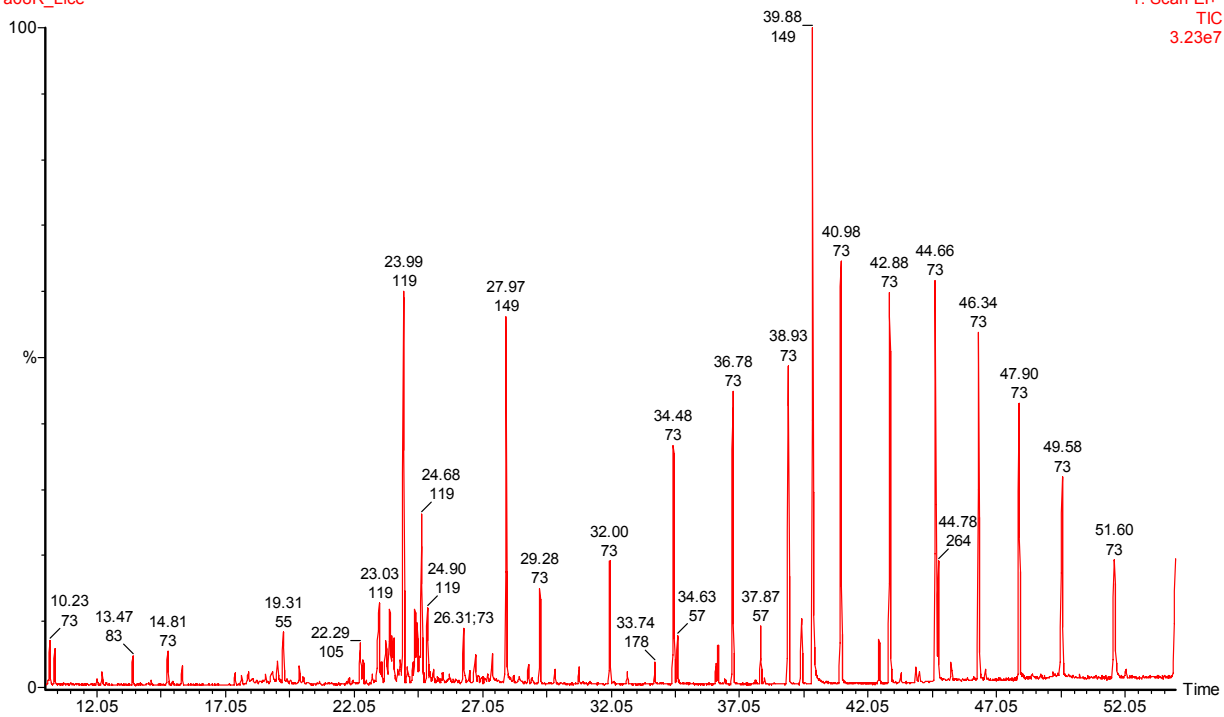


Figura A.32: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 90 min.

amostra 69R Lice

a69R_Lice

, 26-Jul-2006 + 10:23:06

1: Scan EI+

TIC

6.69e7

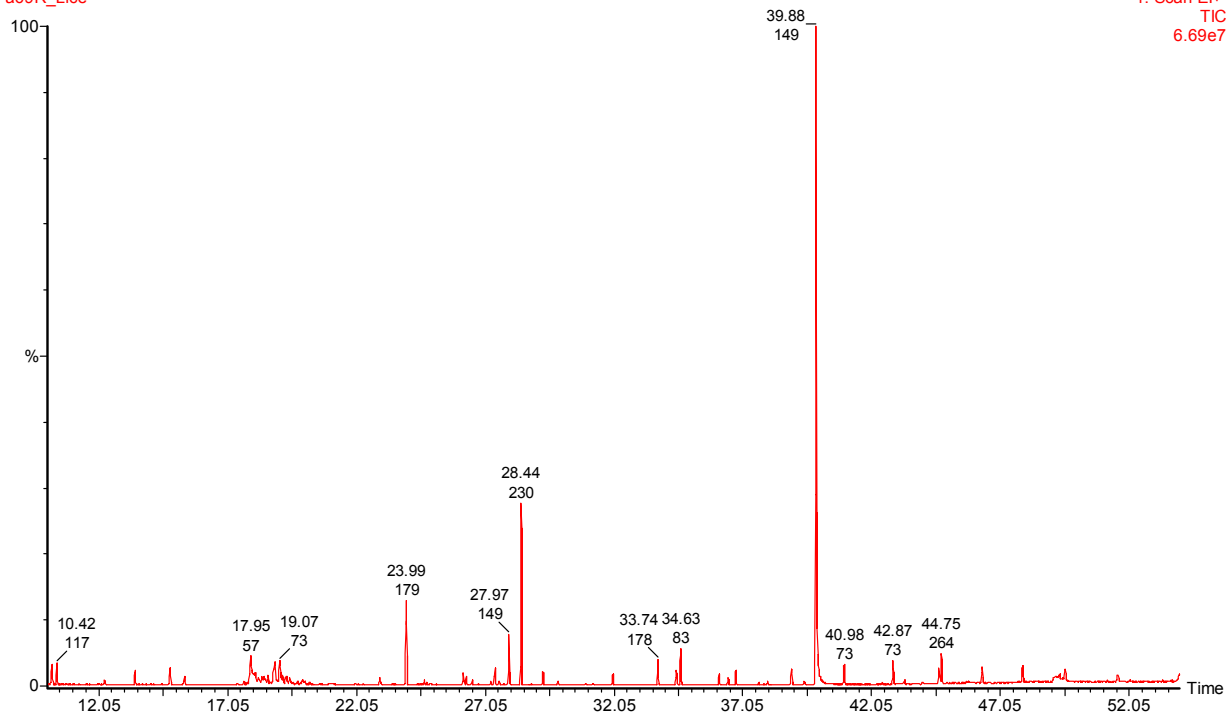


Figura A.33: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Coroa do Boi aos 60 min.

amostra 70R Lice

a70R_Lice

, 26-Jul-2006 + 11:39:27

1: Scan EI+

TIC

5.51e7

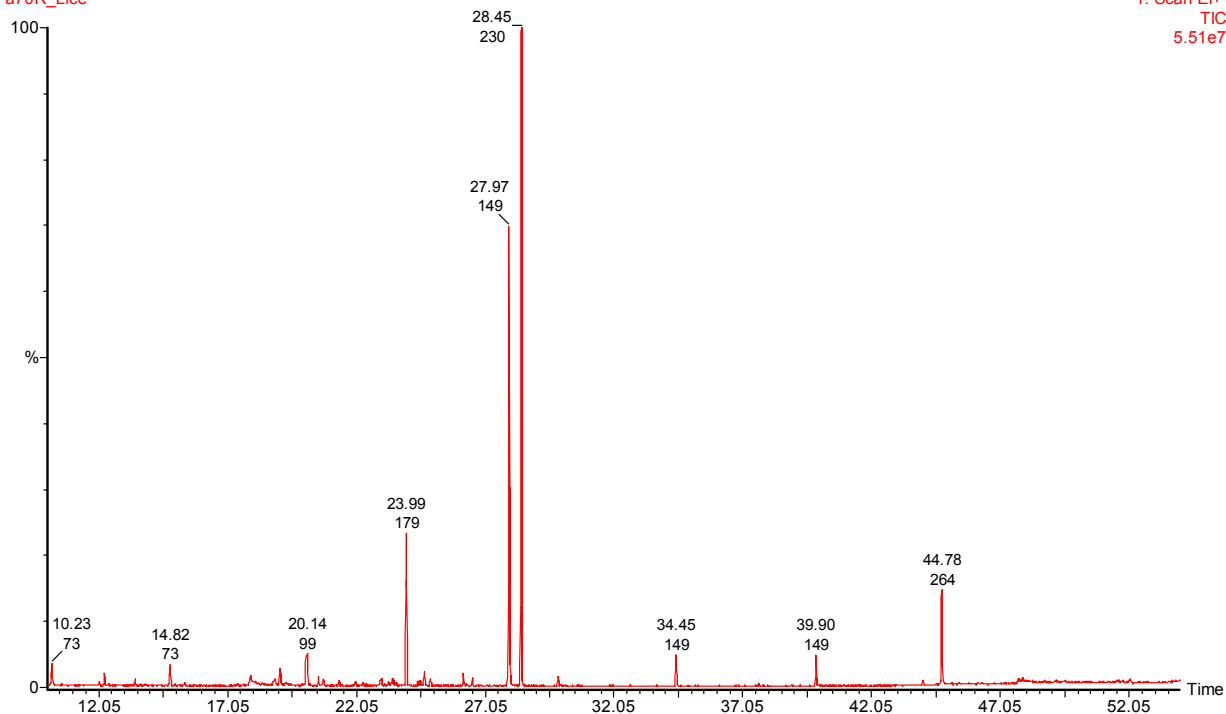


Figura A.34: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Controle aos 120 min.

amostra 71R Lice

, 26-Jul-2006 + 12:55:27

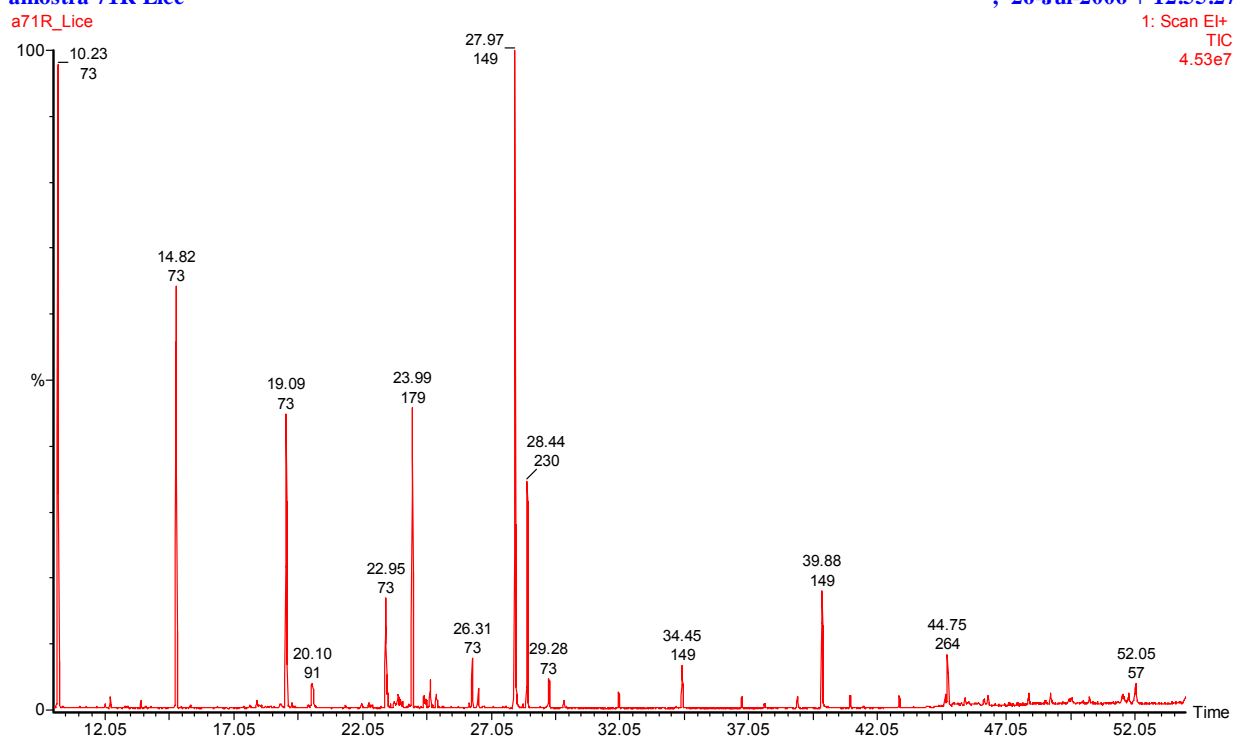


Figura A.35: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Controle aos 90 min.

amostra 72R Lice

, 26-Jul-2006 + 14:11:39

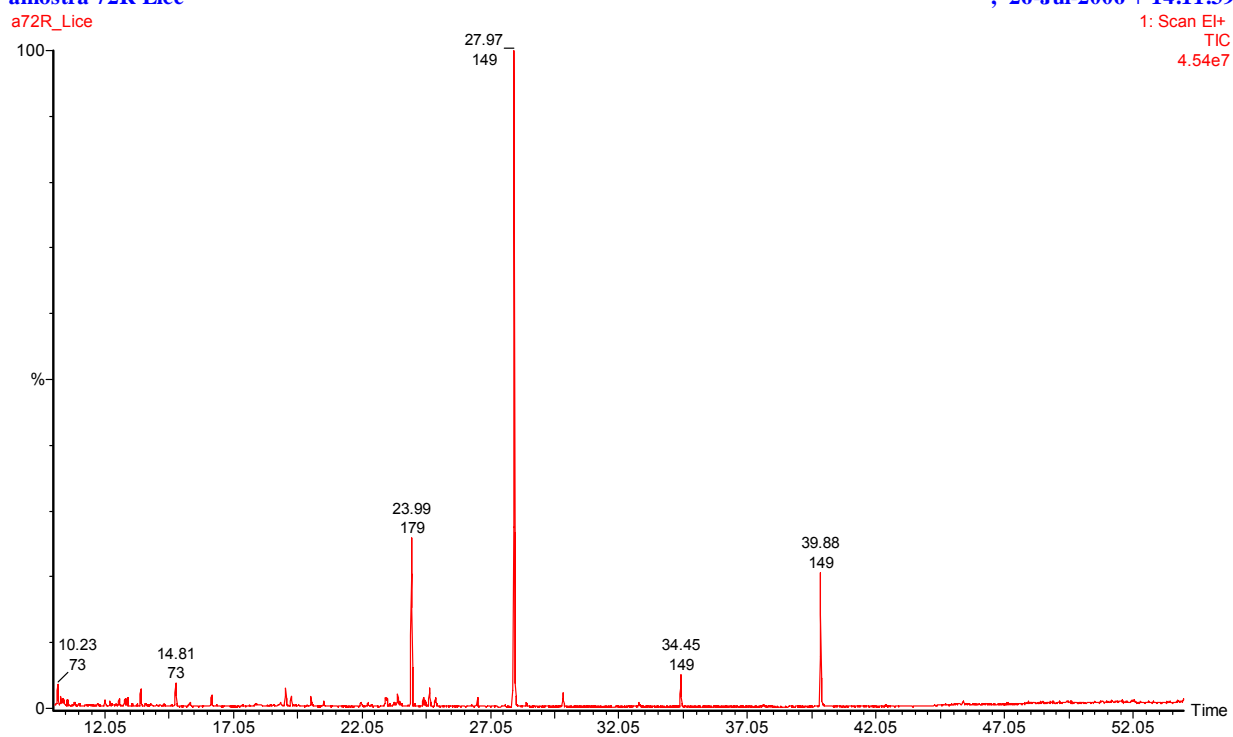


Figura A.36: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Controle aos 60 min.

amostra 73R Lice
a73R_Lice

, 26-Jul-2006 + 15:28:19

1: Scan EI+
TIC
1.88e8

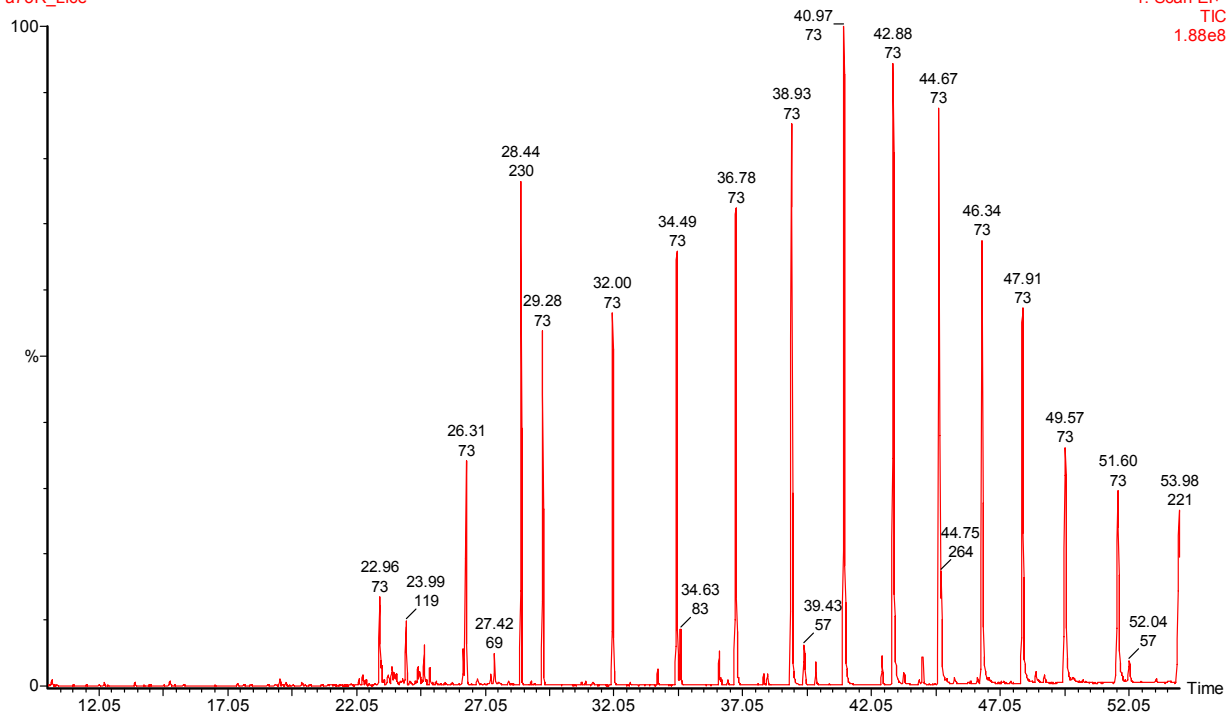


Figura A.37: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 120 min.

amostra 74R Lice
a74R_Lice

, 26-Jul-2006 + 16:44:48

1: Scan EI+
TIC
1.80e8

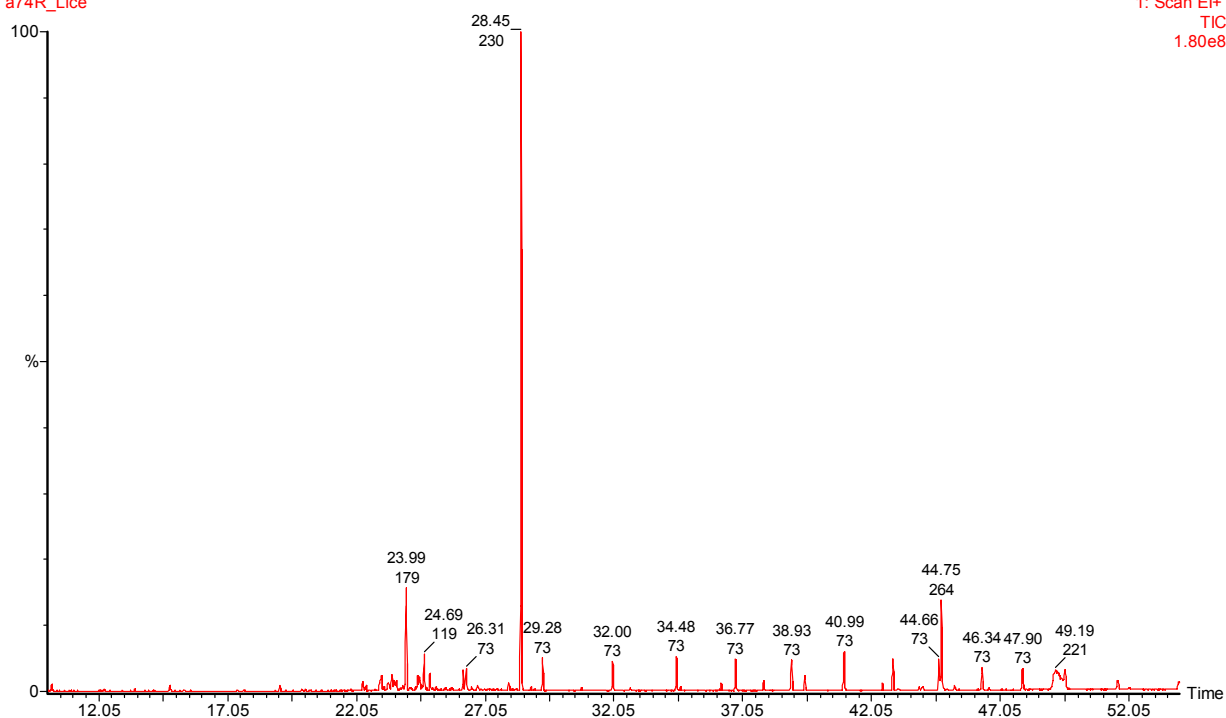


Figura A.38: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 90 min.

amostra 75R Lice

a75R_Lice

, 26-Jul-2006 + 18:01:08

1: Scan EI+

TIC

1.60e8

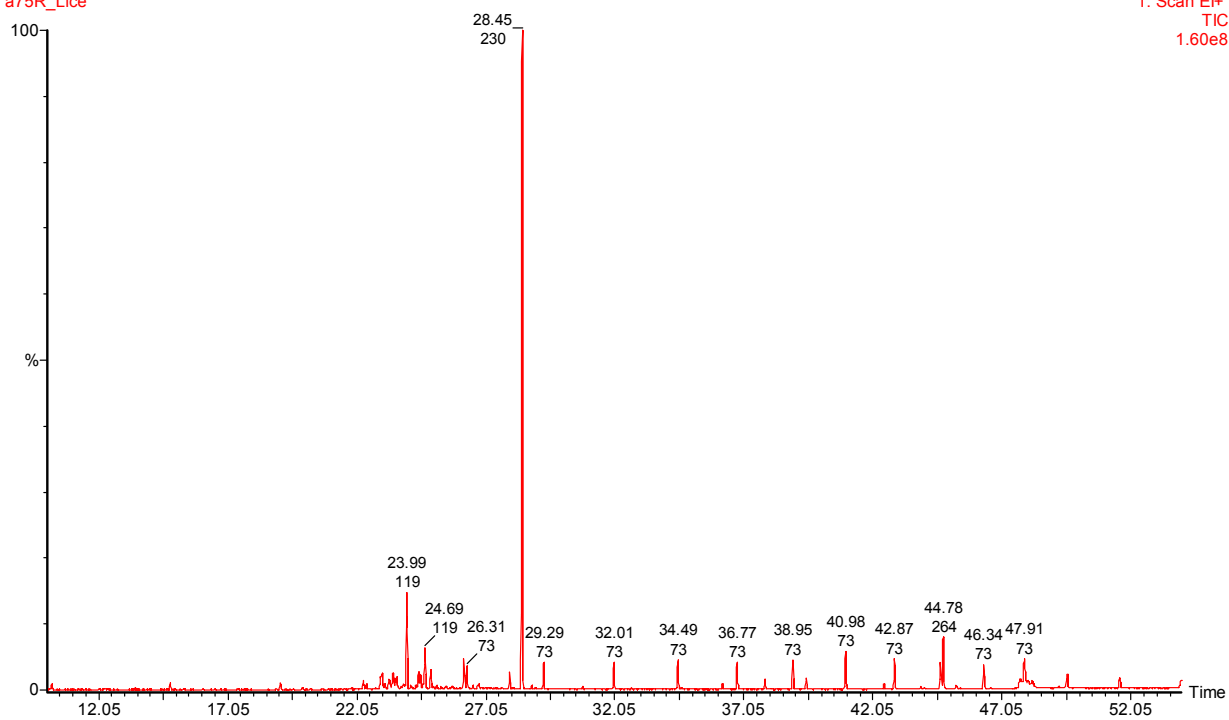


Figura A.39: Cromatograma dos HPAs identificados no elutriato do ponto Ipiranga aos 60 min.