

CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE TRÊS REGIÕES PORTUÁRIAS DO SUDESTE DO BRASIL (SANTOS, ARRAIAL DO CABO E MACAÉ)

Aliphatic Hydrocarbons Contamination in Surface Sediments of three Port Regions of Southeastern Brazil (Santos, Arraial do Cabo and Macaé)

Pedro Paulo de Oliveira Pinheiro¹

Resumo: Este trabalho avaliou a contaminação por hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos superficiais de três regiões portuárias do sudeste brasileiro (Santos, Arraial do Cabo e Macaé). As amostras foram coletadas em duas campanhas (2009 e 2010). As concentrações médias do Total de Alifáticos foram $123,16 \pm 86,12 \mu\text{g g}^{-1}$ em Santos, $51,54 \pm 39,50 \mu\text{g g}^{-1}$ em Arraial do Cabo, e $50,42 \pm 81,30 \mu\text{g g}^{-1}$ em Macaé. O gradiente de contaminação foi compatível com o nível de atividade de cada porto. As razões diagnósticas que foram utilizadas neste trabalho sugerem que os hidrocarbonetos alifáticos são predominantemente de origem de misturas de fontes (biogênica e petrogênica) nas regiões de Santos e Macaé e petrogênica na região de Arraial do Cabo.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Alifáticos. Sedimento. Porto.

Abstract: This study evaluated the contamination by aliphatic hydrocarbons in surface sediments of three port regions of southeastern Brazil (Santos, Arraial do Cabo and Macaé). Samples were collected in two campaigns (2009 and 2010). Mean concentrations of Total Aliphatics were $123.16 \pm 86.12 \mu\text{g g}^{-1}$ in Santos, $51.54 \pm 39.50 \mu\text{g g}^{-1}$ in Arraial do Cabo and $50.42 \pm 81.30 \mu\text{g g}^{-1}$ in Macaé. The gradient of contamination was consistent with the level of activity of each port. The diagnostic ratios used in this work suggest that aliphatic hydrocarbons originate predominantly from mixtures of sources (biogenic and petrogenic) in the regions of Santos and Macaé, and petrogenic in Arraial do Cabo.

Keywords: Aliphatic Hydrocarbons. Sediment. Port.

1. INTRODUÇÃO

A atividade portuária é considerada pela legislação como potencialmente poluidora, tendo em vista os impactos que causa no meio ambiente (SILVA, 2007). Localizados próximos à foz de rios ou em baías e enseadas, os portos recebem, por intermédios dos rios e córregos, resíduos provenientes das atividades agropecuárias, industrial, de mineração, do turismo,

da ocupação desordenada do solo, do desmatamento, de obras na costa e aterros que, somados, contribuem para a poluição no entorno do porto, tanto em terra como nas águas. Desse modo, esses ambientes aquáticos, que são habitat de muitos organismos da fauna e da flora e comportam uma alta diversidade de espécies, ficam vulneráveis ao impacto das atividades de navegação, principalmente pela contaminação por hidrocarbonetos de petróleo oriundos de grandes e pequenos

¹ Encarregado da Divisão de Corrosão Marinha, Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira, Marinha do Brasil - Arraial do Cabo, RJ - Brasil. Doutor em Ciências pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, RJ - Brasil. Email: pedro.paulo@ieapm.mar.mil.br

derramamentos de óleo causados por acidentes durante as atividades de navegação.

Os hidrocarbonetos, compostos químicos constituídos essencialmente por átomos de carbono e de hidrogênio, são uma das principais classes de contaminantes associadas às atividades portuárias. Eles apresentam relativa persistência no ambiente, baixa biodegradabilidade e alta lipofilicidade, sendo preocupações do ponto de vista ambiental (TANIGUCHI, 2001; MENICONI, 2007).

Há grande interesse em compreender a origem, a distribuição, o destino e os efeitos da presença de hidrocarbonetos em ecossistemas marinhos/aquáticos (HAMACHER, 1996). Esses ecossistemas e seus componentes podem sofrer efeitos muito variáveis decorrentes da presença de hidrocarbonetos, em função da natureza química e da concentração destes compostos, associados às características dos componentes bióticos e abióticos dos ecossistemas naturais. Estes efeitos podem ocasionar desde uma toxicidade aguda, que envolve situação de impacto imediato e intenso às comunidades biológicas e às atividades humanas, até uma toxicidade crônica, resultante de efeitos subletais na biota devido a um longo período de exposição dos organismos a níveis elevados de concentrações de hidrocarbonetos (MELGES-FIGUEIREDO, 1999; NRC, 2003).

Os hidrocarbonetos alifáticos no ambiente marinho têm sua origem no petróleo (por meio de exsudações naturais ou de atividades antrópicas, tais como vazamento durante a extração do petróleo, acidentes durante o transporte do petróleo e seus derivados e acidentes durante a fase de consumo), no zooplâncton, no fitoplâncton, em algas e bactérias ou em plantas terrestres. A distinção das fontes que originam os hidrocarbonetos alifáticos pode ser possível por meio de estudo combinado destes hidrocarbonetos (CLARK JR.; BLUMER, 1967; SIMONEIT, 1984; VOLKMAN et al., 1992).

Os hidrocarbonetos alifáticos são divididos em n-alcenos, alcanos isoprenóides e mistura complexa não resolvida (MCNR). Os n-alcenos são compostos que podem ser sintetizados tanto por organismos terrestres, como marinhos e são constituintes do petróleo (WEBER, 1981; COLOMBO et al., 1989; VOLKMAN et al., 1992).

A existência de uma predominância na introdução de n-alcenos de origem biológica pode ser evidenciada por uma maior concentração de compostos com cadeias com números

ímpares de átomos de carbono. Estes aportes de origem biogênica produzem tipicamente dois grupos de alcanos ímpares: os alcanos de menor número de átomos de carbono provenientes de macro e microalgas e os alcanos com maior número de átomos de carbono provenientes de plantas superiores vasculares terrestres (EGLINTON; HAMILTON, 1967; PHILP, 1985; COLOMBO et al., 1989; YUNKER et al., 2002). Assim, a predominância de alcanos ímpares pode prover uma valiosa indicação de aportes biogênicos. Já no petróleo, não existe uma predominância de n-alcenos ímpares ou pares.

Um indicador da origem biogênica ou fóssil dos hidrocarbonetos presentes no ambiente pode ser obtido utilizando o cálculo do Índice Preferencial de Carbono (IPC), considerado em várias faixas de número de átomos de carbono, que reflete a abundância relativa de n-alcenos com número de átomos de carbono ímpar ou par na estrutura. Pode-se, então, calcular o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação às pares através do IPC (Equação 1) (CLARK Jr.; BLUMER, 1967):

$$IPC = 0,5 \times \left(\frac{\sum \text{ímpares}}{\sum \text{pares}} + \frac{\sum \text{ímpares}}{\sum \text{pares}} \right) \quad (1)$$

onde: a e b são compostos de cadeia carbônica par.

Deste modo, pode-se sugerir a origem da maior parte dos n-alcenos presentes em uma amostra ambiental utilizando-se o seguinte critério: se o valor do IPC estiver na faixa de 4 a 7, há predomínio de n-alcenos de origem biogênica; se o valor do IPC for igual ou próximo a 1, ocorre o predomínio de n-alcenos de origem petrogênica.

É importante salientar que os n-alcenos sofrem intensa degradação provocada por altas temperaturas (WAGENER et al., 2010). Deste modo, em regiões tropicais, o uso de razões diagnósticas utilizando hidrocarbonetos alifáticos deve ser feito com cautela, pois a degradação destes compostos pode mascarar os resultados.

Os isoprenóides constituem a principal classe de alcanos ramificados presentes no petróleo, onde também se encontram o pristano e o fitano. Entretanto, estes dois compostos de origem petrogênica são originados, aproximadamente, na mesma proporção, diferentemente dos de origem biogênica que apresentam maior quantidade de pristano (BOULOUBASSI, 1990). Como regra, uma alta razão pristano/fitano ou a predominância de um só isoprenóide

(como o pristano) indica uma fonte biogênica (UNEP/IOC/IAEA, 1992; STEINHAEUER; BOEHM, 1992), ao mesmo tempo em que a razão pristano/fitano semelhante a 1 indica sedimentos contaminados por petróleo e seus derivados (VOLKMAN et al., 1992).

A mistura complexa não resolvida (MCNR) é uma fração dos hidrocarbonetos alifáticos formada por vários compostos que não podem ser separados por técnicas cromatográficas, o que impede a sua identificação e quantificação individualizada (VOLKMAN et al., 2002). O predomínio da MCNR sobre o Total de Alifáticos tem sido utilizado para indicar contaminação do sedimento de origem petrogênica (VOLKMAN et al., 1992; READMAN et al., 2002). Estudos também utilizam a relação MCNR/hidrocarbonetos resolvidos como índice diagnóstico para sugerir a origem da contaminação por hidrocarbonetos, onde valores maiores que 4 são indicativos de contaminação petrogênica (SIMONEIT; MAZURIK, 1982; SIMONEIT, 1984). Considere que os hidrocarbonetos resolvidos são todos os compostos que se encontram na fração alifática e são resolvidos pela coluna capilar.

O presente trabalho foi realizado em três regiões portuárias do sudeste brasileiro, Santos (SP), Arraial do Cabo (RJ) e Macaé (RJ), com o propósito de estudar a composição, origem e a distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos encontrados em sedimentos marinhos destas regiões. Foram realizadas duas campanhas (nos anos de 2009 e 2010) onde amostras de sedimentos superficiais (de 0 a 2 cm) foram coletadas, a fim de estabelecer relações entre as intensidades das atividades portuárias e o tipo e quantidade desses contaminantes nas três regiões estudadas.

Alguns estudos sobre a distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos nessas regiões já foram realizados (na região de Santos (SP) por Bicego, 1988; Bicego et al., 2006; Gobbato, 2012; Medeiros e Bicego, 2004; Nishigima et al., 2001; e na região de Arraial do Cabo (RJ) e Macaé (RJ) por Taniguchi, 2001).

1.1. ÁREA DE ESTUDO

Neste trabalho, será mostrado o estudo da contaminação por hidrocarbonetos alifáticos das regiões portuárias de Santos, Arraial do Cabo e Macaé.

O porto de Santos, localizado no município de mesmo nome no estado de São Paulo, é o maior porto comercial do Brasil, e está classificado, segundo o Instituto de Pesquisa

Econômica Aplicada – IPEA, como porto de grande porte (CAMPOS NETO et al., 2009). Os setores de maior destaque no porto são: indústria mecânica, indústria de materiais de transporte, agroindústria e madeira, indústria química, indústria de alimentos e bebidas e a metalurgia.

O porto de Arraial do Cabo, conhecido como Porto do Forno, está localizado na extremidade norte da Praia dos Anjos, junto ao Morro da Fortaleza, no município de Arraial do Cabo, sudeste do litoral do estado do Rio de Janeiro. É hoje um dos mais importantes portos do sudeste do estado do Rio de Janeiro por sua localização estratégica, que permite que sirva como base de apoio às plataformas de petróleo da Bacia de Campos, além de promover o escoamento de produtos e matérias-primas que abastecem diversas empresas e indústrias da região. Este porto não consta na classificação do Ipea (CAMPOS NETO et al., 2009), provavelmente por possuir, na ocasião da classificação, pouca atividade. Neste trabalho, ele foi considerado de pequeno porte.

O porto de Macaé está localizado no bairro de Imbetiba, no município de Macaé (RJ). Ocupa a 29ª colocação no *ranking* nacional dos portos, segundo o Ipea (CAMPOS NETO et al., 2009). Os setores de atividade em destaque que utilizam desse porto são os de produtos minerais e os da indústria mecânica, óleos brutos de petróleo, torneiras, válvulas e dispositivos semelhantes. Este porto, que não constava no levantamento anterior (2003) feito pelo IPEA, ganhou relevância por conta do movimento gerado pela exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos (RJ), e foi classificado como porto de pequeno porte (CAMPOS NETO et al., 2009).

2. METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de sedimentos superficiais (de 0 a 2 cm) utilizando amostrador do tipo van-Veen em seis estações da região do porto de Santos (Figura 1), três estações da região do porto de Arraial do Cabo (Figura 2) e em cinco estações da região do porto de Macaé (Figura 3). Foram realizadas duas campanhas, onde as coletas foram feitas em 2009 e repetidas nas mesmas estações em 2010.

Após coletadas, as amostras de sedimento foram transferidas para recipientes de alumínio previamente descontaminados.

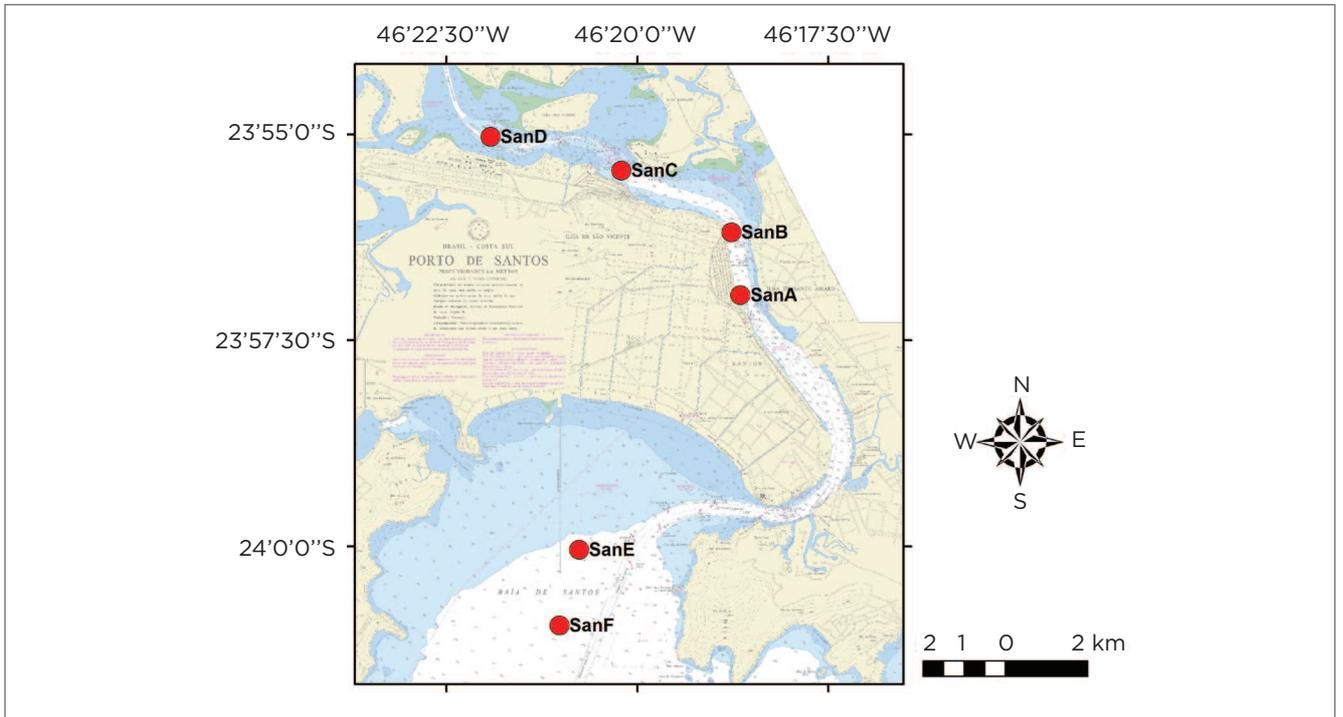


Figura 1. Mapa da região do porto de Santos com as estações de coleta.

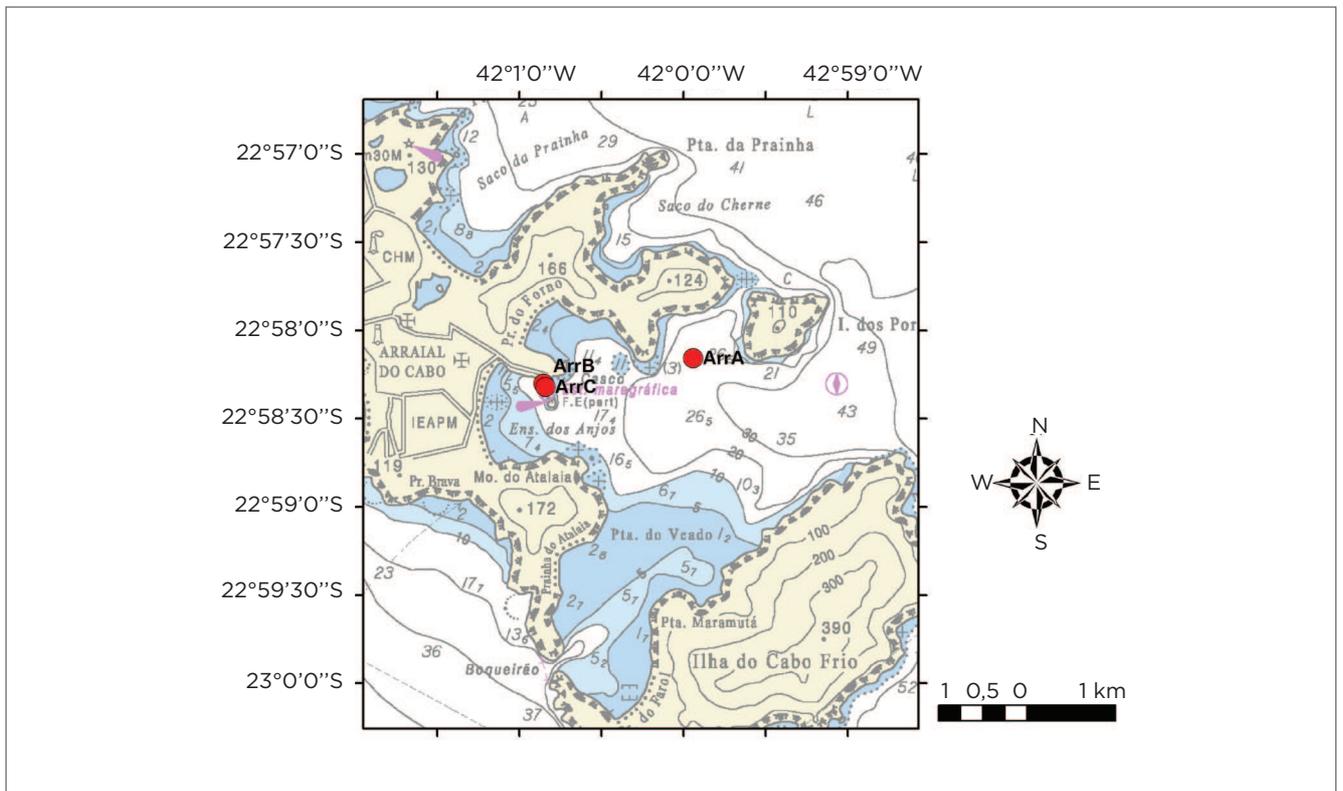


Figura 2. Mapa da região do porto de Arraial do Cabo com as estações de coleta.

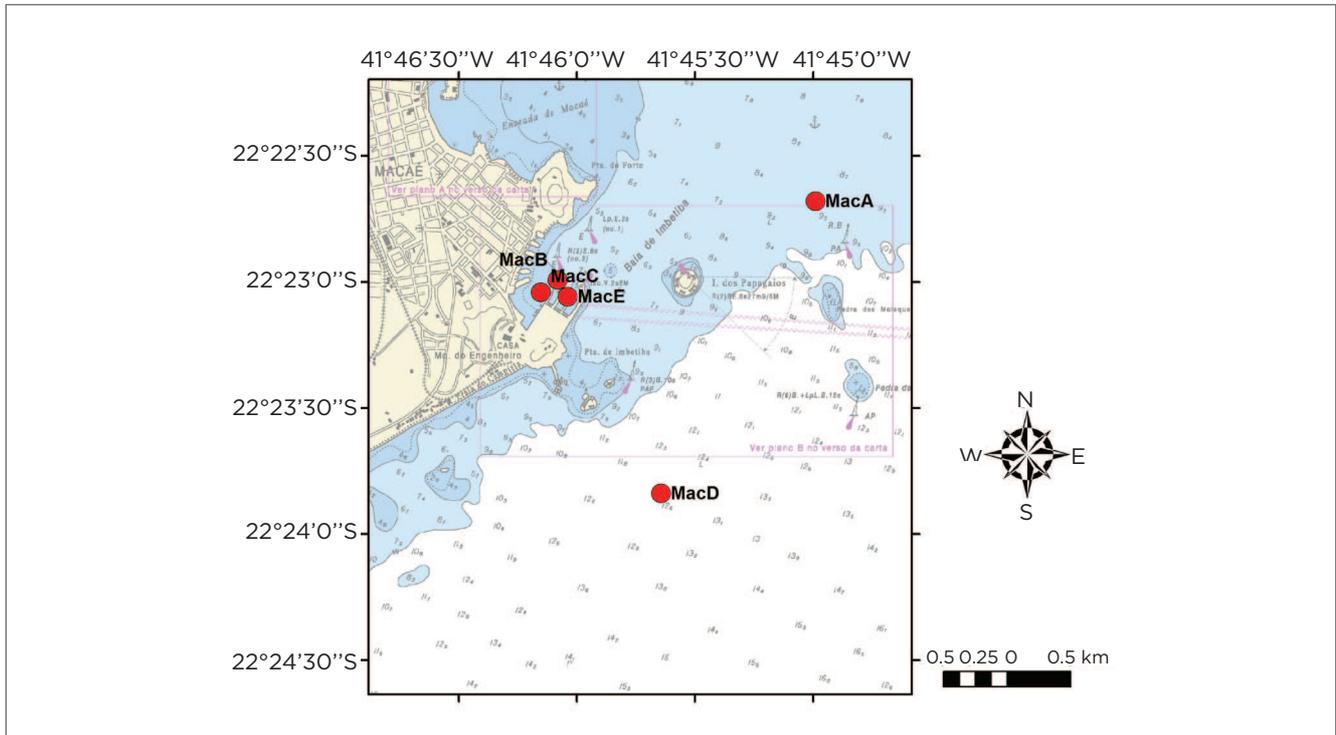


Figura 3. Mapa da região do porto de Macaé com as estações de coleta.

Depois de acondicionadas nestes recipientes, as amostras foram imediatamente congeladas.

Os sedimentos foram liofilizados antes da extração. Cerca de 10 g de sedimento seco foram pesados. Em seguida, foi adicionada uma quantidade conhecida de padrões sub-rogados: hexadecano e triacontano deuterados para os alifáticos e p-terfenil d-14 para os aromáticos. A extração foi feita em aparelho Soxhlet com diclorometano, segundo o método EPA 3540C (EPA, 1996).

A separação das classes de compostos foi realizada por cromatografia de coluna, usando coluna de vidro preenchida com óxido de alumínio, sílica-gel ativada e Na₂SO₄ ativado no topo. A fração de hidrocarbonetos alifáticos foi isolada do extrato bruto por eluição com n-hexano. O volume final foi reduzido a 1 mL e, então, adicionado o tetracosano deuterado como padrão interno de quantificação.

A quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos seguiu o método EPA 8015C (EPA, 2007) modificado, baseado na análise por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama. Foram quantificados os n-alcenos lineares na faixa de n-C₁₂ a n-C₄₀, os isoprenóides pristano e fitano, o Total de Alifáticos resolvidos e a MCNR.

Em todo o procedimento analítico foram seguidos padrões de qualidade da análise, baseado na determinação de brancos de análises e valor da recuperação do padrão sub-rogado, que variou de 51,68 a 115,20% nas amostras da região de Santos, de 64,92 a 116,92% nas amostras da região de Arraial do Cabo, e de 52,92 a 120,92% nas amostras da região de Macaé.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com UNEP (1992) e NRC (1985), sedimentos não poluídos apresentam concentrações médias de Totais de Alifáticos de 5 µg g⁻¹, podendo chegar a 10 µg g⁻¹ ou mais em sedimentos estuarinos ou onde existe uma contribuição significativa de plantas superiores (VOLKMAN et al., 1992; TANIGUCHI, 2001). Segundo Bouloubassi e Saliot (1993), sedimentos que apresentam concentrações de Total de Alifáticos superiores a 100 µg g⁻¹ são considerados altamente contaminados por hidrocarbonetos.

As concentrações do HAT encontradas na região do porto de Santos variaram de 22,98 a 332,54 µg g⁻¹, com domínio da MCNR (81,28–90,88%) (Tabela 1). As maiores

Tabela 1. Concentração (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco de sedimento) para a soma dos n-alcenos na faixa de n-C₁₂ a n-C₄₀ (Σ n-alcenos), somatório dos compostos resolvidos (Σ resolvidos), mistura complexa não resolvida (MCNR), Total de Alifáticos (HAT), assim como índices entre os alifáticos em amostras de sedimento da região de Santos.

Amostras	2009						2010					
	SanA	SanB	SanC	SanD	SanE	SanF	SanA	SanB	SanC	SanD	SanE	SanF
Σ n-alcenos	3,13	3,78	3,50	6,26	1,59	4,46	5,18	9,02	10,58	12,13	2,12	13,32
Σ Resolvidos	8,88	8,39	12,94	14,91	3,59	11,82	10,30	19,44	22,17	23,15	4,70	30,33
MCNR	72,47	63,88	100,08	121,68	19,39	89,42	51,07	141,04	163,55	162,17	20,40	302,22
HAT	81,35	72,26	113,02	136,59	22,98	101,24	61,37	160,48	185,72	185,32	25,10	332,54
IPC	3,84	4,41	4,32	4,52	3,53	4,50	4,47	4,02	4,08	4,21	3,84	0,47
MCNR/ Σ Resolv.	8,17	7,62	7,74	8,16	5,40	7,57	4,96	7,25	7,38	7,01	4,34	9,97

concentrações (acima de $100 \mu\text{g g}^{-1}$) foram encontradas nas amostras SanF-2009/2010, SanD-2009/2010, SanC-2009/2010 e SanB-2010 (101,24; 332,54; 136,59; 185,32; 113,02; 185,72; e 160,48 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), o que representam ser amostras altamente contaminadas por hidrocarbonetos (BOULOUBASSI; SALIOT, 1993).

As estações SanA, SanB, SanC e SanD estão localizadas nas proximidades do porto (a estação SanD está localizada entre a região do porto e o complexo industrial de Cubatão). Já as estações SanE e SanF estão mais afastadas da região do porto e, por estarem localizadas na parte mais externa da baía, sofrem uma maior hidrodinâmica, devido a ação de correntes e ventos e menor ação de atividades antropogênicas, o que pode caracterizar as baixas concentrações encontradas nas amostras SanE-2009/2010 (22,98 e 25,10 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). No entanto, a amostra SanF-2010 apresentou a mais alta concentração de HAT, mostrando um aumento na concentração entre os períodos das campanhas, provavelmente causado por atividades antrópicas. Em todas as amostras foram encontradas concentrações de HAT superiores a $10 \mu\text{g g}^{-1}$, caracterizando o sedimento com grau de contaminação de moderado a alto (VOLKMAN et al., 1992; TANIGUCHI, 2001).

A relação MCNR/hidrocarbonetos resolvidos mostrou um predomínio da MCNR, onde os valores encontrados para esta razão em todas as amostras foram maiores do que 4 (4,34–9,97), o que caracteriza contaminação por resíduos de óleo na região, com o maior indicativo na amostra SanF-2010 (9,97).

Se considerarmos os valores do IPC, exceto na amostra SanF-2010 (cujo valor do IPC foi igual a 0,47), nas demais amostras,

os resultados encontrados foram em torno de 4 (3,53–4,52), mostrando um predomínio dos n-alcenos de maior peso molecular e com número ímpar de átomos de carbono e apontando para uma possível origem biogênica desses hidrocarbonetos. A estação SanF está localizada fora da área de influência do porto e obteve na primeira campanha (amostra SanF-2009) o segundo maior valor de IPC da região (4,50). O valor do IPC de 0,47 encontrado nesta mesma estação na segunda campanha (amostra SanF-2010) caracteriza uma contaminação petrogênica entre os períodos da primeira e segunda campanha.

A distribuição dos n-alcenos na maioria das amostras da região de Santos nas duas campanhas mostrou a existência do aporte biogênico de hidrocarbonetos oriundos de plantas superiores caracterizado pela maior concentração de n-alcenos de alto peso molecular com números ímpares de átomos de carbono (n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁ e n-C₃₃), segundo o padrão mostrado na Figura 4. A única exceção foi observada na amostra SanF-2010, cuja distribuição dos n-alcenos apresentou aportes de origem biogênica proveniente, tanto de macro e microalgas, como de plantas superiores vasculares terrestres, indicados pela predominância de alcanos com número ímpar de átomos de carbono, tanto na faixa dos n-alcenos de menor peso molecular, quanto na faixa dos de maior peso molecular (Figura 5) (EGLINTON; HAMILTON, 1967; PHILP, 1985; COLOMBO et al., 1989; YUNKER et al., 2002). A presença dos isoprenóides pristano e fitano em proporções similares também na amostra SanF-2010 indica aportes petrogênicos nesta estação.

Na região do porto de Arraial do Cabo, as concentrações do HAT variaram entre 6,83 e 99,87 $\mu\text{g g}^{-1}$, com predomínio da MCNR (82,08–92,28%), que pode estar associada à introdução

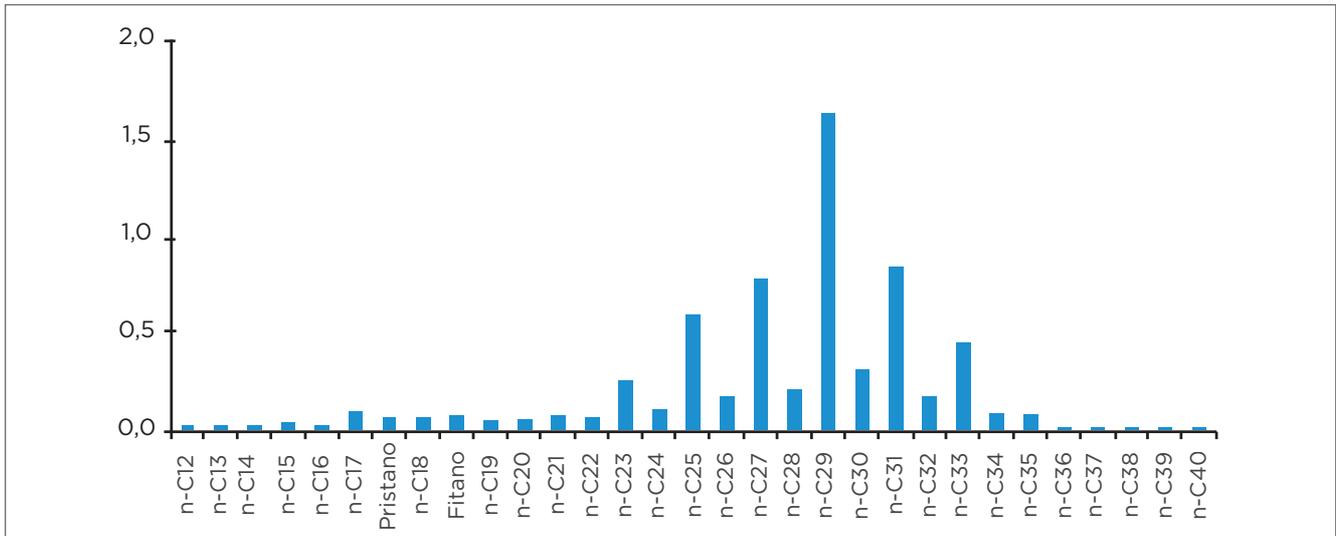


Figura 4. Padrão de distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em µg g⁻¹, na região de Santos (estação SanD-2009).

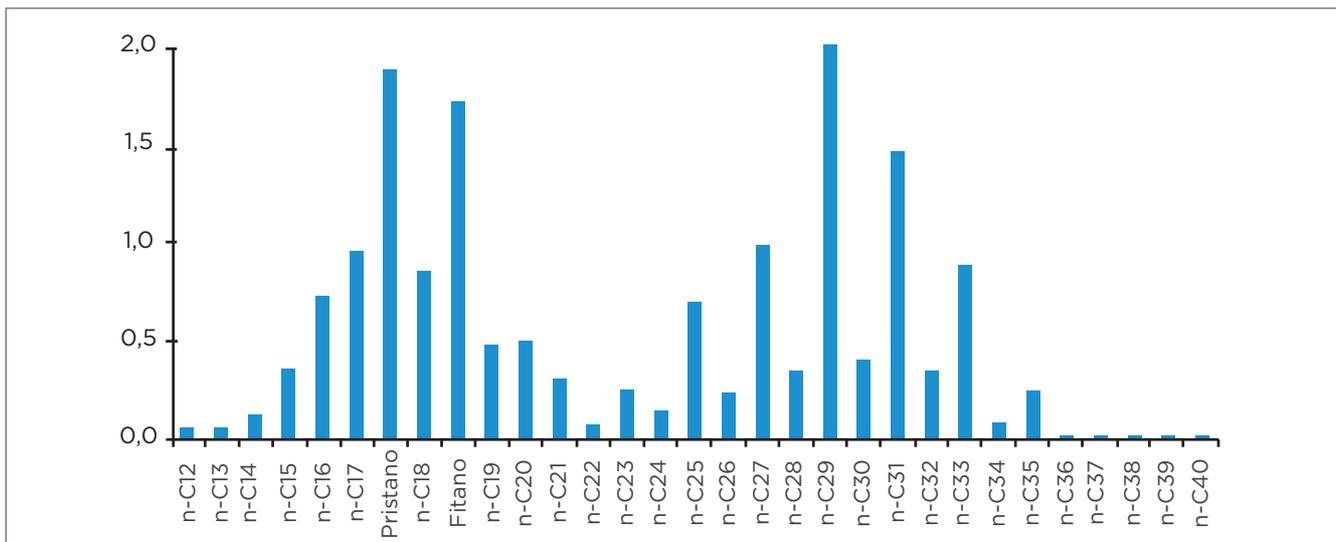


Figura 5. Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em µg g⁻¹, da estação SanF-2010 (região de Santos).

de resíduos degradados de petróleo ao sedimento (Tabela 2). As maiores concentrações foram encontradas nas amostras ArrC-2009/2010 (59,59 e 99,87 µg g⁻¹, respectivamente) e nas amostras ArrB-2009/2010 (39,89 e 91,96 µg g⁻¹, respectivamente), caracterizando um considerável aumento dessas concentrações entre as duas campanhas. Estas estações estão localizadas próximas ao porto do Forno, podendo estas altas concentrações estarem relacionadas às atividades portuárias. A estação ArrA, localizada afastada da região do porto do Forno, apresentou, nas duas campanhas, baixas concentrações de HAT (6,83 µg g⁻¹

em 2009, e 11,11 µg g⁻¹ em 2010), o que caracteriza um sedimento pouco contaminado. Nas amostras ArrB-2009/2010 e ArrC-2009/2010 as concentrações de HAT encontradas foram superiores a 10 µg g⁻¹, chegando próximas de 100 µg g⁻¹ (amostras ArrB-2010 e ArrC-2010), caracterizando o sedimento com grau de contaminação de moderado a alto nestas estações.

Ao avaliar a razão MCNR/hidrocarbonetos resolvidos, os valores encontrados em todas as amostras foram maiores do que 4 (4,60–11,95), o que caracteriza a origem de fontes petrogênicas na região.

O valor do IPC da amostra ArrA-2010 foi 5,42, característica de aportes biogênicos de hidrocarbonetos. Nas demais amostras, os valores do IPC variaram de 0,96 a 2,05, o que pode indicar uma introdução de compostos de petróleo nestas estações.

A distribuição dos n-alcenos da região de Arraial do Cabo apresentou uma discreta predominância dos compostos de maior peso molecular na maioria das amostras, seguindo o padrão visto na Figura 6, indicando aportes biogênicos de hidrocarbonetos oriundos de plantas superiores. Apenas na amostra ArrC-2010 (Figura 7) pode-se observar aportes de origem biogênica provenientes tanto de macro e microalgas como de plantas superiores vasculares terrestres, caracterizados pela predominância de alcanos com número ímpar de átomos de carbono, em ambas as faixas dos compostos (de menor e

maior peso molecular). A presença dos isoprenóides pristano e fitano em proporções similares indicam aportes petrogênicos também na amostra ArrC-2010.

As concentrações do HAT na região do porto de Macaé variaram entre 2,21 e 226,76 $\mu\text{g g}^{-1}$, com predomínio da MCNR sobre o HAT (68,85 a 99,11%) (Tabela 3), indicando, como nas outras duas regiões estudadas, contaminação por resíduos de óleo. Na segunda campanha, as concentrações do HAT encontradas em todas as amostras foram maiores do que as encontradas na primeira campanha. Isto caracteriza um considerável aumento da contaminação entre os períodos das campanhas.

As maiores concentrações foram encontradas nas amostras MacA-2010, MacE-2010, MacB-2010 e MacD-2010

Tabela 2. Concentração (em $\mu\text{g g}^{-1}$ de peso seco de sedimento) para a soma dos n-alcenos na faixa de n-C₁₂ a n-C₄₀ (Σ n-alcenos), somatório dos compostos resolvidos (Σ resolvidos), mistura complexa não resolvida (MCNR), Total de Alifáticos (HAT), assim como índices entre os alifáticos em amostras de sedimento da região de Arraial do Cabo.

Amostras	2009			2010		
	ArrA	ArrB	ArrC	ArrA	ArrB	ArrC
Σ n-alcenos	0,46	0,56	0,45	1,70	1,49	4,51
Σ Resolvidos	1,22	3,08	5,13	1,59	7,66	12,42
MCNR	5,61	36,81	54,46	9,53	84,30	87,45
HAT	6,83	39,89	59,59	11,11	91,96	99,87
IPC	2,05	0,96	1,03	5,42	1,76	1,41
MCNR/ Σ Resolvidos	4,60	11,95	10,62	5,99	11,01	7,04

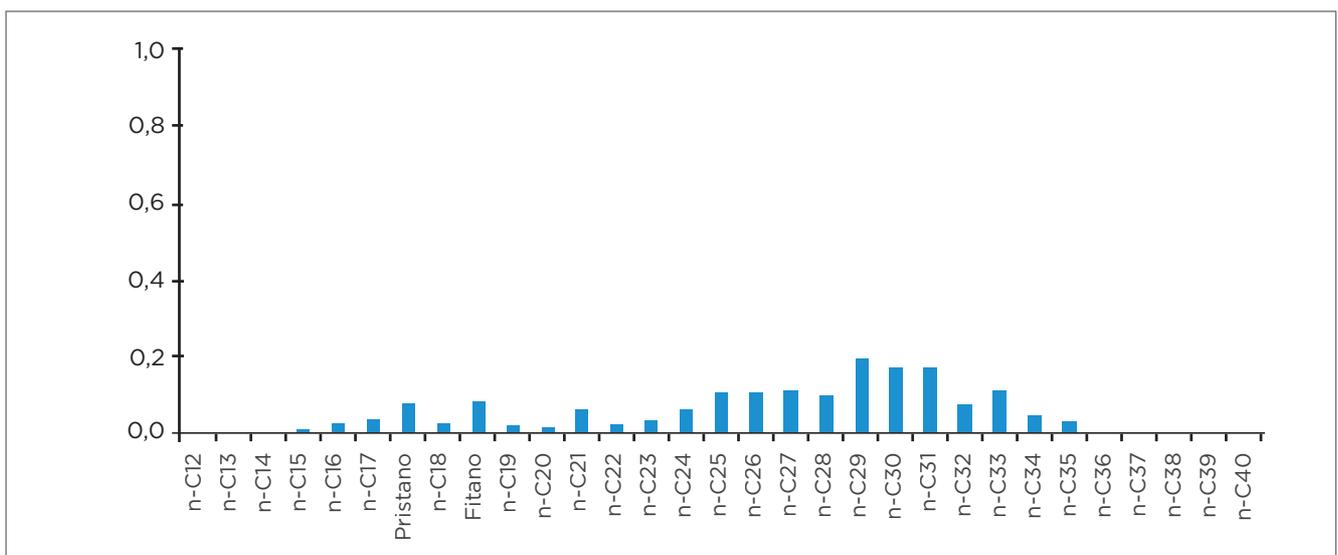


Figura 6. Padrão da distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, Na região de Arraial do Cabo (RJ) (amostra ArrB-2010).

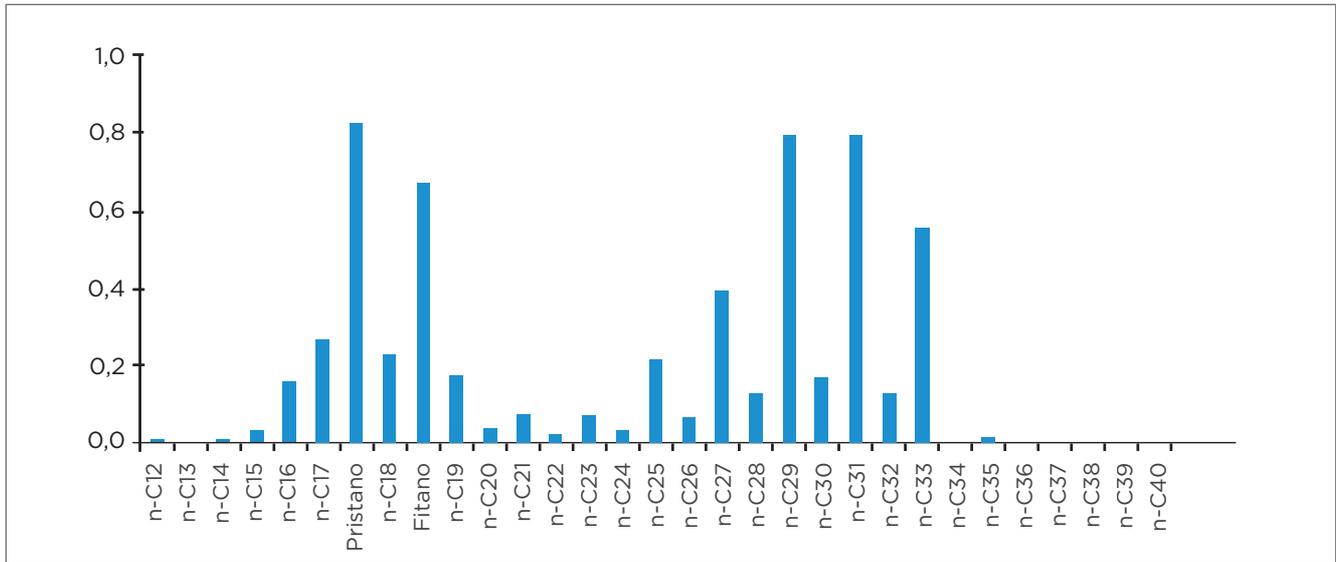


Figura 7. Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em µg g⁻¹, da amostra ArrC-2010 (Arraial do Cabo).

Tabela 3. Concentração (em µg g⁻¹ de peso seco de sedimento) para a soma dos n-alcenos na faixa de n-C₁₂ a n-C₄₀ (Σ n-alcenos), somatório dos compostos resolvidos (Σ resolvidos), mistura complexa não resolvida (MCNR), Total de Alifáticos (HAT), assim como índices entre os alifáticos em amostras de sedimento da região de Macaé.

Amostra s	2009					2010				
	MacA	MacB	MacC	MacD	MacE	MacA	MacB	MacC	MacD	MacE
Σ n-alcenos	0,20	3,26	4,18	1,36	2,35	4,84	6,98	4,66	3,49	9,70
Σ Resolvidos	0,69	4,53	7,54	2,16	3,58	18,60	15,39	9,95	1,19	21,26
MCNR	1,52	13,51	24,98	6,86	16,08	208,16	128,96	58,37	131,26	159,78
HAT	2,21	18,04	32,52	9,02	19,66	226,76	144,35	68,32	132,44	181,04
IPC	2,61	5,40	2,71	4,49	4,64	4,82	3,28	4,12	1,48	4,25
MCNR/Σ Resolvidos	2,20	2,98	3,31	3,18	4,49	11,19	8,38	5,87	110,30	7,52

(226,76, 181,04, 144,35 e 132,44 µg g⁻¹, respectivamente), e as menores concentrações foram encontradas nas amostras MacA-2009 e MacD-2009 (2,21 e 9,02 µg g⁻¹, respectivamente). Na primeira campanha, as estações localizadas próximas ao porto de Macaé (MacB, MacC e MacE) tiveram concentrações mais altas do que as concentrações encontradas nas estações mais afastadas do porto (MacA e MacD), o que pode indicar contaminação oriunda de atividades portuárias. No entanto, na segunda campanha, a estação MacA apresentou alta concentração de HAT, o que sugere uma contaminação desta estação entre os períodos das campanhas. Exceto nas amostras MacA-2009 e MacD-2009, nas demais amostras as concentrações de HAT encontradas foram superiores a 10 µg g⁻¹, caracterizando o sedimento com moderado grau

de contaminação. As amostras MacD-2010, MacB-2010, MacE-2010 e MacA-2010 apresentaram concentrações superiores a 100 µg g⁻¹, o que representa um sedimento com alto grau de contaminação.

Ao avaliar a razão MCNR/hidrocarbonetos resolvidos, os valores encontrados nas amostras MacE-2009/2010, MacA-2010, MacB-2010, MacC-2010 e MacD-2010 foram maiores do que 4, indicando uma considerável predominância da MCNR sobre os hidrocarbonetos resolvidos, o que caracteriza a origem de fontes petrogênicas nestas amostras, com o maior indicativo na amostra MacD-2010 (valor desta razão igual a 110,30). As demais amostras apresentaram valores para esta razão diagnóstica variando de 2,20 a 3,31, o que sugere baixa contaminação por petróleo nestas amostras.

Os valores do IPC variaram de 1,48 a 5,40. As amostras MacB-2009, MacD-2009, MacE2009/2010, MacA-2010 e MacC-2010 apresentaram valores de IPC entre 4 e 7, o que representa aporte biogênico de hidrocarbonetos. A amostra MacD-2010 apresentou o menor valor de IPC (1,48). Apesar da estação MacD se encontrar longe da área do porto, este valor pode caracterizar um aporte de hidrocarbonetos de origem petrogênico nesta amostra. A distribuição dos

n-alcenos nas amostras da região de Macaé mostra que, na primeira campanha (Figura 8), houve um predomínio de n-alcenos de alto peso molecular com números ímpares de átomos de carbono ($n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{33}$), característicos de aportes biogênicos oriundos de plantas superiores em todas as amostras. Já nas amostras da segunda campanha (Figura 9), os n-alcenos são de origem biogênica provenientes tanto de macro e microalgas como de plantas

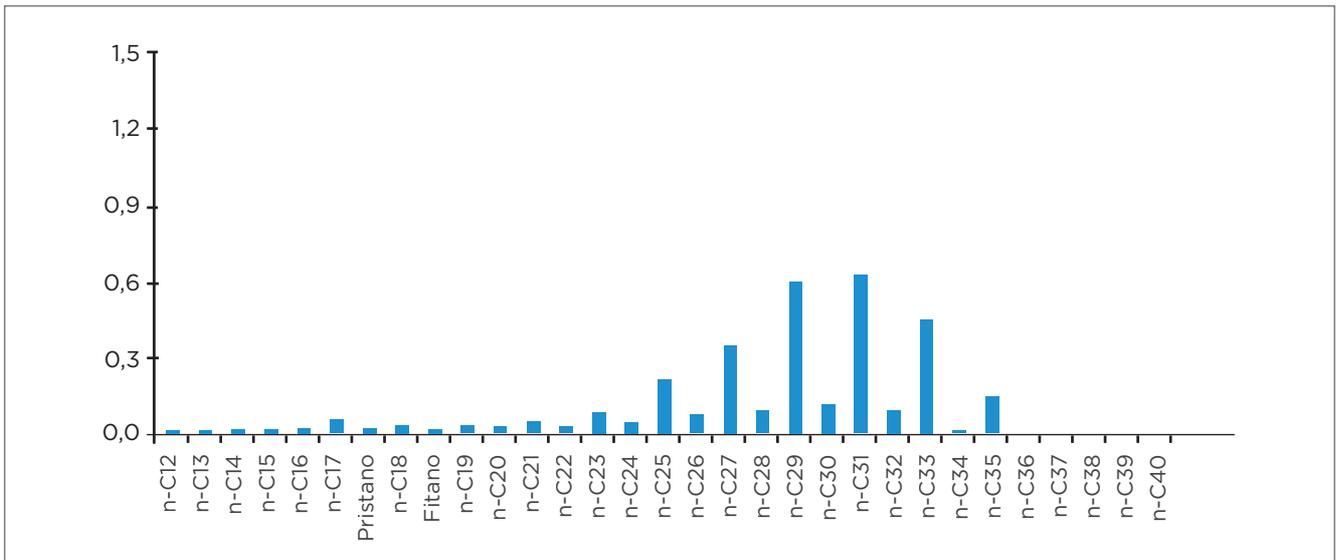


Figura 8. Padrão de distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em µg g⁻¹, nas estações da região de Macaé da primeira campanha (amostra MacB-2009).

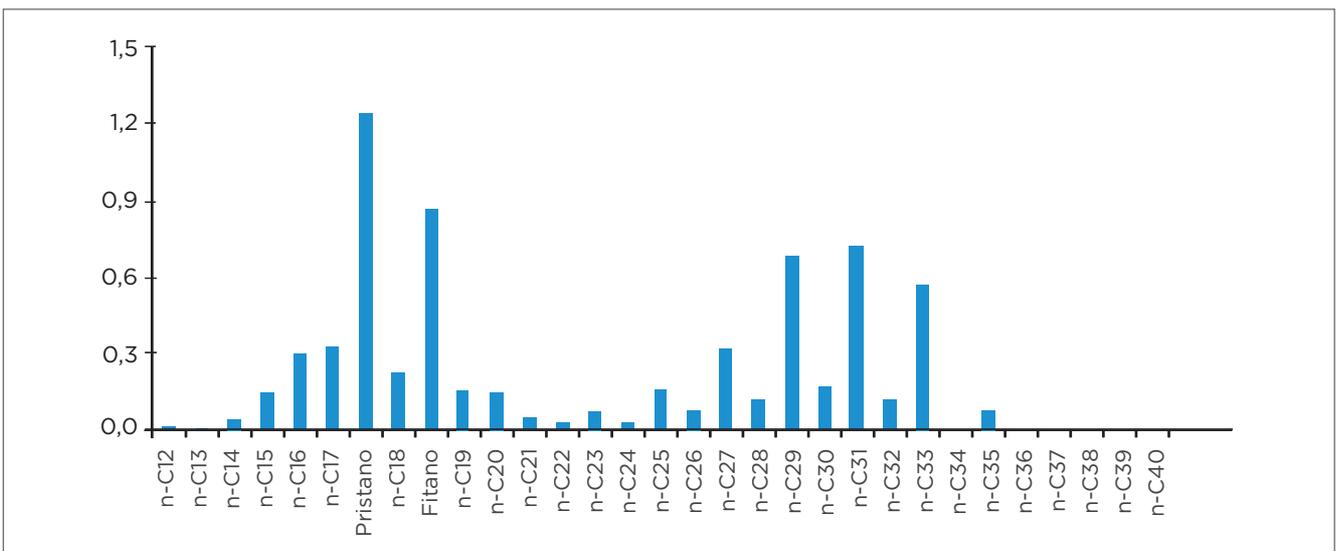


Figura 9. Padrão de distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em µg g⁻¹, nas amostras da região de Macaé da segunda campanha (amostra MacB-2010).

superiores vasculares terrestres, indicados pela predominância de alcanos com número ímpar de átomos de carbono, em ambas as faixas dos compostos (de menor e maior peso molecular). A presença dos isoprenóides pristano e fitano em proporções similares também foram observados nas amostras da segunda campanha, indicando aportes petrogênicos nas amostras.

Ao relacionar as concentrações do HAT das regiões portuárias estudadas com a classificação dos seus portos quanto ao seu porte, observa-se que existe uma relação entre o grau de intensidade da atividade portuária e as concentrações desses hidrocarbonetos (Tabela 5). A região do porto de Santos apresentou faixas de concentrações da soma de n-alcanos e de HAT superiores às apresentadas pela região de Macaé que, por sua vez, apresentou faixas de concentrações superiores às apresentadas pela região de Arraial do Cabo. O porto de Santos é considerado um porto de grande porte e está localizado em uma região bastante urbanizada e industrializada. Já os portos de Arraial do Cabo e Macaé são considerados de pequeno porte, além de estarem localizados em regiões pouco industrializadas. Estes fatores podem justificar as maiores concentrações na região do porto de Santos.

Uma vez combinados os índices diagnósticos IPC x MCNR/hidrocarbonetos resolvidos (Figura 9), os resultados mostraram que os hidrocarbonetos presentes nas amostras da região de Santos são predominantemente oriundos de uma mistura de

fontes, exceto para a amostra SanF-2010, que possui forte indicativo de ter contaminação de origem petrogênica. Na região de Arraial do Cabo, segundo esta combinação de índices diagnósticos, a maioria das amostras apresentou contaminação de origem petrogênica, com exceção da amostra ArrA-2010, que apresentou contaminação por hidrocarbonetos oriunda de

Tabela 5. Concentração da soma dos n-alcanos e HAT (média±desvio-padrão e faixa de concentração) em sedimentos das regiões portuárias estudadas neste trabalho.

Região	Soma dos n-alcanos (µg g ⁻¹)	Total de Alifáticos (µg g ⁻¹)	Classificação dos portos quanto ao porte (IPEA, 2009)
Porto de Santos (SP)	6,55±4,52 (1,59-13,32)	123,16±86,12 (22,98-332,54)	Grande
Porto de Arraial do Cabo (RJ)	1,63±2,15 (0,46-4,51)	51,54±39,50 (6,83-99,87)	Pequeno
Porto de Macaé (RJ)	3,92±2,69 (0,20-9,70)	50,42±81,30 (2,21-226,76)	Pequeno

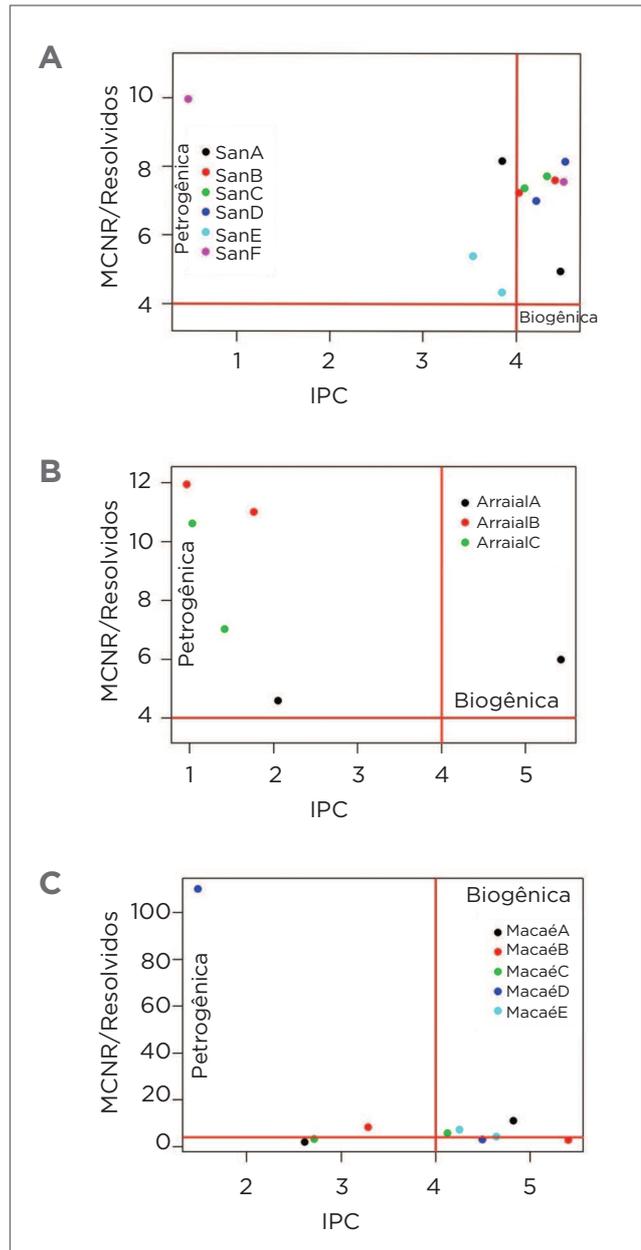


Figura 9. Cross plot das razões diagnósticas: IPC x MCNR/hidrocarbonetos resolvidos das amostras das regiões dos portos de Santos, Arraial do Cabo e Macaé (campanhas 2009 e 2010).

mistura de fontes. Já na região de Macaé, a combinação das razões diagnósticas IPC e MCNR/hidrocarbonetos resolvidos mostrou que na maioria das amostras a contaminação é oriunda de uma mistura de fontes. Apenas a amostra MacD-2010 apresentou, segundo este gráfico, contaminação por hidrocarbonetos de origem petrogênica.

4. CONCLUSÕES

Das três regiões estudadas neste trabalho, a região de Santos foi considerada a mais contaminada por hidrocarbonetos alifáticos, seguida da região de Macaé e Arraial do Cabo. Este gradiente de contaminação pode estar relacionado com a intensidade das atividades portuárias, bem como a taxa de urbanização e industrialização de cada uma das regiões.

A região do porto de Santos apresentou sedimento com moderado ou alto grau de contaminação por HAT em todas as amostras. Na região do porto de Arraial do Cabo, o sedimento foi considerado com grau de contaminação de baixo

a moderado, enquanto que na região do porto de Macaé, a contaminação foi considerada de baixa para alta.

A MCNR foi encontrada com significada concentração em relação ao HAT nas três regiões estudadas. Este fato pode estar associado à presença de resíduos de petróleo degradado oriundos das atividades portuárias.

Com relação aos índices diagnósticos utilizados neste trabalho, os hidrocarbonetos alifáticos da região de Santos e Macaé tiveram origem predominantemente de mistura de fontes (biogênicas e petrogênicas), exceto nas amostras SanF-2010 e MacD-2010, que apresentaram contaminação de origem petrogênica. Na região de Arraial do Cabo, a origem dos hidrocarbonetos alifáticos foi predominantemente petrogênica, exceto para a amostra ArrA-2010, que apresentou contaminação por misturas de fontes (biogênicas e petrogênicas).

Deste modo, este estudo revelou que, nas regiões portuárias estudadas, a contaminação por hidrocarbonetos alifáticos é ocasionada por múltiplos fatores, ligados tanto à biogênese, como às atividades portuárias e à influência urbana no seu entorno.

REFERÊNCIAS

- BÍCEGO, M.C. Contribuição ao estudo dos hidrocarbonetos de petróleo e biogênicos no ambiente marinho. 196p. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1988.
- BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.; LOURENÇO, R.A.; MARTINS, C.C.; SASAKI, S.T.; PELLIZARI, V.H.; WEBER, R.R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 52, n. 12, p. 1804-1816, 2006.
- BOULOUBASSI, I. Aspects de La biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas de delta du Rhône. 344p. Tese (Doutorado em Terra, Oceano e Espaço) - Université Paris, France, 1990.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta*, v. 16, n. 2, p. 145-161, 1993.
- CAMPOS NETO, C.A.S.; PÊGO FILHO, B.; ROMMINGER, A.E.; FERREIRA, I.M. TD 1408 - Portos brasileiros 2009: ranking, área de influência, porte e valor agregado médio dos produtos movimentados. Texto para discussão nº 1408. Rio de Janeiro: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - Ipea, 2009.
- CLARK Jr., R.C.; BLUMER, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, v. 12, p. 79-87, 1967.
- COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J.A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study. Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environmental Science & Technology*, v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.
- EGLINTON, G.; HAMILTON, R.J. Leaf apicutilar waxes. *Science*, v. 156, n. 3780, p. 1322-1334, 1967.
- Environmental Protection Agency - EPA. 1996. Method 3540C: Soxhlet Extraction. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3540c.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2010.
- Environmental Protection Agency - EPA, 2007. Method 8015C: Nonhalogenated Organics using GC/FID. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8015c.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2010.
- GOBBATO, G.M. Avaliação do gradiente de contaminação por elementos metálicos e hidrocarbonetos nos sedimentos desde a zona costeira do sistema estuarino de Santos e São Vicente até o Parque Estadual Marinho da Laje de Santos. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HAMACHER, C. Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimento da baía de Guanabara. 103p. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1996.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, n. 9-10, p. 761-769, 2004.

MELGES-FIGUEIREDO, L.H. Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. 194 p. Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1999.

MENICONI, M.F.G. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. 213p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. Oil in the sea, inputs, fates and effects. National Academy of Sciences. Washington D. C.: The National Academy Press, 1985. 602 p.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL – NRC. Oil in the sea III, Inputs, Fates and Effects. National Academy of Sciences. Washington D. C.: National Academy Press, 2003. 265 p.

NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R.; BÍCEGO, M.C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Canadéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, v. 42, n. 11, p. 1064-1072, 2001.

PHILP, R.P. Biological markers in fossil fuel production. *Mass Spectrometry Reviews*, v. 4, n. 1, p. 1-54, 1985.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

SILVA, V.M.D. Importância da gestão portuária: o caso que deu certo – Porto de Suape-Pe. 2007. Disponível em: <<http://www.guialog.com.br/Y653.htm>>. Acessado em: 27 jul. 2010.

SIMONEIT, B.R.T.; MAZURIK, M.A. Organic matter in the troposphere II: Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, v. 16, n. 9, p. 2139-2159, 1982.

SIMONEIT, B.R.T. Organic matter of the troposphere III: Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment*, v. 18, n. 1, p. 51-67, 1984.

STEINHAEUER, M.S.; BOEHM, P.D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Marine Environmental Research*, v. 33, n. 4, p. 233-253, 1992.

TANIGUCHI, S. Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro. 160p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME – UNEP; INTERGOVERNMENTAL OCEANOGRAPHIC COMMISSION – IOC; INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY – IAEA. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 20. United Nations Environment Programme, Intergovernmental Ocean Commission and International Atomic Energy Agency. 1992.

VOLKMAN, J.K.; HOLDWORTH, D.G.; NEILL, G.P. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science of the Total Environment*, v. 112, n. 2-3, p. 203-219, 1992.

WAGENER, A.L.R.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.O.; GODOY, J.M.; SCOFIELD, A.L. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, v. 121, n. 1-4, p. 67-79, 2010.

WEBER, R. R. Hidrocarbonetos no ambiente marinho – aspectos analíticos e ambientais. 178p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

YUNKER, M.B.; BACKUS, S.M.; GRAF PANNATIER, E.; JEFFRIES, D.S.; MACDONALD, R.W. Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 55, n. 1, p. 1-31, 2002.