



Fundação Universidade Federal do Rio Grande
Departamento de Geociências
Laboratório de Oceanografia Geológica
Programa de Recursos Humanos nº 27 ANP/MME/MCT
Estudos Ambientais nas Áreas de Atuação da
Indústria do Petróleo



DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO EM AMBIENTE ESTUARINO DA LAGOA DOS PATOS ATRAVÉS DE UM DERRAME INDUZIDO

Daniela Schuster de Oliveira

Dissertação apresentada à Fundação Universidade Federal do Rio Grande, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Roberto Martins Baisch e co-orientação da Profª. Drª. Maria Isabel Machado, como parte dos requisitos para a conclusão do curso de Oceanologia



Dezembro de 2006

AGRADECIMENTOS

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

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

À Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Machado pela atenção dedicada e orientação nos momentos mais difíceis;

Ao professor Gilberto Griep meu muito obrigado, pelo apoio e confiança durante a realização deste trabalho;

Aos meus colegas Amilques Rodrigues, Aline Kucera e Caroline Balbela pelo ombro amigo nas horas que sempre precisei;

Aos meus pais que estiveram sempre presente durante toda a minha formação;

Ao Manuel Afonso Gonçalves pelo estímulo e litros de café a mim dedicados;

Aos amigos Everton Pederzolli e Maicon Silva pela ajuda laboratorial e amizade;

E a todos que de alguma maneira participaram da minha formação, todo o meu agradecimento!!!

ÍNDICE:

1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1. FATORES QUE AFETAM A DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO:	4
2.Objeios.....	5
2.1. Objetivo Geral:	7
2.2. Objetivos Específicos:	7
3.CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE ESTUDADO.....	5
4.MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
4.1. Amostragem de sedimento:	9
4.2. Métodos de análise	9
4.2.1. Limpeza do Material.....	9
4.2.2. Análise granulométrica e porosidade:	10
4.2.3. Análise dos nutrientes:	10
4.2.3.3. Carbono orgânico total (COT):.....	10
4.2.3.4. Nitrogênio total:.....	10
4.2.3.5. Fósforo total:	10
4.2.4. ANALISE DE HIDROCARBONETOS	11
4.2.4.3. Análise de TPH:	11
4.2.4.4. Hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos	11
4.2.4.4.1. Extração	11
4.2.4.4.2. Cleun up.....	12
4.2.4.4.3. Determinação dos Hidrocarbonetos.....	12
5.Resultados e Discussão.....	14
5.1. Análise granulométrica.....	14
5.2. Análise dos nutrientes- COT, nitrogênio total e fósforo total	15
5.2.1. Carbono orgânico total:	16
5.2.2. Nitrogênio total :	17
5.2.3. Fósforo total :	18
5.3. Potencial hidrogeniônico (pH) e potencial redox (Eh).....	19
5.4. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	20
5.5. Análise dos resultados de hidrocarbonetos alifáticos	21
5.6. Análise dos resultados de hidrocarbonetos aromáticos	26
6.Conclusão.....	299
7.Recomendações.....	30
8.Bibliografia.....	31

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Localização do estuário da Lagoa dos Patos e localização da Ilha dos Cavalos	8
Figura 2 - Local das caixas no ambiente em estudo	9
Figura 3 - Esquema das análises dos hidrocarbonetos	12
Figura 4 - Diagrama triangular de classificação granulométrica dos valores médios do sedimento	15
Figura 5 - Concentração percentual de carbono orgânico total	17
Figura 6 - Concentração percentual de nitrogênio total	18
Figura 7 - Concentração percentual de fósforo total	18
Figura 8 - Resultado do pH durante o experimento por 180 dias.....	19
Figura 9 - Resultados Eh (potencial redox) durante o experimento por 180 dias	20
Figura 10 - Concentração percentual de TPH durante o experimento por 180 dias.....	20
Figura 11 - Exemplo de cromatograma com MCNR	23
Figura 12 - Concentração em µg/mg dos Hidrocarbonetos alifáticos ao longo do experimento	25
Figura 13 - Valores percentuais da degradação dos Hidrocarbonetos alifáticos ao longo do experimento	25
Figura 14 - Resultados do decaimento em percentagem dos Hidrocarbonetos alifáticos totais.....	26
Figura 15 - Concentração em µg/g dos hidrocarbonetos poliaromáticos ao longo do experimento	27

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Taxas de biodegradação de algumas espécies de HPAs (USEPA, 2000)	5
Tabela 2 - Composição média (%) do solo.....	14
Tabela 3 - Comparação da fonte de n-alcenos ao meio ambiente. Fonte adaptada (Bishop, 1983 e Medeiros 2000).....	21

RESUMO:

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de obtenção de energia para a civilização atual e o crescente aumento do consumo mundial tem acarretado a sua introdução no ambiente marinho (Marques Jr., 2002). Nesse ambiente, processa-se a maior parte do transporte e o desembarque do petróleo do mundo, atividades essas que aumentam a probabilidade de serem verificados acidentes com tais produtos. Esses acidentes causam diferentes tipos de impacto em vários ecossistemas marinhos mundiais através de eventos crônicos ou críticos de contaminação, daí a necessidade de um monitoramento constante desse ambiente. O presente trabalho analisa o tempo de degradação dos constituintes do petróleo no sedimento para melhor entender a evolução e constituintes remanescentes desta degradação, através de um derrame controlado de petróleo, ocorrido na Ilha dos Cavalos localizada no estuário da Lagoa dos Patos. Foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: granulometria, pH, Eh, COT, nitrogênio e fósforo total do sedimento, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos provenientes da degradação do petróleo foram determinados por CG-MS. Os resultados mostram que no período de seis meses, houve a uma diminuição percentual de HPAs de 2-3 anéis, evidenciando a degradação deste hidrocarbonetos mais leves. E para o somatório percentual dos HPAs de 4-5 anéis, mostraram um acréscimo relativo em suas concentrações, o qual foi atribuído a uma contaminação atmosférica.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um composto complexo, formado a partir da matéria orgânica proveniente de restos de plantas e animais que depois de sedimentarem são submetidas a transformações aeróbias e, especialmente anaeróbias mediadas por bactérias. A matéria orgânica sofre a ação da pressão e de temperaturas de aproximadamente 150°C, ao longo de períodos geológicos.

É um importante recurso natural. Em suas formas refinadas é usado para produção de energia e para a manufatura de materiais sintéticos como plásticos, enquanto seus resíduos asfálticos são usados para queima, construção e estradas, sendo que a produção de energia é sem dúvida a principal utilização de petróleo, cerca de 39% da energia produzida é proveniente dele.

As principais formas de introdução de petróleo nos ambientes aquáticos estão sem dúvida relacionadas ao transporte de óleo e seus derivados, através de acidentes, operações de carga e descarga e principalmente pela limpeza de tanques de estocagem. Desta forma, oleodutos e navios petroleiros, têm sido uma ameaça permanente à integridade dos ecossistemas costeiro e marinho, daí a necessidade do monitoramento constante destes ambientes.

Alguns exemplos desses desastres ambientais são as 200 mil toneladas de óleo despejadas na costa da França pelo acidente com o navio petroleiro *Amoco Cadiz* (1978); as 40 mil toneladas lançadas pelo *Exxon Valdez* no litoral do Alasca (1989); e o incêndio do *HavenI*, na costa da Itália, com 140 mil toneladas de óleo a bordo (1991). Também em 1991, a Guerra do Golfo contaminou o Kuwait com 820 mil toneladas de óleo e, dois anos depois, o petroleiro *Braer* derramou 80 mil toneladas de óleo nas águas costeiras das ilhas Shetland (Escócia). No Brasil, em março de 1975, um acidente rompeu o casco do navio-tanque iraquiano *Tarik Ibn Ziyad* no canal central de navegação da baía de Guanabara. Várias praias foram atingidas nas cidades do Rio de Janeiro e de Niterói, tanto no interior da baía quanto na costa oceânica.

O petróleo natural ocorre como uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, na maior parte alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, com pequenas quantidades de compostos como oxigênio, nitrogênio e enxofre, é difícil estabelecer uma definição precisa da sua composição, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais, sendo extremamente

influenciada pelas condições físico-químicas, biológicas e geológicas do ambiente de formação (Marques Jr., 2002),

Hidrocarbonetos são quantitativamente os mais importantes constituintes do petróleo, podendo ser classificados em três grupos cada um desses com variadas subclasses:

1. Hidrocarbonetos alifáticos que são compostos de cadeia aberta. A molécula é dita saturada, exs. etileno, etano e acetileno. Alifáticos saturados são conhecidos como parafinas e alcanos e são quimicamente mais estáveis do que os insaturados. Não estão presentes em óleo bruto, mas podem ser produzidos secundariamente durante processos de refinamento ou fotoquímicos após o derramamento de óleo bruto e exposição de influências ambientais.
2. Hidrocarbonetos cíclicos têm somente alguns ou todos os átomos de carbono arranjados em uma estrutura em anel e podem ser saturados ou insaturados.
3. Hidrocarbonetos aromáticos contêm ao menos um anel de seis carbonos na sua estrutura molecular, ex. benzeno.

Os constituintes do petróleo são moléculas hidrofóbicas o que facilita a adsorção nas partículas do material em suspensão, provocando forte tendência a acumularem-se nos sedimentos contribuindo para sua persistência no meio ambiente. (Ehrlich, 1982; Bicego, 1988; Kennish, 1996).

Estudos realizados pelo UNEP (1991) demonstram que a velocidade de degradação do petróleo depende das características físicas e químicas do óleo, das condições do tempo e do clima. Nos sedimentos aquáticos, os hidrocarbonetos são degradados muito lentamente na ausência de luz e oxigênio. Os hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) são mais rapidamente e facilmente degradados, seguidos pelos hidrocarbonetos aromáticos e finalmente cicloalcanos. Segundo Bicego (1988) a degradação do óleo é bem mais lenta no sedimento do que na água, inclusive os compostos mais leves persistem mais tempo no sedimento.

A composição relativa do produto deve mudar drasticamente depois de liberado para o ambiente. Os principais processos responsáveis por essa mudança são volatilização, dissolução e degradação biológica. Cada processo influencia em maior e menor grau alguns constituintes químicos ou grupo de constituintes, e as taxas de transformação são funções das condições ambientais (Dehaini, 2001).

Em grandes acidentes, mesmo com a aplicação adequada das técnicas mecânicas hoje existentes, que contribuem para a limpeza do ambiente impactado, ainda resta uma fração de

óleo oxidado pela luz solar. Essa fração fica disponível para a biota e precisa ser degradada para que o ecossistema não fique impactado.

Após o derramamento do petróleo este se divide dentro do ambiente em diferentes caminhos.

1. Difusão - é o processo pelo qual o óleo derramado se move fisicamente e se dilui acima da superfície da água. A superfície lisa pode então ser transportada pela água corrente ou ser movida pelo vento em uma proporção de quase 3 a 4% da velocidade do vento. O grau de difusão é diretamente influenciado pela viscosidade do óleo derramado e por condições ambientais como a força do vento, turbulência e a presença de gelo na superfície da água.
2. Evaporação - é inicialmente importante em reduzir o volume de derramamento que permanece no ambiente aquoso e terrestre. Evaporação é mais importante na dissipação de frações de hidrocarbonetos relativamente leves e voláteis e é acentuada por altas temperaturas ambientais e velocidade do vento, e no ambiente marinho por mares violentos que movem o óleo derramado para a atmosfera pela formação de um fino aerosol na crista da onda. No mar, já que as frações de petróleo de baixo peso molecular são evaporados preferencialmente, a relativa concentração de moléculas mais pesadas cresce grandemente no volume residual derramado. Por exemplo, após um derramamento de um óleo no Alasca, houve uma perda de 15-20% de massa por evaporação. Isto causou uma relativa concentração de frações moleculares pesadas, não destiladas, de uma massa inicial de 34% a mais de 50%.
3. Solubilização - é o processo pelo qual frações de óleo dissolvem-se na coluna de água. Isto causa contaminação da água na vizinhança da área derramada. Em geral, frações mais leves são mais solúveis em água do que mais pesadas e hidrocarbonetos aromáticos são mais pesados que os alcanos.
4. Material residual - é a fração que permanece após a maioria da evaporação e solubilização das frações leves ter ocorrido. Este resíduo forma uma emulsão um pouco estável e gelatinosa conhecida como mousse. Como este é lavado para a terra, pode se combinar com partículas de sedimento para formar óleos como piche e areia, que serão soterradas na praia ou serão levados de volta para o mar. No mar, a degradação das emulsões por oxidação biológica e fotooxidação de componentes leves cria blocos de um resíduo asfáltico, denso semi sólido. Estes são importantes nas poluições crônicas das praias e alguns ambientes pelágicos. A principal fonte destes resíduos é a lavagem de tanques.

1.1. FATORES QUE AFETAM A DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO:

Alguns fatores podem afetar a degradação do petróleo no meio ambiente, dentre eles pode-se citar a composição química, o estado físico, as mudanças químicas, a presença de água, a temperatura, o oxigênio, os nutrientes, a salinidade e os microorganismos.

- **COMPOSIÇÃO QUÍMICA:** cerca de 60% a 90% são hidrocarbonetos alifáticos, passíveis de biodegradação. Nessa classe, o fitano e o pristano são mais resistentes à degradação e podem ser usados como marcadores químicos em monitoramento. Entre os aromáticos, deve-se monitorar benzeno, tolueno e xileno (BTX), mais tóxicos aos seres vivos; hopano pode ser usado como marcador químico, em monitoramento. Nos seres vivos, o petróleo pode ser incorporado às gorduras, causar distúrbios metabólicos ou interromper a quimiorrecepção.
- **ESTADO FÍSICO:** condiciona agregação, espalhamento, dispersão ou adsorção no ambiente.
- **MUDANÇAS QUÍMICAS:** a composição química e o estado físico do petróleo, associados à temperatura, à radiação solar e ao batimento das ondas, induzem mudanças químicas, evaporação e foto-oxidação.
- **ÁGUA:** é essencial à vida bacteriana, mas é excluída dos agregados, porque o petróleo é hidrofóbico.
- **TEMPERATURA:** determina a evaporação, constituindo um fator importante no processo de degradação.
- **OXIGÊNIO:** é fator decisivo para iniciar e sustentar a biodegradação.
- **NUTRIENTES:** são essenciais nitrogênio e fósforo. Teoricamente, para cada grama de petróleo degradado são necessários 150mg de N e 30mg de P.
- **SALINIDADE:** é desconhecida a biodegradação em ambiente hipersalinos.
- **MICROORGANISMOS:** as bactérias hidrocarbonoclasticas podem estar ausentes ou em número insuficiente para desencadear a biodegradação.

A degradação do petróleo no sedimento pode ocorrer de várias maneiras, sendo que as principais são por oxidação fotoquímica ou biodegradação. A oxidação fotoquímica do petróleo é o processo químico através do qual se dá a degradação do mesmo devido à ação da radiação ultravioleta do sol, em que há uma transformação de alguns componentes químicos do petróleo em componentes polares através da adição de oxigênio, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos em água, sendo mais facilmente degradados. Contudo, a oxidação fotoquímica é um processo lento.

A biodegradação ocorre quando microorganismos são responsáveis pela transformação de hidrocarbonetos em compostos mais simples – é a chamada oxidação bioquímica. Existem várias algas, fungos e bactérias responsáveis por este processo, estes existem em maior quantidade, em águas contaminadas com descarga de esgotos não tratados, por exemplo. As taxas de biodegradação do óleo são influenciadas principalmente pela temperatura, disponibilidade de nutrientes, pH e níveis de oxigênio (Kennish, 1996). De acordo com Kennish, 1997, os alcanos de baixo peso molecular degradam-se rapidamente (em até uma semana), enquanto que os hidrocarbonetos de alto peso molecular (alifáticos e aromáticos) sofrem lenta degradação (Tab-1).

Tabela 1 – Taxas de biodegradação de algumas espécies de HPAs (USEPA, 2000)

Espécies	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

2. CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE ESTUDADO

Dentre os ecossistemas marinhos-transicionais, situa-se o estuário da Lagoa dos Patos, com área de cerca 900 Km², localizado entre as coordenadas de latitude 31° 41' W; 32° 12' S, e está inserido na planície costeira do Rio Grande do Sul, possuindo uma costa arenosa baixa, de idade Quaternária, com sua gênese e evolução relacionada aos eventos transgressivos do nível do mar ocorridos neste período geológico (Calliari, 1980). Esse ambiente é local de desenvolvimento e de captura de espécies de importância econômica, e, além disso, integra um dos maiores complexos lagunares do mundo, o sistema Patos-Mirim. Este apresenta características morfológicas, geológicas e hidrofísicas que o diferem de outros estuários. A região estuarina é classificada como um sistema microtidal, pois as marés astronômicas apresentam média de 0,45 m de amplitude em média (Möller, 1996). Estudos realizados por Calliari (1998), demonstram que o estuário é predominantemente composto por grandes bancos de areia e sua profundidade pode variar entre 1 e 5 m. A maior profundidade observada alcança 18 m no canal que liga a laguna com o Oceano Atlântico. 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 que 1 m.

Nesta região encontra-se instalado o Porto da cidade do Rio Grande e duas empresas específicas na área do petróleo, uma no refino – Refinaria de Petróleo Ipiranga S/A e outra no armazenamento e transporte do petróleo – Terminal da Petrobrás. Os terminais marítimos da Petrobrás integram-se ao sistema de transporte de petróleo e derivados, quer para suprir as refinarias de óleo cru, quer para escoar parte da produção de derivados das refinarias. Alguns estudos apontam para uma poluição crônica por derivados do petróleo nas áreas marginais do estuário, nas redondezas da cidade do Rio Grande, sendo principalmente oriunda de fontes pirolíticas, combustíveis que vazam das embarcações, runoff e de outras atividades ligadas ao setor de transporte hidroviário, de serviço e de lazer (*e.g.*, posto náutico, Mercado Municipal e Iate Clube) (Zamboni, 2000; Garcia, 2004; Portz, 2005; Pederzoli, 2006).

Existem estudos científicos acerca da degradação do petróleo em ambientes marinhos, como as pesquisas realizadas por Bicego (1988), Kennish (1992), Ferreira (1995), Zanardi (1996), e Nishigima (1999), contudo não há trabalhos específicos a esse respeito para as condições do estuário da Lagoa dos Patos.

Até a presente data não são verificados estudos envolvendo a degradação do petróleo com vistas a analisar a evolução e a persistência de hidrocarbonetos, de um evento isolado, nos sedimentos do Estuário da Lagoa dos Patos. As pesquisas que podem apresentar afinidades à este estudo tinham como objetivo a verificação dos níveis de contaminação dos hidrocarbonetos alifáticos e dos aromáticos policíclicos nos sedimentos marginais do estuário. Trabalhos de Baisch *et al* (2000), Zamboni (2000), Cordeiro (2003), Garcia (2004), Bento (2004), Pederzoli (2006), Fronza (2006) e Portz (2005) mostram que há uma importante contaminação nas zonas estuarinas marginais, mas, em geral, os canais de navegação estão livres desse processo.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral:

Monitorar a degradação de um petróleo leve, derramado em região localizada no Estuário da Lagoa dos Patos, identificando a evolução e os constituintes remanescentes desta degradação.

3.2. Objetivos Específicos:

- Determinar a concentração final da fração alifática dos hidrocarbonetos do petróleo no sedimento;
- Determinar a concentração final da fração aromática dos hidrocarbonetos do petróleo no sedimento;
- Monitorar o consumo dos nutrientes pela biota local na presença do petróleo derramado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada uma simulação de derrame de petróleo, em um sítio localizado na Ilha dos Cavalos (fig.1), o qual integra o Estuário da Lagoa dos Patos. Este local foi escolhido por ser uma região protegida dos efeitos externos e segura para a execução de um derrame controlado de petróleo, podendo ser tomada como um segmento ambiental representativo de toda a região estuarina da Lagoa dos Patos.

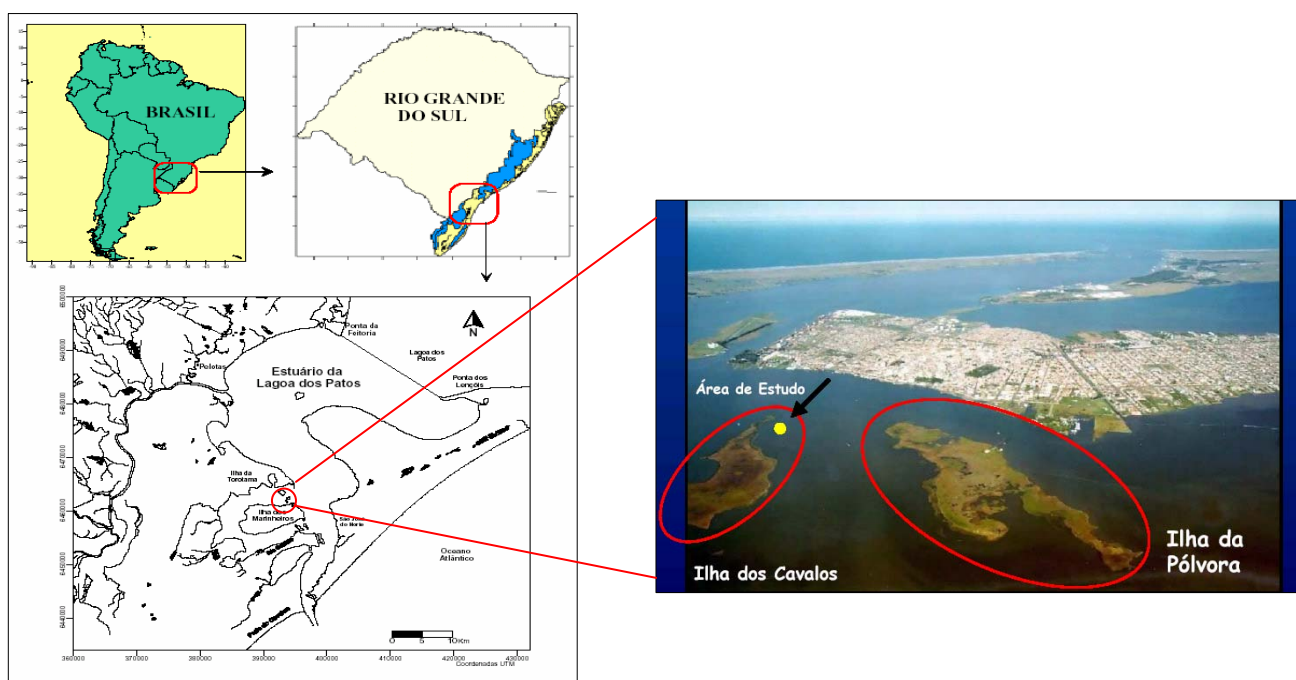


Figura 1- Localização do estuário da Lagoa dos Patos e localização da Ilha dos Cavalos

Para este experimento foram utilizadas duas caixas de aço inox com área de um metro quadrado, e 60 centímetros de altura cada (fig. 2). As caixas foram acomodadas no terreno de forma que 20 centímetros ficassem enterrados no solo, sendo que em uma das caixas foi derramado exatamente um litro petróleo, e a outra caixa foi mantida para controle.



Figura 2- Local das caixas no ambiente em estudo

O derrame do petróleo foi monitorado por um período de seis meses, As coletas foram realizadas em intervalos crescentes de tempo: 1, 2, 3, 4, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias, avaliando-se parâmetros químicos durante experimento.

4.1. Amostragem de sedimento:

Foram coletados, sempre a parte superior da estrutura sedimentar (2-3 cm), de forma aleatória. As amostras foram imediatamente acondicionadas em recipientes de vidro para a determinação dos hidrocarbonetos e em sacos plásticos para determinar os nutrientes, sendo mantidas refrigeradas, conforme método descrito em Zanardi (1996). Durante as coletas foram feitas medidas de potencial hidrogeniônico (pH) utilizando um eletrodo combinado de vidro tipo baioneta com um pHmetro digital marca Oakton® (modelo pH6/00702-75, Acorn Series) calibrado com padrões de pH 4 e 7 e do potencial de oxiredução (Eh).utilizando um eletrodo combinado de platina previamente calibrado com padrão 470 ± 5 mV.

4.2. Métodos de análise

4.2.1. Limpeza do Material

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

4.2.2. Análise granulométrica e porosidade:

A classificação granulométrica do sedimento foi efetuada através dos métodos tradicionais de peneiramento da fração grosseira e pipetagem da fração fina ($< 0,063$ mm) segundo procedimento descrito em Suguio (1973). Para as análises granulométricas as amostras foram inicialmente lavadas, para a retirada dos sais, secas em estufa a 60° C e quarteadas. A porosidade foi feita no laboratório de sedimentologia da FURG, seguindo o método descrito por Hardisty (1990).

4.2.3. Análise dos nutrientes:

Para a análise dos nutrientes: carbono orgânico total, nitrogênio total e fósforo total, o sedimento foi seco a uma temperatura 80° C, quarteado e macerado com o uso de um pistilo e graal de ágata.

4.2.3.3. Carbono orgânico total (COT):

O carbono orgânico total foi analisado de acordo com o método descrito por Gaudette *et al.* (1974), onde pesou-se 0,1 g de sedimento e adicionou-se ácido fosfórico e a solução foi aquecida em chapa por 30 min, depois foi adicionada uma solução oxidante (dicromato de potássio e ácido sulfúrico). Sendo novamente aquecida por mais 60 min. Após resfriar a solução foi diluída com 50 mL de água destilada, adicionou-se o indicador (ferroína) e a solução foi titulada com sulfato ferroso amoniacal. O carbono orgânico é dosado como carbono de glicose ($C_6H_{12}O_6$).

4.2.3.4. Nitrogênio total:

Para a determinação do nitrogênio total foi usado o método Micro-Kjeldhal, segundo os procedimentos descritos em Bremner (1965). O conceito básico do método é o da digestão da matéria orgânica pelo ácido sulfúrico utilizando catalisador, a fim de converter todo o nitrogênio orgânico a sulfato de amônio em solução. Alcalinizando-se a mistura, toda a amônia pôde ser destilada com vapor d'água e o destilado alcalino obtido, é recebido por uma solução de ácido bórico, o qual é titulado por ácido sulfúrico diluído.

4.2.3.5. Fósforo total:

Para o fósforo total as amostras de sedimento foram calcinadas a uma temperatura de 500° C por 1 h e posteriormente digeridas com solução diluída de ácido clorídrico, segundo Ruttenberg (1992). A determinação da concentração foi feita por colorimetria devido à

formação do complexo de fosfo-molibdato que possui cor azul, com isso fica possível sua leitura em um espectrofotômetro utilizando comprimento de onda de 885 nm.

4.2.4. ANALISE DE HIDROCARBONETOS

4.2.4.3. Análise de TPH:

A determinação dos hidrocarbonetos totais de petróleo foi baseada na metodologia IT2003-001-00 do CETEM. Foram pesados 2,0g. de amostra em um filtro de papel, que foi colocado em um bequer, e adicionado 30ml de solvente, tomando o cuidado para que a amostra fique imersa, levando em seguida ao ultrassom por 10 minutos, repetindo este procedimento por três vezes. O extrato foi evaporado em evaporador rotativo, e levado à secura com fluxo de nitrogênio, pesando novamente o balão. Através da diferença de peso inicial e final dos balões pode-se determinar a concentração de TPH das amostras.

4.2.4.4. Hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos

Os procedimentos utilizados nas análises dos hidrocarbonetos alifáticos e HPAs, neste trabalho, seguiram as recomendações do *Reference methods for pollution studies, n° 20: determinations of petroleum hydrocarbons in sediment* (UNEP, 1991). As análises dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foram feitas no laboratório de Geoquímica - LOG e no Laboratório de Micro Contaminantes Orgânicos e Ecotoxicologia Aquática (CONECO) da Fundação Universidade do Rio Grande (FURG), seguindo os procedimentos descritos a seguir (Fig-3):

4.2.4.4.1. Extração

Para realizar a extração foi utilizado 5 g de sedimento desagregado em gral de ágata, sendo em seguida adicionados padrões surrogados (Naftaleno D-8, Fenatreno D-10, Perileno D-12 Eicoseno, e Hexadeceno), levando-se a um extrator soxhlet por 12 horas utilizando uma mistura 50% de diclorometano e n- hexano. No balão foi adicionado pedaços de cobre limpos e ativados com solução de ácido clorídrico, com a finalidade de eliminar possíveis compostos de enxofre, que são contaminantes nas análises cromatográficas. O extrato foi então concentrado em evaporador rotativo a vácuo até aproximadamente 2 mL. Para a separação dos hidrocarbonetos alifáticos (F1) dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (F2) utiliza-se uma coluna cromatográfica de vidro (cleanup).

4.2.4.4.2. Cleanup

Para a montagem da coluna cromatográfica para realizar o “cleun up”, os reagentes inorgânicos, tais como sulfato de sódio (Na_2SO_4), a alumina e a sílica (SiO_2), foram previamente calcinados em mufla a 400°C , por 6 horas, para a eliminação de resíduos orgânicos que pudessem interferir na realização dos testes. A sílica e alumina após a calcinação foram desativadas à 5%.

Na montagem da coluna cromatográfica colocou-se lã de vidro dentro da coluna de forma que apenas o solvente escapasse pelo orifício, adicionou-se aproximadamente 1g de Sulfato de Sódio (seco em mufla a 200°C por 4 horas). Encheu-se a coluna aproximadamente até a metade com n-hexano para auxiliar na transferência de 3,2g de Sílica e leves batidas nas paredes da coluna para melhor acomodação da sílica. Utilizou-se o n-hexano para transferir 1,8 g de Alumina. Adicionou-se aproximadamente 1g de Sulfato de Sódio, deixando n-hexano escorrer até aproximadamente 5mm acima da parte superior da última camada de Sulfato de Sódio.

Feita a separação dos extratos, cada fração foi novamente concentrada no evaporador rotativo a vácuo até aproximadamente 1 mL, foram adicionados os padrões cromatográficos tetradeceno para as frações de alifáticos e 9,10 dihidroantraceno para os poliaromáticos e então o volume foi aferido a 1mL em balão volumétrico. Junto com as determinações foi feita uma prova em branco para verificar a pureza dos solventes orgânicos e reagentes inorgânicos, assim como a limpeza da vidraria. A F1 contendo os hidrocarbonetos alifáticos foi analisada por GC-FID e a F2 contendo os HPAs por GC-MS.

4.2.4.4.3. Determinação dos Hidrocarbonetos

O equipamento utilizado para a determinação dos hidrocarbonetos alifáticos foi o cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 – acoplado com detector de ionização de chama (GC-FID) e injetor automático de amostra.

Os procedimentos analíticos podem ser visto na figura 3.

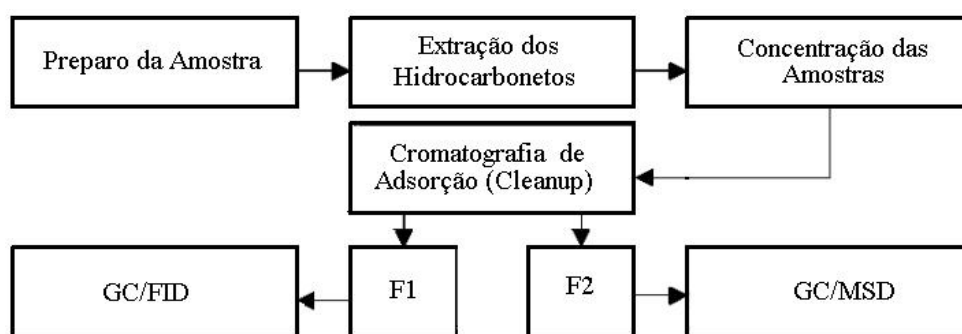


Figura 3 – Esquema das análises dos hidrocarbonetos

A coluna cromatográfica usada foi Elite-1 (Crossbond 100%dimethyl polysiloxane), 30 metros, 0,25mm DI, 0,25µm DF. A temperatura inicial do forno foi de 40°C; aumentando na razão 5°C min até 290°C, sendo mantida por 5 min; continuando aumentando na razão 10°C/min até 300°C, sendo mantida por 10 minutos. O detector foi ajustado na temperatura de 310°C; fluxo gases: hidrogênio (45mL.minP-1P) e ar sintético (450mL.minP-1P) Injetor: modo Splitless, com fluxo de 50mL de hélio após 1 minuto; volume injetado: 1µL; temperatura do injetor: 280°C. Gás carreador: Hélio (1,5mL.minP-1P).

O equipamento utilizado na determinação dos HPAs foi o cromatógrafo de fase gasosa Perkin Elmer Clarus 500 – acoplado com espectrômetro de massa (GC-MS) e injetor automático de amostra. A coluna usada foi Elite-5MS (5% Diphenil – 95% Dimetilsiloxane); 30 metros; 0,25mm DI; 0,25 µm DF O forno usado teve temperatura inicial de 40°C aumentando na razão 10°C min⁻¹ até 60°C; seguido de um aumento na razão de 5°C min⁻¹ até 290°C, sendo mantida por 5 min continuando o aumento da temperatura na razão 10°C min⁻¹ até 300°C, e aí sendo mantida por 10 minutos. O injetor foi utilizado no modo Splitless, com fluxo de 50mL de hélio após 1 minuto; volume injetado de 1µL; temperatura do injetor 280°C; O detector usado foi o MS; temperatura da fonte: 200°C; temperatura da linha de transferência: 280°C; impacto eletrônico: 70 ev. Gás carreador: hélio (1,5 mL.min⁻¹)

5. Resultados e Discussão

Nesta fase são apresentados os resultados obtidos a partir do experimento realizado, o que inclui a análise da granulometria, porosidade do sedimento e os parâmetros físico-químicos: pH, Eh, carbono orgânico total, nitrogênio total, fósforo total, TPH, assim como os hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos.

5.1. Análise granulométrica

Os solos de natureza arenosa são incorrentes, brandos e não são plásticos nem adesivos, enquanto que os solos argilosos são adesivos, plásticos e firmes. Os solos arenosos são pouco compressíveis, mas a maior porosidade dos solos argilosos torna-os mais susceptíveis à compressão. A estrutura do solo descreve o arranjo tridimensional de suas partículas, usualmente unidas em agregados. Os solos argilosos e orgânicos bem agregados e ricos em matéria orgânica apresentam maior porosidade e menor densidade aparente.

A porosidade representa a proporção de espaços vazios presente nos sedimentos, e a porosidade de sedimentos de praia está na faixa de 0,36 a 0,40 (Hardisty, 1990). A porosidade deve ser levada em conta em questões que envolvam a infiltração e a compactação (Cabral, 2000). Estudos de predição de migração de óleo em solos arenosos salientam que a permeabilidade depende principalmente de propriedades geométricas do espaço do poro do solo (Kessler & Rubin, 1987).

Os resultados da análise de granulometria, do experimento são apresentados na forma de valores médios de areia, silte e argila (Tabela 2)

Tabela 2- Composição média (%) do solo

Caixas	Areia	silte	argila	Total
Branco	62,6	6,2	31,2	100
Petróleo	73,4	4,2	22,4	100

Com base nos dados apresentados na Tabela 2 efetuou-se a classificação granulométrica dos sedimentos com emprego do diagrama textural de Shepard, (Fig 4), No estuário da Lagoa dos Patos as amostras predominantemente arenosas são características de áreas rasas nas margens e bancos arenosos, ou de ambientes de alta hidrodinâmica, enquanto as de sedimentos finos, com maior quantidade de silte e argila, são características de zonas mais abrigadas, com circulação mais restrita (Baisch, 1987; BAaisch, 1996; Caliar, 1980).

Os valores da caixa do branco e da do petróleo mostram se tratar de uma areia síltica. Observa-se que as granulométricas das duas caixas apresentam características muito semelhantes com uma predominância da fácies arenosa. Como as duas caixas apresentam o mesmo tipo de granulometria considera-se que esse fator não produza, para fins desse trabalho, diferenças notáveis em relação à taxa de degradação dos hidrocarbonetos entre as caixas do experimento.

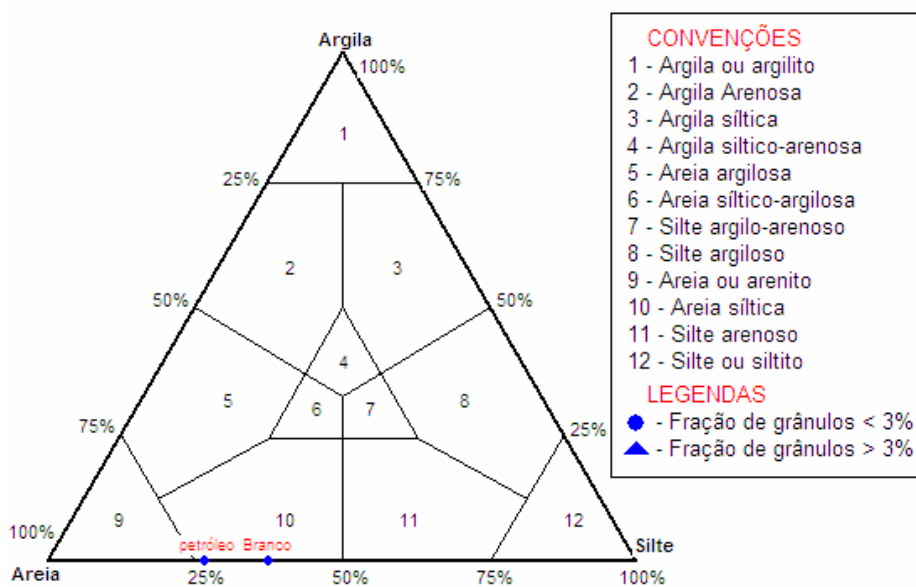


Figura 4- Diagrama triangular de classificação granulométrica dos valores médios do sedimento

A análise da porosidade foi feita no laboratório de sedimentologia da FURG, seguindo o método descrito por Hardisty (1990). A determinação da porosidade do solo das duas caixas, ao final do experimento, apontou os valores de 0,46, para a caixa com petróleo e a porosidade do solo no experimento para o branco apontou o valor de 0,45. Isso não promoveu um comportamento diferente em relação à migração do óleo.

5.2. Análise dos nutrientes- COT, nitrogênio total e fósforo total

Os solos possuem naturalmente uma grande quantidade de microorganismos: bactérias, fungos, protozoários entre outros. Estes microorganismos precisam de uma fonte de carbono para o crescimento celular, assim como de uma fonte de energia além de nitrogênio e fósforo para a manutenção das funções metabólicas necessárias para o crescimento.

Como os microorganismos requerem nitrogênio e fósforo para o crescimento da biomassa, o aproveitamento destes nutrientes no solo onde ocorreu um derrame é um fator crítico para uma possível degradação de petróleo. Quando necessário é possível a aceleração deste

processo pela adição de uréia, fosfatos, fertilizantes do tipo NPK. Portanto, é importante o conhecimento desta necessidade no meio degradado, sabendo que a correção dos níveis possibilita a criação de um ambiente ideal à degradação.

Deve-se ressaltar a importância inicial do ambiente onde ocorre o desenvolvimento dos microrganismos, em virtude das forças que atuam na dinâmica da população e a influência destas sobre o ambiente dependerem das propriedades químicas e físicas do solo.

5.2.1. Carbono orgânico total:

O carbono orgânico constitui o elemento fundamental da matéria orgânica dos solos uma vez que é composta por cerca de 60 % desse elemento, enquanto os demais elementos perfazem o restante. O atributo matéria orgânica nas análises de solo, na verdade é o resultado de uma análise de carbono orgânico multiplicada por aproximadamente 1,72, ou seja, o carbono orgânico e a matéria orgânica são, para a maioria dos casos considerados termos de mesmo significado.

Quando uma molécula do petróleo chega ao solo, ela pode sofrer os processos de degradação e sorção, e os resultados destes dois processos podem ser: a absorção da molécula pelas plantas, a lixiviação da molécula para camadas subsuperficiais do solo, podendo atingir os cursos de água subterrâneos.

A diminuição da taxa de carbono é atribuída à perda por evaporação que se constitui em um dos processos de intemperização mais importantes na redução do volume do óleo derramado durante as primeiras 24-48 horas. Esse processo é responsável por cerca de 75 a 100% da remoção de muitos componentes leves. A radiação solar, quanto maior a incidência, maior é o aumento do processo evaporativo, pois aumenta a temperatura ambiente (CETESB, 2003).

Durante o experimento a concentração de carbono na caixa do petróleo mostrou-se maior que na caixa do branco, apresentando um pequeno aumento na sua concentração nos primeiros dias do experimento e tendendo a diminuir com o passar do tempo (Fig. 5), esta mesma tendência foi verificada no branco.

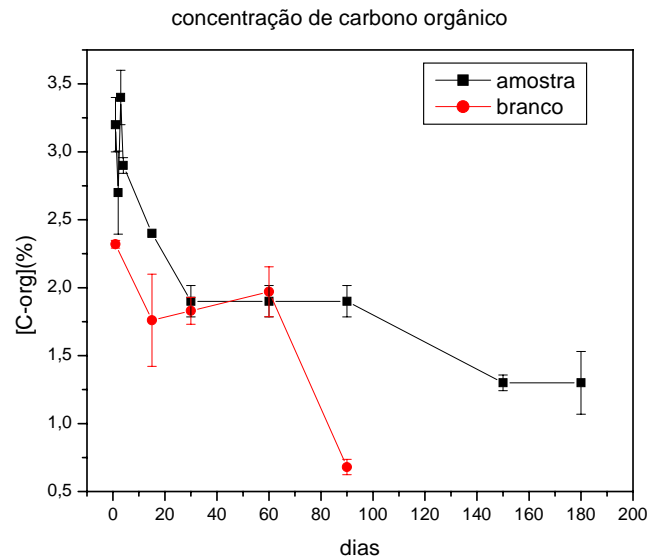


Figura 5 – Concentração percentual de carbono orgânico total

Durante o período do experimento as precipitações pluviométricas apresentaram-se muito abaixo dos níveis normais (anexo 3), o que contribuiu para o aumento da temperatura ambiente e, por conseqüência, a elevação da taxa de evaporação e na diminuição do carbono no experimento nos primeiros dias do experimento. O decréscimo do COT ao longo do experimento está relacionado com a transformação dos hidrocarbonetos do petróleo derramado em outros compostos.

5.2.2. Nitrogênio total :

Durante o experimento foi observado um consumo maior do nitrogênio na caixa contendo petróleo em comparação com a caixa do branco (Fig. 6). Essa diferença pode ser atribuída à um maior consumo deste nutriente pela biota da caixa onde houve o derrame. Como o petróleo é uma fonte de carbono no meio, os microorganismos necessitam dos outros macronutrientes para obedecer à relação ideal de C, N e P. Já que não houve adição de nitrogênio ao meio, a microbiota extrai do ambiente para saciar sua necessidade.

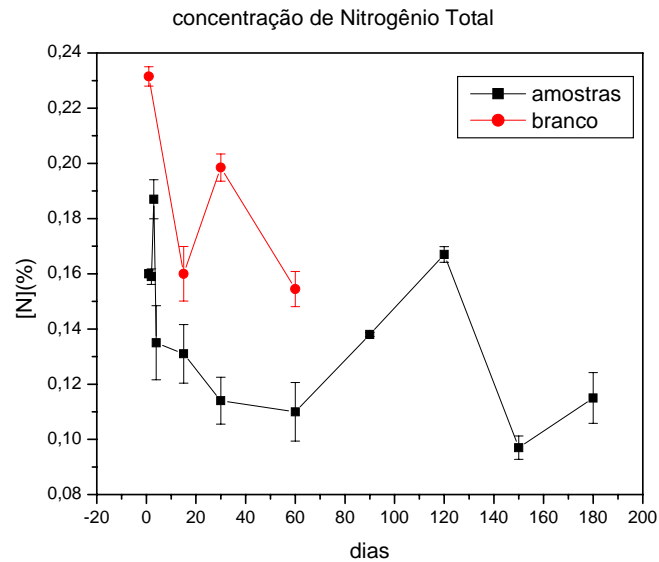


Figura 6 – Concentração percentual de nitrogênio total

5.2.3. Fósforo total :

Em relação ao ensaio em branco os teores de fósforo total no experimento da caixa do petróleo tiveram variações significativas, aumentando inicialmente para depois diminuir e manter-se sempre com teores menores do que os do solo sem derrame (Fig. 7). Este nutriente pode ser considerado como nutriente limitante no crescimento da microbiota. Podemos encontrar nas considerações realizadas no item relativo ao nitrogênio, a provável explicação para esta situação.

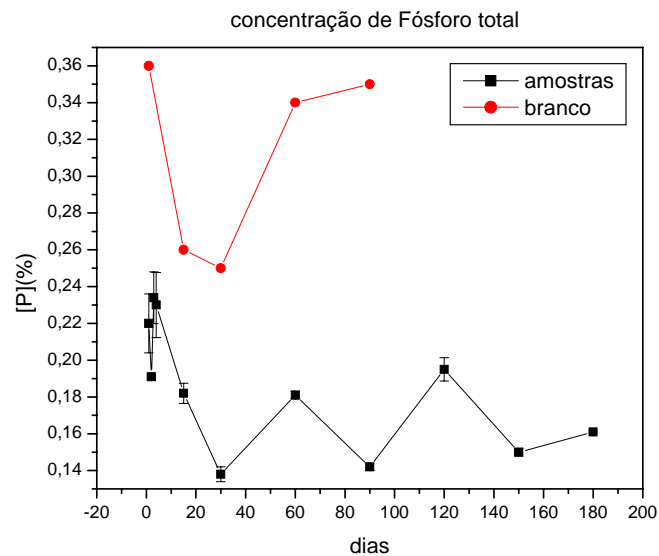


Figura 7 – Concentração percentual de fósforo total

5.3. Potencial hidrogeniônico (pH) e potencial redox (Eh)

Os valores de pH e potencial redox (Eh) são parâmetros muito importantes para o monitoramento dos sistemas marinhos, pois fornecem dados sobre as variações globais das condições ambientais geoquímicas e sobre a tendência da degradação dos componentes dos hidrocarbonetos do óleo.

Os resultados mostram que os sedimentos apresentaram características ácidas, acentuando-se ao final do experimento. Este fato foi melhor observado no final do experimento, onde o pH da caixa do petróleo mostrou o valor de 3,11 (Fig.7). De acordo com Dibble & Bartha, 1979 a biodegradação ocorre com maior eficiência na faixa de pH 7,5 a 7,8. Delaune (1981) e Hambrick (1980) verificaram que o pH afetou a degradação, principalmente dos HPAs, sendo a faixa de valores observado no experimento de 5,6 a 3,11. A biodegradação dos HPAs, no trabalho em questão, teve uma diminuição acentuada no final do experimento correspondendo à pH muito ácido.

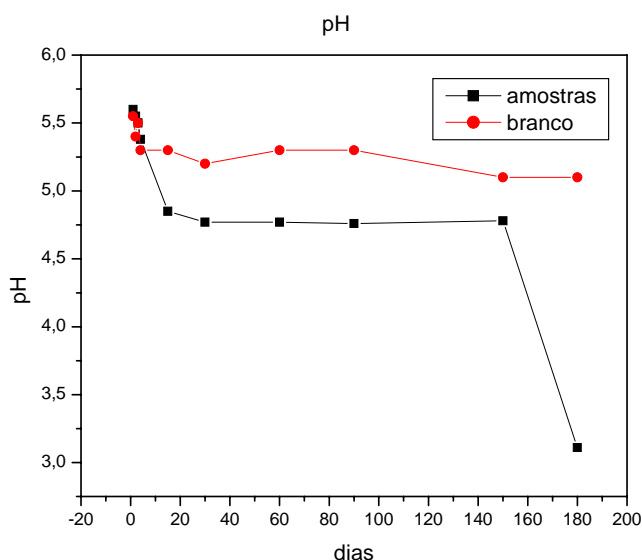


Figura 8 - Resultado do pH durante o experimento por 180 dias

O potencial de Eh dos solos mede o seu estado de oxidação. Nos solos bem arejados os microrganismos oxidam a matéria orgânica. Os parâmetros de Eh apresentados mostram que os sedimentos apresentaram condições fortemente oxidantes. Isto é um fator que influencia a taxa de degradação do petróleo, pois quanto mais oxidante o sedimento mais rápido é a sua degradação (Fig. 9). As variações encontradas no experimento foram de 70 a 220.

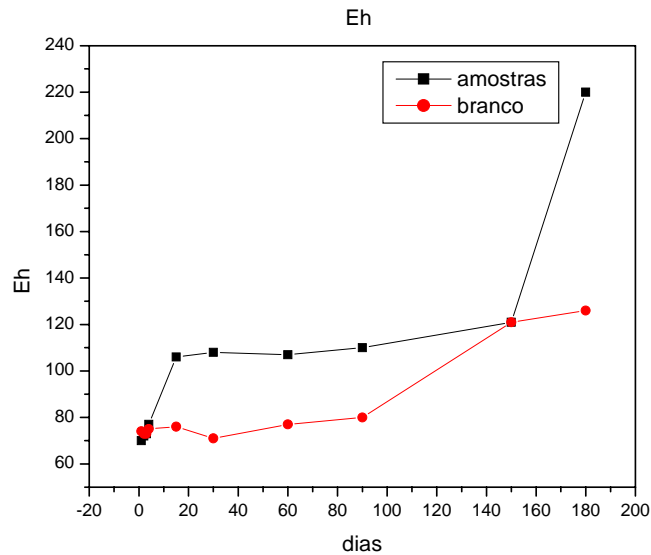


Figura 9- Resultados Eh durante o experimento por 180 dias

5.4. Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

Pode-se notar nos resultados encontrados de TPH que houve comportamento semelhante ao do COT, apresentando um aumento inicial e tendendo a diminuir no final do experimento (fig 10). Este pico observado nos primeiros dias pode ser atribuído a uma recuperação da biota. E a concentração mais baixa no primeiro dia, quando comparado ao quarto dia, pode ser considerada como erro amostral, onde o petróleo pode não estar infiltrado uniformemente no sedimento. Suas concentrações percentuais variaram de 2,13 a 3,85.

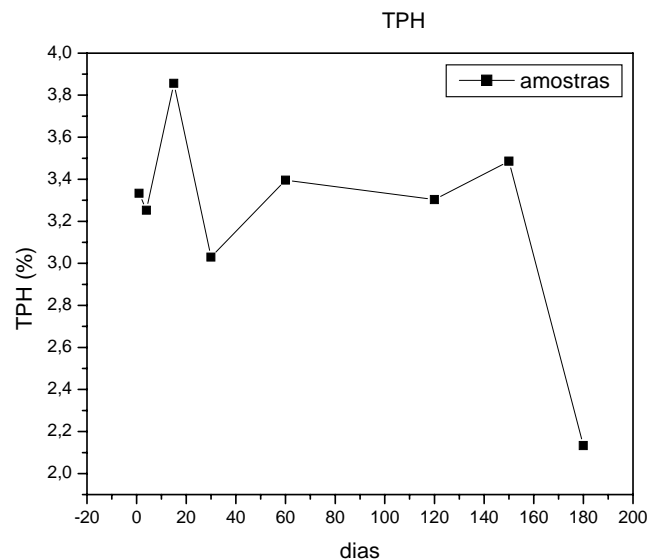


Figura 10 – Concentração percentual de TPH durante o experimento por 180 dias

5.5. Análise dos resultados de hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos e os hidrocarbonetos aromáticos tem sido motivo de importantes estudos ambientais em todo mundo. No Brasil os estudos de natureza ambiental dos hidrocarbonetos estão concentrados especialmente na região sudeste do país (Bícego, 1988; Zamboni, 1993; Milanelli, 1994; Zanardi, 1996; Badaró-Pedroso, 1999; Mariuzzo, 1999; Lourenço, 2003), ou algumas pesquisas no estado do Paraná (Nicodem *et al*, 1997; Nicodem, 1998; Nicodem, 2001; Guedes *et al*, 2003).

Porém, nos últimos anos, a FURG tem desenvolvido trabalhos na área ambiental analisando dos hidrocarbonetos alifáticos e dos HPAs em sedimento, na região sul do Rio Grande do Sul, tais como, Zamboni, 2000; Baisch *et al*, 2000; Lima, 2003; Cordeiro, 2003; Garcia, 2004; Bento *et al*, 2004; Portz, 2005; Pederzolli, 2006; Fonza 2006).

Os resultados obtidos por meio dos cromatogramas apresentam valores específicos referentes às concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e dos hidrocarbonetos aromáticos. Tais valores foram alvos de análise com o fim de verificar o decaimento da concentração inicial até a concentração final dos hidrocarbonetos ao longo do experimento.

As principais fontes naturais de n-alcenos são de plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton e as bactérias (Medeiros, 2000). Os aportes naturais de origem continental são constituídos, na maioria, por n-alcenos derivados de ceras cuticulares de plantas vasculares, que apresentam cadeias longas com número de carbonos ímpares, predominando os compostos C₂₇, C₂₉ ou C₃₁, conforme as características da vegetação local (Eglinton & Hamilton, 1967; Medeiros, 2000).

Os n-alcenos com cadeias moleculares ímpares também predominam na biota marinha, com destaque para os compostos entre C₁₅ e C₂₁. Os n-alcenos de origem fóssil apresentam uma composição variada conforme sua fonte específica: petróleo bruto e derivados do petróleo, podendo apresentar cadeia carbônica de 1 a 40 átomos de carbono, sem a predominância de cadeias carbônicas ímpares ou pares (Simoneit, 1993). Os produtos derivados do petróleo caracterizam-se pela presença de n-alcenos dentro de uma faixa mais restrita de peso molecular, em decorrência dos processos de refino (Tabela 3), onde faz uma comparação das diferentes origens dos n-alcenos.

Tabela 3- Comparação da fonte de n-alcenos ao meio ambiente. Fonte adaptada (Bishop, 1983 e Medeiros 2000).

Organismo	Cadeia Carbônica	Composto Dominante
Bactérias fotossintéticas	C ₁₄ a C ₂₉	C ₁₇ , C ₂₆
Bactérias não fotossintéticas	C ₁₅ a C ₂₉	C ₁₇ -C ₁₉ , C ₂₅
Cianobactérias	C ₁₄ a C ₁₉	C ₁₇

Fitoplâncton	C ₁₃ a C ₂₁	C ₁₇
Zooplâncton	C ₁₈ a C ₃₄	C ₁₈ , C ₂₄
Plantas vasculares	C ₁₅ a C ₃₇	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁
Derivados do petróleo	Temperatura de Destilação °C	Cadeia carbônica predominante
Gasolina	40 a 150	C ₄ a C ₁₀
Nafta	150 a 200	C ₁₀ a C ₁₂
Diesel	250 a 300	C ₁₆ a C ₂₀
Óleo lubrificante	300 a 400	C ₂₀ a C ₂₆

Existem varias relações, índices ou critérios que podem ser utilizados para explicar a origem desses compostos no meio ambiente (Volkman et al., 1992; Colombo et al., 1989). Sendo assim é de grande importância o emprego de alguns destes índices em estudos de áreas possivelmente contaminadas por hidrocarbonetos de origem petrogênica. Neste estudo foram utilizados os seguintes índices: o índice preferencial de carbono (CPI), a razão entre cadeias ímpares e pares (ímpar/par), a relação entre o pristano e fitano (Pristano/Fitano), a concentração n-C₁₇ pela concentração do pristano (C₁₇/Pristano), relação entre cadeias ímpares e pares com menos de 21 átomos de carbono ((Ímpar/Par)< C₂₁) e em cadeias com mais de 22 Carbonos (Ímpar/Par)>C₂₂ a concentração C₁₈ pela concentração do fitano (C₁₈/Fitano), além da concentração da MCNR e da relação entre os alifáticos resolvidos e a MCNR (RES/MCNR).

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

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

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

Durante o experimento os valores de CPI encontrados na caixa do petróleo variaram próximos de um, onde o valor máximo foi de 1,65 e o mínimo foi de 0,77, mostrando a contaminação petrogênica até o fim do monitoramento.

A relação ímpar/par sem a predominância de cadeias carbônicas ímpares ou pares (valores próximos a 1) são normalmente atribuídas a hidrocarbonetos de petróleo. (Volkman et al., 1992). Para o experimento, estes valores variaram entre 0,79 e 0,96, o que corrobora com este índice.

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

Os valores da relação Pristano/Fitano, durante o experimento variaram entre 1,84 e 1,00, o que indica a contaminação por compostos de origem petrogênica.

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

Para estas relações os valores encontrados após 90 dias comprovam a degradação dos compostos, onde para a relação Pristano/C₁₇ os valores estão entre 0,82 e 0,03, e para a relação Fitano/C₁₈ os valores estão entre 1,49 e 1,18.

A presença em maior quantidade de cadeias com, C₁₅, C₁₇, C₁₉ e C₂₁ (Impar/Par < C₂₁) maior que 1 indica fontes de matéria orgânica provenientes de diversos tipos de algas (macro e micro). Já as espécies C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ e C₃₁ (Impar/Par) < C₂₂ maiores que 1 sugere fontes de matéria orgânica oriundas de plantas vasculares (Colombo et al., 1989). Os resultados encontrados para estas relações não foram compatíveis com a literatura, por este motivo não serão discutidos.

A presença de uma mistura complexa não resolvida (MCNR), também chamada de UCM, do inglês *Unresolved Complex Mixture*, na fração saturada, que se apresenta como uma elevação na linha de base do cromatograma (Fig-11) indica a existência efetiva de hidrocarbonetos degradados, estando associada a óleos intemperizados e possíveis aportes crônicos de petróleo. (Simoneit, 1978).

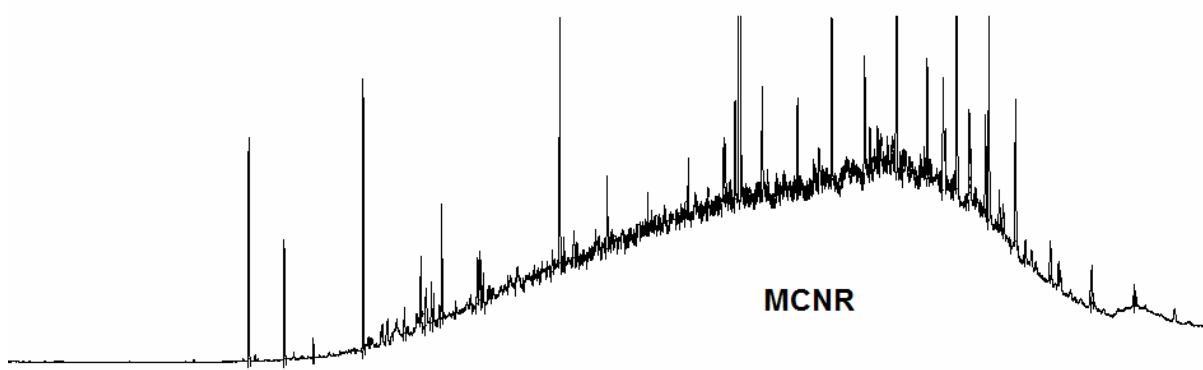


Figura 11 Exemplo de cromatograma com MCNR

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

Durante o experimento a MCNR mostrou o comportamento químico esperado, com um aumento inicial e um decaimento no final de experimento, mostrando a degradação dos compostos leves nos primeiros dias e a degradação dos compostos não resolvidos no final do experimento.

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

Os resultados da análise da relação entre os alifáticos resolvidos e a MCNR mostraram a evolução da degradação do petróleo ao longo do experimento, onde o valor do primeiro dia foi de 0,46 enquanto que o valor após 180 dias foi de 0,046.

O gráfico abaixo (fig 12) apresenta a concentração de hidrocarbonetos alifáticos em µg/mg ao longo do experimento, nota-se que a concentração de todos os compostos analisados com cadeia carbônica com menos de 28 átomos de carbono apresentaram um aumento na concentração nos primeiros 4 dias, exceto as cadeias de 12 e 19 átomos de carbono, fato que não é notado para os compostos com maior peso molecular, que apresentaram uma pequena degradação (\cong 25-30%) neste mesmo período. Observa-se na fig. 13, que todos os compostos analisados mostraram uma alta taxa de degradação exceto o composto C20 que apresentou apenas 37,48% de degradação, sendo que os outros todos tiveram uma degradação maior que 95% tendo como referencia o primeiro dia.

O aumento na concentração verificado entre os hidrocarbonetos com menos de 28 átomos de carbono, influenciou no resultado do somatório dos hidrocarbonetos alifáticos, que também apresentou um aumento de concentração no mesmo período. Um comportamento muito semelhante também foi evidenciado nos resultados dos teores de COT e TPH. Esta elevação na concentração é possivelmente causada pelo crescimento da microbiota do local uma vez que foi observada uma elevada concentração de Pristano neste mesmo dia, confirmando este acontecimento, pois este composto é característico do metabolismo de microorganismos.

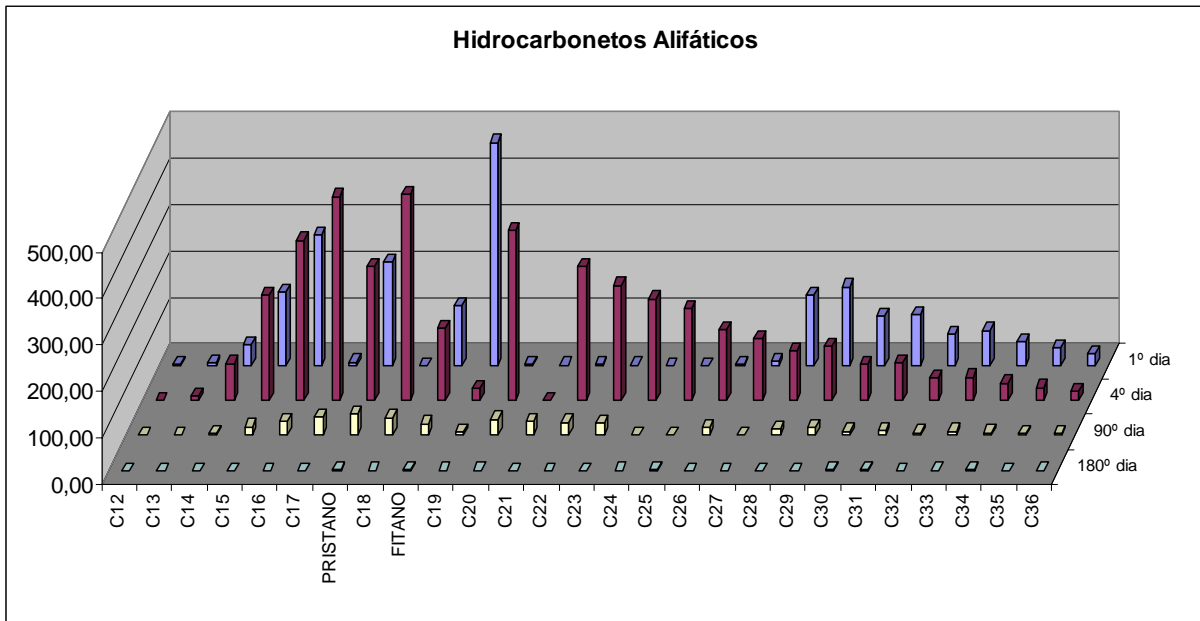


Figura 12 – Concentração em µg/mg dos Hidracarbonetos alifáticos ao longo do experimento

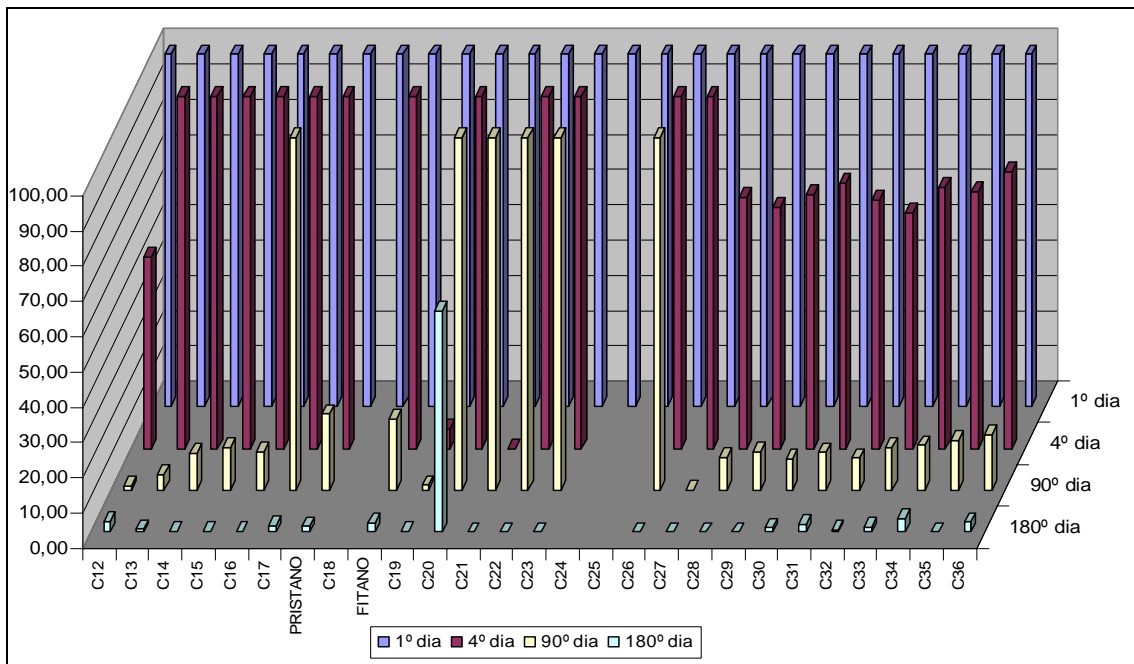


Figura 13 – – Valores percentuais da degradação dos Hidrocarbonetos alifáticos ao longo do experimento

Tomando como referencia o primeiro dia do experimento pode-se notar que houve um decaimento maior que 99% para o somatório de todos os Hidrocarbonetos alifáticos estudados, ao analisar a (fig 14) verificou-se que ela mantém a mesma tendência dos parâmetros de TPH e de COT, mostrando um aumento para os primeiros 4 dias do experimento. Entretanto, observa-se que em 180 dias de experimento, ainda existe a presença de compostos orgânicos oriundos do petróleo, mesmo que em muito pouca quantidade, isto fica evidenciado pelo CPI com valor igual a 1,6 e pela relação impar par de 0,87 que é muito próxima a 1.

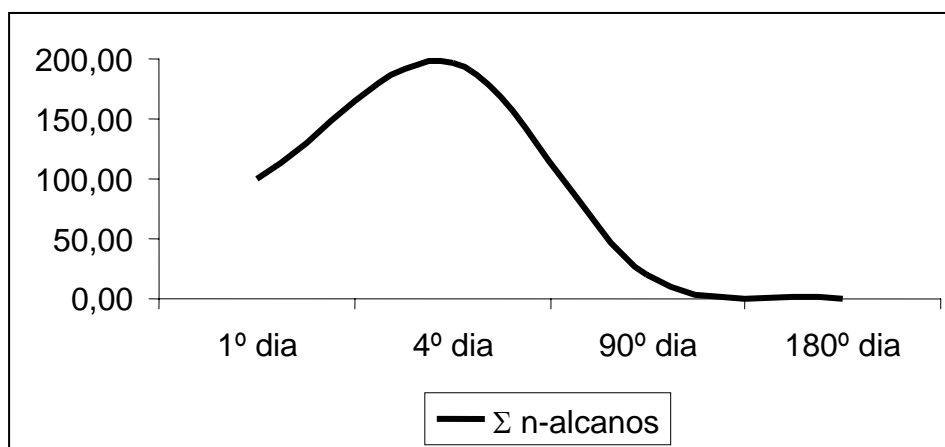


Figura 14 – Resultados do decaimento em porcentagem dos Hidrocarbonetos alifáticos totais

5.6. Análise dos resultados de hidrocarbonetos aromáticos

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

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

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

A razão fluoranteno/pireno é empregada pra estabelecer a temperatura de combustão, valores maior que 1 indica uma combustão de alta temperatura (portanto pirogênico), enquanto que valores abaixo de 1 indicam combustão a menores temperaturas. O emprego de apenas um, ou poucos índices são frequentemente insuficientes e por vezes apresentam resultados conflitantes nas análises de processos ambientais, pois dependem de interações complexas de inúmeros fatores físicos, químicos e biológicos, para os HPAs, os valores encontrados para estas relações não foram compatíveis com a literatura, por este motivo evitou-se a utilização dos índices calculados.

Para determinar a presença de hidrocarbonetos petrogênicos utiliza-se as seguintes razões, nos seus respectivos valores: benzo(a)antraceno / criseno entre 0,06 e 0,4; fluoranteno / pireno entre 0,6 e 1,4; Naftalenos metilados/ naftaleno (metilnaftalenos/naf), mostrando uma

predominância de metilados, indica a presença de HPAs de origem petrogênica no ambiente estudado.

Para o somatório dos 16 HPAs prioritários foi observada um decaimento ao longo do experimento, com exceção da amostra tomada em 180 dias, onde mostrou um aumento (Fig-15).

A análise do somatório percentual dos HPAs de 2-3 anéis foi observada uma diminuição de sua concentrações durante todo o experimento, evidenciando a degradação deste hidrocarbonetos mais leves. A mesma análise feita para o somatório percentual dos HPAs de 4-5 anéis, mostrando um acréscimo relativo em suas concentrações ao longo do experimentos. Este aumento pode ser atribuído à contaminação atmosférica, de origem pirolítica, pois o experimento foi montado em uma área de intenso tráfego náutico e pesca artesanal. Além de estar próximo do centro urbano da cidade do Rio Grande, onde existe grande fluxo de automóveis.

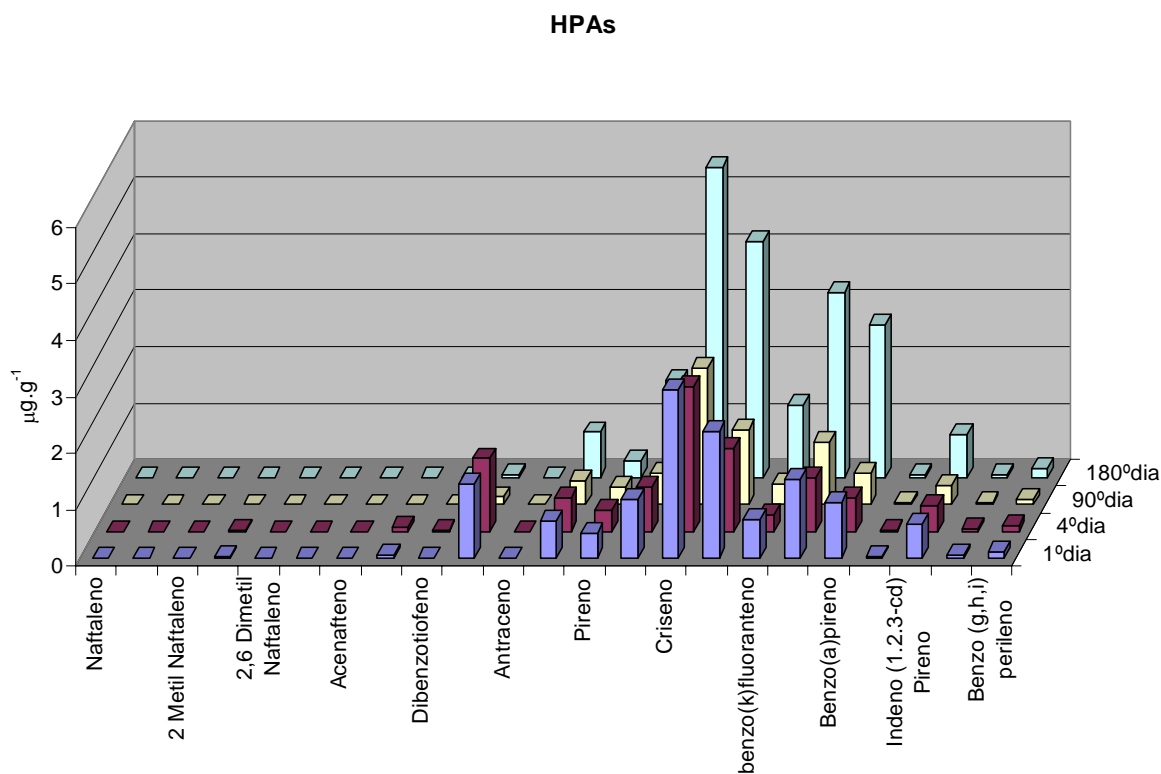


Figura 15 – Concentração em µg/g dos hidrocarbonetos poliaromáticos ao longo do experimento

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos, pode-se elaborar as conclusões que seguem.

- O aumento da acidez e das condições oxidantes do sedimento verificado durante o experimento, são fatores que favoreceram o processo de degradação dos hidrocarbonetos totais;
- Ocorreu um consumo maior do nitrogênio e fósforo na caixa contendo petróleo em comparação com a caixa do branco, indicando que a biota local consumiu os nutrientes do ambiente. Há indicativos que o crescimento da biota pode ter sido limitado pelos teores de fósforo ;
- Os resultados obtidos durante o experimento mostram que o THP é um parâmetro adequado para o monitoramento de derrames de hidrocarbonetos de petróleo;
- Houve um decaimento maior que 99% para o somatório de todos os Hidrocarbonetos alifáticos estudados, mostrando que o período do experimento foi suficiente para a degradação deste composto;
- As espécies dos hidrocarbonetos alifáticos analisados tiveram uma degradação maior que 95% em relação ao primeiro dia do experimento, exceto o composto C20 que apresentou apenas 37,48% de degradação;
- Houve uma diminuição da concentração relativa dos HPAs de 2-3 anéis em relação aos HPAs 4-5 anéis durante todo o experimento, evidenciando a maior degradação dos hidrocarbonetos aromáticos mais leves;
- Verificou-se um significativo aumento do somatório dos HPAs de 4-5 anéis no final do experimento, sugerindo uma fonte de origem atmosférica para este grupo de hidrocarbonetos poliaromáticos;

7. RECOMENDAÇÕES

- A simulação poderá ainda ser feita em vários tipos de sedimentos, sendo efetuadas coletas de testemunho em paralelo para verificar a penetração vertical do petróleo;
- Fazer uma amostragem do branco durante todo o experimento;
- Fazer um monitoramento para um período maior do que o presente trabalho para estimar o tempo de degradação completa do compostos;
- Fazer um acompanhamento meteorológico mais específico durante o experimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS :

- ABOUL-KASSIM, T.A.T. & SIMONEIT, B.R.T.,1996.** Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt .1. Aliphatic hydrocarbons - Characterization and sources. Marine Chemistry .
- BADARÓ-PEDROSO, C. 1999.** Avaliação dos efeitos e identificação da toxicidade de água de produção de petróleo sobre algumas espécies marinhas. Tese de doutorado, Universidade de São Carlos-SP.
- BAISCH, P. 1987.** Les oligo-éléments métalliques dans les sédiments de la Lagune dos Patos. Mémoire de Océanologie, Université de Bordeaux I.
- BAISCH, P. 1996.** Relatório Técnico - Área Geoquímica. EIA/RIMA DEPRC/FURG. Geoquímica dos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos - Elementos metálicos e matéria orgânica (COP, NOP, P-total). FURG - laboratório de Oceanografia Geológica.
- BAISCH, P., ZAMBONI, A., CORDEIRO, L. H. & ROCHA, A. C. 2000.** Nveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos sedimentos do estuário d Lagoa dos Patos, Rio Grande, RS. XIII Sem. Nacional de Oceanografia. Itajaí. SC. Anais.
- BENTO D. M., 2004** Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande. RS.
- BÍCEGO, M. C. 1988.** Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho. Ed Resenha Tributária. São Paulo.
- BOULOUBASSI, I. 1990.** Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sediments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France.
- BOULOUBASSI, I. & SALIOT, A., 1993.** Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). Oceanologica Acta.
- BRENNER, J.M. 1965.** Total Nitrogen. Agronomy, vol 9.
- CABRAL, J.; KOIDE, S.; SIMÕES, S. 2000.** Recursos Hídrico Subterrâneos. Hidrologia aplicada à gestão de pequenas bacias hidrográficas. J. B. D. Piava, Paiva, E.M.C.D.. Santa Maria, RS.

- CALLIARI, L. J. 1998.** Características geológicas. In: SEELIGER, U.; ODEBRECHT, C. & CASTELLO, J. P. eds. Os ecossistemas costeiro e marítimo do extremo sul do Brasil. Rio Grande, Ecoscientia, Cap. 4.
- CALLIARI, L. J., 1980,** Aspectos sedimentológicos e ambientais da região sul da Lagoa dos Patos. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências.
- CETESB. 2003.** Derrames de óleo no mar: aspectos preventivos e corretivos. São Paulo-SP.
- 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 .
- CORDEIRO, L. H. C. 2003.** Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos nos sedimentos do estuário da Lagoa dos Patos. Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande.
- DELAUNE, R.D.; PATRICK, W.H; CASSELMAN, M.E. 1981.** Effect of sediment pH and redox conditions on degradation of benzo(a)pyrene. Mar. Pollut. Bull., V. 12.
- DIBBLE, J.T. Bartha R. 1979.** Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. Applied & Environmental Microbiology, V. 31.
- EHRLIGH, G. G.; GOERLITZ, D. F.; GODSY, E. M.; HULT, M. F. 1982.** Degradation of phenolic contaminants in ground water by anaerobic bacteria. Ground Water. St. Louis Park, V. 20, n. 6.
- Eglinton, G. & Hamilton, R.J. (1967).** Leaf epicuticular waxes. *Science*.
- FERREIRA, H. O. 1995.** Aporte de hidrocarbonetos de petróleo para a Baía de Guanabara - RJ. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
- FREEDMAN, B. 1995.** Environmental ecology: the ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses. 2 nd ed. San Diego, California.
- FRONZA, L.** Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS. Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande.
- GARCIA, M. R. D. 2004.** Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande,RS). Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande.

- GUEDES, C.; LOBO, I.; FACCIONE, M.; LEWIS, R.; PINTO, J. MAZZOCHIM, L.; CAL, I.; TAROZO, R. 2003.** Fotodegradação de diesel e monitoramento do solo e águas superficiais atingidos pelo óleo na região de Morretes-PR. Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004*. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP. Rio de Janeiro-RJ.
- GAUDETTE, H., MULLER, G. & STOFFERS, P. 1974.** An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, V. 44(1).
- GOUGH, M.A. & ROWLAND, S.J., 1990.** Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*.
- HAMBRICK, G. A.; DELAUNE, R. D.; PATRICK, W. H. 1980.** Effect of estuarine sediment pH and oxidation-reduction potential on microbial hydrocarbon degradation. *ApH. Environ. Microbiol*, V. 54.
- HARDISTY, J. 1990.** *Beaches Form & Process*. Londres, Unwin Hyman Ltd.
- KENNISH, M.J. 1992.** *Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects*. CRC Press, Inc. Florida.
- KENNISH, M.J. 1996.** *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. CRC Press, Inc. Boca Raton, FL.
- KENNISH, M.J. 1997.** *Pollution impacts on marine biotic communities*. CRC Press LLC, Boca Raton, FL.
- KESSLER, A. & RUBIN, H. 1987.** Relationships between water infiltration and oil spill migration in sandy soils. *Journal of Hydrology*, v. 91.
- LIMA, G. T. N. P. 2004.** Estudo dos hidrocarbonetos e metais pesados no sistema lagunar e estuarino de Tramandaí-RS. Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande.
- LOURENÇO, R. A. 2003.** Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, esteróis e alquenonas. Dissertação de mestrado. USP, São Paulo-SP.
- MARQUES JR. A. N.; MORAES, R. B. C. & MAURAT C. M. 2002.** *Biologia Marinha*. Rio de Janeiro. P: 311-334, IN: PEREIRA, R. C.; GOMES, A. S. (org.): Interciência.
- MARIUZZO, D. M. 1999.** Estudos da biodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por linhagens de microrganismos nativos isolados de sítios ambientais aquáticos contaminados do estado de São Paulo. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP.

- MEDEIROS, P. M. 2000.** Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos. Dissertação de mestrado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP.
- MILANELLI, J.C.C. 1994.** Efeitos do petróleo e da limpeza por jateamento em um costão rochoso da praia de Barequeçaba, São Sebastião, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. USP. São Paulo, SP.
- MÖLLER Jr., O. O. 1996.** Hydrodynamique de la Lagune dos Patos (30°S, Brésil): Mesures et modélisation. These de Doctorale, Université Bordeaux I, Ecole Doctorale des Sciences de la Terre et de la Mer. Bourdeaux.
- NICODEM, D. E., FERNANDES, M. C. Z., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. 1997.** Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochemistry*, V. 39, n.2.
- NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. 1998.** Photochemistry of petroleum I: systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. *Marine Chemistry*, V. 63, n. 1-2.
- NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., FERNANDES, M. C. Z., CORREA, R. J., SEVERINO, D., COUTINHO, M., SILVA, J. 2001.** Photochemistry of Petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, V. 26, n. 2/3.
- NISHIGIMA, F.N. 1999.** Aplicação da Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho (HPLC) na Purificação e separação de Hidrocarbonetos de Sedimentos das Regiões de Santos e Cananéia - São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. USP. São Paulo.
- PEDERZOLLI, E. M.** Comparação de áreas submetidas a impacto pelo refino de petróleo (RS). Dissertação de Mestrado. Rio Grande: Fundação Universidade do Rio Grande.
- 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.
- RUTTENBERG, K. C. 1992.** Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnology & Oceanography*, V. 37.
- SIMONEIT, B. R. T. 1993.** Hidrotermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: *Organic Geochemistry – Principles and Applications* (M. H. Engel & S. A. Macko, eds) Topics in Geobiology. Plenum Press. New York, V. 11.
- SUGUIO, K. 1973.** Introdução a sedimentologia. Ed. Edgard Blücher. São Paulo. 1ª edição.

UNEP (UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME). 1991. Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies, n° 20.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P. & BAVOR Jr., H. J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. Science total Environment, 112.

WEBER, R. R. e BÍCEGO, M. C. 1987. Distribuição e origem dos hidrocarbonetos parafínicos de sedimentos de superfície da costa do Estado de São Paulo entre Ubatuba e Cananéia. II Simpósio sobre Ecossistemas da costa Sul e Sudeste Brasileira. São Paulo-SP, V.2.

ZAMBONI, A. J. 2000. Caracterização ecotoxicológica do estuário da Lagoa dos Patos no entorno de Rio Grande, RS: Fundamentos e técnicas. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

ZANARDI, E. 1996. Hidrocarbonetos no Canal de São Sebastião e na Plataforma Interna Adjacente – Influência do Derrame de Maio de 1994. Tese de Mestrado, USP.

ZAMBONI, A.J. 1993. Avaliação da qualidade de água e sedimentos do canal de São Sebastião através de testes de toxicidade com *Lytechinus variegatus* (Echinodermata: Echinoidea). Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos – USP.

ANEXOS

Anexo 1- tabelas de resultados

Resultados de HPAs

Compostos	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
	1º dia	4º dia	90º dia	180º dia
Naftaleno	Nd	nd	nd	0,000612
1 Metil Naftaleno	Nd	nd	nd	0,010787
2 Metil Naftaleno	Nd	nd	nd	0,006236
Bifenil	0,034107	0,031349	nd	nd
2,6 Dimetil Naftaleno	0,002088	0,00422	nd	nd
Acenaftileno	0,004872	0,001809	0,000354	0,005581
Acenafteno	Nd	nd	nd	nd
Fluoreno	0,068445	0,079729	nd	nd
Dibenzotiofeno	0,000464	0,030746	nd	nd
Fenantreno	1,32645	1,294951	0,136887	0,061039
Antraceno	Nd	nd	nd	nd
Fluoranteno	0,64942	0,602411	0,430494	0,811999
Pireno	0,446404	0,388546	0,307951	0,301709
benzo (a) antraceno	1,031323	0,791108	0,552329	1,72759
Criseno	2,980974	2,561417	2,428723	5,500872
benzo(b)fluoranteno	2,248724	1,475057	1,316274	4,201256
benzo(k)fluoranteno	0,679118	0,300678	0,365858	1,303802
Benzo(e)pireno	1,392111	0,963677	1,100053	3,289501
Benzo(a)pireno	0,984223	0,606179	0,556047	2,705616
Perileno	0,0303	0,032	0,02928	0,04878
Indeno (1.2.3-cd) Pireno	0,59756	0,47046	0,34228	0,76518
Dibenzo (a,h) antraceno	0,0511	0,04212	0,03404	0,0656
Benzo (g,h,i) perileno	0,11654	0,10108	0,08998	0,16338
Σ 16 HPAs Prioritarios EPA	11,18515	8,715544	6,561218	17,61423
Σ HPAs Totais	12,64422	9,777536	7,690551	20,96954
Σ HPAs 2-3 aneis	2,086311	2,075961	0,567735	0,896254
Σ HPAs 4-5 aneis	10,55838	7,732322	7,122816	20,07329
% 2-3 Aneis	16,50011	21,23194	7,382242	4,274074
% 4-5 Aneis	83,50356	79,08251	92,61776	95,72593
MetilNaf/Naf	Nd	nd	nd	17,63071
Fl/Pi	0,153326	0,205198	nd	nd
Bz(a)An/Cris	0,345968	0,308856	0,227415	0,314057
Fen/Ant	Nd	nd	nd	nd

Resultados de Hidrocarbonetos alifáticos

Compostos	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			
	1ºdia	4ºdia	90ºdia	180ºdia
C12	1,44	0,78	0,02	0,04
C13	5,63	10,12	0,24	0,04
C14	44,31	79,35	4,67	0,08
C15	156,31	227,22	18,88	0,19
C16	281,06	344,73	30,98	0,21
C17	6,91	438,52	39,07	0,12
PRISTANO	222,03	287,23	47,85	3,44
C18	0,00	443,67	38,35	0,65
FITANO	127,70	155,91	25,65	3,41
C19	479,75	25,83	6,52	0,62
C20	1,84	365,49	35,43	1,15
C21	0,27	0,00	29,36	0,00
C22	1,48	287,08	28,93	0,00
C23	0,19	247,66	27,82	0,00
C24	0,00	218,38	0,00	0,74
C25	0,00	198,54	0,00	1,52
C26	1,05	152,38	17,72	0,00
C27	7,33	131,92	0,00	0,00
C28	149,67	106,56	14,05	0,00
C29	168,47	115,36	18,20	0,00
C30	106,37	76,64	9,47	1,26
C31	108,15	81,29	11,61	2,31
C32	67,86	47,74	6,18	0,44
C33	74,74	49,88	9,05	1,01
C34	50,39	37,32	6,40	1,91
C35	37,37	27,27	5,29	0,00
C36	24,94	19,61	3,88	0,69
S n-alcános	2123,00	4176,10	432,88	13,66
S resolvidos	7819,15	6744,23	790,90	74,37
UCM	16730,24	15509,94	5406,91	2222,06
Pristano/C17	32,12	0,66	1,22	28,63
Fitano/C18	0	0,3514	0,6690	5,2727
Pristano/Fitano	1,738708	1,84232	1,86527	1,009626
Impar/Par	1,48	0,79	0,96	0,87
(Impar/Par)<21	1,908461	0,711495	1,05048	0,798247
(Impar/Par)>22	0,986308	0,900837	0,830796	0,958282
CPI	1,02975	1,165321	0,770761	1,657935

Resultados de TPH

Dias	Concentração de TPH (%)
1	3,33
4	3,25
15	3,86
30	3,03
60	3,40
120	3,30
150	3,49
180	2,13

Resultados do Carbono Orgânico

Dias	Concentração do Carbono (%)
1	3,2
2	2,73
3	3,4
4	2,93
15	2,4
30	1,93
60	1,93
90	1,86
120	2,46
150	1,36
180	1,33

Resultados do Fósforo

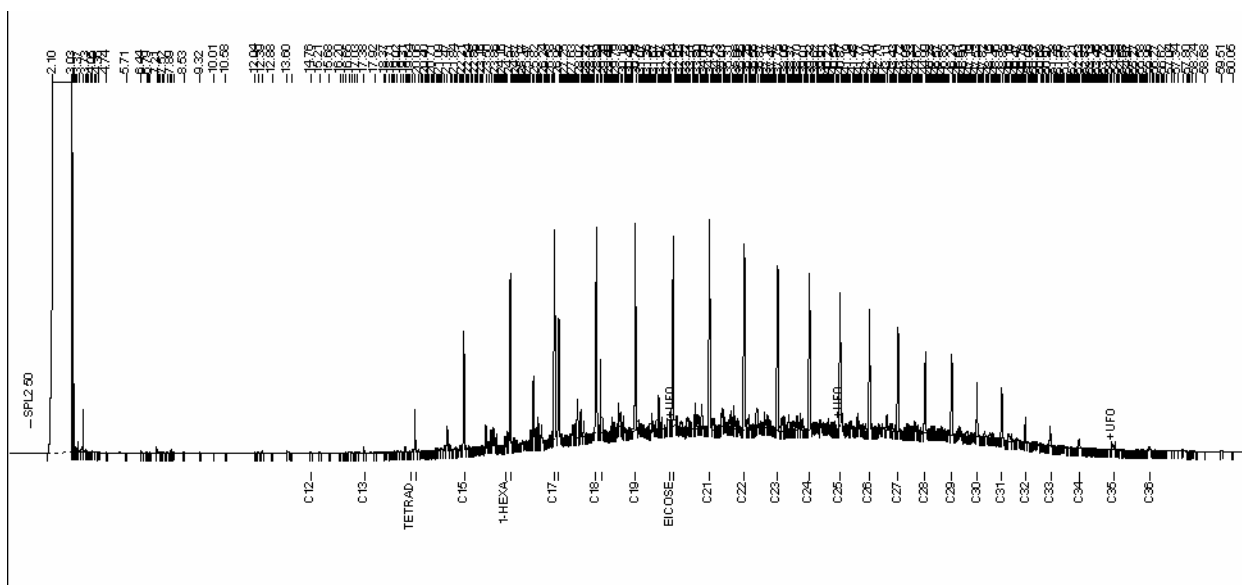
Dias	Concentração de Fósforo (%)
1	0,22
2	0,19
3	0,23
4	0,23
15	0,18
30	0,14
60	0,18
90	0,14
120	0,20
150	0,15
180	0,16

Resultado do Nitrogênio

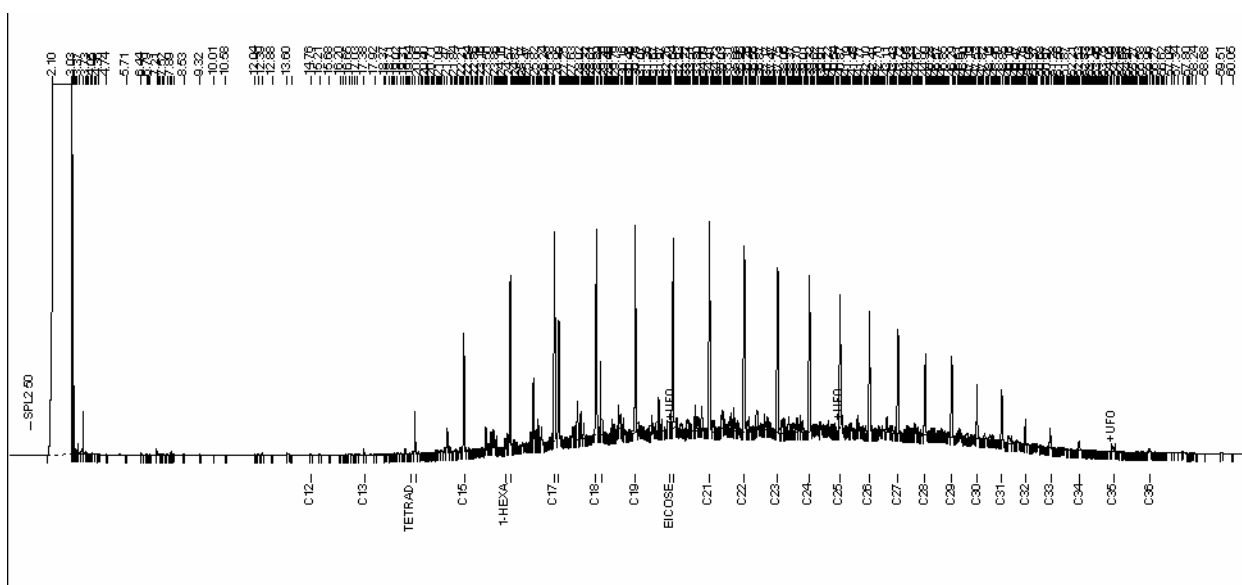
Dias	Concentração do Nitrogênio (%)
1	0,16
2	0,16
3	0,19
4	0,13
15	0,13
30	0,11
60	0,11
90	0,14
120	0,17
150	0,10
180	0,11

Anexo 2 – Cromatogramas

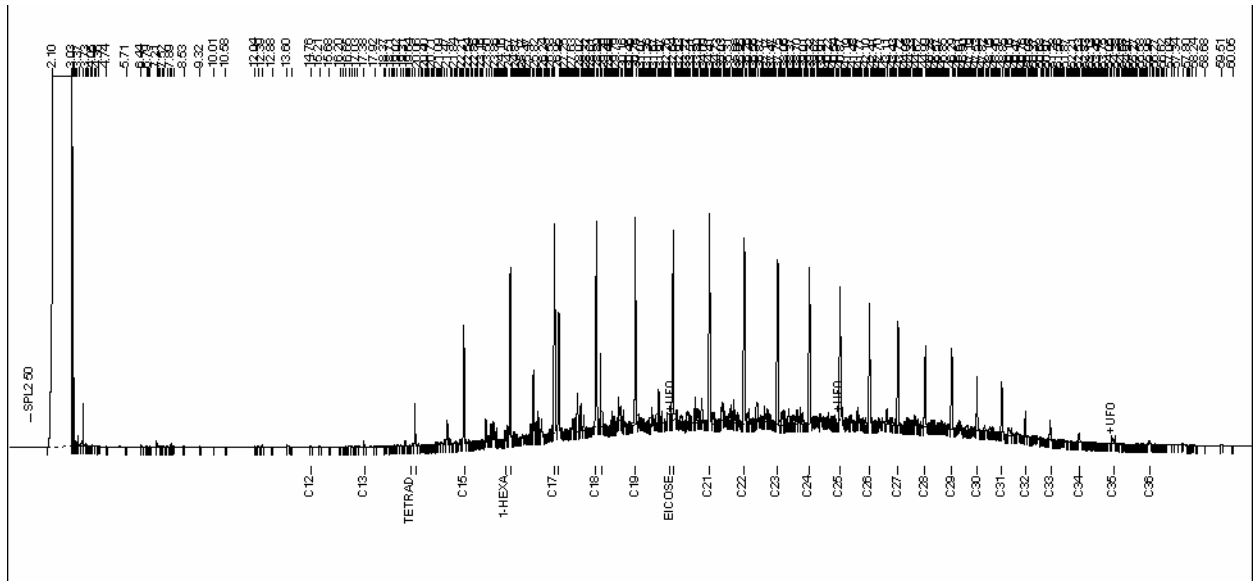
Cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos para o dia 1º



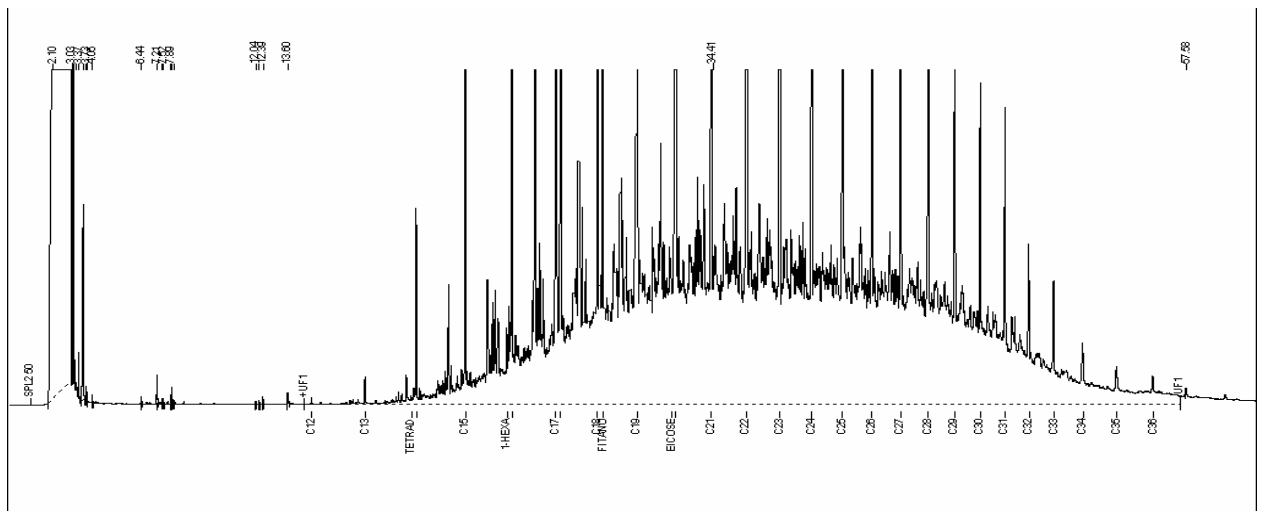
Cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos para o dia 4º



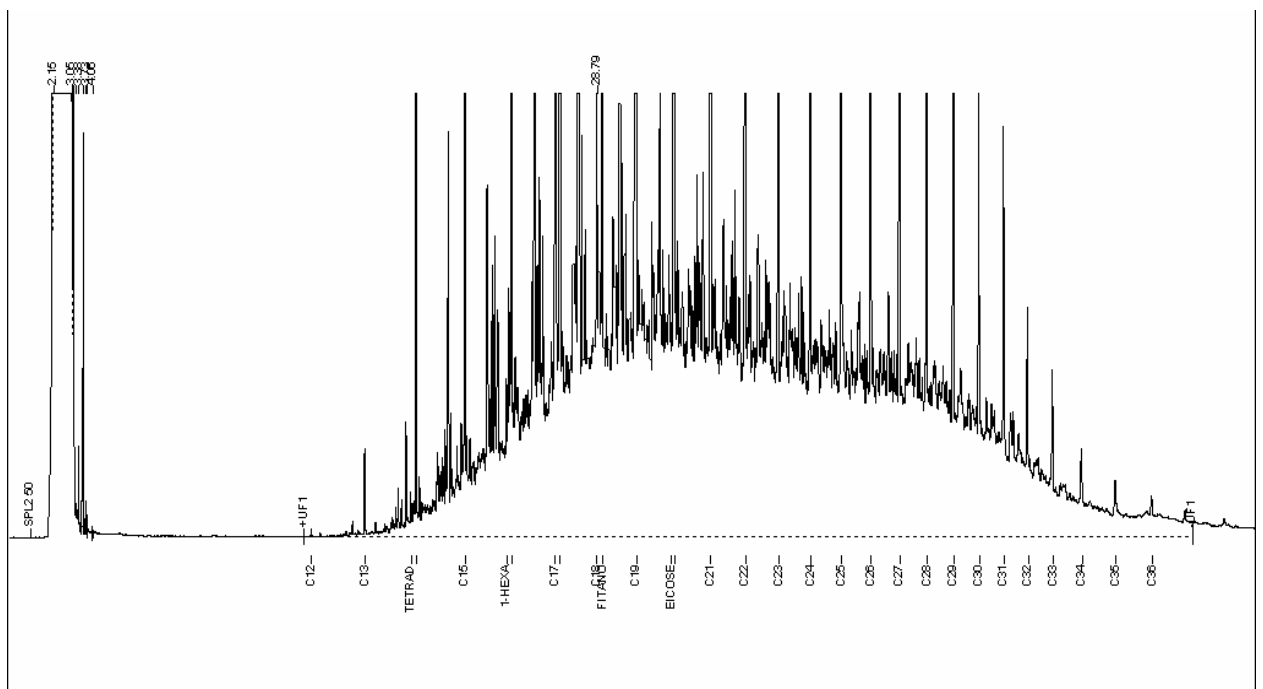
Cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos para o dia 90°



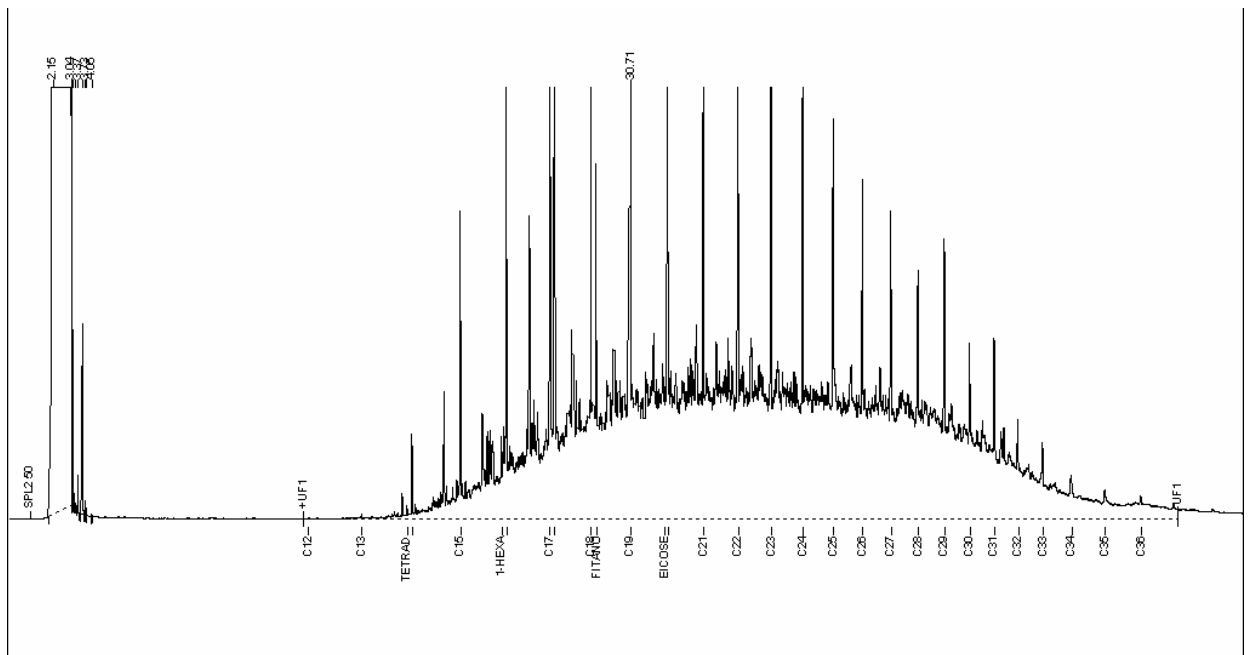
Cromatograma de HPAs para o dia 1°



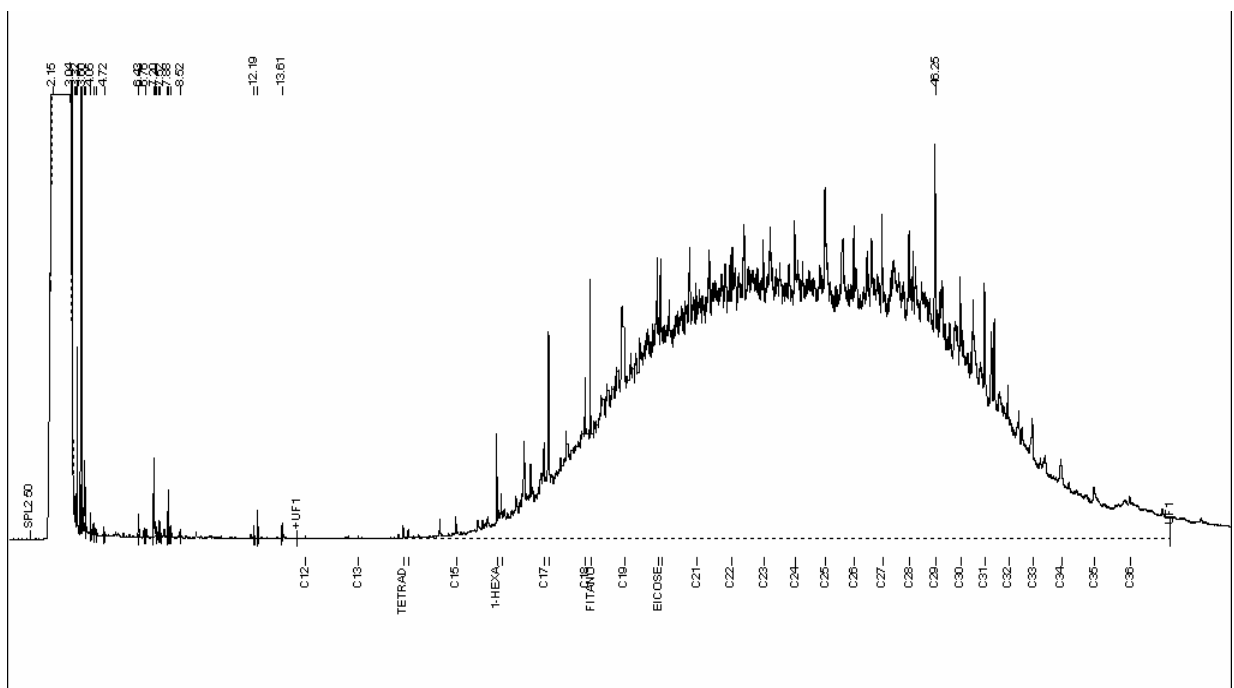
Cromatograma de HPAs para o dia 4°



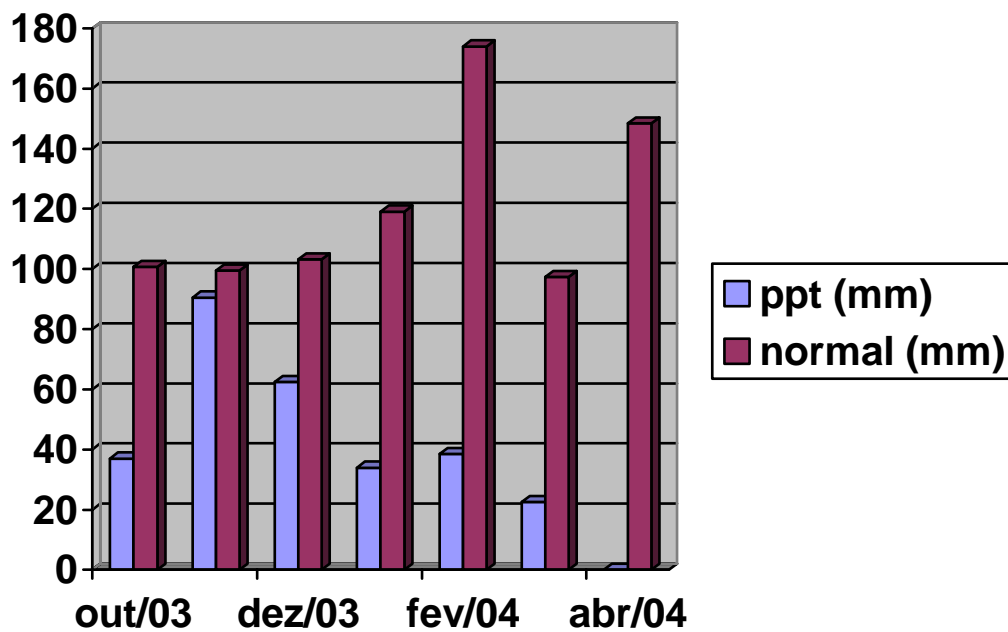
Cromatograma de HPAs para o dia 90°



Cromatograma de HPAs para o dia 180°



Anexo 3 - Dados sobre precipitação pluviométrica na cidade do Rio Grande no ano do experimento



Fonte: FURG