



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO LAGUNAR SUL SANTO
ANTÔNIO-IMARUÍ-MIRIM, SC**

MORGANA FRENA

FLORIANÓPOLIS - SC

2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO LAGUNAR SUL SANTO
ANTÔNIO-IMARUÍ-MIRIM, SC**

Trabalho acadêmico de conclusão de curso submetido à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau Bacharel em Química

MORGANA FRENA

Orientador: Professor Doutor Luiz Augusto dos Santos Madureira

Co-Orientador: Rafael Taroza

FLORIANÓPOLIS - SC

2008

MORGANA FRENA

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM
AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO COMPLEXO LAGUNAR SUL
SANTO ANTÔNIO-IMARUÍ-MIRIM, SC

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
disciplina QMC5510 - Estágio Supervisionado
da Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito parcial para obtenção do grau
Bacharel em Química.

Aprovado em 21 de novembro de 2008.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Alessandra Furtado da Silva – UFSC

Prof. Dr. Almir Spinelli - UFSC

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira - UFSC

*“ Reparta o seu conhecimento.
É uma forma de alcançar a imortalidade”.*

Dalai Lama

Dedico este trabalho aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais e avós, que me incentivaram incondicionalmente, com muito amor e carinho.

Ao Professor e orientador Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira, pela oportunidade de iniciar na pesquisa, pela atenção dedicada e todo o ensinamento transmitido, o meu MUITO OBRIGADO.

A todos os demais professores da Universidade Federal de Santa Catarina, por terem sido peça fundamental durante todo o meu percurso acadêmico.

Ao co-orientador Rafael Tarozo, por toda a contribuição durante minha iniciação científica.

Aos colegas do laboratório 216: Anderson, César, Cristiane, Evandro, Isadora, Josi e Silvane, pela convivência diária, por compartilharem comigo os melhores e piores momentos nessa caminhada, sempre dispostos a me ajudar.

Aos colegas vizinhos do laboratório 214, pelo estímulo, companhia diária nos cafés e festas de grupo, o que tornou tudo mais divertido.

Aos amigos que conquistei durante a graduação, em especial a Fernanda, Iolana, Josi e Misael, que acompanharam de perto o desenvolvimento deste trabalho.

A minha amiga Talita pelo companheirismo diário.

Ao meu namorado Gabriel, pelo apoio e carinho.

A Central de Análises da Universidade Federal de Santa Catarina.

Ao PIBIC/CNPQ/UFSC, pela concessão de bolsa de iniciação científica.

...e acima de tudo a Deus.

RESUMO

Amostras superficiais de sedimento foram coletadas ao longo do Complexo Lagunar Sul Santo Antônio-Imaruí-Mirim. A composição química do extrato orgânico sedimentar foi analisada e caracterizada pelas técnicas de análise elementar, granulometria, cromatografia gasosa (GC/FID) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Este estudo foi realizado com o intuito de avaliar a presença de hidrocarbonetos que indiquem a origem da matéria orgânica (biogênica e antropogênica) encontrada no sedimento. As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos variaram de 113 a 34.883 $\mu\text{g g}^{-1}$ em relação ao carbono orgânico total (COT). Os cromatogramas obtidos revelaram abundância de hidrocarbonetos com cadeias hidrocarbônicas longas ($> \text{C}_{17}$), com predomínio de ímpares sobre os pares e máximos em C_{27} , C_{29} e C_{31} , indicando matéria orgânica de origem terrestre. Uma série de compostos do tipo triterpenóides, pertencentes ao grupo dos hopanos, foi identificada por meio do monitoramento do fragmento m/z 191. Observou-se predominância dos hopanos de estereoquímica $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, mais estável termodinamicamente frente aos outros estereoisômeros, e normalmente presente em derivados de petróleo. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus homólogos foram identificados em todas as amostras em estudo. Os valores das razões entre MetilFEN/FEN, FLUO/PIR e FLUO/(FLUO+PIR) indicaram que os HPA são de origem petrogênica e/ou pirolítica.

Palavras-chave: sedimento; hidrocarbonetos; cromatografia gasosa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alguns dos principais grupos de compostos orgânicos encontrados no petróleo.....	11
Figura 2. Evolução da matéria orgânica durante e após a sedimentação.....	13
Figura 3. Cromatograma parcial de uma típica distribuição de hidrocarbonetos lineares presente em sedimentos não contaminados por derivados de petróleo (Killops e Killops, 1993). Os números em cima dos picos indicam a quantidade de átomos de carbono na série homóloga.....	14
Figura 4. Rota diagenética do fitol a pristano e fitano.....	16
Figura 5. Bacteriohopanotetrol sintetizado por bactérias e os estereoisômeros formados nos sedimentos.....	17
Figura 6. Imagem de satélite da área de estudo, com delimitação dos locais de amostragem.....	23
Figura 7. Fluxograma de extração com as duas frações obtidas a partir da amostra de sedimento.....	27
Figura 8. Equações utilizadas na quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos.....	28
Figura 9. Distribuição granulométrica das frações de areia, silte e argila nas amostras superficiais de sedimento do Complexo lagunar do Sul do Estado de Santa Catarina.....	30
Figura 10. Curva de calibração realizada para a quantificação do hidrocarboneto C ₁₇ , identificado nas amostras de sedimentos.....	32
Figura 11. Cromatograma da fração dos hidrocarbonetos alifáticos do ponto Canal B, mostrando típica distribuição dos alcanos (os valores acompanhados do C indicam o número de átomos de carbono). PI = Padrão interno; PRI = Pristano; FIT = Fitano.....	33
Figura 12. Fragmentação característica da molécula de hopano.....	36
Figura 13. Fragmentogramas de massas m/z 191, característico dos hopanos. Amostra de sedimento Canal A.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores característicos de índices moleculares para estimar origem pirolítica e petrogênica dos HPA.....	19
Tabela 2. Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA.....	20
Tabela 3. Posição geográfica das amostras de sedimentos coletadas no Complexo Lagunar Sul, SC.....	22
Tabela 4. Equipamentos.....	23
Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados durante a extração e fracionamento do extrato orgânico proveniente das amostras de sedimentos.....	24
Tabela 6. Condições cromatográficas para análise da fração F1.....	27
Tabela 7. Condições de análise para a fração F2 e identificação dos hopanos.....	29
Tabela 8. Teor de COT, NT, ST e razões C/N e C/S.....	31
Tabela 9. Teor de hidrocarbonetos e suas respectivas razões.....	34
Tabela 10. Identificação dos picos de hopanos.....	37
Tabela 11. HPA identificados e seus respectivos fragmentos.....	38
Tabela 12. Razões de HPA nas amostras em estudo.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS

- CHNS** - Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
- C/N**- Razão molar entre Carbono e Nitrogênio
- CNPq**- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- COT** – Carbono orgânico total
- C/S**- Razão molar entre Carbono e Enxofre
- F1** - Fração 1
- F2** – Fração 2
- ECD**- do inglês *Electron Capture Detector*
- EPA** – do inglês *Environmental Protection Agency*
- FEN** – Fenantreno
- FIT**- Fitano
- FLUO**- Fluoranteno
- GC/FID** – do inglês *Gas Chromatography with Flame Ionization Detector*
- GC-MS** – do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometry*
- GPS** - do inglês *Global Positioning System*
- HPLC** - do inglês *High Performance Liquid Chromatography*
- HPA**- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- LQAG** – Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica
- m/m**- massa/massa
- m/z** – razão massa/carga
- IPC** – Índice Preferencial de Carbono
- NT**- Nitrogênio total
- ST**- Enxofre total
- PA** – Pureza Analítica
- PIR** – Pireno
- PIBIC** – Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica
- PRI**- Pristano
- RTA** – Razão entre a abundância relativa de compostos de origem terrestre e de origem aquática
- USEPA** – do inglês *United States Environmental Protection Agency*
- v/v** – volume/volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO.....	11
2.2. BIOMARCADORES.....	12
2.2.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	13
2.2.1.1. Hidrocarbonetos lineares.....	13
2.2.1.2. Hidrocarbonetos isoprenóides.....	15
2.2.1.3. Cicloalcanos ou naftênicos.....	16
2.2.2. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS.....	18
3. OBJETIVOS.....	21
3.1. OBJETIVO GERAL.....	21
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1. AMOSTRAGEM.....	22
4.2. EQUIPAMENTOS.....	23
4.3. REAGENTES E SOLVENTES.....	24
4.4. LIMPEZA DA VIDRARIA.....	24
4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS.....	24
4.6. ANÁLISES EFETUADAS.....	25
4.6.1. ANÁLISE ELEMENTAR GRANULOMETRIA.....	25
4.6.2. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.....	25
4.6.2.1. Ativação do cobre.....	25
4.6.2.2. Extração.....	26
4.6.2.3. Separação por cromatografia líquida em coluna.....	26
4.6.2.4. Identificação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1. GRANULOMETRIA E ANÁLISE ELEMENTAR.....	30
5.2. EXTRATO LIPÍDICO.....	32
5.2.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (F1).....	32
5.2.1.1. Distribuição e teor de hidrocarbonetos.....	32
5.2.1.2. Hopanos.....	35
5.2.2. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS (F2).....	37
6. CONCLUSÕES.....	40
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
ANEXO A – Dados das curvas analíticas realizadas para a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos	45
ANEXO B - Cromatogramas das amostras de sedimentos (F1)	46
ANEXO C - Fragmentogramas de massa m/z 191 para identificação dos hopanos.....	51

1. INTRODUÇÃO

Ambientes estuarinos são regiões que apresentam alta produtividade primária, atuam como área de reprodução para diversas espécies marinhas e abrigam elevada densidade populacional, entre outras características singulares. Ao mesmo tempo, essas áreas são de interesse para uma grande variedade de atividades humanas (Massone, 2004).

O complexo lagunar Santo Antônio-Imaruí-Mirim, localizado no sul do estado de Santa Catarina, é conhecido não só pela beleza cênica mas, infelizmente, pelos constantes conflitos causados no entorno dessa região. Dentre as principais atividades responsáveis pelos impactos nesse ambiente costeiro destacam-se: extração e beneficiamento de carvão, produção agropecuária - arroz, batata, fumo e suínos - pesca artesanal e pequenas e médias indústrias.

Diante deste cenário, o estudo da matéria orgânica sedimentar, por meio da determinação de hidrocarbonetos, permite obter informações relacionadas à sua origem e composição. O cálculo de diversos índices entre a concentração desses compostos servirá como ferramenta para distinguir fontes biogênicas de antropogênicas.

Este trabalho será utilizado como material de referência geoquímica para futuros estudos de impactos ambientais na região do maior complexo lagunar no sul do estado de Santa Catarina.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO

O óleo cru de petróleo consiste de uma mistura complexa de milhares de compostos orgânicos sólidos, líquidos e gasosos. Hidrocarbonetos com 4 a 26 átomos de carbonos são os mais abundantes. Esses compostos compreendem em peso mais de 75% do óleo. Uma variedade de hidrocarbonetos é encontrada, com átomos de carbono e hidrogênio arranjados em cadeias normais, ramificadas, ou cíclicas, incluindo compostos aromáticos (Tissot e Welte, 1984).

A composição média de hidrocarbonetos no petróleo é de 33% de alcanos, 32% de cicloalcanos e 35% de hidrocarbonetos aromáticos (Killops e Killops, 2005). Alguns dos mais importantes grupos encontrados no petróleo são mostrados na Figura 1.

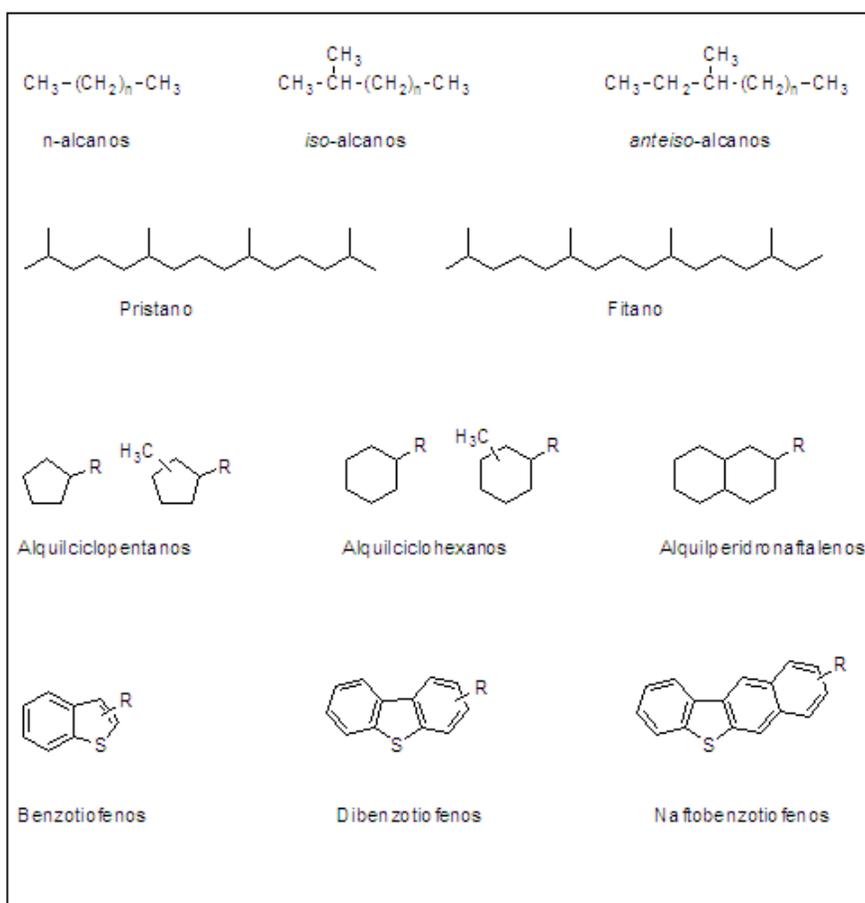


Figura 1. Alguns dos principais grupos de compostos orgânicos encontrados no petróleo (Killops e Killops, 2005).

2.2. BIOMARCADORES

Tissot e Welte (1984) afirmaram que o petróleo resulta de uma série de transformações biológicas, químicas e físicas, ocorridas com a matéria orgânica proveniente de plantas terrestres e aquáticas, e que podem ser divididas em três etapas chamadas de: diagênese, catagênese e metagênese.

Durante a diagênese ocorrem processos de desfuncionalização e insolubilização dos constituintes da matéria orgânica (por exemplo, carboidratos, lipídios e proteínas), por meio da ação de microrganismos, sendo então transformados em ácidos fúlvicos, húmicos e humina. Com o progressivo soterramento da matéria orgânica juntamente com os minerais provenientes do solo, ocorre um aumento nas reações de condensação. O resultado desse processo é a formação de uma rocha sedimentar, enriquecida de matéria orgânica insolúvel em água e que é denominada de querogênio.

Na etapa seguinte, denominada de catagênese, ocorre um aumento de temperatura e pressão devido ao soterramento continuado da rocha sedimentar (Figura 2). Nessa etapa ocorre a degradação térmica do querogênio com o surgimento da maioria dos hidrocarbonetos que compõem o petróleo.

A etapa final do processo é a metagênese, alcançada apenas em grandes profundidades, elevadas temperaturas e pressões, condições nas quais o querogênio e ou os hidrocarbonetos são craqueados levando à formação de metano e resíduo de carbono.

Durante a diagênese e a catagênese, algumas moléculas específicas dos precursores biológicos do petróleo, mesmo tendo participado de reações químicas, mantêm íntegras suas estruturas básicas. Esses compostos orgânicos, conhecidos como biomarcadores, são encontrados em amostras geológicas com estruturas que sugerem uma relação com seus precursores biológicos. Biomarcadores podem apresentar alto grau de ordem em sua estrutura molecular e são resistentes; e por isso, considerados fósseis geoquímicos. (Peters e Moldowan, 1993).

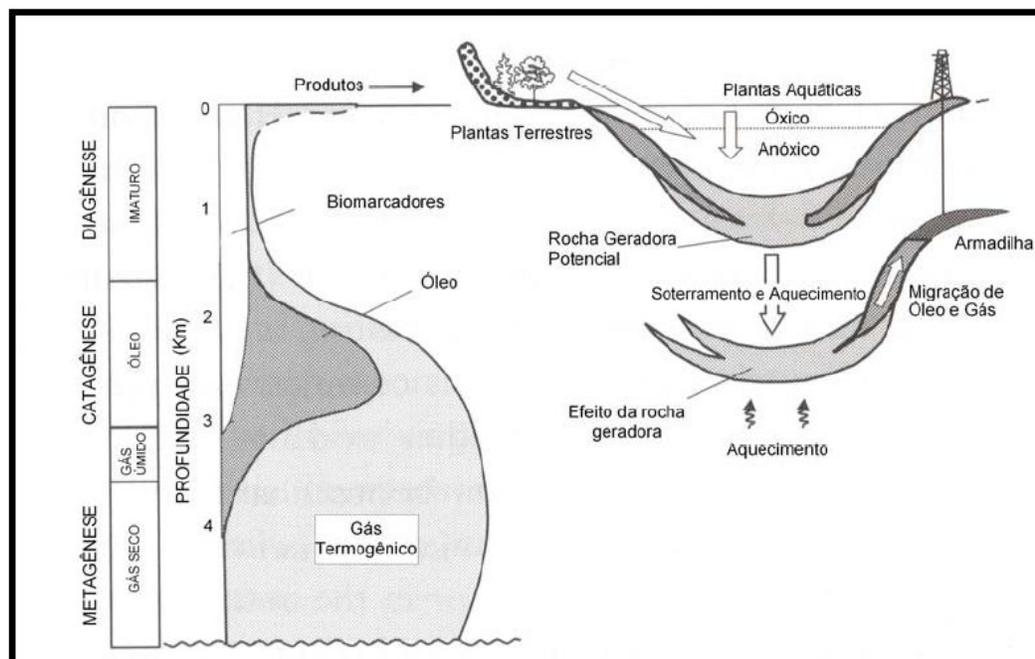


Figura 2. Evolução da matéria orgânica durante e após a sedimentação (modificado de Peters e Moldowan, 1993).

2.2.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

2.2.1.1. Hidrocarbonetos lineares

Os hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeias abertas não-ramificadas podem ser sintetizados por organismos terrestres, como plantas superiores e bactérias, ou por seres marinhos como fitoplâncton e zooplâncton, predominando a síntese dos alcanos lineares com cadeias ímpares de carbono (Volkman et.al., 1980).

Um perfil típico de hidrocarbonetos lineares encontrados em sedimentos não contaminados pode ser observado na Figura 3. Nota-se o predomínio dos alcanos lineares ímpares em relação aos demais compostos.

A presença de hidrocarbonetos lineares com predominância de compostos com números ímpares de carbono (em maior quantidade o C_{27} , C_{29} e C_{31}) é usada como indicativo do aporte de plantas superiores no sedimento, sendo as ceras dessas plantas sua principal fonte. Por outro lado, o aporte fitoplanctônico pode ser reconhecido pela presença de parafinas consideradas de cadeias médias, tais como o C_{15} , C_{17} e C_{19} (Volkman et.al., 1980).

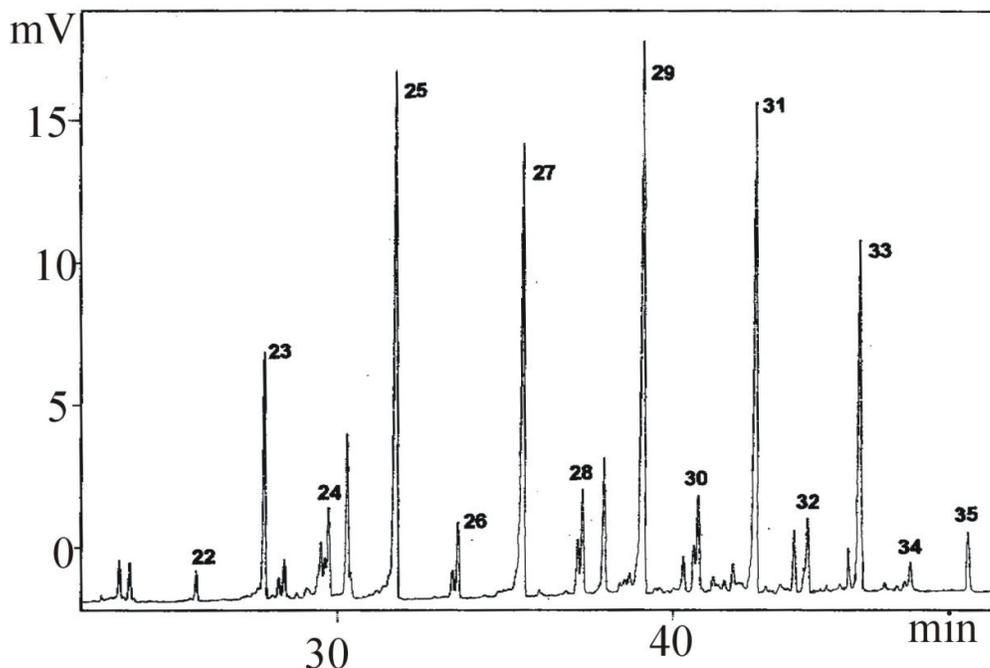


Figura 3. Cromatograma parcial de uma típica distribuição de hidrocarbonetos lineares presente em sedimentos não contaminados por derivados de petróleo (Killops e Killops, 1993). Os números em cima dos picos indicam a quantidade de átomos de carbono na série homóloga.

Alguns índices foram criados para facilitar a avaliação das fontes de matéria orgânica. Um desses índices é o IPC (Índice Preferencial de Carbono), introduzido há mais de quarenta anos, e que fornece uma boa estimativa sobre a origem da matéria orgânica baseando-se apenas na distribuição relativa dos hidrocarbonetos lineares (Bray e Evans, 1961). O índice é calculado com base na razão das concentrações dos hidrocarbonetos lineares ímpares pelos pares (Equação 1).

$$IPC = \frac{2(\sum \text{ímpares } C_{25} - C_{33})}{\sum (\text{pares } C_{24} - C_{32}) + \sum (\text{pares } C_{26} - C_{34})} \quad (\text{Equação 1})$$

Para os vegetais terrestres, os valores típicos de IPC variam de 2 a 40. Entretanto, o valor de IPC fica bem próximo da unidade quando são analisadas amostras de regiões contaminadas por petróleo ou que apresentam intensa ação de microrganismos (Killops e Killops, 2005). Outro índice muito utilizado é o RTA (razão entre a abundância de compostos de origem terrestre e aquática). Assim, quando

RTA > 1, predomina a matéria orgânica de origem terrestre, enquanto se RTA < 1, a matéria orgânica pode ser considerada predominantemente de origem aquática (Bourbonniere e Meyers,1996). O RTA é calculado pela concentração de hidrocarbonetos lineares característicos de fontes terrestres pela concentração dos hidrocarbonetos lineares característicos de fontes aquáticas(Equação 2).

$$RTA = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19}) \quad (\text{Equação 2})$$

2.2.1.2. Hidrocarbonetos isoprenóides

Hidrocarbonetos isoprenóides são formados por meio de unidades repetidas de C₅ (isopreno). As formas mais comuns são C₁₉ e C₂₀, pristano e fitano, respectivamente. (Killops e Killops, 2005).

Pristano (2, 6, 10, 14-tetrametilpentadecano) e fitano (2, 6, 10, 14-tetrametilhexadecano) são produtos da alteração geológica do fitol (C₂₀H₄₀O) e outros produtos de isoprenóides naturais, não sendo constituintes primários da biota terrestre (Peters e Moldowan,1993; Medeiros *et.al.*, 2005). Sua formação está associada a condições oxidantes (pristano) e/ou redutoras (fitano), como pode ser observado na Figura 4.

As razões nC₁₇/Pristano e nC₁₈/Fitano são utilizadas para avaliar a presença de óleo e a biodegradação relativa dos *n*-alcanos. Baixos valores para esses índices geralmente sugerem a presença de óleo degradado. No entanto, deve-se tomar cuidado ao usar esses índices, pois o pristano e o fitano presentes no óleo cru podem ser de origem natural (zôoplancton, algas ou bactérias). Geralmente um alto valor na razão Pristano/Fitano (entre 3 e 5) ou a dominância de apenas um isoprenóide (pristano) indica a origem biogênica (UNEP/IOC/IAEA,1992). Contudo, valores abaixo de 1,0 não são determinantes para revelar o impacto do meio por óleo. A utilização de outros parâmetros, com o IPC, faz-se necessário para inferir a origem dos hidrocarbonetos (Steinhauer e Boehm, 1992).

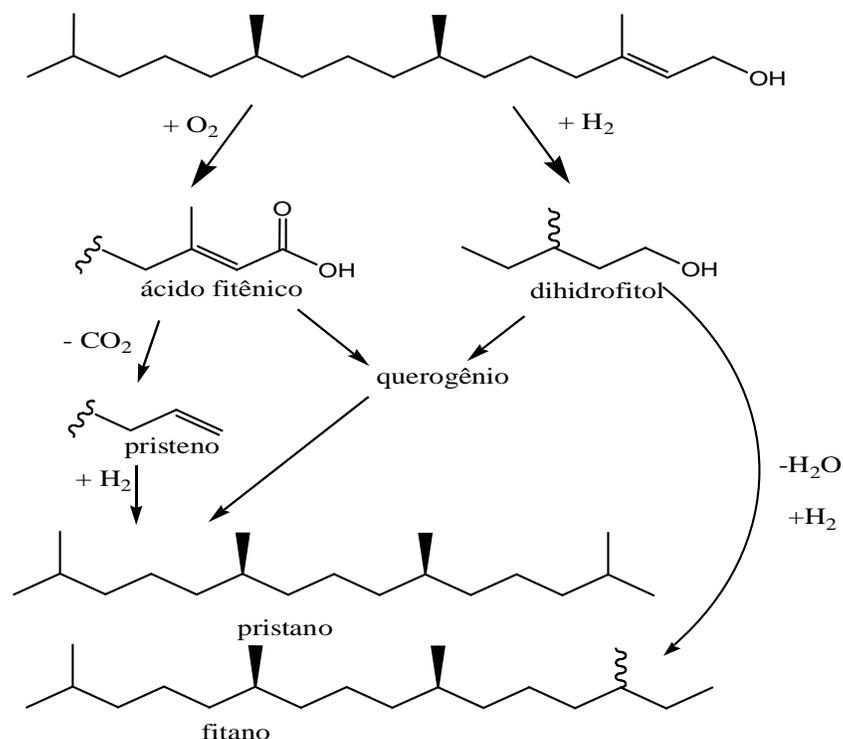


Figura 4. Rota diagenética do fitol a pristano e fitano (modificado de Steinhauer e Boehm, 1992).

2.2.1.3. Cicloalcanos ou naftênicos

Os cicloalcanos apresentam fórmula geral C_nH_{2n} e são constituídos de cadeia carbônica cíclica e saturada. Dentre os cicloalcanos, uma categoria importante como marcador biológico é a dos terpenóides (Killops e Killops, 2005).

Os terpenóides são uma classe de compostos que contêm grande diversidade de estruturas e funções, variando de voláteis (feromônios sexuais) a borrachas naturais. São biossintetizados a partir de unidades de acetato derivadas da produção primária do metabolismo de ácidos graxos, carboidratos e alguns aminoácidos. Todos apresentam unidades isoprênicas, característica dessa classe (Killops e Killops, 1993). Uma classe de triterpenos que tem grande impacto na geoquímica do petróleo são os hopanos, considerados os produtos naturais mais abundantes na Terra, cuja avaliação fornece informações quanto à maturação do sedimento. Os hopanos são encontrados num grupo de bactérias aeróbicas, com cadeias que geralmente variam de C_{29} a C_{35} (Ourisson e Albrecht, 1992).

Os hopanos com mais de 30 átomos de carbono são chamados homohopanos (o prefixo homo se refere à adição de grupos CH_2 à cadeia lateral ligada ao carbono 21 da molécula de hopano). Os homohopanos apresentam, normalmente, cadeias laterais longas contendo um átomo de carbono assimétrico, gerando uma série de homohopanos, com seus respectivos epímeros 22R e 22S (Figura 5; Peters e Moldowan, 1993).

A redução de ácidos hopanóicos e polióis produz hopanos com a configuração $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, que ocorre em organismos (Figura 5). Em sedimentos pouco transformados, a estereoquímica $17\beta(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ prevalece. Contudo, por meio de alterações térmicas no sedimento, esta pode ser convertida a $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$, por ter maior estabilidade termodinâmica (Ensminger *et.al.*, 1977). Essas transformações estereoquímicas dão a correlação entre a distribuição de estereoisômeros e o grau de maturação da matéria orgânica sedimentar, uma vez que as alterações resultam de processos geotérmicos.

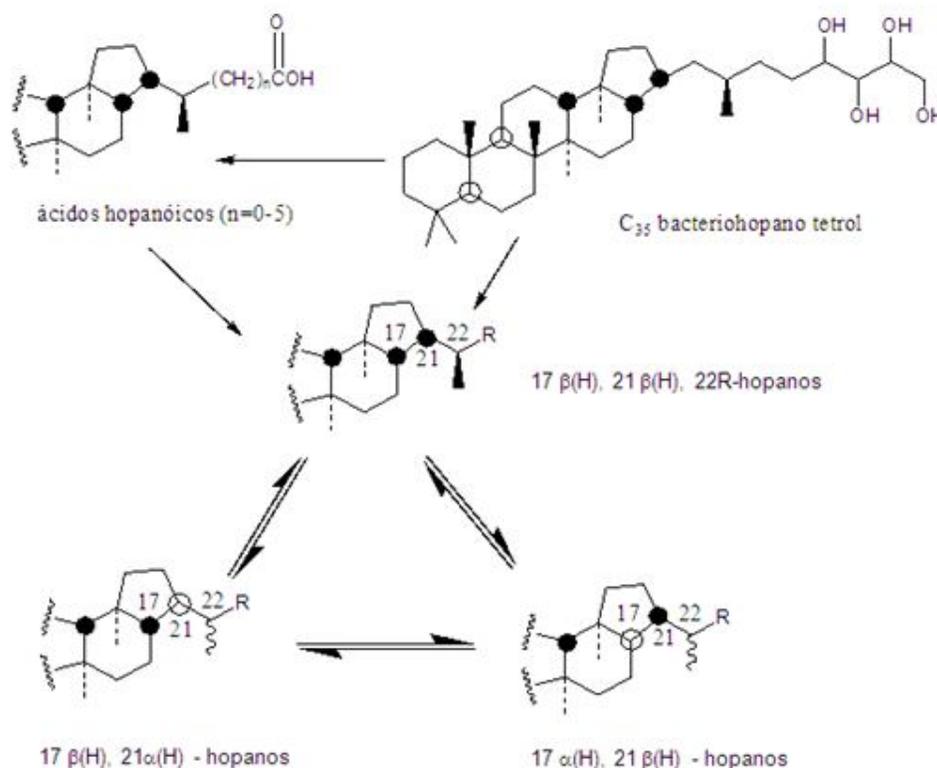


Figura 5. Bacteriohopanotetrol sintetizado por bactérias e os estereoisômeros formados nos sedimentos (Ensminger *et.al.*,1977).

2.2.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Essas substâncias são encontradas como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (Netto *et.al.*,2000). Não ocorrem naturalmente em organismos, mas, ainda assim, são amplamente encontrados em solos, águas e sedimentos. São obtidos pela alteração da matéria orgânica, segundo os processos de: (a) modificação microbiana dos precursores biogênicos pouco depois da deposição sedimentar, (b) diagênese à baixa temperatura por longos períodos (milhares de anos), ou (c) rearranjos dos produtos da combustão da matéria orgânica formando moléculas aromáticas polinucleares (Meyers, 2003).

Além das fontes biogênicas, os HPA podem ser de fontes antropogênicas, sendo que as principais são de origem pirolítica e petrogênica. A origem pirolítica está relacionada majoritariamente à combustão incompleta de combustíveis, como carvão mineral, óleo, madeira e gás natural (Readman *et.al.*, 2002). As fontes petrogênicas estão relacionadas aos processos de exploração, armazenamento, transporte e consumo de petróleo, além do descarte de efluentes industriais e urbanos (Yunker *et.al.*, 2003).

Os HPA de origem pirolítica são preferencialmente os compostos de elevada massa molar (4 a 7 anéis aromáticos), sem derivados alquilados; enquanto fontes petrogênicas apresentam maiores quantidades dos HPA alquilados em relação aos não alquilados, e seus compostos geralmente são de baixa massa molar (1 a 3 anéis aromáticos) (Ibrahim, 2004).

Para a investigação de possíveis fontes desses compostos, alguns índices moleculares baseados na razão da concentração de alguns HPA podem ser calculados. Tem-se observado que a combustão ou processo de pirólise produz HPA com razão fenantreno/antraceno menor que 10, enquanto para matéria orgânica alterada termicamente por processos geoquímicos, como óleo cru, são encontrados valores maiores do que 50. Essa diferença na quantidade de antraceno pode ser atribuída ao seu alto calor de formação - 5,48 kcal/mol, maior que o do fenantreno. Outro par de isômeros usado para distinguir entre tipos de combustão é a razão Fluoranteno/Pireno, que discrimina combustão petrogênica de outros tipos de combustão (Fang *et.al.*,2007).

Estas razões foram estabelecidas com base em dados da literatura, envolvendo inúmeros estudos com amostras de diferentes origens. Alguns valores característicos são mostrados na Tabela 1.

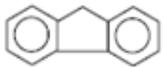
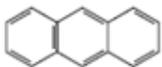
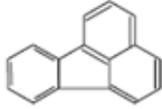
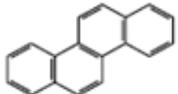
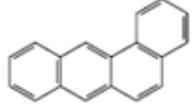
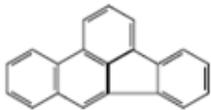
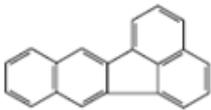
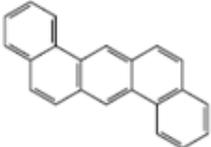
Tabela 1. Valores característicos de índices moleculares para estimar origem pirolítica e petrogênica dos HPA

Razão	Faixa limítrofe	Origem	Referência
FLUO/PIR	< 1	Petrogênica	Mille et. al., 2007
	>1	Pirolítica	Readman et.al.,2002
FLUO/ (FLUO + PIR)	< 0,4	Petrogênica	Mille et. al., 2007
	>0,4 e < 0,5	Combustão de petróleo	
	> 0,5	Combustão de carvão	
Metil FEN/ FEN	0,5 – 1,0	Pirolítica	Mille et al., 2007
	> 2	Petrogênica	

Por apresentarem elevada toxicidade, alto poder carcinogênico e serem recalcitrantes no ambiente (Netto *et. al.*, 2000), esses compostos foram incluídos na lista dos contaminantes orgânicos prioritários por organizações mundiais como a USEPA (Tabela 2).

A base para a pesquisa do mecanismo da atividade carcinogênica e mutagênica de hidrocarbonetos aromáticos é o benzo(a)pireno, um dos mais potentes carcinógenos em humanos. Do ponto de vista clínico, os HPA causam principalmente problemas pulmonares, de pele, bexiga e neoplasmas hematopoéticos. Para identificar o risco de uma pessoa desenvolver esses cânceres, é essencial estabelecer o tipo e a quantidade absorvida de metabólitos em fluidos corporais. Um biomarcador usado é o 1-hidroxipireno. (Kubiak *et.al.*, 1999).

Tabela 2. Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA

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

Fonte: Fronza, 2006.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a composição química do extrato orgânico sedimentar do ambiente aquático da região do complexo lagunar Santo Antônio-Imaruí-Mirim, no Sul do estado de Santa Catarina, visando identificar, nas amostras de sedimentos superficiais, possíveis grupos de hidrocarbonetos derivados de petróleo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar e determinar qualitativamente os principais grupos de compostos orgânicos (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos) presentes nas amostras de sedimentos do complexo lagunar Santo Antônio-Imaruí-Mirim;
- Avaliar a presença de compostos orgânicos que indiquem o tipo de fonte da matéria orgânica (plantas, bactérias e petróleo) encontrada no sedimento;
- Aplicar os índices baseados na abundância relativa dos hidrocarbonetos para avaliar níveis de contaminação na região.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. AMOSTRAGEM

A coleta das amostras dos sedimentos superficiais no complexo lagunar Santo Antônio-Imaruí-Mirim, na região sul de Santa Catarina, foi realizada em janeiro de 2007. A equipe de campo (composta pelo professor orientador, dois barqueiros e alunos do laboratório de geoquímica) utilizou um barco de pequeno porte equipado com um navegador GPS.

Com o auxílio de um amostrador do tipo van Veen, foram coletadas 11 amostras em 4 locais ao longo do complexo lagunar (interface com água; 0-10 cm de profundidade – Tabela 3; Figura 6).

As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de vidro previamente calcinados, e levadas em caixas de isopor até o laboratório, onde foram mantidas congeladas a -4°C.

Tabela 3. Posição geográfica das amostras de sedimentos coletadas no Complexo Lagunar Sul, SC

Local	Ponto	S	WO
Santa Marta	1	28° 33.845´	48° 50.125´
	2	28° 33.949´	48° 50.362´
Imaruí	3	28° 24.588´	48° 52.828´
Canal	4	28° 32.135´	48° 49.750´
Santo Antônio	5	28° 28.367´	48° 51.277´



Figura 6. Imagem de satélite da área de estudo, com delimitação dos locais de amostragem.

4.2. EQUIPAMENTOS

A Tabela 4 apresenta os equipamentos utilizados nesse trabalho.

Tabela 4. Equipamentos

Equipamento	Fabricante	Modelo
Agitador de tubos vortex	PHOENIX	AP 56
Agitador magnético	Microquímica	MQAMA 301
Analizador Elementar CHNS	Carlo Erba	EA 1110
Balança Analítica	Bel Mark	210 A
Centrífuga Excelsa Baby II	Fanen	206R
Cromatógrafo a gás	ThermoFinigan	Trace GC Ultra
Espectrômetro de massas	Fining	Polares-Q
Estufa	Quimis	Q317B242
Liofilizador	Heto	CT 60 E
Mufla	Quimis	Q317B242
Rota vaporizador	Fisaton	802
Ultra-som	Unique	USC 1450 (25 kHz)

4.3. REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Reagentes e solventes utilizados durante a extração e fracionamento do extrato orgânico proveniente das amostras de sedimentos

Solventes e reagentes	Fabricante	Pureza
Ácido clorídrico	Synth	PA
Algodão de vidro	Synth	PA
Alumina	Fluka Chemicals	
Cobre em pó	Vetec	PA
Diclorometano	Mallinckrodt Chemika	HPLC
Extran MA 02 neutro	Merck	
Hexano	Baker	Pesticida
Metanol	Nuclear	HPLC
Nitrogênio	White Martins	Grau (ECD)
Sílica gel	Merck	PA

4.4. LIMPEZA DA VIDRARIA

A vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro e água em abundância. Em seguida, mergulhadas em solução de Extran 5% (v/v) e enxaguadas com água desionizada. Para eliminar resíduos orgânicos, parte da vidraria (não volumétrica ou aferida) foi calcinada em mufla a 400°C. Após o processo de lavagem, a vidraria foi acondicionada em local apropriado e manuseada apenas com o uso de luvas de polietileno, evitando-se assim qualquer tipo de contaminação.

4.5. PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de sedimento de superfície foram liofilizadas, maceradas, peneiradas (malha de 0,125 mm) e acondicionadas em recipientes de alumínio

previamente calcinados, sendo posteriormente armazenadas em congelador até a realização das extrações.

4.6. ANÁLISES EFETUADAS

4.6.1. ANÁLISE ELEMENTAR E GRANULOMETRIA

Para a análise elementar, pesou-se 20 mg de cada amostra (acondicionadas em pequenos frascos de vidro). Em seguida, adicionou-se cerca de 0,3 mL de ácido clorídrico a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para descarbonatação, seguida de lavagem com água desionizada. As amostras foram encaminhadas à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, para determinação das porcentagens de carbono orgânico, nitrogênio, hidrogênio e enxofre.

Para a análise granulométrica, pesou-se 50 g de cada amostra. Estas foram então encaminhadas ao Laboratório de Geociências da UFSC, com o objetivo de se obter a composição granulométrica com as diferentes frações: areia fina, silte e argila.

4.6.2. DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS

4.6.2.1. Ativação do cobre

As amostras de sedimento foram tratadas com cobre ativado. Esse procedimento é realizado para se retirar todo o enxofre elementar presente, que interfere no sinal cromatográfico. Em um frasco de vidro calcinado, pesou-se cerca de 2 g de cobre, aos quais foram adicionados 5 mL de HCl concentrado. Em seguida, o frasco foi agitado no Vortex e centrifugado, retirando-se o sobrenadante. Foi realizada a lavagem do cobre, em três etapas, para a eliminação do ácido restante, retirando-se ao final de cada uma delas o sobrenadante. Na primeira adicionou-se ao frasco 5 mL de MeOH; na segunda 5 mL de MeOH/CH₂Cl₂ (1:1); e na última 5 mL de CH₂Cl₂.

4.6.2.2. Extração

A extração dos hidrocarbonetos a partir das amostras de sedimentos baseou-se no método EPA 3540C modificado.

No frasco contendo cobre ativado colocou-se 10 g de sedimento e homogeneizou-se a mistura com auxílio de um agitador mecânico do tipo vortex. Em seguida, 10 mL de diclorometano e 5 mL de metanol foram adicionados ao recipiente. Depois, o frasco permaneceu no ultrassom por 30 minutos e em seguida foi centrifugado durante 5 minutos.

Em cada etapa da extração – realizada em triplicata, a proporção de volume total de solvente em relação ao sedimento foi de 2:1. Os extratos foram transferidos com uma pipeta de *Pasteur* para um balão de fundo redondo, concentrados a um volume conveniente (~ 1 mL) no rotaevaporador (temperatura do banho 50°C) e em seguida colocados em frascos de vidro. O solvente foi totalmente evaporado com o auxílio de um fluxo de nitrogênio.

4.6.2.3. Separação por cromatografia líquida em coluna

As amostras extraídas foram eluídas em coluna de vidro de 30 cm x 1,3 cm, empacotada com 1 g de alumina 5 % desativada (m/m) (400°C/4 h) e 10 g de sílica 2 % desativada (m/m) (160°C/24 h), sobre lã de vidro previamente calcinada.

Antes da eluição, empacotou-se a coluna com sílica e com a utilização do eluente para evitar a formação de bolhas. Em seguida foi adicionada 1 g de alumina e acima desta, cobre ativado, a fim de se reter o enxofre elementar que pudesse ainda estar presente.

As eluições e a obtenção das duas frações correspondentes foram realizadas de acordo com o esquema mostrado Figura 7. Antes de cada eluição o balão contendo a amostra do extrato orgânico foi lavado três vezes com 5 mL do solvente a ser utilizado na etapa de eluição. A fração denominada **F1** foi eluída com hexano (55 mL) e a fração **F2** com CH₂Cl₂:hexano (70 mL; 1:1). As frações obtidas foram coletadas em balões de fundo redondo de 250 mL, evaporadas em rotoevaporador, avolumadas para 1 mL e encaminhadas para a análise cromatográfica (EPA 3540C).

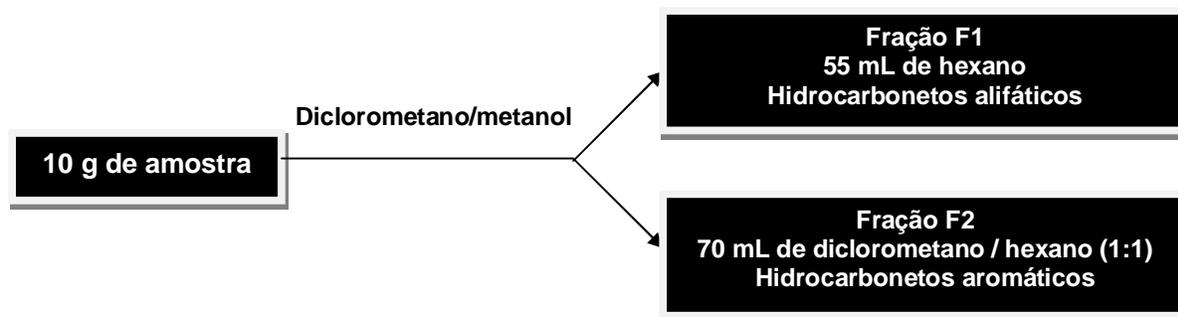


Figura 7. Fluxograma de extração com as duas frações obtidas a partir da amostra de sedimento.

4.6.2.4. Identificação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos

A análise do extrato de sedimento contendo a Fração 1 foi realizada por meio da técnica GC-FID. As condições cromatográficas estão sumarizadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições cromatográficas para análise da fração F1

Equipamento	Cromatógrafo a gás Thermo Finigan Trace GC Ultra
Coluna	Restek RTX 5- MS (30m x 0,25mm x 0,25 μ m)
Gás de arraste	Hélio ultrapuro (1,5 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	Splitless
Temperatura do detector	300°C
Temperatura do injetor	280°C
Temperatura da coluna	60°C (1,5min), taxa: 6°C/min até 300°C (30 min)
Quantificação	Calibração externa com adição de padrão
Volume injetado	1 μ L

As soluções de calibração contendo os n-alcenos (C₉ até C₄₀), pristano e fitano foram preparadas nas concentrações de 1,0-5,0-10,0-25,0-50,0 μ g mL⁻¹. A recuperação dos analitos foi avaliada por meio dos compostos deuterados C₂₀, C₂₄ e C₃₀, denominados surrogates. A quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada com adição do padrão interno C₁₆ deuterado, com concentração de

$2 \mu\text{g mL}^{-1}$ e corrigida pelo fator de resposta em relação a esse padrão adicionado. As equações utilizadas estão expostas na Figura abaixo:

<p>Fator de resposta das n-parafinas</p> $\text{FRx} = \frac{\text{Área x Concentração PI}}{\text{Concentração x Área PI}}$
<p>% de Recuperação dos Surrogates</p> $\% \text{ Rec} = \frac{\text{Área SURR20d x Concentração PI} \times 100}{\text{Concentração SURR20d x Área PI}}$
<p>Concentração de n-alcenos no extrato</p> $C \text{ e } (\mu\text{g/mL}) = \frac{\text{Área x Concentração PI}}{\text{FR x Área PI}}$
<p>Concentração de n-alcenos na amostra</p> $C \text{ e } (\mu\text{g/g ou } \mu\text{g/mL}) = \frac{C_e V_e}{MV}$
<p>Onde:</p> <p>PI= Padrão interno</p> <p>SURR20d= surrogate C20 deuterado</p> <p>Ve = volume do extrato final</p> <p>MV= massa ou volume da amostra (g ou mL)</p>

Figura 8. Equações utilizadas na quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos.

Para a identificação dos demais compostos, como os hopanos e aromáticos, utilizou-se o sistema GC-MS. As condições cromatográficas para essa análise aparecem na Tabela 10. Embora os hopanos eluam na fração F1, junto com os demais hidrocarbonetos alifáticos, não é possível identificá-los por GC/FID devido

às baixas concentrações. Eles são monitorados por meio de fragmentos característicos, conforme discutido no item 5.2.1.2.

Tabela 7. Condições de análise para a fração F2 e identificação dos hopanos

Equipamento	Cromatógrafo a gás Thermo Finigan Trace GC Ultra acoplado ao espectrômetro de massas Fining Polaris-Q
Coluna	Restek RTX 5- MS (30m x 0,25mm x 0,25 μ m)
Gás de arraste	Hélio ultrapuro (1,0 mL min ⁻¹)
Modo de injeção	Splitless
Volume injetado	1 μ L
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do forno	60°C (1,5min), taxa: 6°C/min até 300°C (30 min)
Temperatura da fonte de íons	250°C
Temperatura de interface	250°C
Energia de ionização	70 e V
Faixa de massa analisada	50 a 550 u.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.GRANULOMETRIA E ANÁLISE ELEMENTAR

A análise granulométrica mostra que as amostras sedimentares superficiais do Complexo Lagunar do Sul do Estado de Santa Catarina são constituídas, principalmente, por silte, exceto as amostras Santo Antônio C (SA C) e Santa Marta 1A (SM 1A), nas quais predomina areia (Figura 9).



Figura 9. Distribuição granulométrica das frações de areia, silte e argila nas amostras superficiais de sedimento do Complexo lagunar do Sul do Estado de Santa Catarina.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos pela análise elementar de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e enxofre total (ST). Observa-se que os valores de COT estão compreendidos entre 0,46% e 3,74%. A literatura reporta que altas porcentagens de partículas finas são comumente associadas a um alto teor de carbono orgânico, pois adsorvem matéria orgânica, ao contrário da areia, que pode ser considerada um mineral inerte ou que adsorve quantidades insignificantes de matéria orgânica (Mater *et.al.*,2001).

Analisando a Figura 9 e Tabela 8 nota-se distribuição irregular dos sedimentos, possivelmente devido à ressuspensão causada pela ação eólica. Observa-se ainda que os maiores teores de COT estão associados às amostras em que predominam partículas finas. Contudo, a amostra Santo Antônio C,

formada na sua essência por areia, apresentou alto teor de COT. Isso pode representar a influência direta da cidade de Laguna como fonte de carbono orgânico para os sedimentos da Lagoa Santo Antônio.

Tabela 8. Teor de COT, NT, ST e razões C/N e C/S

Amostra	COT (%)	NT (%)	ST (%)	C/N molar	C/S molar
Santa Marta 1 A	0,46	0,10	0,14	6	9
Santa Marta 1 B	3,11	0,43	1,09	9	8
Santa Marta 2 A	3,74	0,49	1,41	9	7
Canal A	3,18	0,36	0,53	10	16
Canal B	3,14	0,35	0,49	11	17
Imaruí A	1,88	0,29	1,67	8	3
Imaruí B	1,63	0,24	1,64	8	3
Santo Antônio A	2,66	0,22	nd	14	nd
Santo Antônio B	0,65	0,12	nd	6	nd
Santo Antônio C	3,39	0,24	nd	17	nd
Santo Antônio D	0,47	0,10	0,11	6	11

nd- não determinado

A razão molar entre COT e NT é amplamente utilizada em estudos sobre a origem da matéria orgânica sedimentar, pois fornece dados que permitem a distinção entre matéria orgânica de origem terrestre e aquática (Meyers *et.al.*,1993). Valores dessa razão compreendidos entre 6 e 10 indicam aporte de plantas avasculares, bactérias, algas, dentre outras fontes de origem aquática. Quando esse valor é maior que 20, pode ser atribuído à presença de plantas superiores (Schulz.*et.al.*,2006) . Os valores das razões C/N variaram de 6 a 17 (Tabela 8), o que caracteriza um sedimento com aporte misto, que apresenta uma possível mistura de material húmico, fragmentos de plantas superiores e restos de algas.

O cálculo da razão molar entre COT e ST auxilia a distinção entre ambientes redutores e oxidantes. De acordo com Leventhal (1983) e Berner (1989), razões C/S abaixo de 2,8 são indicativas de sedimentos com tendência a condições redutoras. Nas amostras sedimentares constatou-se por meio dessa razão (3 a 17) que o ambiente em estudo apresenta características oxidantes. Esse resultado está de acordo com as condições naturais do ambiente, como por exemplo baixa profundidade das lagunas e expressiva ação eólica. Nesse tipo de ambiente não é propício a preservação da matéria orgânica sedimentar.

5.2. EXTRATO LIPÍDICO

5.2.1. Hidrocarbonetos alifáticos (F1)

5.2.1.1. Distribuição e teor de hidrocarbonetos

Para a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foi realizada uma curva de calibração em triplicata na faixa de concentração entre 1 e 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para cada um dos hidrocarbonetos (Figura 10). O desvio padrão relativo obtido foi menor que 10%. O padrão interno adicionado à amostra, previamente à injeção no cromatógrafo, foi o C_{16} deuterado na concentração de 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Os dados referentes às curvas realizadas encontram-se no Anexo A.

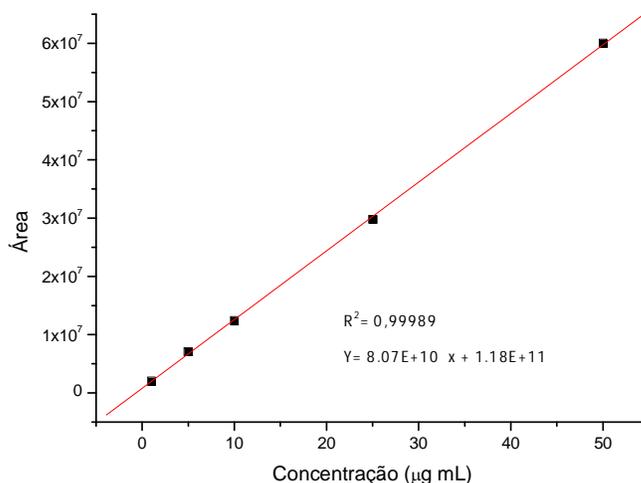


Figura 10. Curva de calibração realizada para a quantificação do hidrocarboneto C_{17} , identificado nas amostras de sedimentos.

A identificação cromatográfica dos hidrocarbonetos lineares saturados foi realizada por meio de comparações com os tempos de retenção dos padrões e *varredura* do fragmento m/z 85. Característica importante na identificação de hidrocarbonetos são as quebras seqüenciais com $m/z - 14$ (perdas de CH_2).

Os alcanos homólogos de cadeias longas ($>\text{C}_{17}$) foram majoritários em todas as amostras de superfície. Observou-se uma maior quantidade dos hidrocarbonetos de cadeias longas em praticamente todas as amostras, com predomínio dos compostos C_{29} e C_{31} com concentração média de

85 e 77 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT respectivamente (Figura 11). Esse perfil é típico do aporte de ceras epicuticulares, cutículas de folhas, esporos, etc, de plantas superiores (Killops e Killops, 2005). Os cromatogramas de todas as amostras encontram-se no Anexo B.

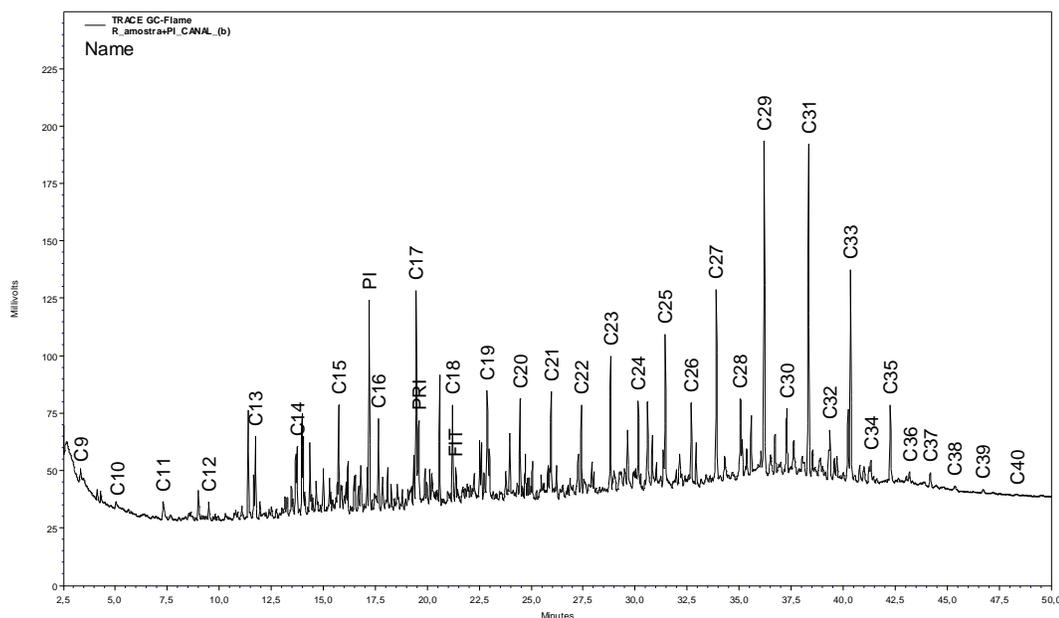


Figura 11. Cromatograma da fração dos hidrocarbonetos alifáticos do ponto Canal B, mostrando típica distribuição dos alcanos (os valores acompanhados do C indicam o número de átomos de carbono). PI = Padrão interno; PRI = pristano; FIT = fitano.

O fitoplâncton geralmente produz uma mistura simples de hidrocarbonetos, em que predominam as cadeias ímpares consideradas médias (C₁₅, C₁₇ e C₁₉). As concentrações desses alcanos foram muito baixas nas amostras de sedimentos do complexo lagunar sul (em média 6,40 ; 9,95 ; 7,15 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT, respectivamente). Um dos motivos para essa menor quantidade pode ser a degradação desses compostos, que é mais rápida quando comparada aos demais hidrocarbonetos de cadeias longas (Harji *et.al.*, 2008).

O teor de n-alcanos encontrado nas amostras de sedimentos do complexo lagunar variou de 71 a 7.014 $\mu\text{g g}^{-1}$ em relação ao COT (Tabela 9). A normalização com o COT é feita para compensar o efeito de diluição, associado às mudanças na taxa de sedimentação (Gogou,*et.al.*, 2000). Os pontos que apresentaram maior teor foram Santo Antônio B e Santa Marta 1A. O maior teor de

n-alcanos nesses pontos de coleta deve estar relacionado à composição granulométrica, pois nesses locais encontrou-se elevados teores de partículas finas.

Tabela 9. Teor de hidrocarbonetos e suas respectivas razões

Amostra	Alcanos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ COT)	Alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ COT)	C _{max}	IPC	RTA	Pri/C ₁₇	Fit/C ₁₈	Pri/Fit
Santa Marta 1 A	1.034	2.749	C ₃₁	4,1	10,0	0,2	0,8	0,7
Santa Marta1 B	91	150	C ₃₁	3,4	5,0	0,1	0,6	1,3
Santa Marta 2A	71	113	C ₂₉	2,5	5,0	0,1	0,5	1,0
Canal A	127	256	C ₃₁	3,3	2,0	0,5	0,4	2,5
Canal B	104	210	C ₃₁	3,6	5,0	0,5	0,4	2,7
Imaruí A	202	377	C ₂₉	1,9	3,3	0,6	0,3	2,4
Imaruí B	134	303	C ₂₉	3,0	3,0	0,6	0,3	3,0
Santo Antônio A	192	483	C ₁₁	2,0	1,0	0,4	0,4	1,2
Santo Antônio B	7.014	34.883	C ₂₇	1,1	40,0	0,8	0,4	2,2
Santo Antônio C	165	422	C ₁₁	2,0	1,0	0,9	0,4	2,9
Santo Antônio D	272	885	C ₂₀	2,0	1,0	0,9	0,4	2,2

O RTA variou de 1 a 40, caracterizando um aporte misto no local em estudo, confirmado pela razão C/N. O valor muito elevado de 40 foi encontrado para a amostra Santo Antônio B, e pode ser justificado pelo alto teor de hidrocarbonetos encontrados nessa amostra (Anexo B).

Em ambientes não poluídos e em sedimentos estuarinos a concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais alcança aproximadamente $10 \mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco (Volkman *et.al.*, 1992). Entretanto, esse valor pode ser de duas a três vezes maior em locais onde há significativa contribuição de *n*-alcanos derivados de plantas superiores.

Sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica podem conter até $100 \mu\text{g g}^{-1}$ (em relação ao sedimento seco) de hidrocarbonetos alifáticos totais, mas concentrações acima desta geralmente são associadas à contaminação por petróleo. De fato, valores próximos de $2900 \mu\text{g g}^{-1}$ foram reportados em sedimentos superficiais contaminados por petróleo, em New York Bight (Readman *et.al.*, 2002).

Outros autores utilizam a concentração de hidrocarbonetos alifáticos em relação ao COT como ferramenta para diagnosticar contaminação. Tem sido proposto que valores maiores que 50 para essa normalização podem indicar poluição por petróleo e seus derivados (Boehm *et.al.*,1984; Bouloubassi *et.al.*,1993). Neste estudo, as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais variaram de 113 a 34.883 $\mu\text{g g}^{-1}$ em relação ao COT (Tabela 9).

O IPC fornece uma boa estimativa da extensão com que materiais terrestres encontram-se fossilizados em diversos ambientes. Nas amostras em estudo, o valor de IPC variou de 1,1 a 4,1, demonstrando assim forte indício de contaminação no ponto Santo Antônio B, que apresentou valor próximo da unidade para essa razão. Outra ferramenta que confirma essa hipótese é o teor de alcanos totais encontrado nessa amostra, 7.014 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT, e a elevada concentração de hidrocarbonetos alifáticos (34.883 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT).

As razões Pri/C₁₇ e Fit/C₁₈ são usadas para avaliar a presença de óleo e a biodegradação relativa dos n-alcanos. Altos valores sugerem a presença de óleo degradado. Esses índices devem ser usados com cuidado, pois o pristano e o fitano, presentes no óleo cru, aparecem também no zooplâncton, em algas e bactérias. Geralmente um alto valor da razão Pri/Fit ou o domínio de um único isoprenóide indica origem biogênica (Mille *et.al.*, 2007). Os baixos valores encontrados para as razões Pri/C₁₇ e Fit/C₁₈ evidenciam a presença de óleo recente, já que alcanos de cadeias normais são mais facilmente biodegradados por microrganismos.

Segundo Steinhauer e Boehm (1992), em sedimentos não contaminados, a razão pristano/fitano é maior que 1, tipicamente entre 3 e 5. De fato, na amostra em que há maior indício de contaminação por petróleo, Santo Antônio B, essa razão ficou abaixo de 3.

5.2.1.2. Hopanos

Os hopanos identificados nas amostras de sedimento de superfície foram monitorados pelo fragmento m/z 191, correspondente à quebra característica que ocorre nesses compostos (Figura 12).

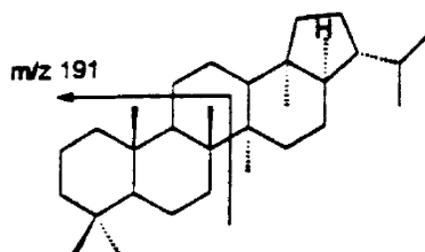


Figura 12. Fragmentação característica da molécula de hopano.

A ocorrência natural de hopanos, encontrados em extratos de rochas de baixa maturidade, geralmente tem a estereoquímica $17\beta(\text{H})$ $21\alpha(\text{H})$ e apenas a configuração R na posição C_{22} . Com o aumento da maturidade, a estereoquímica $17\alpha(\text{H})$ $21\beta(\text{H})$ predomina no cromatograma, com a configuração S e R para C_{31} e homólogos maiores (Philp, 1985).

Uma série de compostos do grupo dos triterpenóides foi identificada em todas as amostras em estudo. O perfil característico da série identificada para a amostra do Canal A pode ser observado na Figura 13. A identificação dos picos pode ser observada na Tabela 10. Os fragmentogramas de todas as amostras analisadas nesse estudo encontram-se no Anexo C.

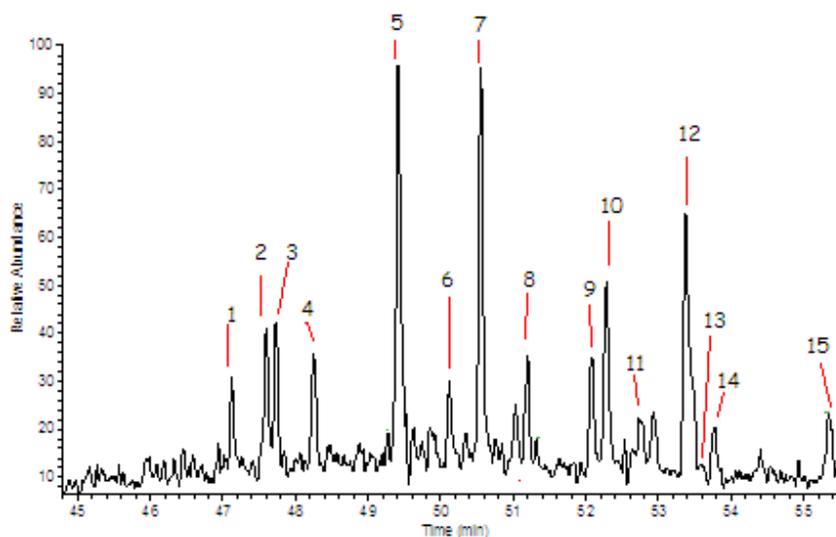


Figura 13. Fragmentograma de massas m/z 191, característico dos hopanos. Amostra de sedimento Canal A.

Tabela 10. Identificação dos picos de hopanos

Pico	Composto
1	18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (Ts)
2	Hopeno
3	17 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (Tm)
4	17 β (H)18 α (H)-28,30-bisnormoretano
5	17 α (H),21 β (H) 30-norhopano
6	17 β (H),21 α (H) 30-norhopano
7	17 α (H),21 β (H)-hopano
8	17 β (H), 21 α (H)-hopano
9	22S-17 α (H),21 β (H) 30-homohopano
10	22R-17 α (H),21 β (H) 30-homohopano
11	17 β (H),21 α (H)homohopano
12	Bis-hopeno
13	Bis-homohopano
14	22R-17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopano
15	22S-17 α (H),21 β (H)-30,31,32-trishomohopano

O predomínio dos hopanos com configuração 17 α (H), 21 β (H) sugere a contaminação do ambiente por derivados de petróleo. A presença dos epímeros S e R confirma essa possibilidade.

Tem sido proposto que norhopanos não são formados até que o óleo esteja severamente biodegradado. Assim, a presença de ambos (hopanos e norhopanos) nas amostras dos sedimentos analisados pode ser indicativa de mistura de óleo biodegradado com óleo não biodegradado (Philp, 1985).

5.2.2. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS (F2)

A identificação dos HPA foi realizada por meio da análise de padrões autênticos (solução multielementar contendo os 16 HPA prioritários mais o dibenzotiofeno e o 1,3-dimetil-naftaleno) por meio dos fragmentos característicos, que estão listados na Tabela 11.

Tabela 11. HPA identificados e seus respectivos fragmentos

HPA	m/z
Naftaleno	128
Metil naftaleno	141+142
C₂ naftalenos	156
C₃ naftalenos	170
C₄ naftalenos	184
Acenafteno	153+154
Fluoreno	165+166
C₁ fluorenos	180
C₂ fluorenos	194
Fenantreno	178
C₁Dibenzotiofenos	198
C₁ fenantrenos	192
C₂ fenantrenos	206
C₃ fenantrenos	220
Antraceno	178
Fluoranteno	202
Pireno	202
C₁ pirenos	216
C₂ pirenos	230
Benzoantraceno	228
Criseno	228
Benzo(b)fluoranteno	252+253
Benzo(k)fluoranteno	252+253
Benzo(a)pireno	252+253
Indeno	276+278
Dibenzo(a,h)antraceno	278+279
Benzo(ghi)perileno	276+277

Foram calculadas algumas razões que sugerem a origem pirogênica ou petrogênica dos HPA encontrados. Os valores obtidos estão listados na Tabela 12.

As razões calculadas permitiram diagnosticar de forma mais direta a contribuição de fontes petrogênicas de hidrocarbonetos. Isso se dá pois o padrão de distribuição dos HPA em petróleo ou seus derivados se caracteriza pela maior abundância relativa dos HPA alquilados em relação ao HPA parental de cada série homóloga desses compostos. Assim, para a razão Metil FEN/FEN, os valores encontrados (todos maiores que 2), indicam contribuição petrogênica.

As razões FLUO/PIR e FLUO/(FLUO+PIR) baseiam-se na avaliação da estabilidade termodinâmica dos HPA, que é feita por meio do calor de formação dos compostos isômeros em questão. Vale ressaltar que os HPA originados por processos de combustão incompleta (pirolíticos) geralmente apresentam uma maior

proporção de isômeros menos estáveis termodinamicamente. Os HPA mais estáveis termodinamicamente são aqueles que se originaram por processos de baixa temperatura, controlados pelas propriedades termodinâmicas, tais como a geração dos HPA durante o processo catagênico de formação do petróleo. A diferença de calor de formação entre os isômeros fluoranteno e pireno é $20,58 \text{ Kcal mol}^{-1}$, sendo o pireno o isômero mais estável (Meniconi, 2007).

Nesse sentido, o cálculo das razões FLUO/PIR e FLUO/(FLUO+PIR) confirmou a origem petrogênica sugerida acima, exceto nas amostras da Lagoa de Santa Marta, que recebem contribuição pirolítica, possivelmente de combustão de madeira, vegetais e carvão mineral.

Tabela 12. Razões de HPA nas amostras em estudo

Amostra	FLUO/PIR	FLUO/ (FLUO + PIR)	Metil FEN/ FEN
Santa Marta 1A	0,83	0,454	2,43
Santa Marta 1B	1,11	0,53	2,76
Santa Marta 2A	1,00	0,50	2,76
Canal A	0,64	0,39	2,20
Canal B	0,70	0,41	3,10
Imaruí A	0,69	0,41	2,90
Imaruí B	0,78	0,44	2,92
Santo Antônio A	0,74	0,42	3,22
Santo Antônio B	0,76	0,43	3,29
Santo Antônio C	0,76	0,43	2,97
Santo Antônio D	0,70	0,41	2,90

6. CONCLUSÕES

A análise elementar de CHNS realizada, por meio das razão C/N, variou de 6 a 17, o que caracteriza um sedimento com um aporte misto, apresentando uma possível mistura de material húmico, fragmentos de plantas superiores e restos de algas.

Os alcanos homólogos de cadeias longas ($>C_{17}$) foram majoritários em todas as amostras de superfície, com máximo em C_{29} e C_{31} . Altas proporções de cadeias longas (C_{27} a C_{31}), com predominância dos ímpares sobre os pares, foram observadas nesse estudo. Este é um perfil típico de aporte de plantas terrestres.

As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos variaram de 113 a $34.883 \mu\text{g g}^{-1}$ em relação ao COT. Tem sido proposto que valores maiores que 50 para essa razão indicam poluição por petróleo e seus derivados (Boehm, 1984; Bouloubassi, 1993). Os pontos que apresentaram maior concentração foram Santo Antônio B e Santa Marta 1A. O maior teor dos *n*-alcanos nesses pontos de coleta pode ser atribuído à contaminação por petróleo e seus derivados.

Nas amostras em estudo o valor de IPC variou de 1,1 a 4,1, demonstrando assim um forte indício de contaminação no ponto Santo Antônio B, que apresentou valores próximos da unidade para esta razão. Outra ferramenta que confirma essa hipótese é a elevada concentração de hidrocarbonetos alifáticos nessa região ($34.883 \mu\text{g g}^{-1}$ COT). A identificação de uma série homóloga de hopanos indica a existência de contaminação por derivados de petróleo, já que a molécula de hopano de estereoquímica $17\alpha(\text{H})$, $21\beta(\text{H})$ é a mais estável e é encontrada em alguns derivados de petróleo. A presença dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela USEPA, aliada ao cálculo de razões para HPA, confirma a hipótese de contribuição petrogênica em quase todas as amostras em estudo. A exceção ocorre nas amostras coletadas na Lagoa de Santa Marta, onde predomina a contribuição pirolítica.

7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNER, R.A. Biogeochemical cycles of carbon and sulphur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. **Paleogeography, Paleoclimate and Paleocology**, v.75, p. 97-122, 1989.

BOEHM, P.D. Aspects of the saturated hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the George Bank region. **Organic Geochemistry**, v. 7, p. 11-23, 1984.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Dissolved, particulate and sedimentary naturally-derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. **Marine Chemistry**, v.42, p. 127-143, 1993.

BOURBONNIERE, R. A.; MEYER, P. A. Sediments geolipid records of historical changes in the water sheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, p. 352-359, 1996.

BRAY, E.E., EVANS, E.D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica and Cosmochimica. Acta**, v. 22, p. 2–15, 1961.

ENSMINGER, A.; ALBRECHT, P., OURISSON, G. **Advances in Organic Geochemistry**, p. 45, 1977.

FANG, M. D.;HSIEH, P.; KO, F.; BAKER, J.E.; LEE, C. **Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Kaoping river and submarine canyon system, Taiwan**. Marine Pollution Bulletin, v.54, n.8, p.1179-1189, 2007.

FRONZA, L. **Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS**. 2006. 126p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2006.

GOGO, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. Marine Organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1. Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v.68,p. 265-282, 2000.

HARJI, R.R.; YVENAT,A.; BHOSLE,N.B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and Marmugoa harbor, west coast of India. **Environmental International**, v.34, p.959-965, 2008.

IBRAHIM, M.B.M. Levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Gulf of Suez. **Marine Pollution Bulletin**, v.49, p. 356-367, 2004.

KILLOPS, S. D., KILLOPS, V. J. **An introduction to Organic Geochemistry**, 1.ed. Nova Iorque : Longman Scientific Technical,1993. 265p.

KILLOPS, S. D., KILLOPS, V. J. **An introduction to Organic Geochemistry**, 2.ed. Malasia : Blackwell Publishing, 2005. 393p.

LEVENTHAL, J. An interpretation of carbon and sulphur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, v.47, p.133-137, 1983.

KUBIAK, R.; BELOWSKI, J.; SZCZEKLIK, J.; SMOLIK, E.; MIELZYNSKA, D.; BAJ, M.; SZCZESNA, A. Biomarkers of carcinogenesis in humans exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Mutation Research. Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 445, n.2, p.175-180, 1999.

MATER, L.; ALEXANDRE, M.R.; HANSEL, A.H.; MADUREIRA, L.A.S. Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v.15, p.725-734, 2004.

MASSONE, C. G. **Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, Estação de tratamento de efluentes de Cabiúnas e Emissário de Ipanema, RJ**. 2004. 139p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica – Universidade Federal Fluminense), Niterói, 2004.

MEDEIROS, P.M.; BÍCEGO, M.C.; CASTELAO, R.M.; ROSSO, C.D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, A.J. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environmental International**, v. 31, p.77-87, 2005.

MENICONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes.** 2007.192 p. Dissertação (Doutorado em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte), Rio Grande do Norte, 2007.

MEYERS, P.A.; ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, v.20, n.7, p.867-900, 1993.

MEYERS, P. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. **Organic Geochemistry**, v.34, p.261-289, 2003.

MILLE, G.; ASIA, L.; GUILIANO, M.; MALLERET, L.; DOUMENQ, P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 566-575, 2007.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v.23, n.6, p.765-773, 2000.

OURISSON G., ALBRECHT, P. Hopanoids: 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth. **Accounts of Chemical Research**. v.25 , p.398–402, 1992.

PETERS, K. E., MOLDOWAN, J. M. **The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.** Englewood Cliffs (NJ): Prentice Hall, 1993. 363p.

PHILP, R. P. **Fossil fuel biomarkers: applications and spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics.** Elsevier, New York, 1985. 294p.

READMAN, J.W.; FILLMAN, 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, p.48-62, 2002.

SCHULZ, H. D; ZABEL, M. **Marine Geochemistry.** 2.ed. Springer, p.125-168, 2006.

STEINHAEUER, M. S., BOEHM, P. D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of Alaska Beaufort Sea: implications for detecting anthropogenic hydrocarbons input. **Marine Environmental Research**, v. 33, p. 223-253,1992.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence.** 2.ed. Springer-Verlag,1984, 699p.

UNEP/IOC/IEAEA. **Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 20.** United Nations Environment Programme, Intergovernmental Oceanographic Commission and International Atomic Energy Agency, 1992, 75 p.

VOLKMAN, J. K.; JHONS, R. B.; GILLAN, F. T., PERRY, G. Y. Microbial lipids of an intertidal sediment – I.Fatty acids and hydrocarbons. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, v. 44, p.1133-1143, 1980.

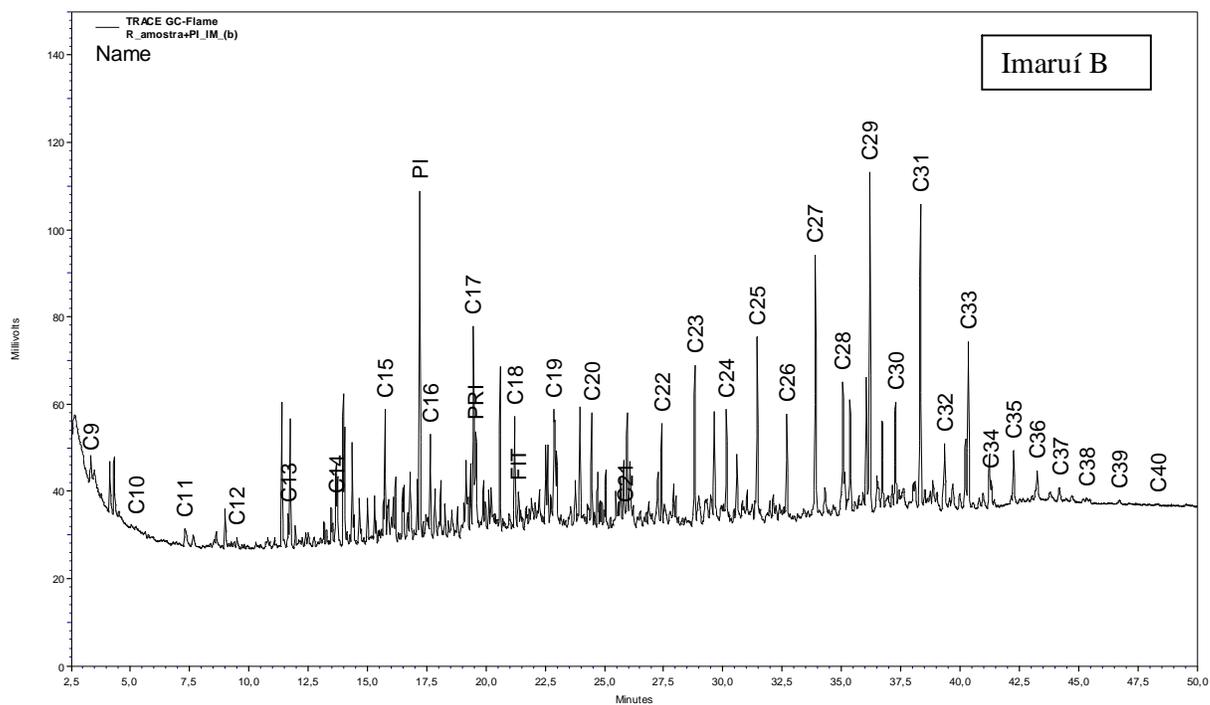
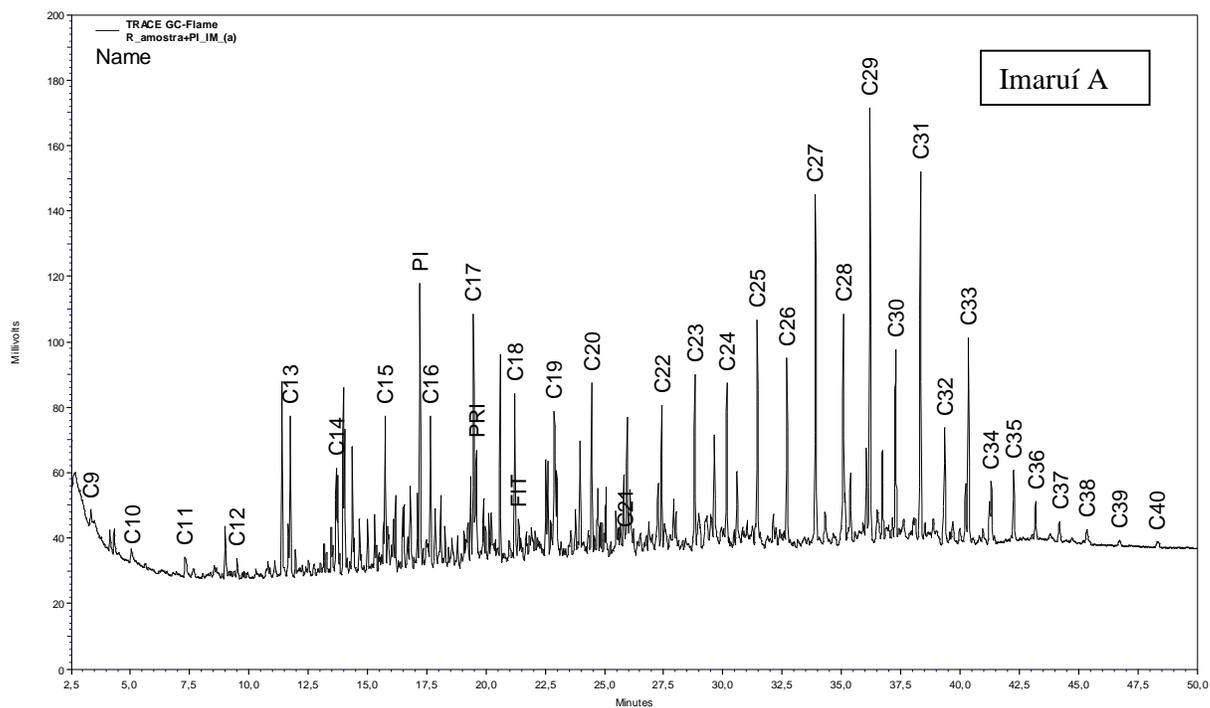
VOLKMAN, J. K. HOLDWORTH, D. G., NEILL, G. P., BAVOR JR., H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **The Science of the Total Environment**, v.112, p. 203-219, 1992.

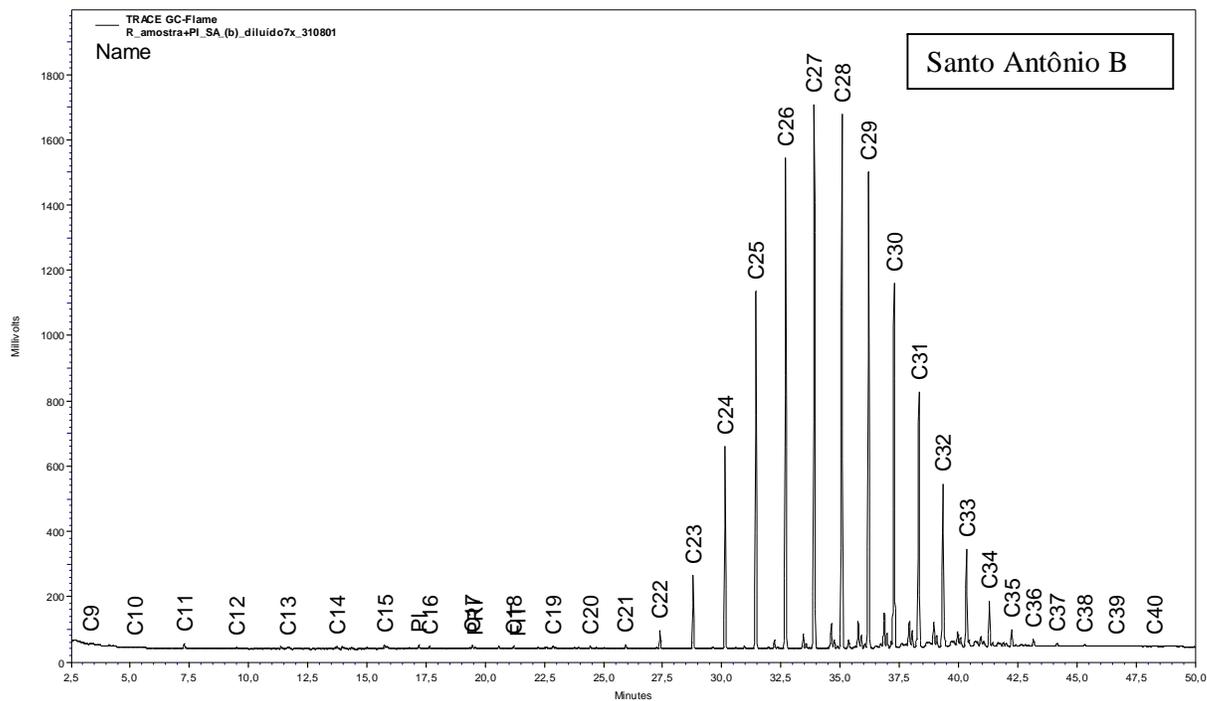
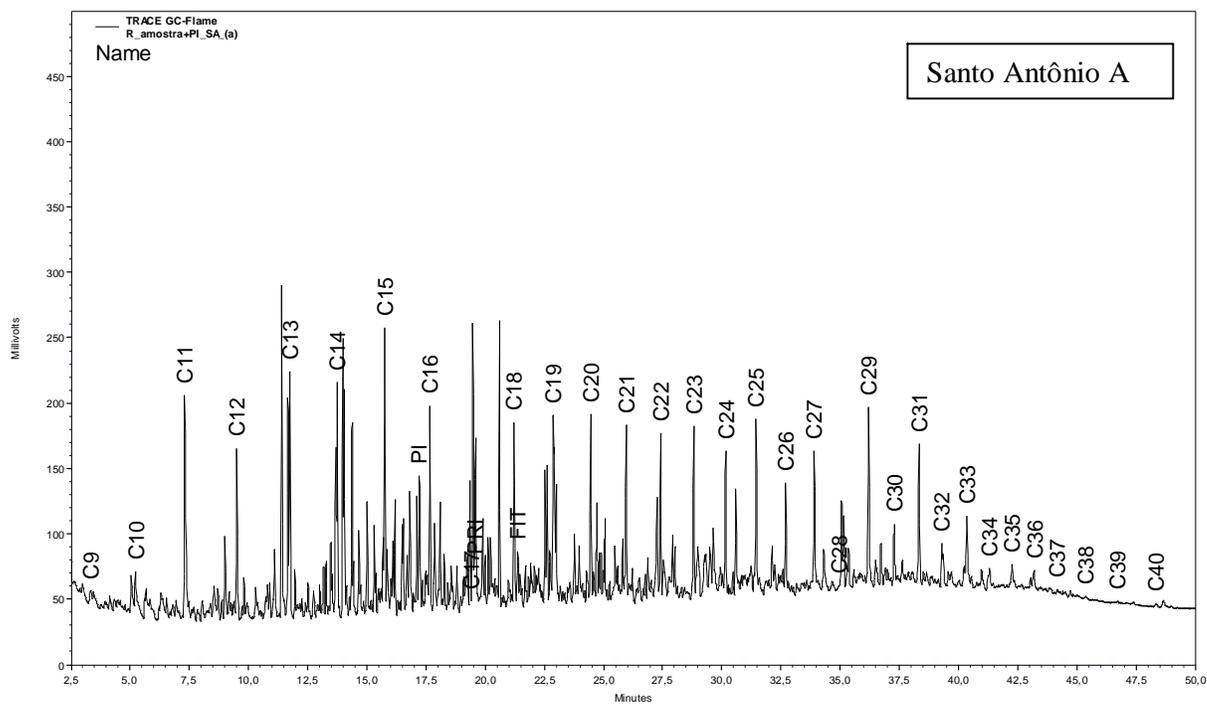
YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W. Alkane and PAH depositional history, sources and fluxes in sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. **Organic Geochemistry**, v.34, p. 1429-1454.

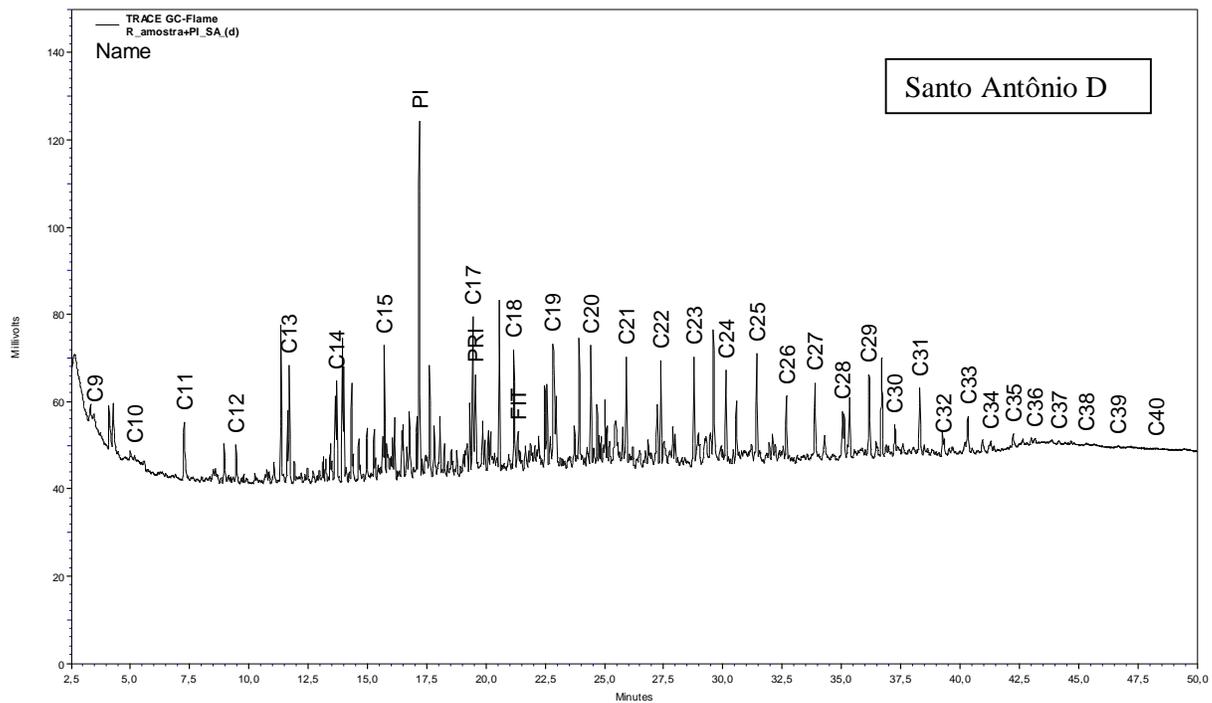
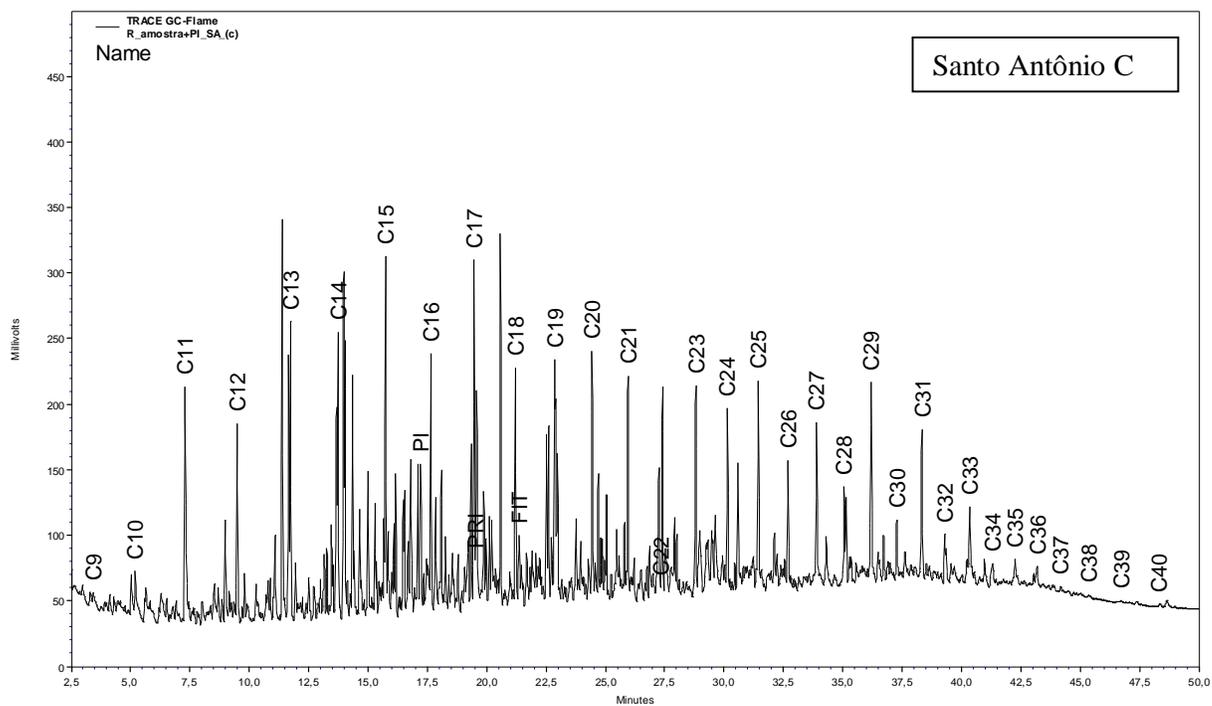
ANEXO A - Dados das curvas analíticas realizadas para a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos

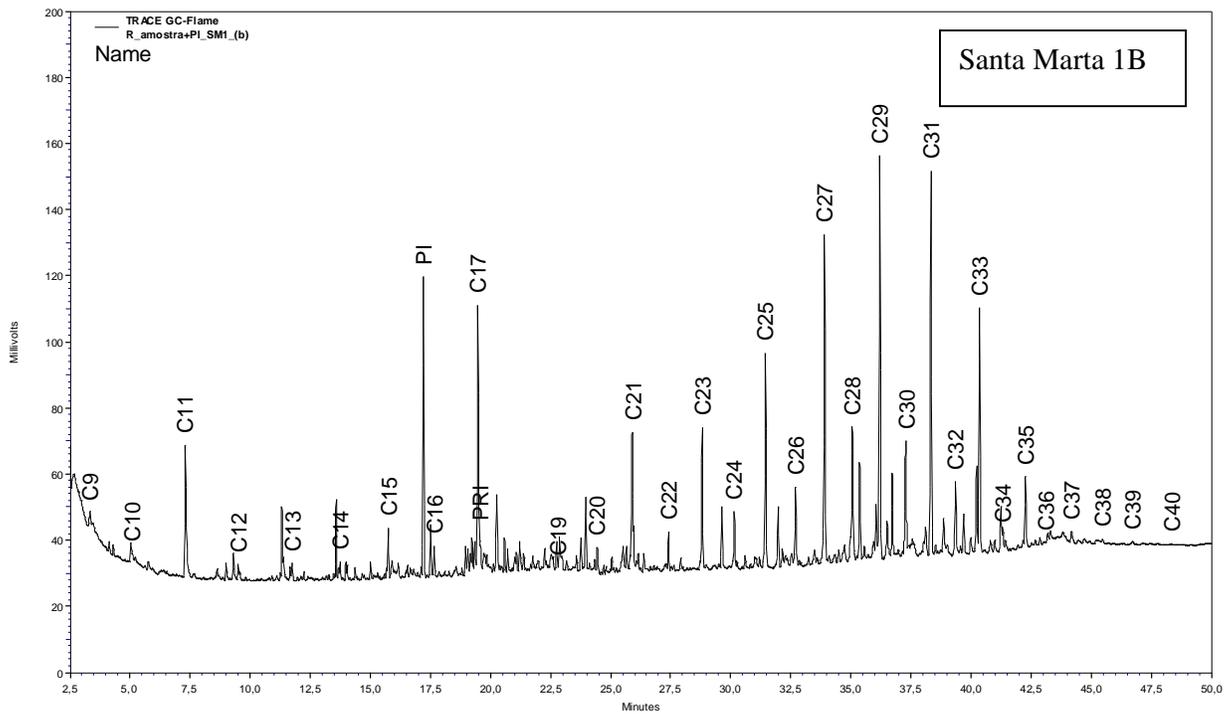
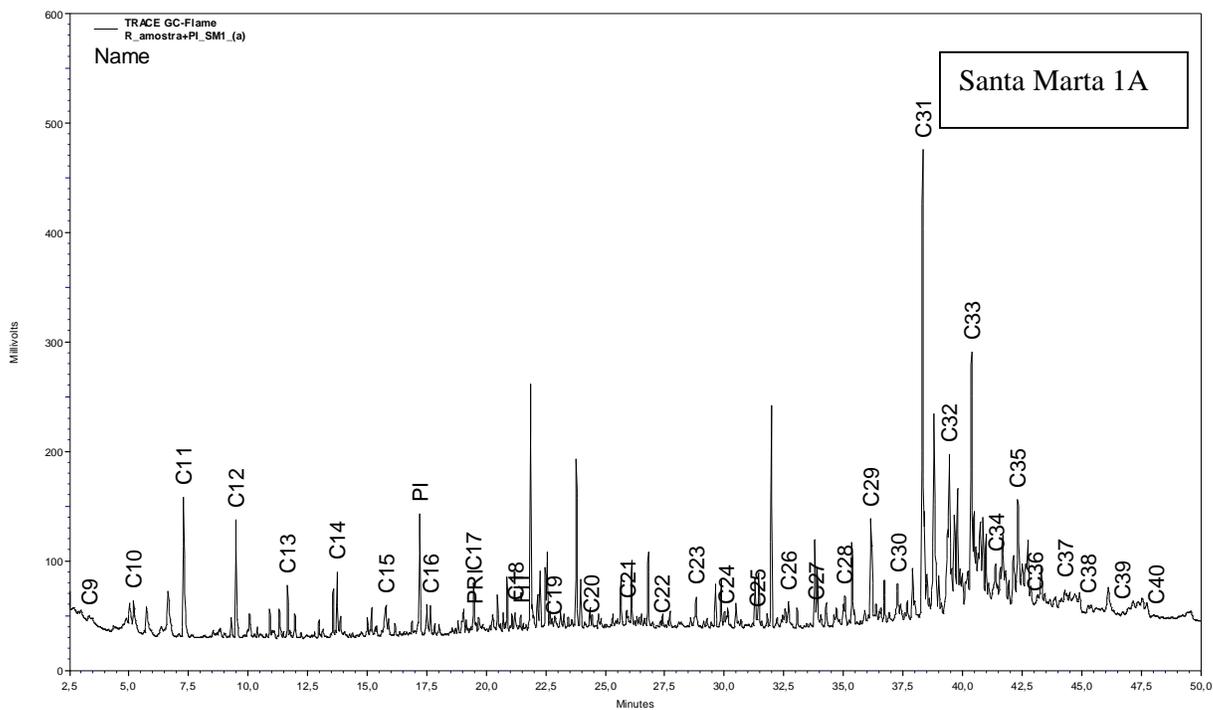
Hidrocarboneto	Coefficiente de correlação (R)	Parâmetro linear (A)	Parâmetro Angular (B)
C9	0,9996	-9.34E+10	1.36E+11
C10	0,99953	-1.34E+10	1.40E+11
C11	0,99958	6.28E+09	1.37E+11
C12	0,99958	1.49E+10	1.37E+11
C13	0,99955	1.77E+10	1.35E+11
C14	0,99953	2.155E+10	1.35E+11
C15	0,99949	1.69E+10	1.30E+11
C16	0,99947	1.69E+10	1.28E+11
C17	0,99989	8.07E+10	1.18E+11
Pristano	0,99939	1.11E+10	1.32E+11
C18	0,99938	1.58E+10	1.26E+11
Fitano	0,99935	4.66E+09	1.27E+11
C19	0,99935	-1.04E+10	1.24E+11
C20	0,99911	-2.05E+10	1.23E+11
C21	0,99933	-2.13E+10	1.25E+11
C22	0,99934	-2.00E+09	1.18E+11
C23	0,99929	-2.41E+10	1.23E+11
C24	0,9993	-2.53E+10	1.22E+11
C25	0,99924	-2.89E+10	1.22E+11
C26	0,99924	-3.13E+10	1.23E+11
C27	0,99924	-3.10E+10	1.20E+11
C28	0,99923	-3.32E+10	1.21E+11
C29	0,99923	-3.64E+09	1.23E+11
C30	0,9992	-3.76E+10	1.20E+11
C31	0,99916	-4.02E+10	1.20E+11
C32	0,99918	-3.85E+10	1.17E+11
C33	0,99915	-4.31E+10	1.18E+09
C34	0,9992	-4.02E+10	1.18E+10
C35	0,99918	-3.81E+10	1.12E+11
C36	0,99923	-3.83E+10	1.13E+11
C37	0,9993	-3.75E+10	1.14E+11
C38	0,99932	-3.93E+10	1.12E+11
C39	0,99944	-4.22E+10	1.03E+10
C40	0,99939	-4.87E+10	1.07E+11

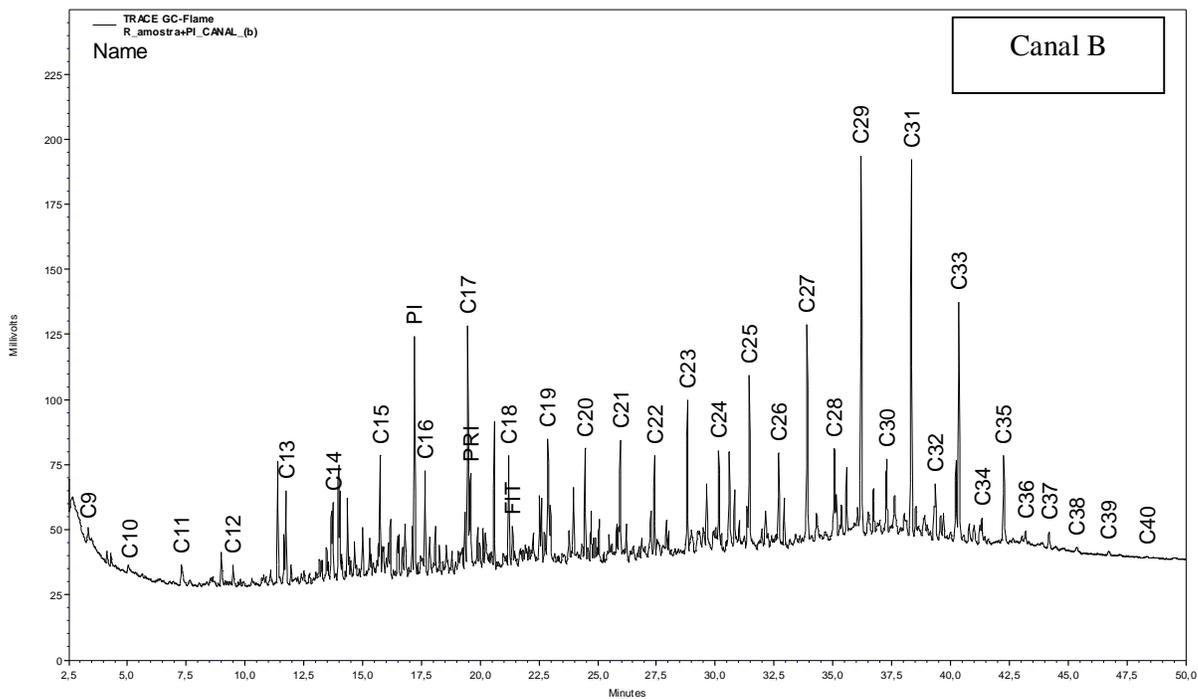
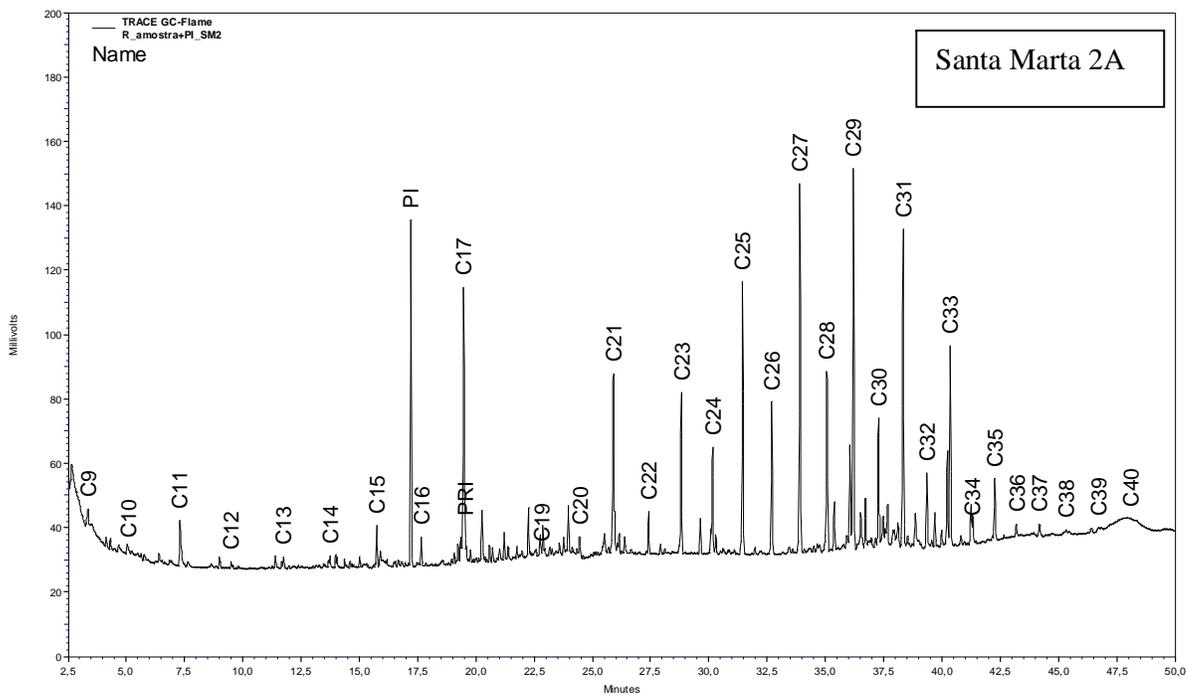
ANEXO B - Cromatogramas das amostras de sedimentos (F1)



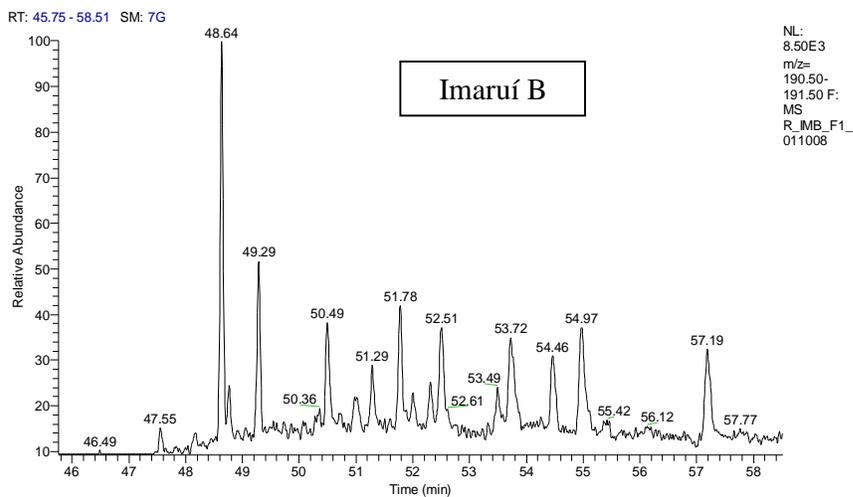
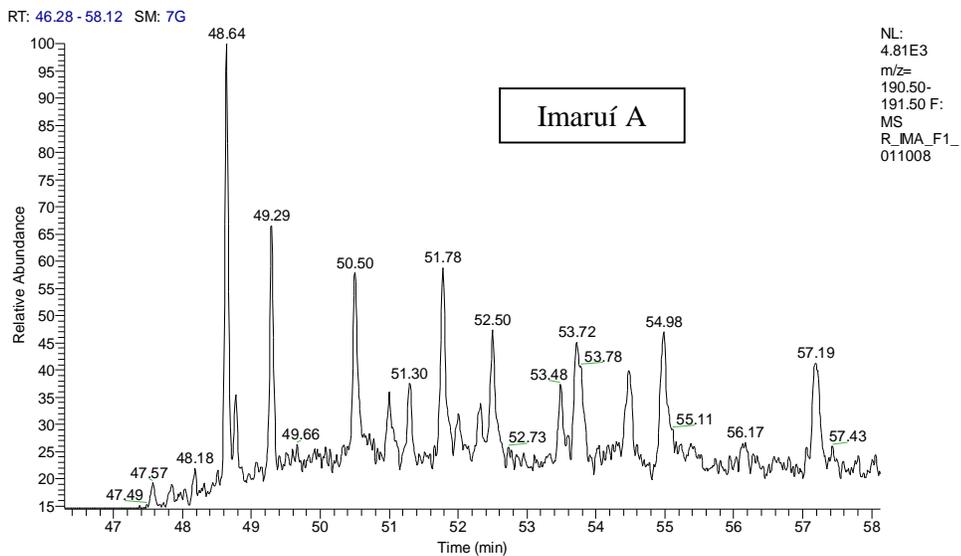




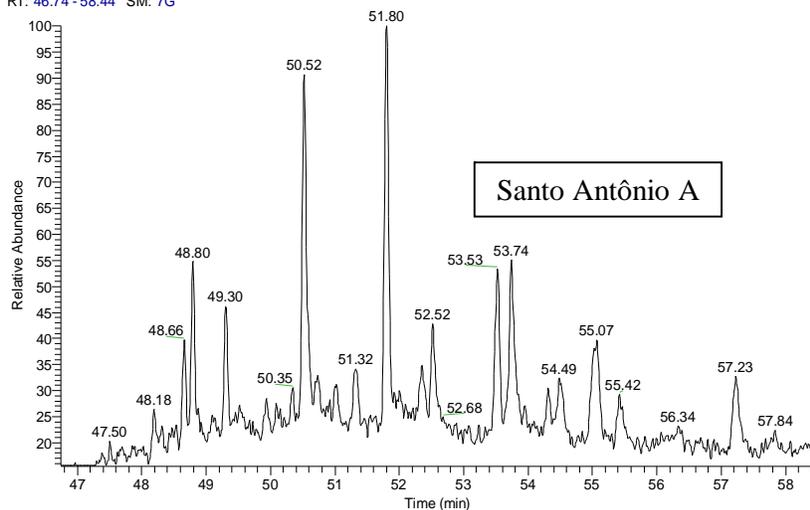




ANEXO C - Fragmentogramas de massa m/z 191 para identificação dos hopanos



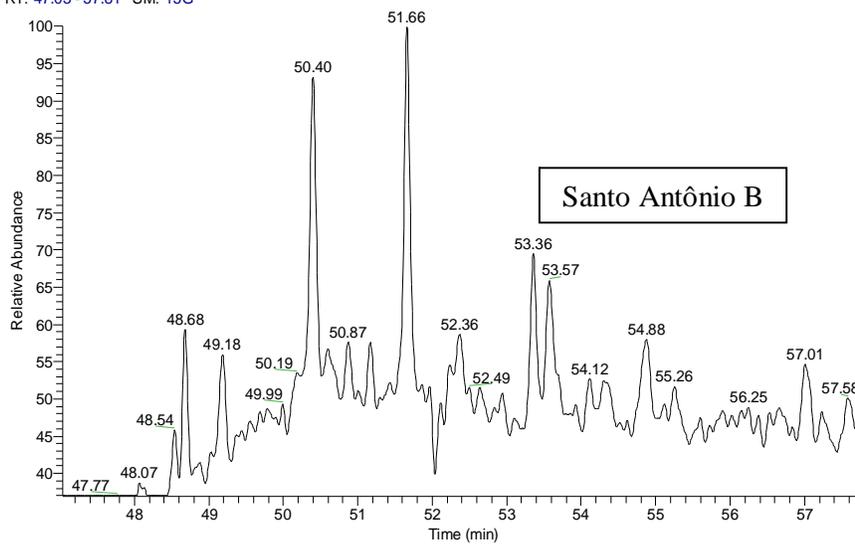
RT: 46.74 - 58.44 SM: 7G



NL:
5.65E3
m/z=
190.50-
191.50 F:
MS
R_SA_A_F1_
011008_0810
02081931

Santo Antônio A

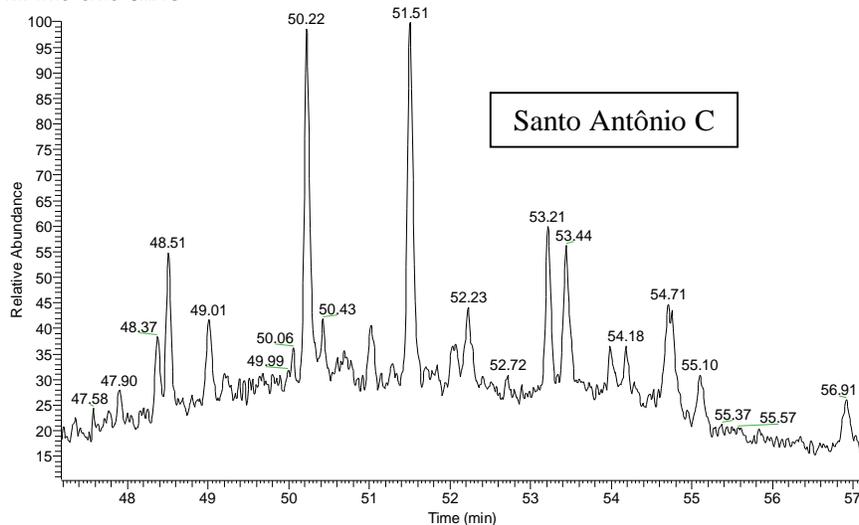
RT: 47.03 - 57.81 SM: 15G



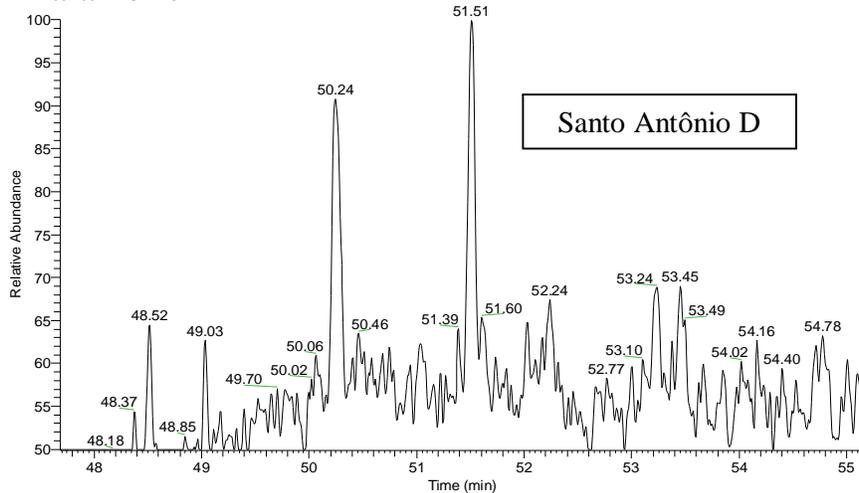
NL:
2.36E3
m/z=
190.50-
191.50 F:
MS
R_SA_B_(b)_
011008_0810
01110306

Santo Antônio B

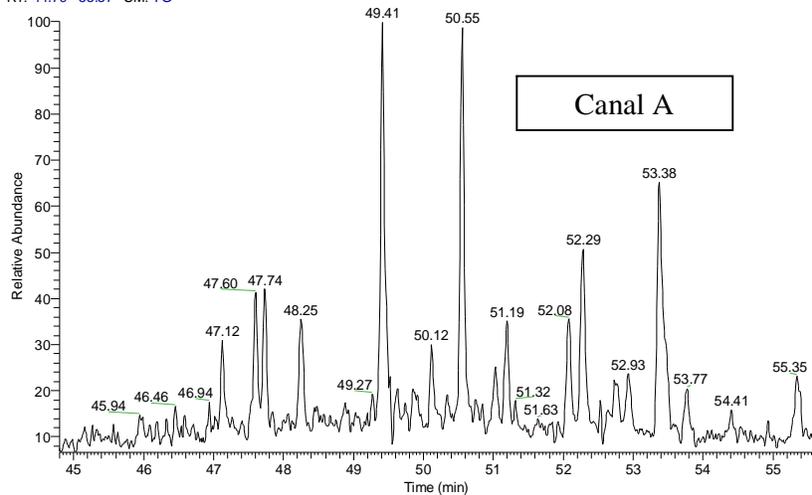
RT: 47.18 - 57.13 SM: 7G

NL:
4.09E3
m/z=
190.50-
191.50 F:
MS
R_SA_C_F
1_011008

RT: 47.68 - 55.17 SM: 7G

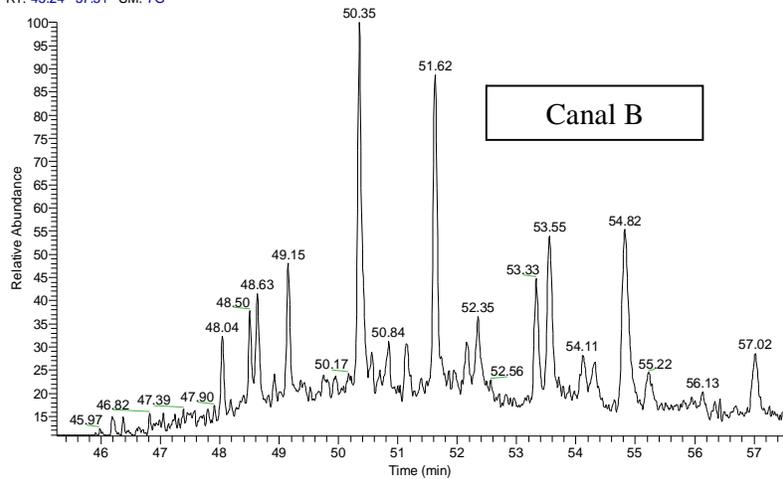
NL:
1.85E3
m/z=
190.50-
191.50 F:
MS
R_SA_D_F
1_011008

RT: 44.79 - 55.57 SM: 7G



NL:
4.74E4
m/z=
190.50-
191.50 F:
MS
R_Canal_A
_F1_c_120
708

RT: 45.24 - 57.51 SM: 7G



NL:
7.42E3
m/z=
190.50-
191.50 F:
MS
R_CanalB
F1_011008

