



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Pedro Paulo de Oliveira Pinheiro

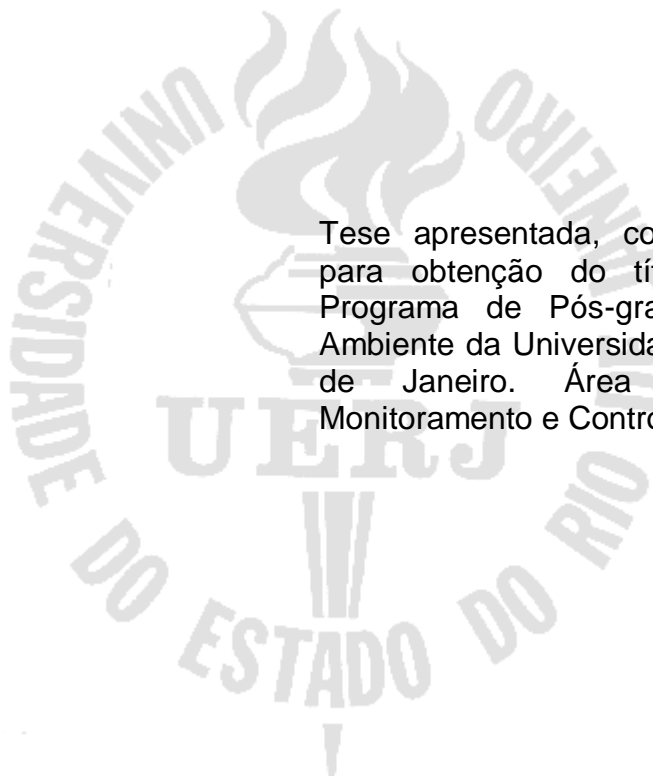
**Composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em
sedimentos marinhos nas principais regiões portuárias
da costa sudeste brasileira**

Rio de Janeiro

2013

Pedro Paulo de Oliveira Pinheiro

**Composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em
sedimentos marinhos: estudo de caso nas principais
regiões portuárias da costa sudeste brasileira**



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Renato da Silva Carreira

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

P654

Pinheiro, Pedro Paulo de Oliveira.

Composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos: estudo de caso nas principais regiões portuárias da costa sudeste brasileira / Pedro Paulo de Oliveira Pinheiro. – 2013.
200f.: il.

Orientador: Renato da Silva Carreira.

Tese(Doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Inclui bibliografia.

1. Hidrocarbonetos - Contaminação - Teses. 2. Sedimentos marinhos - Brasil, Sudeste - Teses. I. Carreira, Renato da Silva. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 547.912

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Pedro Paulo de Oliveira Pinheiro

**Composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos
marinhos: estudo de caso nas principais regiões portuárias
da costa sudeste brasileira**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Aprovado em 12 de agosto de 2013.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Renato da Silva Carreira (Orientador)
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof.^a Dra. Adriana Haddad Nudi
Pontifícia Universidade Católica – PUC-Rio

Prof. Dr. Arthur de Lemos Scofield
Pontifícia Universidade Católica – PUC-Rio

Prof.^a Dra. Cássia de Oliveira Farias
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Prof.^a Dra. Cláudia Hamacher
Faculdade de Oceanografia - UERJ

Rio de Janeiro

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por ter me concedido sabedoria, paz de espírito e, principalmente, por não ter deixado que eu perdesse a Fé em nenhum momento da minha vida, principalmente durante esta caminhada. Obrigado, meu Deus.

Ao meu orientador, Prof. Renato da Silva Carreira, pela ajuda e confiança que sempre me foram disponibilizadas.

Aos membros da banca examinadora desta tese, por aceitarem participar deste trabalho e, principalmente, pela contribuição dada para a melhoria deste estudo.

Ao PPG-MA/UERJ (funcionários e professores, principalmente à Profa. amiga Elza Neffa), pela oportunidade de desenvolvimento intelectual, profissional e pessoal aos quais este doutorado me proporcionou.

Ao IEAPM, por ter me possibilitado a realização deste trabalho.

À Dra. Eliane Gonzalez Rodriguez, mais do que minha chefe, uma amiga, que sempre apostou no potencial de seus subordinados e, em particular, acreditou que esta seria mais uma das minhas conquistas. Obrigado, Doutora.

Ao meu encarregado, Comandante William Romão, por ter me incentivado e me proporcionado poder realizar tarefas da minha tese no IEAPM.

Aos companheiros do IEAPM, em especial aos do Grupo de Oceanografia Química e Geoquímica, os da tripulação do Diadorim, ao Dr. Flávio Fernandes, que sempre me desejaram garra, força, e que com certeza estão satisfeitos pela vitória de mais um colega de trabalho.

À Ferlagos, onde tudo começou e de onde eu adquiri conhecimentos, compreensão e maturidade profissional.

Aos amigos Ivan e Jussara, que me acolheram num dos momentos mais difíceis da minha vida. A vocês, minha eterna e sincera gratidão.

Aos amigos Dagles Reis, Carlos Massone, Fernanda Thomazzeli e Ricardo Gaelzer (meu “irmão”), que me ajudaram, quer tenha sido por meio de incentivos, por ajudas técnicas, ou por pensamentos positivos. Vocês estão guardados no meu coração.

A toda a equipe do LABMAM/PUC-Rio. Vocês foram um exemplo de companheirismo e profissionalismo. O meu muito obrigado.

Aos meus colegas de doutorado, Daniel Hubner, Joyce Rocha, Livia Gebara e Ludmila Bergsten pelo companheirismo durante o complexo período das disciplinas. Valeram os nossos momentos de descontrações, pois aquelas nossas risadas foram o combustível para os nossos motores.

Aos demais amigos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que eu caminhasse e chegasse ao final deste trabalho.

Aos meus sobrinhos, Arthur, Rebecka e Paulinho, pelas minhas ausências em função de compromettimentos com o trabalho e estudos. Amo vocês.

Aos meus irmãos, Sady, Shirley, Cíntia e Sílvio, que sempre me apoiaram e acreditaram que eu conseguiria chegar. Pois é, cheguei, e agora, estou esperando por vocês. Venham!

Ao meu pai, que hoje não se encontra mais entre nós, mas que sem sombra de dúvidas, está radiante pela realização do filho. Você foi e será sempre o meu herói. E quem sabe um dia, ainda possamos nos encontrar, para que eu possa tocar violão para você, que era algo que tanto te orgulhava. Sempre te amarei!

À minha mãe, sempre preocupada em dar o melhor para os filhos, e por ficar horas em orações pelo bem estar e realização de todos eles. Sei que deve estar orgulhosa pela conquista do seu filho. Mas talvez este orgulho não se iguale ao orgulho que tenho por você ser a minha mãe. Obrigado por ser quem você é. Te amo muito!

Aos meus filhos, João Pedro e Victor Hugo, pelo orgulho e alegria que sempre me proporcionaram, até mesmo quando perguntavam: “Pai, e a tese, vai acabar quando?”, e pelas carinhas de orgulho quando falavam aos amigos: “Meu pai vai ser doutor!” Meus filhos, que Deus os abençoe e os proteja sempre. Meu amor por vocês é incondicional.

À Fernanda, minha esposa, companheira paciente, tolerante às minhas incansáveis madrugadas à frente do computador, e que sempre acreditou no meu potencial, certa de que eu faria o meu melhor. Obrigado pela paciência, pelo amor, pelo ombro amigo e, principalmente, por estar na minha vida. Te amo muito!

RESUMO

PINHEIRO, Pedro Paulo de Oliveira. *Composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos: estudo de caso nas principais regiões portuárias da costa sudeste brasileira*. 2013. 200f. Tese (Doutorado Multidisciplinar em Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Regiões onde existem atividades portuárias estão mais susceptíveis à contaminação por hidrocarbonetos devido ao trânsito de embarcações e as operações de carga/descarga e, conseqüentemente, estão mais vulneráveis a sofrer impactos ambientais. Este trabalho avaliou a composição, distribuição e origem de hidrocarbonetos em oito regiões portuárias da costa sudeste brasileira: Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES. Foram coletadas amostras de sedimentos marinhos superficiais (0–2 cm) em duas campanhas (2009 e 2010). Para a análise dos hidrocarbonetos alifáticos e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram utilizadas cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama e cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas, respectivamente. As concentrações médias e os desvios-padrão do Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$), Total de Alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$), HPAs Totais (ng g^{-1}) e 16 HPAs prioritários (ng g^{-1}) encontrados foram $6,55 \pm 4,52$, $123,16 \pm 86,12$, $1470,24 \pm 958,41$ e $653,93 \pm 482,81$ na região do porto de Santos-SP; $2,69 \pm 1,16$, $35,29 \pm 15,22$, $756,25 \pm 350,28$ e $142,35 \pm 142,35$ na região do porto de São Sebastião-SP; $3,11 \pm 2,34$, $56,99 \pm 78,39$, $777,62 \pm 821,32$ e $82,33 \pm 84,62$ na região do porto de Angra dos Reis-RJ; $5,58 \pm 3,28$, $26,55 \pm 12,19$, $1221,15 \pm 1070,87$ e $92,28 \pm 93,14$ na região do porto de Itaguaí-RJ; $5,09 \pm 2,03$, $179,22 \pm 108,16$, $3547,27 \pm 3081,18$ e $1879,05 \pm 1792,69$ na região do porto do Rio de Janeiro; $1,63 \pm 2,15$, $51,54 \pm 39,50$, $366,26 \pm 222,89$ e $194,83 \pm 141,65$ na região do porto de Arraial do Cabo-RJ; $3,92 \pm 2,69$, $50,42 \pm 81,30$, $643,97 \pm 637,61$ e $182,46 \pm 265,87$ na região do porto de Macaé-RJ; e $4,78 \pm 4,05$, $45,31 \pm 32,84$, $868,78 \pm 874,56$ e $258,84 \pm 142,89$ na região do porto de Vitória-ES, respectivamente. O nível de contaminação por hidrocarbonetos nas regiões estudadas variou de baixo a muito alto, mostrando que estes níveis não são diretamente compatíveis com o tamanho e o desenvolvimento urbano em torno de cada porto. Para a avaliação das fontes de contaminação foram usadas razões diagnósticas selecionadas da literatura. A mistura de fontes (pirolítica e petrogênica) foi considerada predominante na maioria das áreas, indicando a influência das atividades dos portos e dos aportes de entradas de contaminação por vias urbanas, industriais e atmosféricas.

Palavras-chave: Contaminação por hidrocarbonetos. Regiões portuárias. Sedimentos marinhos.

ABSTRACT

PINHEIRO, Pedro Paulo de Oliveira. *Composition, origin and distribution of hydrocarbons in marine sediments: case study in major port regions of southeastern Brazilian coast*. 2013. 200f. Tese (Doutorado Multidisciplinar em Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Regions where there are port activities are more susceptible to contamination by hydrocarbons due to transit of vessels and loading/unloading operations and, consequently, are more vulnerable to environmental impacts. This study evaluated the composition, distribution, and origin of hydrocarbons in eight ports in Southeastern Brazilian coast: Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ and Vitória-ES. Samples were collected from shallow marine sediments (0-2) in two years (2009 and 2010). Gas chromatography with flame ionization detector and gas chromatography coupled to mass spectrometry were respectively used to analyze the aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs). Average concentration and standard deviations of n-alkanes ($\mu\text{g g}^{-1}$), Total Aliphatic ($\mu\text{g g}^{-1}$), 16 priority HPAs (ng g^{-1}) and Total HPAs (ng g^{-1}) were 6.55 ± 4.52 , 123.16 ± 86.12 , 1470.24 ± 958.41 and 653.93 ± 482.81 in the region of Santos; 2.69 ± 1.16 , 35.29 ± 15.22 , 756.25 ± 350.28 and 142.35 ± 142.35 in the region São Sebastião; 3.11 ± 2.34 , 56.99 ± 78.39 , 777.62 ± 821.32 and 82.33 ± 84.62 in the region of Angra dos Reis; 5.58 ± 3.28 , 26.55 ± 12.19 , 1221.15 ± 1070.87 and 92.28 ± 93.14 in the region of Itaguaí; 5.09 ± 2.03 , 179.22 ± 108.16 , 3547.27 ± 3081.18 and 1879.05 ± 1792.69 in the region of Rio de Janeiro; 1.63 ± 2.15 , 51.54 ± 39.50 , 366.26 ± 222.89 and 194.83 ± 141.65 in the region of Arraial do Cabo; 3.92 ± 2.69 , 50.42 ± 81.30 , 643.97 ± 637.61 and 182.46 ± 265.87 in the region of Macaé; and 4.78 ± 4.05 , 45.31 ± 32.84 , 868.78 ± 874.56 and 258.84 ± 142.89 in the region of Vitória, respectively. Contamination by oil in those studied regions was variable and could not be straightly related to the size and urban development around each port. In order to evaluate sources of contamination it were used selected diagnostic reasons. Contamination in most of areas revealed to be simultaneously influenced by a mix of sources (pyrolytic and petrogenic), probably related to port activities, urban and industrial wastes, and atmospheric routes.

Keywords: Contamination by hydrocarbons. Port regions. Marine sediments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Estrutura molecular dos 16 HPAs prioritários (U.S.EPA, 1987)	35
Figura 2-	Mapa das regiões portuárias estudadas.....	46
Figura 3-	Porto de Santos, SP.....	50
Figura 4-	Porto de São Sebastião, SP.....	51
Figura 5-	Porto de Angra dos Reis, RJ.....	52
Figura 6-	Porto de Itaguaí, RJ.....	53
Figura 7-	Porto do Rio de Janeiro, RJ.....	54
Figura 8-	Porto de Arraial do Cabo, RJ.....	54
Figura 9-	Porto de Macaé, RJ.....	55
Figura 10-	Porto de Vitória, ES.....	56
Figura 11-	Mapa da região de Santos-SP com os pontos de amostragem.....	59
Figura 12-	Mapa da região de São Sebastião-SP com os pontos de amostragem.....	59
Figura 13-	Mapa da região de Angra dos Reis-RJ com os pontos de amostragem	60
Figura 14-	Mapa da região de Itaguaí-RJ com os pontos de amostragem.....	60
Figura 15-	Mapa da região do Rio de Janeiro-RJ com os pontos de amostragem.....	61
Figura 16-	Mapa da região de Arraial do Cabo-RJ com os pontos de amostragem.....	61
Figura 17-	Mapa da região de Macaé-RJ com os pontos de amostragem.....	62
Figura 18-	Mapa da região de Vitória-ES com os pontos de amostragem.....	62

Figura 19-	Histograma com o percentual de recuperação de brancos para n-alcanos e HPAs.....	69
Figura 20-	Concentração do Total de n-alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$) das regiões estudadas.....	84
Figura 21-	Histograma com as concentrações do Total de n-alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco), por amostra, nas regiões de estudo deste trabalho.....	89
Figura 22-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Santos-SP (campanha 2009).....	93
Figura 23-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Santos-SP (campanha 2010).....	94
Figura 24-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2009).....	95
Figura 25-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2010).....	96
Figura 26-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região de Angra dos Reis-RJ (campanha 2009).....	97
Figura 27-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região de Angra dos Reis-RJ (campanha 2010).....	98
Figura 28-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2009).....	99
Figura 29-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2010).....	100
Figura 30-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2009).....	101

Figura 31-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2010).....	102
Figura 32-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2009).....	103
Figura 33-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2010).....	103
Figura 34-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto de Macaé-RJ (campanha 2009).....	104
Figura 35-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto de Macaé-RJ (campanha 2010).....	105
Figura 36-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2009).....	106
Figura 37-	Distribuição dos n-alcanos (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), em µg g ⁻¹ , nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2010).....	107
Figura 38-	Concentração do Total de Alifáticos (µg g ⁻¹ , peso seco) das regiões estudadas.....	108
Figura 39-	Histograma com as concentrações de Total de Alifáticos (µg g ⁻¹ , peso seco) das amostras das regiões deste estudo.....	113
Figura 40-	Relação entre a concentração da MCNR e a concentração do Total de Alifáticos.....	114
Figura 41-	Concentração de MCNR (µg g ⁻¹ , peso seco) nas regiões de estudo deste trabalho.....	115
Figura 42-	Concentração de HPAs Totais (µg g ⁻¹) das regiões estudadas.....	124
Figura 43-	Histograma com as concentrações de HPAs Totais (ng g ⁻¹ , peso seco), por amostra, nas regiões estudadas.....	125

Figura 44-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Santos-SP (campanha 2009).....	132
Figura 45-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Santos-SP (campanha 2010).....	133
Figura 46-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2009).....	134
Figura 47-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2009).....	135
Figura 48-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de Angra dos Reis-RJ (campanha 2009).....	136
Figura 49-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de Angra dos Reis-RJ (campanha 2010).....	137
Figura 50-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2009).....	138
Figura 51-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2010).....	139
Figura 52-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2009).....	140
Figura 53-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2010).....	141
Figura 54-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2009).....	142
Figura 55-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto Arraial do Cabo-RJ (campanha 2010).....	142

Figura 56-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Macaé-RJ (campanha 2009).....	143
Figura 57-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Macaé-RJ (campanha 2010).....	144
Figura 58-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2009).....	145
Figura 59-	Histograma com as concentrações (ng g ⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2010).....	146
Figura 60-	Histograma com as concentrações do Σ 16 HPAs prioritários (ng g ⁻¹ , peso seco), por amostra, nas regiões estudadas.....	148
Figura 61-	Cross plot das razões diagnósticas: IPC x MCNR/Resolvidos das estações das regiões de estudo (campanhas 2009 e 2010).....	154
Figura 62-	Cross plot das razões diagnósticas: Σ (HPAs 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPAs alquilados) vs. FI/(FI+Py) das estações das regiões deste estudo (campanhas 2009 e 2010).....	159
Figura 63-	Cross plot das razões diagnósticas: I-Py/(I-Py+B(ghi)Per) vs. BaA/(BaA+Ch) das estações das regiões deste estudo (campanhas 2009 e 2010).....	160
Figura 64-	Cross plot das razões diagnósticas: I-Py/(I-Py+B(ghi)Per) vs. FI/(FI+Py) das estações das regiões deste estudo (campanhas 2009 e 2010).....	161
Figura 65-	Bi-plot das razões diagnósticas: log 5 Séries Alquilados vs. log 3–6 anéis (indicador de origem pirolítica) das estações das regiões dos portos de Santos-SP e Rio de Janeiro-RJ (campanhas 2009 e 2010).....	162

Figura 66-	Resultados (mediana, quartis e limites), das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de Total de Alifáticos, da MCNR, do Total de HPAs e dos 16 HPAs prioritários das duas campanhas das regiões portuárias estudadas.....	165
------------	---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Valores de razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos para identificação da origem desses contaminantes no sedimento.....	32
Tabela 2-	Características dos 16 HPAs prioritários: número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular (Lee e Yi, 1999).....	32
Tabela 3-	Risco à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPAs adotados por agências regulamentadoras citadas por Buchman (2008); Lee e Yi (1999) e Tam et al. (2001).....	36
Tabela 4-	Valores de razões diagnósticas para identificação de fontes de HPAs (adaptado de Meniconi, 2007).....	40
Tabela 5-	Classificação dos portos segundo a sua hinterlândia (área de influência) (Ipea, 2009).....	48
Tabela 6-	Classificação dos portos (Ipea, 2009).....	48
Tabela 7-	Localização dos pontos de amostragens das regiões estudadas, realizadas em 2009 e 2010.....	58
Tabela 8-	Condições analíticas para análise de hidrocarbonetos alifáticos.....	66
Tabela 9-	Condições analíticas para análise dos HPAs por CG-EM.....	67
Tabela 10-	Faixa de recuperação dos padrões de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs	68
Tabela 11-	Granulometria dos sedimentos das regiões portuárias deste estudo	72
Tabela 12-	Percentual de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) e razão carbono/nitrogênio (C/N) nas estações das regiões portuárias estudadas	74
Tabela 13-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Santos-SP.....	76

Tabela 14-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de São Sebastião-SP.....	77
Tabela 15-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Angra dos Reis-RJ.....	78
Tabela 16-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Itaguaí-RJ.....	79
Tabela 17-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto do Rio de Janeiro-RJ.....	80
Tabela 18-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Arraial do Cabo-RJ.....	81
Tabela 19-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Macaé-RJ.....	82
Tabela 20-	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos n-alcenos individuais (n-C ₁₂ a n-C ₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Vitória-ES.....	83
Tabela 21-	Concentrações do Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) encontradas neste estudo e encontradas na literatura.....	85
Tabela 22-	Concentração do Total de Alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) encontradas neste estudo e encontradas na literatura.....	109
Tabela 23-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Santos-SP e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	116

Tabela 24-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de São Sebastião-SP e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	117
Tabela 25-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Angra os Reis-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	118
Tabela 26-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Itaguaí-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	119
Tabela 27-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do Rio de Janeiro-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	120
Tabela 28-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Arraial do Cabo-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	121
Tabela 29-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de da região de Macaé-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	122
Tabela 30-	Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região de Vitória-ES e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.....	123
Tabela 31-	Concentração de HPAs Totais (ng g^{-1} , peso seco) encontradas neste estudo e encontradas na literatura.....	129
Tabela 32-	Concentração de 16 HPAs individuais (ng g^{-1} , peso seco) acima do PQT.....	150
Tabela 33-	Razões diagnósticas para identificação de fontes de HPAs.....	157
Tabela 34-	Concentração de Total de n-alcenos e Total de Alifáticos (média \pm desvio-padrão e faixa de concentração) em sedimentos das regiões portuárias estudadas neste trabalho.....	163
Tabela 35-	Concentração de HPAs Totais e dos 16 HPAs prioritários (média \pm desvio-padrão e faixa de concentração) em sedimentos das regiões portuárias estudadas neste trabalho.....	164

Tabela 36-	Concentração de Total de n-alcenos em sedimentos de diferentes regiões portuárias do mundo comparadas com as região portuárias deste trabalho	167
Tabela 37-	Concentrações de HPAs Totais em sedimentos de diferentes regiões portuárias do mundo comparadas com as regiões portuárias deste trabalho.....	168

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C/N	Razão entre as concentrações de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total
COT	Carbono Orgânico Total
ERL	Effects range-low
ERM	Effects range-median
GESAMP	Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IEAPM	Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira
IPC	Índice Preferencial de Carbono
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
ITOPF	International Tanker Owners Pollution Federation
LABMAM	Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais
MB	Marinha do Brasil
MCNR	Mistura Complexa Não Resolvida
NEP	Níveis de efeitos prováveis
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NT	Nitrogênio Total
PQT	Padrões de qualidade temporários
U.S.EPA	United States Environmental Protection Agency
UF	Unidade Federativa
Σ LMW	Soma das concentrações dos HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis)
Σ HMW	Soma das concentrações dos HPAs de alto peso molecular (4-6 anéis)

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	21
1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
1.1	Hidrocarbonetos no ambiente marinho	26
1.1.1	<u>N-alcanos</u>	28
1.1.2	<u>Hidrocarbonetos isoprenóides</u>	30
1.1.3	<u>Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)</u>	31
1.1.4	<u>Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)</u>	32
1.1.5	<u>Análise granulométrica</u>	41
1.1.6	<u>Determinação do teor de carbono orgânico total e nitrogênio total</u>	41
2	OBJETIVOS	43
3	ÁREA DE ESTUDO	45
3.1	Classificação dos portos das áreas estudadas	47
3.1.1	<u>Porto de Santos, SP</u>	49
3.1.2	<u>Porto de São Sebastião, SP</u>	50
3.1.3	<u>Porto de Angra dos Reis, SP</u>	51
3.1.4	<u>Porto de Itaguaí, RJ</u>	52
3.1.5	<u>Porto do Rio de Janeiro, RJ</u>	53
3.1.6	<u>Porto de Arraial do Cabo, RJ</u>	54
3.1.7	<u>Porto de Macaé, RJ</u>	55
3.1.8	<u>Porto de Vitória, ES</u>	55
4	MATERIAIS E MÉTODOS	57
4.1	Amostragem	57
4.2	Análise granulométrica	63
4.2.1	<u>Quarteamento</u>	63
4.2.2	<u>Separação dos sedimentos grossos e finos</u>	63
4.2.3	<u>Fração grossa</u>	64
4.2.4	<u>Fração fina</u>	64
4.3	Determinação do carbono orgânico e do nitrogênio Total	64
4.4	Determinação dos hidrocarbonetos	65

4.5	Controle de qualidade analítica	67
4.5.1	<u>Limpeza da vidraria</u>	68
4.5.2	<u>Reagentes e solventes</u>	69
4.5.3	<u>Soluções padrão de hidrocarbonetos</u>	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	Granulometria	71
5.2	Carbono orgânico total e Nitrogênio total	73
5.3	Hidrocarbonetos Alifáticos	75
5.4	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	116
5.5	Identificação de fontes dos Hidrocarbonetos Alifáticos Aromáticos na região do porto de Santos-SP	151
5.6	Identificação de fontes de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	155
5.7	Análise comparativa entre as regiões estudadas	162
5.7.1	<u>Análise comparativa das regiões estudadas em relação à classificação quanto ao porte dos portos e as concentrações de n-alcenos Totais, Hidrocarbonetos Alifáticos, HPAs Totais e 16 HPAs prioritários</u>	162
5.7.2	<u>Comparação entre as regiões estudadas neste trabalho e algumas regiões do mundo em relação ao Total de n-alcenos, HPAs Totais e os 16 HPAs prioritários</u>	167
	CONCLUSÕES	169
	REFERÊNCIAS	172
	APÊNDICE A Tabela com valores percentuais de recuperação dos brancos analisados	184
	APÊNDICE B Tabela com valores percentuais de recuperação dos padrões para os n-alcenos e HPAs.....	185
	APÊNDICE C Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Santos-SP (campanha 2009).....	186
	APÊNDICE D Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Santos-SP (campanha 2010).....	187

APÊNDICE E	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2009).....	188
APÊNDICE F	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2010).....	189
APÊNDICE G	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de Angra dos Reis-RJ (campanha 2009).....	190
APÊNDICE H	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de Angra dos Reis (campanha 2010).....	191
APÊNDICE I	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2009).....	192
APÊNDICE J	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2010).....	193
APÊNDICE K	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2009).....	194
APÊNDICE L	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2010).....	195
APÊNDICE M	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanhas 2009 e 2010).....	196
APÊNDICE N	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto Macaé-RJ (campanha 2009).....	197
APÊNDICE O	Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto Macaé-RJ (campanha 2010).....	198

APÊNDICE P	Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto Vitória-ES (campanha 2009).....	199
APÊNDICE Q	Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Vitória-ES (campanha 2010).....	200

INTRODUÇÃO

A zona costeira possui elevada relevância ambiental, devido, entre outros aspectos, às altas taxas de produção primária e de diversidade biológica de seus ecossistemas. Ao mesmo tempo, ela desempenha papel fundamental em termos culturais e econômicos para o homem, o que resulta em acentuada concentração demográfica nessas regiões. Como consequência, o uso, pela humanidade, dos recursos e dos serviços providos pelos ecossistemas da zona costeira cresce exponencialmente e atinge níveis que têm sido considerados insustentáveis para garantir o bem-estar das gerações futuras.

Entre as inúmeras atividades humanas na zona costeira com potencial impacto ambiental, podem ser citadas as que ocorrem em regiões portuárias, devidos aos seus efeitos diretos e indiretos. Em relação aos efeitos diretos, o trânsito de embarcações e as operações de carga/descarga representam fontes de diferentes contaminantes orgânicos e inorgânicos para água, sedimento e biota. Por outro lado, os impactos indiretos decorrem do próprio crescimento econômico gerado pela atividade portuária, que traz demanda por infraestrutura urbana, como saneamento e transporte, que nem sempre é suprida de forma adequada pelo poder público.

A atividade portuária é considerada pela legislação como potencialmente poluidora, tendo em vista os impactos que causa no meio ambiente (Silva, 2007). Localizados próximos à foz dos rios ou em baías e enseadas, os portos recebem por intermédios dos rios e córregos resíduos provenientes das atividades agropecuárias, industrial, de mineração, do turismo, da ocupação desordenada do solo, do desmatamento, de obras na costa e aterros que, somados, contribuem para a poluição no entorno do porto, tanto em terra como nas águas. Desse modo, esses ambientes aquáticos, que são habitats de muitos organismos da fauna e da flora e comportam uma alta diversidade de espécies, ficam vulneráveis ao impacto das atividades de navegação, principalmente pela contaminação por hidrocarbonetos de petróleo oriundos de grandes e pequenos derramamentos de óleo causados por acidentes durante estas atividades.

O Brasil, com uma costa navegável com extensão maior que 8,5 mil quilômetros, possui um setor portuário que desempenha um papel histórico na sua economia e vem até hoje produzindo riquezas para o país, chegando a ser responsável por 90% das suas exportações (Valois, 2009).

Atualmente, o Brasil possui portos de grande, médio e pequeno portes e terminais portuários de uso público e privado. Segundo Silva (2007), o desenvolvimento do comércio internacional está diretamente ligado à questão portuária, uma vez que a maioria das mercadorias comercializadas no mundo é transportada em navios e é movimentada em portos.

Os hidrocarbonetos, compostos químicos constituídos por átomos de carbono e de hidrogênio, são uma das principais classes de contaminantes orgânicos associadas às atividades antropogênicas (Boulabassi *et al.*, 2001). Eles apresentam relativa persistência no ambiente, baixa biodegradabilidade e alta lipofilicidade, sendo preocupantes do ponto de vista ambiental (GESAMP, 1993).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são considerados compostos químicos ambientalmente tóxicos (NRC, 1985). Os HPAs de baixo peso molecular provocam toxicidade aguda, enquanto que alguns HPAs de alto peso molecular possuem efeitos carcinogênicos e mutagênicos, como o benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)pireno e dibenzo(a,i)pireno (Boehm e Farrington, 1984; Volkman *et al.*, 1992; Witt, 1995). O benzo(a)pireno, que é um subproduto da combustão incompleta de combustíveis fósseis, matéria orgânica e madeira, é um dos hidrocarbonetos mais estudados, devido ao seu alto poder carcinogênico (Baird, 2002). Ele demonstra pouca solubilidade em água, é biocumulativo em organismos que não conseguem metabolizá-lo, e não é degradado facilmente no ambiente, estando sujeito ao transporte aéreo à longa distância.

A introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho pode resultar numa série de impactos ambientais. Tais impactos diferenciam-se de acordo com a composição, concentração, persistência e biodisponibilidade do hidrocarboneto introduzido, assim como fatores bióticos e abióticos dos locais atingidos (GESAMP, 1993; IARC, 1995). Pode ocasionar, desde uma toxicidade aguda, que envolve situação de impacto imediato e intenso às comunidades biológicas e às atividades humanas, até uma toxicidade crônica, resultante de efeitos subletais na biota devido a

um longo período de exposição dos organismos a níveis elevados de concentrações de hidrocarbonetos, quadro típico de áreas costeiras sob poluição crônica, originária de aporte fluvial e atmosférico, do lançamento de efluentes domésticos e industriais e de atividades portuárias de navegação (Bishop, 1983; NRC, 2003).

As fontes de hidrocarbonetos no ambiente marinho são variadas, podendo ser antropogênicas ou naturais (GESAMP, 1993; NRC, 1985). A primeira está mais associada à produção, transporte, estocagem e refino de petróleo; a derrames acidentais de petróleo e derivados; à combustão de derivados de petróleo em embarcações e veículos automotores; à queima de derivados de petróleo, carvão, madeira e gás natural; a efluentes domésticos; às atividades industriais que utilizam derivados de petróleo como matéria-prima; e às queimadas intencionais de vegetação. Já as fontes naturais podem ser originadas da biossíntese de animais e vegetais marinhos, da produção microbiana e química, das exsudações de petróleo, das erosões de sedimentos continentais e de queimadas naturais (GESAMP, 1993; NRC, 1985).

Há grande interesse em compreender a origem, a distribuição, o destino e os efeitos da presença de hidrocarbonetos em ecossistemas marinhos e aquáticos, e diversos estudos já foram realizados neste sentido (GESAMP, 1993; IARC, 1985; ITOPI, 2003; NRC, 1985; NRC, 2003; Volkman *et al.*, 1992; Wang *et al.*, 1999; Wang *et al.*, 2007; Yunker *et al.*, 2002a; Yunker *et al.*, 2002b; entre outros). Esses ecossistemas e seus componentes podem sofrer efeitos muito variáveis decorrentes da presença de hidrocarbonetos, em função da natureza química e da concentração destes compostos associados às características dos componentes bióticos e abióticos dos ecossistemas naturais. O efeito dos hidrocarbonetos nesses ambientes varia amplamente, caracterizando-se pela presença de compostos de alta toxicidade nas frações de menor peso molecular, especialmente os compostos aromáticos contendo 2 ou 3 anéis aromáticos (Bishop, 1983). Os HPAs de alto peso molecular demonstram um alto potencial carcinogênico, podendo alguns desses compostos ser bioacumulados por alguns tipos de organismos (Bishop, 1983; Neff, 1979). O mecanismo de metabolização e eliminação é bastante ativo na maioria dos organismos, no entanto, em espécies de peixes e moluscos, a bioacumulação de hidrocarbonetos aromáticos carcinogênicos ocorre de forma mais efetiva (Jaffé, 1991). Alguns organismos marinhos filtradores apresentam a capacidade de

acumular uma série de compostos, em especial os HPAs, servindo, portanto como indicadores de poluição nesses ambientes (Shchekaturino *et al.*, 1995).

Nesta tese foi estudada a composição, origem e a distribuição de hidrocarbonetos encontrados em sedimentos marinhos superficiais (0–2cm) coletados em duas campanhas (2009 e 2010) de oito regiões portuárias da região sudeste brasileira: Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES. O objetivo principal da tese foi estabelecer relações entre às intensidades das atividades portuárias e o tipo e quantidade desses contaminantes nas regiões estudadas.

A presente tese está dividida em sete capítulos.

O capítulo 1 consiste na fundamentação teórica sobre os hidrocarbonetos no ambiente marinho (1.1) com indicadores de origens de fontes desses contaminantes, destacando os n-alcenos (1.1.1), os hidrocarbonetos isoprenóides (1.1.2), a Mistura Complexa Não Resolvida (1.1.3) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (1.1.4). Ainda neste capítulo são apresentadas a importância da análise granulométrica (1.1.5) e a determinação do teor de carbono orgânico total e nitrogênio total, bem como a razão carbono/nitrogênio nas amostras para subsidiar o estudo sobre a contaminação do sedimento por hidrocarbonetos (1.1.6).

O capítulo 2 apresenta os objetivos e a justificativa deste estudo.

O capítulo 3 detalha a área de estudo, destacando a classificação dos portos segundo as características dos portos brasileiros (3.1): Santos-SP (3.1.1), São Sebastião-SP (3.1.2), Angra dos Reis-RJ (3.1.3), Itaguaí-RJ (3.1.4), Rio de Janeiro-RJ (3.1.5), Arraial do Cabo-RJ (3.1.6), Macaé-RJ (3.1.7) e Vitória-ES (3.1.8).

O capítulo 4 descreve os materiais e métodos, com as metodologias aplicadas de amostragem (4.1), da análise granulométrica (4.2), da determinação do carbono orgânico e nitrogênio total (4.3), da determinação dos hidrocarbonetos (4.4), e do controle da qualidade analítica (4.5).

O capítulo 5 traz os resultados e a discussão da análise granulométrica dos sedimentos coletados (5.1), dos teores de carbono orgânico total e nitrogênio total nas amostras (5.2), das concentrações e grau de contaminação dos hidrocarbonetos alifáticos (5.3) e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (5.4), encontradas nas

amostras das regiões estudadas, comparando-os com resultados pretéritos das mesmas regiões (onde houver). Também neste Capítulo são apresentados resultados de razões diagnósticas utilizadas para a identificação de fontes de hidrocarbonetos alifáticos (5.5) e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (5.6). Uma análise comparativa (5.7) entre as regiões portuárias estudadas quanto ao porte dos portos e as concentrações de hidrocarbonetos também é mostrada neste Capítulo, como também a comparação entre as regiões estudadas neste trabalho e algumas regiões do mundo em relação aos valores de hidrocarbonetos nos sedimentos.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

Por fim, as Referências Bibliográficas utilizadas e os Apêndices, onde são apresentadas as tabelas dos ensaios metodológicos e dos resultados brutos, e cromatogramas referentes ao desenvolvimento deste trabalho.

1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Hidrocarbonetos no ambiente marinho

O ambiente marinho comporta uma alta diversidade de espécies, tanto da fauna quanto da flora, ficando essas espécies vulneráveis à exposição de poluentes orgânicos ou inorgânicos oriundos de atividades antropogênicas ou naturais (Barbosa, 2005).

As fontes antropogênicas de hidrocarbonetos no ambiente marinho representam cerca de 90 %, enquanto que as naturais representam cerca de 10% (GESAMP, 1993; NRC, 1985). As principais fontes antrópicas estão associadas à produção, transporte, estocagem e refino de petróleo; aos derrames acidentais de petróleo e derivados; à combustão de derivados de petróleo em embarcações, aeronaves e veículos automotores; à queima de derivados de petróleo, carvão, madeira e gás natural; aos efluentes domésticos (que correspondem a aproximadamente 33 % das fontes antrópicas); às atividades industriais que utilizam derivados de petróleo como matéria-prima; e às queimadas intencionais de vegetação. Já as fontes naturais podem ser originadas da biossíntese de animais e vegetais marinhos, da produção microbiana e química, das exsudações de petróleo (que correspondem a aproximadamente 80 % das fontes naturais) e das erosões de sedimentos continentais (GESAMP, 1993; NRC, 1985).

Os principais componentes do petróleo são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos (Potter e Simmons, 1998). Os hidrocarbonetos saturados são usualmente o maior grupo e estão classificados em n-alcenos (n-parafinas), isoalcenos (isoparafinas) e cicloalcenos (naftênicos), sendo estes últimos os principais constituintes do petróleo (Mello *et al.*, 1984).

Os hidrocarbonetos alifáticos têm sua origem no petróleo, zooplâncton, fitoplâncton, algas e bactérias ou plantas terrestres, enquanto as origens dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no meio marinho são diversas e podem ser classificadas em quatro grupos: origem petrogênica, introduzidos por derrames acidentais de petróleo ou derivados, operações de carga e descarga e de

limpeza dos tanques dos petroleiros, extração, transporte e refino de óleo, infiltrações naturais através de fendas nos fundos oceânicos e escape de reservatórios naturais; origem pirolítica, originados pela combustão incompleta da matéria orgânica, podendo ter uma origem natural, devido aos incêndios de florestas e erupções vulcânicas, ou antrópica, através da combustão incompleta do óleo ou combustíveis fósseis, incineração de resíduos, queimadas propositalis e emissões dos veículos; origem diagenética, através de transformações naturais da matéria orgânica mediante processos de descarboxilação e aromatização, principalmente de produtos naturais cíclicos, como os esteróides e terpenóides; e origem biogênica, sintetizados por organismos como bactérias, plantas, fungos e algas (Law e Biscaya, 1994; McVeety e Hites, 1988). Em cada uma das fontes citadas existem HPAs característicos e, através da presença e das relações entre certos compostos, é possível, em parte, diferenciá-las.

Nos sedimentos aquáticos, os hidrocarbonetos são frequentemente encontrados na forma de misturas complexas originárias de múltiplas fontes, cuja distinção é possível através do estudo combinado de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e através da análise de moléculas específicas, denominadas marcadores geoquímicos (Bouloubassi e Saliot, 1993; Medeiros, 2000; Medeiros *et al.*, 2005; Peters e Moldowan, 1993, entre outros).

Os compostos mais utilizados como marcadores de hidrocarbonetos antropogênicos são os alifáticos (n-alcanos, alcanos isoprenóides, a Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)) e os HPAs (Peters e Moldowan, 1993; Readman *et al.*, 2002; Volkman *et al.*, 1992).

Estudos sobre as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em regiões alvo deste trabalho já foram realizados, como por exemplo na região de Santos e São Sebastião (Medeiros, 2000; Medeiros e Bicego, 2004a; Medeiros e Bicego, 2004b; Nishigima *et al.*, 2001; Silva, 2005; Silva e Bicego, 2010; Zanardi, 1996; Zanardi *et al.*, 1999) e na região do Rio de Janeiro (Farias *et al.*, 2008; Hamacher, 1996; Taniguchi, 2001). Nelas foi observada a presença de concentrações altas, tanto de hidrocarbonetos alifáticos quanto de hidrocarbonetos aromáticos, e que a origem desses contaminantes é, em sua maioria, antropogênica. Na região de Itaguaí, estudos mostraram a presença de hidrocarbonetos de petróleo e também hidrocarbonetos biogênicos (Thomazelli, 2005).

A presença de hidrocarbonetos no ambiente pode provocar diferentes sensibilidades em grupos e estágios de desenvolvimento de espécies. As respostas dos organismos aos hidrocarbonetos de petróleo podem ser manifestadas em diferentes níveis de organização biológica, tanto bioquímica como celular; de população, incluindo alteração na dinâmica populacional; e de comunidade, o que resulta na alteração das estruturas e dinâmicas de comunidade (ITOPF, 2003; NRC, 2003).

A distribuição de hidrocarbonetos no ambiente pode variar amplamente de uma área para outra (Readman *et al.*, 2002). Mudanças significativas na composição dos hidrocarbonetos podem ocorrer devido aos processos de dissolução, evaporação, dispersão, sedimentação, oxidação química, foto-oxidação e biodegradação. Estes processos ocorrem em maior velocidade na coluna d'água. Nos sedimentos, podem permanecer por anos, pois estes atuam como reservatórios de hidrocarbonetos. Assim, esses sedimentos podem fornecer uma figura integrada dos eventos que ocorrem na coluna d'água (Volkman *et al.*, 1992).

1.1.1 n-Alcanos

Os n-alcanos são compostos que podem ser sintetizados tanto por organismos terrestres como marinhos e são constituintes do petróleo (Colombo *et al.*, 1989; Volkman *et al.*, 1992; Weber, 1981). O estudo de n-alcanos tem sido frequentemente realizado com a finalidade de se avaliar a contribuição natural de hidrocarbonetos para o ambiente marinho (Gogou *et al.*, 2000; Medeiros, 2000; Nishigima *et al.*, 2001; Tolosa *et al.*, 2004). As principais fontes biológicas destes compostos são: plantas terrestres, fitoplâncton, animais, bactérias, macroalgas e microalgas (Wang *et al.*, 1999).

A existência do predomínio de n-alcanos de origem biológica pode ser evidenciada por uma maior concentração de compostos com cadeias com números ímpares de átomos de carbono. Estes aportes de origem biogênica produzem tipicamente dois grupos de alcanos ímpares: os n-alcanos de menor número de átomos de carbono provenientes de macro e microalgas (n-C₁₇, com usualmente

menor quantidade de n-C₁₅, n-C₁₉ ou n-C₂₁) e os n-alcanos com maior número de átomos de carbono provenientes de plantas superiores vasculares terrestres (alcanos ímpares de n-C₂₃ a n-C₃₃, com um máximo em n-C₂₇, n-C₂₉ ou n-C₃₁) (Colombo *et al.*, 1989; Eglinton e Hamilton, 1967; Philp, 1985; Yunker *et al.*, 2002b). Assim, a predominância de n-alcanos de cadeia com números ímpares de átomos de carbono pode prover uma valiosa indicação de aportes biogênicos. Já no petróleo, não existe uma predominância de n-alcanos com números ímpares ou pares de átomos de carbono. Dependendo do tipo do óleo, pode haver variação na composição do mesmo, com cadeias normais saturadas de até 40 átomos de carbonos ou mais (NRC, 1985).

O n-C₁₇ é encontrado em lipídios derivados de algas e bactérias marinhas, enquanto que o n-C₂₉ é abundante em vegetais terrestres. Assim, a razão n-C₂₉/n-C₁₇ pode fornecer informações sobre a contribuição da matéria orgânica terrestre ou marinha na composição dos hidrocarbonetos do sedimento marinho.

A predominância de n-alcanos n-C₂₅+n-C₂₇+n-C₂₉+n-C₃₁ pressupõe compostos de origem continental (Le Dréau *et al.*, 1997; Snedaker *et al.*, 1995). Ambientes marinhos próximos aos continentes normalmente possuem predominância de n-alcanos terrestres sobre os n-alcanos marinhos, principalmente aqueles que contém descargas fluviais (Gogou *et al.*, 2000). A predominância de compostos entre n-C₂₇-n-C₃₁ sobre n-C₁₅-n-C₁₇ pode estar relacionada a vários fatores, como por exemplo, à baixa produtividade primária do ambiente considerado ou à preservação preferencial de matéria orgânica de origem terrestre, mais refratária, sobre a planctônica marinha (Veiga, 2003).

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

$$\text{IPC} = 0,5 \times \left(\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^{b-1} \text{pares}} \right)$$

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

Deste modo, pode-se sugerir a origem da maior parte dos n-alcanos presentes em uma amostra ambiental utilizando-se o seguinte critério: se o valor do IPC estiver na faixa de 4 a 7, há predomínio de n-alcanos de origem biogênica; se o valor do IPC for igual ou próximo de 1, ocorre o predomínio de n-alcanos de origem petrogênica (Clark Jr. e Blumer, 1967).

É importante salientar que as temperatura mais elevadas propiciam maiores velocidades de degradação nos n-alcanos (Wagener *et al.*, 2010). Deste modo, em regiões tropicais o uso de razões diagnósticas utilizando hidrocarbonetos alifáticos deve ser feito com cautela, pois a sua degradação pode mascarar os resultados.

1.1.2 Hidrocarbonetos Isoprenóides

Os alcanos isoprenóides são cadeias carbônicas alquiladas, caracterizadas por uma estrutura molecular derivada do isopreno (Peters e Moldowan, 1993). Segundo Gassmann (1981), o fitol, molécula constituída de múltiplos da estrutura básica do isopreno, é um álcool constituinte da clorofila. Sua degradação produz uma série de alcanos isoprenóides acíclicos, desde os n-C₁₁ dimetilados até o pristano (n-C₁₉) (2, 6, 10, 14 - tetrametilpentadecano) e o fitano (n-C₂₀) (2, 6, 10, 14-tetrametilhexadecano) (Peters e Moldowan, 1993). Além da degradação do fitol, o pristano e o fitano podem ser originados através da diagênese ou de fontes biogênicas, tais como diversos organismos marinhos que contenham fitol em sua composição (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias), os quais produzem sempre pristano em maior quantidade (UNEP/IOC/IAEA, 1992; Volkman *et al.*, 1992).

Os isoprenóides constituem ainda a principal classe de alcanos ramificados presentes no petróleo, onde também se encontram pristano e fitano. Entretanto, estes dois compostos de origem petrogênica são originados aproximadamente na

mesma proporção, diferentemente dos de origem biogênica que apresentam maior quantidade de pristano (Bouloubassi, 1990). Como regra, uma alta razão pristano/fitano ou a predominância de um isoprenóide (como o pristano) indica uma fonte biogênica (Steinhauer e Boehm, 1992; UNEP/IOC/IAEA, 1992), enquanto que a razão pristano/fitano próxima de 1 indica sedimentos contaminados por petróleo e seus derivados (Volkman *et al.*, 1992).

1.1.3 Mistura Complexa Não Resolvida (MCNR)

A Mistura Complexa não Resolvida (MCNR) é uma fração dos hidrocarbonetos alifáticos formada por vários compostos que não podem ser separados por técnicas cromatográficas, o que impede a sua identificação e quantificação individualizada (Volkman *et al.*, 2002) e possui isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos (Bouloubassi e Saliot, 1993).

A presença da MCNR em uma amostra é verificada por uma elevação, sob a forma de rampa, da linha de base do cromatograma, podendo ser unimodal ou bimodal. O primeiro tipo localiza-se geralmente entre n-C₁₈ e n-C₃₅ e indica a presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos, enquanto que a bimodal possui uma segunda ondulação entre n-C₁₆ e n-C₂₂, sendo relacionada à degradação bacteriana da matéria orgânica (Farias, 2006; Venkatesan e Kaplan, 1982).

Estudos utilizam a relação MCNR/Hidrocarbonetos Resolvidos como índice diagnóstico para sugerir a origem da contaminação por hidrocarbonetos, onde valores maiores que 4 são indicativos de contaminação petrogênica (Simoneit e Mazurek, 1982; Simoneit, 1984). Considere que os Hidrocarbonetos Resolvidos são todos os compostos que se encontram na fração alifática e são resolvidos pela coluna capilar.

A Tabela 1 apresenta os indicadores baseados nos hidrocarbonetos alifáticos (Hidrocarbonetos Resolvidos + MCNR) usados neste estudo para sugerir a origem desses compostos no sedimento.

Tabela 1 - Valores de razões diagnósticas de hidrocarbonetos alifáticos para identificação da origem desses contaminantes no sedimento.

Razão diagnóstica	Valores	Possível origem	Referências
IPC	entre 4 e 7	Biogênica	Clark Jr. e Blumer, 1967.
	~ 1	Petrogênica	
Pristano/fitano	alta	Biogênica	Volkman <i>et al.</i> , 1992.
	~ 1	Petrogênica	
MCNR/Resol	> 4	Petrogênica	Simoneit, 1984.

Nota: **IPC**: índice Preferencial de Carbono.

Pristano/fitano: razão entre as concentrações do pristano e do fitano.

MCNR/Resol: razão entre as concentrações da Mistura Complexa Não Resolvida e dos Hidrocarbonetos Resolvidos.

1.1.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs, compostos com 2 ou mais anéis aromáticos com ou sem ramificações saturadas, são uma extensa série de compostos de ocorrência ubíqua (Neff, 1979), isto é, estão presentes em todos os ambientes terrestres e marinhos, constituindo uma importante classe de compostos orgânicos, não apenas pela sua abundância, mas também pelo fato do seu potencial efeito tóxico aos organismos dos ecossistemas naturais (Neff, 1979).

No ambiente marinho a fração solúvel dos HPAs é muito pequena devido à sua hidrofobicidade, por isso os HPAs provenientes de diversas fontes são rapidamente adsorvidos no material particulado orgânico e inorgânico e depositados no sedimento, onde ocorrem modificações químicas e bioquímicas muito lentas (Ignácio, 2007). Desta forma, a sedimentação constitui-se no principal mecanismo de transferência para a maior parte dos HPAs presentes na coluna de água (CNRC, 1983).

Devido à grande persistência nos sedimentos, boa parte dos HPAs é considerada estável. No entanto, processos naturais como difusão, bioturbação ou outros eventos capazes de ressuspender os sedimentos, como tempestades, ação de correntes, ondas e marés ou ainda a ação do homem, como nas dragagens, são responsáveis pela liberação e disponibilização de contaminantes para a biota e

coluna d água, favorecendo o transporte desses compostos para outras regiões através da hidrodinâmica local (Geffard *et al.*, 2003).

As concentrações relativas dos HPAs nos ecossistemas aquáticos são geralmente mais altas nos sedimentos, intermediárias na biota e baixas na coluna d água. Os sedimentos mais ricos em frações finas são geralmente os mais ricos em HPAs, pois apresentam maior capacidade de retenção de matéria orgânica e, conseqüentemente, dos contaminantes (Kowalska *et al.*, 1994). Os HPAs podem sofrer modificações estruturais que alteram sua interação, distribuição e tempo de residência no ambiente. Os principais processos que regulam estas alterações são a solubilização, volatilização, fotooxidação, adsorção, reação redox e degradação biológica. A intensidade destes processos, por sua vez, será determinada pelas propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos, tais como pressão de vapor, solubilidade e coeficiente de partição (Jaffé, 1991).

Embora certos HPAs possam ser introduzidos no meio aquático por processos naturais, uma vasta gama de atividades antropogênicas aumenta a carga desses compostos. Tais compostos podem chegar ao meio aquático por introdução direta de petróleo e/ou derivados, enquanto aqueles provenientes de processos incompletos de combustão são comumente transportados por via atmosférica, podendo assim, alcançar regiões muito distantes da fonte de emissão (Holliger *et al.*, 1997; Laflamme e Hites, 1978).

Os HPAs têm recebido atenção especial em amostras ambientais de sedimento e biota devido à sua ação tóxica prejudicial para o ambiente (Baumard *et al.*, 1999; Bouloubassi e Saliot, 1993; Neff, 1979; Witt, 1995). Os HPAs são responsáveis potenciais por diversos tipos de câncer em peixes, entre outros efeitos biológicos e ecológicos no ambiente aquático (Baumard *et al.*, 1999).

Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis) têm uma toxicidade aguda significativa, enquanto alguns HPAs de mais alto peso molecular (quatro a seis anéis) são frequentemente relacionados a processos de combustão (Yunker *et al.*, 2002a) e são altamente tóxicos para os organismos, pois são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (Neff, 1979; Witt, 1995; Yang *et al.*, 2008).

De acordo com a Agência Internacional para Pesquisas do Câncer (IARC, 1983), os HPAs com maior poder carcinogênico são os benzofluorantenos,

benzo(a)pireno, benzo(a)antraceno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno. Dentre estes, o benzo(a)pireno é considerado o mais cancerígeno (Kayal e Connell, 1995). De acordo com a U.S.EPA, a exposição ao composto em períodos curtos pode produzir a deterioração dos glóbulos vermelhos no sangue, enquanto que a exposição prolongada a concentrações superiores a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ causa um efeito potencial no desenvolvimento de cânceres.

Em uma amostra de sedimento há dificuldade de identificação da origem dos HPAs devido, em geral, à presença de várias fontes de contaminantes e de diversos processos de transformação dos compostos no sedimento e, antes disto, no próprio transporte ao longo da coluna d'água (Farias, 2006).

As alterações termais de baixa temperatura da matéria orgânica, como na formação de combustíveis fósseis, resultam preferencialmente em HPAs com 2 ou 3 anéis na estrutura e uma grande proporção de alquilados homólogos. Opostamente, altas temperaturas de combustão produzem HPAs com 4, 5 ou 6 anéis na estrutura e um mínimo de produtos alquilados. Alguns HPAs, entretanto, ocorrem naturalmente em minerais (ex.: coroneno), e outros (ex.: perileno) são sintetizados por organismos, como bactérias, algas e fungos. Os aportes de HPAs provenientes de processos naturais são geralmente pequenos quando comparados com aqueles provenientes de fontes antropogênicas (Witt, 1995).

Características estruturais dos HPAs fornecem informações quanto ao nível de degradação dos compostos na amostra, além de determinar fontes predominantes e possíveis destinos deles no ambiente. O grau de alquilação, por exemplo, é inversamente proporcional à taxa de degradação. Do mesmo modo, quanto menor o número de anéis na estrutura, mais rapidamente o composto é degradado (Nishigima, 1999; Peters e Moldowan, 1993).

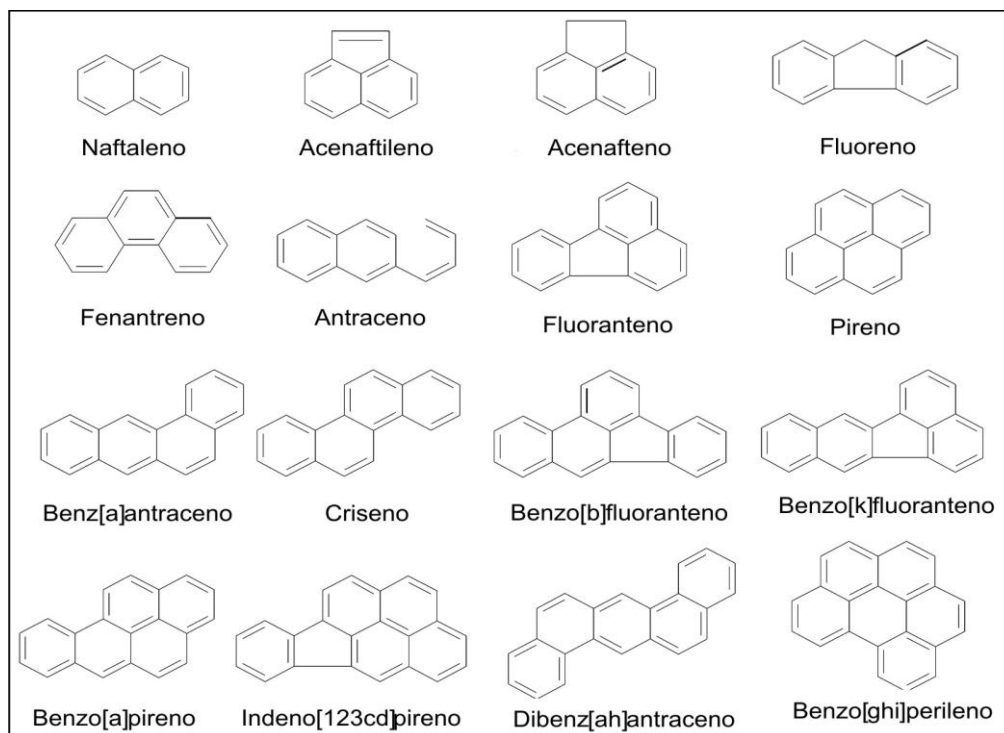
Os HPAs listados na Tabela 2 e na Figura 1 são considerados poluentes prioritários segundo a U.S.EPA e a Comunidade Europeia.

Tabela 2 - Características dos 16 HPAs prioritários: origem, número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular.

Origem	Composto HPAs	Nº de anéis	Fórmula molecular	Peso molecular
Petrogênica	Naftaleno	2	C ₈ H ₁₀	128,19
	Acenaftileno	3	C ₁₂ H ₈	150,20
	Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21
	Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,20
	Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20
	Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20
Pirólítica	Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30
	Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30
	Benzo(a)antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30
	Criseno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30
	Benzo(b)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32
	Benzo(k)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32
	Benzo(a)pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,30
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,34
	Dibenzo(a,h)antraceno	6	C ₂₂ H ₁₄	278,35
	Benzo(g,h,i)perileno	6	C ₂₁ H ₁₆	268,36

Fonte: LEE e YI, 1999.

Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPAs prioritários.



Fonte: U.S.EPA, 2008.

Agências regulamentadoras estabelecem valores limites de concentração dos HPAs prioritários em sedimento. A Tabela 3 mostra valores limites de concentração desses compostos estabelecidos por Buchman (2008) e pela Environment Canada (1998). Segundo Buchman (2008), os valores **ERL** (effects range-low) representam um limite inferior para as concentrações dos compostos, abaixo dos quais raramente são observados efeitos biológicos adversos (poderiam ser observados apenas em espécies sensíveis). Valores de concentrações dos poluentes acima dos valores **ERM** (effects range-median), provocam frequentemente efeitos adversos nos sistemas biológicos (Tam *et al.*, 2001). A Environment Canada estabelece padrões de qualidade temporários (**PQT**) e níveis de efeitos prováveis (**NEP**) para sedimentos marinhos. Ela estabelece que efeitos biológicos adversos normalmente não são observados para valores de concentração inferiores ao **PQT**, mas são frequentes para concentrações maiores que o **NEP**.

Tabela 3 - Risco à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPAs adotados por agências regulamentadoras.

	Compostos	Risco à saúde	Buchman, 2008		Environment Canada, 1998	
			ERL (ng g ⁻¹)	ERM (ng g ⁻¹)	PQT (ng g ⁻¹)	NEP (ng g ⁻¹)
1	Naftaleno	Não carcinogênico	160	2100	34,6	391
2	Acenaftileno	-----	44	640	5,87	128
3	Acenafteno	-----	16	500	6,71	88,9
4	Fluoreno	Não carcinogênico	19	540	21,2	144
5	Fenantreno	Não carcinogênico	240	1500	86,7	544
6	Antraceno	Não carcinogênico	85,3	1100	46,9	245
7	Fluoranteno	-----	600	5100	113	1494
8	Pireno	Não carcinogênico	665	2600	153	1398
9	Benzo(a)antraceno	Carcinogênico	261	1600	74,8	693
10	Criseno	Fracamente carcinogênico	384	2800	108	846
11	Benzo(b)fluoranteno	Fortemente carcinogênico	----	----	----	----
12	Benzo(k)fluoranteno	-----	----	----	----	----
13	Benzo(a)pireno	Fortemente carcinogênico	430	1600	88,8	763
14	Indeno(1,2,cd)pireno	Carcinogênico	----	----	----	----
15	Dibenzo(a,h)antraceno	Fortemente carcinogênico	63,4	260	6,2	135
16	Benzo(g,h,i)perileno	Não carcinogênico	----	----	----	----
Total 16 HPAs ng g⁻¹			4022	44792	----	----

Legenda: **ERL**: limite inferior (effective range low); **ERM**: limite médio (effective range medium).

PQT = padrões de qualidade temporários; **NEP** = níveis de efeitos prováveis.

Fonte: BUCHMAN, 2008; LEE e YI, 1999; TAM *et al.* 2001.

Os processos pirolíticos (combustão) e o aporte petrogênico oriundo de acidentes com petróleo e derivados ou a introdução crônica por efluentes industriais e urbanos são as principais fontes de HPAs para as regiões costeiras (Colombo *et al.*, 1989). A distribuição destes compostos no ambiente difere em função das diferentes fontes e da composição química e temperatura de combustão da matéria orgânica. A utilização de HPAs como indicadores de fontes de hidrocarbonetos baseia-se no fato de que sua distribuição reflete as condições ou processos nas quais são gerados (Boehm *et al.*, 1984). Segundo estes autores, os HPAs oriundos de combustíveis fósseis possuem relativa abundância de compostos naftalenos e fenantrenos alquilados comparados aos compostos não alquilados. Desta forma, durante o processo de formação do petróleo, a geração de HPAs alquilados é mais frequente. Já os processos de combustão a altas temperaturas favorecem a formação de HPAs não alquilados, resultantes do craqueamento térmico dos compostos alquilados (Bouloubassi e Saliot, 1993; GESAMP, 1993).

As razões entre compostos individuais também tem sido usadas para identificar a origem dos HPAs, baseando-se na composição e distribuição destes compostos em função da fonte emissora, como por exemplo, a razões entre compostos não alquilados de mesma massa, como fenantreno e o antraceno, fluoranteno e o pireno, e benzo(a)antraceno e o criseno (Baumard *et al.*, 1998; Gschwend e Hites, 1981; Readman *et al.*, 2002; Sicre *et al.*, 1987; Soclo *et al.*, 2000; Tam *et al.*, 2001).

A utilização destas razões baseia-se no fato de que a abundância relativa de compostos de mesma massa reflete o mecanismo de controle da reação predominante, cinético ou termodinâmico, que os origina. Na formação do petróleo, por exemplo, as reações que dão origem a esses compostos são controladas termodinamicamente, com predominância de compostos mais estáveis. Na combustão de materiais, entretanto, o mecanismo de controle da reação é predominantemente cinético, favorecendo a formação de compostos menos estáveis (Yunker *et al.*, 2002a).

O fenantreno é termodinamicamente mais estável do que o antraceno e ocorre em maior concentração no petróleo, enquanto que o antraceno é normalmente associado a fontes pirolíticas, em decorrência de refino de petróleo ou incêndios em florestas. Desta forma, altas razões entre fenantreno e antraceno são

características de HPAs de origem petrogênica. De maneira análoga, o fluoranteno é termodinamicamente menos estável que o pireno, e a predominância do fluoranteno sobre o pireno é atribuída a fontes pirolíticas. Baixos valores para a razão entre benzo(a)antraceno e criseno (menores do que 0,4) estão relacionados à lenta maturação da matéria orgânica, indicando origem petrogênica dos HPAs (Baumard, 1998; Budzinski *et al.*, 1997; Fang *et al.*, 2003; Le Dréu *et al.*, 1997; Readman *et al.*, 2002; Soclo *et al.*, 2000; Tam *et al.*, 2001).

Outro fator importante na composição dos HPAs é o comportamento dos compostos de baixo e alto pesos moleculares. Compostos de 1 a 3 anéis aromáticos tendem a predominar no petróleo, assim como seus homólogos alquilados (Neff, 1979). Já os HPAs de pesos moleculares mais altos (4 a 6 anéis aromáticos), como o fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e o benzo(ghi)perileno são mais abundantes em compostos derivados da combustão (Bouloubassi e Saliot, 1993; Simoneit, 1985).

O intemperismo é um importante processo na distribuição dos HPAs em sedimentos marinhos. Ele provoca a perda de compostos de baixo peso molecular por evaporação e dissolução (Bouloubassi e Saliot, 1993). Além disso, a degradação microbiana e a foto-oxidação atacam os hidrocarbonetos alquil-substituídos em preferência aos compostos parentais. De acordo com Page *et al.* (1993), as principais mudanças nos HPAs provocadas pelo intemperismo são: diminuição acentuada de naftalenos em relação ao demais HPAs; diminuição gradual da abundância relativa de fenantrenos e dibenzotiofenos, e aumento do criseno (devido a sua baixa solubilidade em água e resistência à degradação biológica); e desenvolvimento do perfil para cada grupo petrogênico de acordo com a distribuição parental: $(C_0) < C_1 < C_2 < C_3$.

O perileno é o HPA diagenético mais importante encontrado no sedimento marinho (Baumard *et al.*, 1998; Wakeham, 1996). Embora ele possa ser produzido por degradação biogênica sob condições anóxicas de precursores, também está relacionado a fontes petrogênicas e pirolíticas. A grande abundância do perileno quando comparada aos demais HPAs pode ser usada como indicativo de origem natural deste composto. Concentrações de perileno superiores a 10% do total de isômeros penta-aromáticos indicam uma provável fonte diagenética, e inferiores a

10%, uma provável origem pirolítica deste composto (Baumard *et al.*, 1998; Readman *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 1999),

O uso de índices diagnósticos utilizando razões entre compostos de HPAs deve ser feito com reservas, uma vez que em áreas costeiras normalmente coexistem mais de uma fonte de poluição, além das transformações sofridas pelos HPAs em função do intemperismo (Fang *et al.*, 2003). Recomenda-se a utilização de mais de uma razão diagnóstica e a correlação entre essas razões a fim de minimizar interpretações conflitantes.

Na Tabela 4 são mostrados alguns índices utilizados na literatura, baseados nas razões das concentrações de HPAs selecionados, para a identificação de fontes de HPAs.

Tabela 4 - Valores de razões diagnósticas para identificação de fontes de HPAs

Razão diagnóstica	Valores	Possível origem	Referência
Σ LMW/ Σ HMW	> 1	Petrogênica	Zhang <i>et al.</i> , 2008.
	< 1	Pirolítica	
Ph/A	> 15	Petrogênica	Soclo, 1986.
	< 10	Pirolítica	
Fl/Py	> 1	Pirolítica	Sicre <i>et al.</i> , 1987.
	< 1	Petrogênica	
A/(A+Ph)	> 0,1	Pirolítica	Yunker <i>et al.</i> , 2002.
	< 0,1	Petrogênica	
Fl/(Fl+Py)	> 0,5	Pirolítica (combustão de carvão)	Yunker <i>et al.</i> , 2002.
	entre 0,4 e 0,5	Pirolítica (combustão de petróleo)	
	< 0,4	Petrogênica	
BaA/Ch	> 0,9	Pirolítica	Parlanti, 1990.
	< 0,4	Petrogênica	
BaA/(BaA+Ch)	> 0,35	Pirolítica	Yunker <i>et al.</i> , 2002.
	< 0,2	Petrogênica	
I-Py/(I-Py+BghiPer)	> 0,5	Pirolítica (combustão de carvão)	Yunker <i>et al.</i> , 2002.
	entre 0,2 e 0,5	Pirolítica (combustão de petróleo)	
	< 0,2	Petrogênica	
Σ C1DBT/DBT	alto	Petrogênica	Blummer e Youngblood, 1975.
	baixo	Pirolítica	
(Ph+A)/(Ph+A+C1Ph)	> 0,5	Pirolítica	Yunker <i>et al.</i> , 2002.
	< 0,5	Petrogênica ou pirolítica	
Σ (HPAs 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPAs)	> 0,8	Pirolítica	Wang <i>et al.</i> , 1999.
	< 0,05	Petrogênica	
Per/ Σ (HPAs 5 anéis)	> 10	Biogênica	Baumard <i>et al.</i> , 1998.

Legenda: Σ LMW/ Σ HMW=razão entre a soma das concentrações dos HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis) e a soma das concentrações dos HPAs de alto peso molecular (4-5 anéis). **Ph/A**=razão entre as concentrações de fenantreno e antraceno. **Fl/Py**= razão entre as concentrações de fluoranteno e pireno. **A/A+Ph**=razão entre a concentração do antraceno e a soma das concentrações do antraceno e do fenantreno. **Fl/Fl+Py**=razão entre a concentração do fluoranteno e a soma das concentrações do fluoranteno e do pireno. **BaA/Ch**= razão entre as concentrações do benzo(a)antraceno e do criseno. **BaA/BaA+Ch** =razão entre a concentração do benzo(a)antraceno e a soma das concentrações do benzo(a)antraceno e do criseno. **I-Py/I-Py+BghiPer**=razão entre a concentração do indeno(1,2,3-cd)pireno e a soma das concentrações do indeno(1,2,3)pireno e do benzo(ghi)perileno. Σ C1DBT/DBT =razão entre a soma das concentrações dos metildibenzotiofenos (1- metildibenzotiofeno, 2-metildibenzotiofeno e 3-metildibenzotiofeno) e a concentração do dibenzotiofeno. **Ph+A/Ph+A+C1Ph**=razão entre a soma das concentrações do fenantreno e do antraceno e a soma das concentrações do fenantreno, do antraceno, e do 1-metilfenantreno. Σ (HPAs 3-6 anéis)/ Σ (5 séries HPAs alquilados)=razão entre a soma das concentrações dos HPAs de 3-6 anéis (acenaftileno, acenafteno, antraceno, fluoreno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno e benzo(ghi)perileno) e a soma das 5 séries de HPAs alquilados (naftaleno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, 3-metilnaftaleno, 4-metilnaftaleno, fenantreno, 1-metilfenantreno, 2-metilfenantreno, 3-metilfenantreno, 4-metilfenantreno, fluoreno, 1-metilfluoreno, 2-metilfluoreno, 3-metilfluoreno, criseno, 1-metilcriseno, 2-metilcriseno, dibenzotiofeno, 1-metildibenzotiofeno, 2-metildibenzotiofeno e 3-metildibenzotiofeno). **Per/ Σ (HPAs 5 anéis)**=razão entre a concentração do perileno e a soma das concentrações dos HPAs com 5 anéis (benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(e)pireno e dibenzo(ah)antraceno).

Fonte: Adaptado de MENICONI, 2007.

1.1.5 Análise granulométrica

A granulometria do sedimento é um fator muito importante para a acumulação e persistência dos hidrocarbonetos (Ignácio, 2007). Os sedimentos mais ricos em frações finas (silte + argila) são geralmente os mais ricos em HPAs, pois apresentam maior capacidade de retenção de matéria orgânica e, conseqüentemente, dos contaminantes (Daling *et al.*, 2002; Kowalska *et al.*, 1994). Quando a granulometria excede 80% de areia, não propicia ligações com hidrocarbonetos, mesmo em áreas de aporte contínuo de contaminantes. Assim, quanto maior a área de superfície do sedimento, maior a tendência para a adsorção de qualquer tipo de contaminante (IAEA, 1989).

1.1.6 Determinação do teor de carbono orgânico total e nitrogênio total

Assim como a granulometria, o teor de carbono dos sedimentos também pode configurar uma maior ou menor acumulação de hidrocarbonetos. Além disso, a caracterização da matéria orgânica em ecossistemas estuarinos é de suma importância e utilidade para se conhecer a origem, os processos e as características de sua composição geoquímica. A razão carbono/nitrogênio (C/N) é uma ferramenta bastante utilizada para a determinação da origem da matéria orgânica para o meio e dos processos diagenéticos sofridos por ela (Meyers, 1994; Saliot, 1994). Plantas e organismos liberam através da degradação de seus tecidos, tanto carbono quanto nitrogênio, constituintes da estrutura de suas proteínas. A entrada de material orgânico por esgoto doméstico fornece quantidades relativamente maiores de carbono do que o aporte derivado de plantas. Assim, a razão C/N serve como reforço para o uso de esteróis como indicadores de poluição antrópica (Lourenço, 2003).

De acordo com Meyers (1994), a razão C/N entre 4 e 10 é característica da matéria orgânica marinha de origem autóctone, que é produzida principalmente pela comunidade planctônica. Já valores da razão C/N maiores do que 20 caracterizam

matéria orgânica terrestre, produzida principalmente por plantas vasculares terrestres. Goldman *et al.* (1987) e Meyers (1997) apontam que valores para a razão C/N menores do que 6 indicam matéria orgânica oriunda de bactérias aquáticas.

2 OBJETIVOS

O objetivo da presente tese é fazer um estudo da composição, origem e distribuição de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de oito regiões portuárias da costa sudeste brasileira, mais especificamente, nas regiões próximas aos portos de: Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES. Esta pesquisa visa dar uma contribuição para o melhor entendimento sobre as fontes de contaminação por hidrocarbonetos nas regiões que possuem atividades portuárias, já que estas regiões estão mais sujeitas à contaminação por este tipo de composto devido ao intenso tráfego de embarcações de grande e pequeno porte. Por essas regiões possuírem portos de diferentes tamanhos e, com isto, com diferentes intensidades deste tipo de atividade, pressupõe-se que em regiões com portos maiores, a contaminação do sedimento marinho por hidrocarbonetos é maior, devido, principalmente, a derrames de óleo provocados por atividades de navegação, operações de carga/descarga, etc., provocando assim uma maior ação tóxica para o meio ambiente.

Para a verificação desta hipótese, foram coletadas amostras do sedimento marinho dessas regiões e feita a determinação e quantificação dos hidrocarbonetos presentes. Também foram utilizadas razões diagnósticas para determinar as possíveis origens desses contaminantes.

Deste modo, os seguintes **objetivos específicos** foram traçados:

- Identificar os hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos, isoprenóides pristano e fitano, e Mistura Complexa Não Resolvida) e policíclicos aromáticos, bem como quantificar as concentrações de cada composto em cada região estudada.
- Avaliar a toxicidade dos sedimentos nos ambientes estudados, derivada da presença de hidrocarbonetos, utilizando para isto limites preconizados por agências regulamentadas de reconhecimento mundial.

- Identificar as possíveis origens dos hidrocarbonetos encontrados no sedimento marinho, utilizando razões diagnósticas entre determinados compostos.
- Comparar os resultados encontrados entre as regiões estudadas, correlacionando a intensidade das atividades dos portos com a intensidade das concentrações dos contaminantes encontrados.
- Fornecer informações a respeito da contaminação por hidrocarbonetos em regiões portuárias onde pouco estudo nesta área foi realizado até o momento.

3 ÁREA DE ESTUDO

Devido à extensa faixa costeira, cerca de 98% do comércio exterior brasileiro circula por meio de nossos portos, movimentando recursos de aproximadamente U\$ 100 bilhões por ano, demonstrando assim, a importância desta atividade para a economia brasileira.

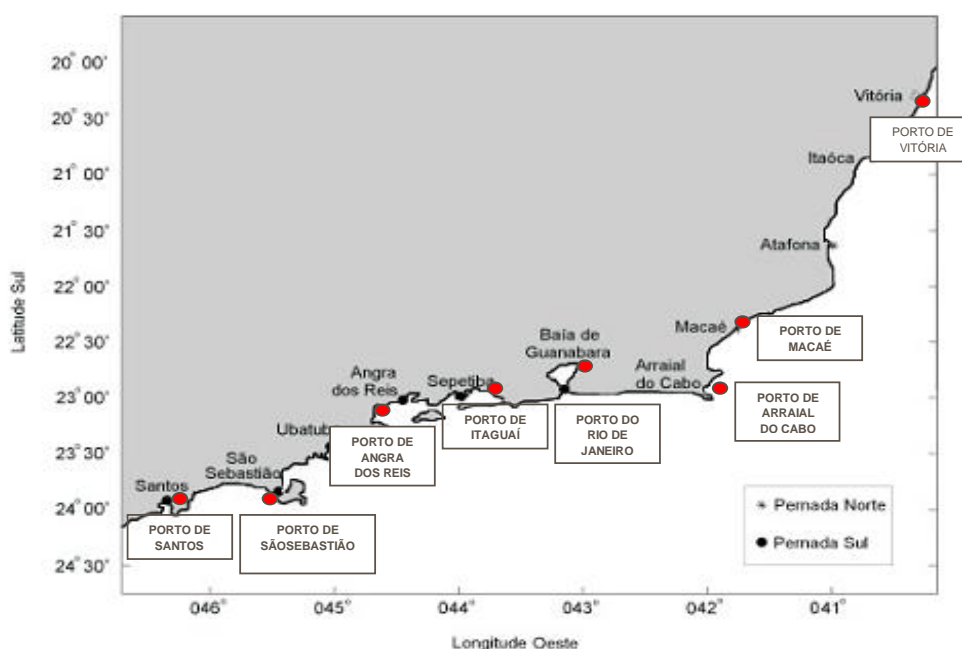
As atividades portuárias na região sudeste brasileira desempenham um importante papel na economia do país (Campos Neto *et al.*, 2009), destacando-se os portos de Santos-SP (o maior da América Latina), do Rio de Janeiro-RJ e de Vitória-ES, por ser esta a região mais evoluída economicamente do país. Sua economia é a mais desenvolvida e industrializada dentre as economias das cinco regiões brasileiras, principalmente por possuir as maiores montadoras e siderúrgicas do país (São Paulo concentra o maior parque industrial do Brasil), uma agricultura com elevado padrão técnico e boa produtividade, elevada atividade pecuária, e a exploração de numerosa variedade de minérios, em especial as reservas de ferro e manganês na Serra do Espinhaço (MG) e petróleo na bacia de Campos-RJ (onde é extraída a maior parte do petróleo brasileiro). Além disso, a região sudeste, por possuir grande parte da população do país (aproximadamente 42,5%) e uma forte inclinação para o turismo, principalmente por possuir um litoral amplo e atraente, tem ainda mais as suas atividades portuárias aumentadas. Outros portos integram o complexo portuário da região sudeste: o porto de São Sebastião-SP, o porto de Angra dos Reis-RJ, o porto de Itaguaí-RJ, o porto de Arraial do Cabo-RJ, e o porto de Macaé-RJ.

Esses ambientes aquáticos, que são habitat de muitos organismos da fauna e da flora e comportam uma alta diversidade de espécies, ficam vulneráveis ao impacto das atividades de navegação, principalmente pela contaminação por hidrocarbonetos de petróleo oriundos de grandes e pequenos derramamentos de óleo causados por acidentes durante as atividades de navegação.

A área de estudo desta pesquisa está localizada na região de influência dos seguintes portos: Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES (Figura 2). A viabilidade

da pesquisa nesta área se deu porque a Marinha do Brasil (MB), por meio do IEAPM¹ desenvolve, desde 1996, o Programa de Monitoramento de Radionuclídeos na Costa Brasileira², cujo propósito é o levantamento e o registro dos níveis de radionuclídeos encontrados na faixa litorânea brasileira. Na ocasião do início desta tese, este monitoramento atendia apenas à faixa litorânea pertencente aos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo. Desta forma, o IEAPM, aproveitando a logística (principalmente de coleta de amostras na região de estudo desta pesquisa) já existente para a realização desse Programa, percebeu a importância de incluir no rol de análises a determinação de hidrocarbonetos em sedimentos, a fim de verificar a existência destes contaminantes nessas áreas, o que favoreceu o desenvolvimento do estudo em questão. Atualmente, o Programa de Monitoramento de Radionuclídeos da MB atende a toda faixa litorânea brasileira.

Figura 2 - Mapa das regiões portuárias estudadas



¹Instituto de Estudos do Mar Almirante Paulo Moreira – Instituto de pesquisas da Marinha do Brasil (MB), situado em Arraial do Cabo, RJ, onde se realizam pesquisas nas áreas de oceanografia física, química e biológica para o interesse da MB.

²A MB desenvolveu um projeto que visa à construção de um submarino de propulsão nuclear. Assim, para, no futuro, preservar a sua imagem, mostrando à sociedade que a operação de tal meio não contribui para a contaminação radioativa do meio ambiente marinho, a MB, por intermédio do IEAPM, realiza, desde 1996, o trabalho intitulado “Monitoramento de Radionuclídeos na Costa Brasileira”, cujo propósito é registrar, em um banco de dados, as concentrações de radionuclídeos artificiais (Césio 137 e Estrôncio 90), em amostras de água, sedimentos e organismos, na área marítima próxima e ao longo do litoral dos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo.

3.1 Classificação dos portos das áreas estudadas

Os portos brasileiros estão classificados, segundo o Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – Ipea, levando em consideração as características de cada porto, de acordo com a realidade do momento do cenário do comércio internacional no país (Campos Neto, *et al.*, 2009).

Na classificação do Ipea, foram analisados apenas 34 portos brasileiros que apresentaram movimento de produtos exportados e importados com registro na Secex, no ano de 2007. Foram considerados: a posição no ranking nacional de cada porto, a área de influência do porto (hinterlândia), âmbito de atuação e o seu porte. Dentre os portos estudados nesta tese, os portos de Arraial do Cabo e de Angra dos Reis não estavam na classificação do Ipea.

Com base na metodologia desenvolvida por Campos Neto, *et al.* (2009), para a identificação da área de influência (hinterlândia) dos portos brasileiros, foi considerada a importância dos portos, inclusive sua participação no comércio internacional, dentro da economia de cada estado (UF). Definiu-se que, se a participação de um porto no comércio internacional da UF é superior a 10% e os valores movimentados por cada UF, no porto, são iguais ou superiores a US\$ 100 milhões, esta UF é considerada pertencente à área de influência do porto, denominada hinterlândia primária. Se uma UF tem uma participação inferior a 10% de seu comércio internacional em um porto, mas movimentou neste porto valores iguais ou superiores a US\$ 100 milhões, ela também é considerada como pertencente à área de influência deste porto, neste caso, denominada hinterlândia secundária. E ainda, se um porto tiver participação superior a 10% do comércio internacional da UF, apesar de os valores movimentados neste porto por esta UF serem inferiores a US\$ 100 milhões, considera-se também que esta UF é pertencente à área de influência do porto, porém denominada hinterlândia terciária (Campos Neto, *et al.*, 2009).

Os critérios que determinaram a classificação das hinterlândias em primárias, secundárias e terciárias estão resumidos conforme a Tabela 5.

Tabela 5 - Classificação dos portos segundo a sua hinterlândia (área de influência).

Crítérios	Hinterlândia (área de influência)
Participação do porto no comércio internacional da UF > 10%. Total do comércio movimentado pela UF por meio do porto ≥ US\$ 100 milhões.	PRIMÁRIA
Participação do porto no comércio internacional da UF < 10%. Total do comércio movimentado pela UF por meio do porto ≥ US\$ 100 milhões.	
Participação do porto no comércio internacional da UF > 10%. Total do comércio movimentado pela UF por meio do porto < US\$ 100 milhões.	SECUNDÁRIA
Participação do porto no comércio internacional da UF > 10%. Total do comércio movimentado pela UF por meio do porto < US\$ 100 milhões.	TERCIÁRIA

Fonte: CAMPOS NETO *et al.*, 2009.

Para classificar um porto quanto ao âmbito de atuação, Campos Neto, *et al.*, (2009) estabeleceram as seguintes denominações: nacional, regional e local. Para ser enquadrado em uma dessas denominações, o porto deve seguir alguns critérios, como mostra a Tabela 6, a seguir:

Tabela 6 - Classificação dos portos quanto ao âmbito de atuação .

Crítérios	Classificação
1- Ser de grande porte. 2- Possuir pelo menos quatro estados em suas hinterlândias primárias ou secundárias.	NACIONAL: Atende aos cinco critérios estabelecidos.
3- Atender a mais de 70% dos estados brasileiros (19 estados).	
4- Ser responsável por 25% ou mais do comércio internacional total realizado pelos 34 portos analisados na pesquisa do Ipea.	REGIONAL: Atende a quatro dos cinco critérios.
5- Ter ao menos nove (70%) setores de atividade econômica com mais de US\$ 100 milhões transacionados pelo porto.	LOCAL: Atende a até três dos critérios estabelecidos.

Fonte: Campos Neto, *et al.*, 2009.

Quanto ao porte, Campos Neto, *et al.* (2009) estabeleceram o seguinte critério para a classificação dos portos:

- i) pequeno porte: são portos que apresentaram, em 2007, valores de comércio internacional (importação e exportação) de até US\$ 500 milhões.
- ii) médio porte: são portos que apresentaram, em 2007, valores de comércio internacional entre US\$ 500 milhões e US\$ 5 bilhões.

iii) grande porte: são portos que apresentaram, em 2007, valores de comércio internacional iguais ou superiores a US\$ 5 bilhões.

A seguir, será apresentado o perfil, segundo Campos Neto, *et al.*, (2009), dos portos estudados nesta tese e que compõe o complexo portuário da região sudeste brasileira.

3.1.1 Porto de Santos-SP.

O porto de Santos-SP (Figura 3) está localizado no município de Santos, no litoral do estado de São Paulo, estendendo-se ao longo de um estuário limitado pelas ilhas de São Vicente e de Santo Amaro, distando 2 km do oceano Atlântico. É o principal porto brasileiro e também o porto de contêineres mais movimentado da América Latina, com profundidades variando entre 6,6 e 13,5 metros. Está classificado como de grande porte e o único a ser qualificado como nacional. Dentre os setores de destaque no porto de Santos pode-se ressaltar: a indústria mecânica, a indústria de materiais de transporte, o setor de agroindústria e madeira, a indústria química, a indústria de alimentos e bebidas e a metalurgia.

O porto de Santos alcançou o 1º lugar no *ranking* dos portos nacionais, tendo servido como meio para o comércio internacional de todas as unidades da federação com exceção do estado do Amapá.

Ao todo, 16 estados e mais o Distrito Federal pertencem à área de influência (hinterlândia) do porto de Santos, como segue: na sua hinterlândia primária encontram-se os estados de São Paulo, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, além do Distrito Federal; na hinterlândia secundária, aparecem os estados do Paraná, Rio de Janeiro, Bahia, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Espírito Santo e Pernambuco; e, finalmente, na sua hinterlândia terciária, participam os estados de Roraima, Paraíba, Tocantins e Sergipe.

Marcada pela diversidade tanto nas exportações quanto nas importações, a pauta de comércio do porto de Santos é a mais extensa dentre os portos analisados pelo Ipea, com destaque para os veículos (automóveis, tratores, ciclos e outros

veículos terrestres, bem como suas partes e acessórios) e para reatores nucleares, caldeiras, máquinas, aparelhos e instrumentos mecânicos, e suas partes. Além destes, podemos citar carnes e miudezas, comestíveis, açúcares e produtos de confeitaria, frutas ou de outras partes de plantas, café, chá, mate e especiarias, máquinas, aparelhos e materiais elétricos e suas partes, ferro fundido, ferro e aço e sementes e frutos oleaginosos, grãos, sementes e frutos diversos, plantas industriais ou medicinais, palha e forragem.

Figura 3 - Porto de Santos-SP.



3.1.2 Porto de São Sebastião-SP.

O Porto de São Sebastião-SP (Figura 4) está localizado na costa norte do Estado de São Paulo, na cidade de São Sebastião, em frente à ilha de São Sebastião (Ilha Bela). Sua localização geográfica está a 23°49' de latitude Sul e 45°24' de longitude Oeste de Greenwich. As instalações de acostagem, em formato de píer, medem 362 metros distribuídos em 4 berços sendo o principal de 150 metros de comprimento e profundidade de 8,2 metros. Os outros 3 berços atendem pequenas embarcações.

Sua posição, no canal entre a cidade e a Ilha Bela, o torna uma das melhores áreas portuárias do mundo. No porto existe o terminal Tebar (Terminal Marítimo

Almirante Barroso), da Petrobras Transportes S/A - Transpetro, empresa subsidiária da Petrobras, para óleo, derivados de petróleo e álcool combustível, operando em dois píeres e compondo quatro berços numa extensão de 905 metros, com profundidade variando entre 14 e 26 metros.

O porto de São Sebastião é classificado como local e de grande porte. Ocupa a 11ª colocação no *ranking* nacional. Atende a sete estados da federação, no entanto, apenas o estado de São Paulo está na sua hinterlândia, na categoria primária. O setor da atividade comercial que se destaca no porto de São Sebastião é o de produtos minerais, responsável por quase 90% das trocas realizadas pelo porto.

Para os produtos comercializados nesse porto, destacam-se os óleos brutos de petróleo e óleos de petróleo ou de minerais betuminosos.

Figura 4 - Porto de São Sebastião-SP.



3.1.3 Porto de Angra dos Reis-RJ.

O porto de Angra dos Reis-RJ (Figura 5) está localizado no município de Angra dos Reis, na Baía da Ilha Grande, no litoral sul do estado do Rio de Janeiro. A sua área de influência abrange o litoral da baía da Ilha Grande, o sul dos estados do Rio de Janeiro e de Minas Gerais, o norte de São Paulo e o estado de Goiás.

Dispõe de dois berços de atracação com profundidade de 10 metros e capacidade para receber navios de até 29.000 TPB, atendendo principalmente movimentações de cargas provenientes da indústria siderúrgica.

Figura 5 - Porto de Angra dos Reis-RJ.



3.1.4 Porto de Itaguaí-RJ.

O porto de Itaguaí-RJ (Figura 6) está localizado na costa norte da baía de Sepetiba, no município de Itaguaí, estado do Rio de Janeiro, ao sul e a leste da Ilha da Madeira e possui profundidade de 15 metros. Anteriormente chamado de porto de Sepetiba, é um porto de médio porte, classificado em 13º lugar no *ranking* nacional. Sua área de influência abrange o estado do Rio de Janeiro como hinterlândia primária, e em sua hinterlândia secundária os estados de Minas Gerais, Espírito Santo, Pernambuco e São Paulo.

Vinte e cinco unidades da federação utilizaram esse porto para transações internacionais em 2007. O movimento de produtos no comércio internacional do porto de Itaguaí está focalizado em quatro: produtos minerais, metalurgia, indústria e agroindústria e madeira. O grande produto de exportação de Itaguaí é o minério de ferro e seus concentrados, ferroligas, café e produtos laminados planos de aço inoxidável. Nas importações, o produto com maior valor foi hulha. Também tiveram

movimentações significativas em 2007 os seguintes produtos: minérios de zinco e partes e acessórios de veículos para usos especiais e serviços.

Figura 6 - Porto de Itaguaí-RJ.



3.1.5 Porto do Rio de Janeiro-RJ.

O porto do Rio de Janeiro-RJ (Figura 7) está localizado na costa oeste da baía de Guanabara, na cidade do Rio de Janeiro-RJ. Possui 6.740 metros de cais contínuo e um píer de 883 metros, com profundidades de 10 metros, sendo considerado um porto regional e de grande porte. Ele serve a 22 estados e sua área de influência abrange quatro unidades da federação. Minas Gerais e Rio de Janeiro compõem sua hinterlândia primária e na sua hinterlândia secundária encontram-se os estados de São Paulo e Espírito Santo.

O porto do Rio de Janeiro ocupa o 3º lugar no *ranking* nacional e, na média, opera com produtos de valor agregado muito alto. Os principais produtos exportados foram ferroligas, produtos do setor automotivo e derivados de petróleo ou de minerais betuminosos. Para as importações destacaram-se derivados de petróleo ou de minerais betuminosos e partes e acessórios de veículos para usos especiais e serviços.

Figura 7 - Porto do Rio de Janeiro-RJ.



3.1.6 Porto de Arraial do Cabo-RJ.

O porto de Arraial do Cabo-RJ (Figura 8), conhecido como porto do Forno, está localizado na extremidade norte da praia dos Anjos, junto ao morro da Fortaleza, no município de Arraial do Cabo, sudeste do litoral do estado do Rio de Janeiro. Possui 300 metros de píer e profundidade de 11 metros.

O porto do Forno é hoje um dos mais importantes do sudeste do estado do Rio de Janeiro, por sua localização estratégica, que permite que sirva como base de apoio às plataformas de petróleo da Bacia de Campos e Macaé, além de promover o escoamento de produtos e matérias-primas que abastecem diversas empresas e indústrias da região.

Figura 8 - Porto de Arraial do Cabo-RJ.



3.1.7 Porto de Macaé-RJ.

O porto de Macaé-RJ (Figura 9) está localizado no bairro de Imbetiba, no município de Macaé, RJ. Serve a três estados, dos quais apenas o Rio de Janeiro classifica-se como área de influência. Está classificado como local e de pequeno porte e ocupa apenas a 29ª colocação no *ranking* nacional dos portos. Possui três píeres de 90 metros de comprimento e profundidade de 8 metros. Os setores de atividade em destaque que se utilizam desse porto são os de produtos minerais e o de indústria mecânica, petróleo bruto, torneiras, válvulas e dispositivos semelhantes. Este porto, que não constava no levantamento anterior (2003) feito pelo Ipea, ganhou relevância por conta do movimento gerado pela exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos (RJ).

Figura 9 - Porto de Macaé-RJ.



3.1.8 Porto de Vitória-ES.

O porto de Vitória-ES (Figura 10) está situado no centro da capital capixaba e atinge uma profundidade de aproximadamente 12,50 metros. É composto por 13 berços de atracação voltados para a movimentação de cargas diversas. Ele atende

a 21 estados e mais o Distrito Federal. Este porto foi classificado na 5ª posição do *ranking* nacional e é considerado um porto de grande porte e de âmbito regional.

Dentre os setores de atividades operados pelo porto de Vitória, merecem destaque os produtos minerais, metalurgia, celulose e papel, agroindústria e madeira.

Os estados do Espírito Santo, Minas Gerais e Goiás formam sua hinterlândia primária, e em sua hinterlândia secundária, encontram-se os estados da Bahia, Mato Grosso e São Paulo.

Figura 10 - Porto de Vitória-ES.



4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Para a realização das coletas, foi utilizada uma embarcação do IEAPM, o Aviso de Pesquisa DIADORIM. As amostras de sedimento foram coletadas com amostrador do tipo van-Veen preso à embarcação por um cabo de aço. Foi coletada a camada superficial do sedimento (0–2 cm), que foi cuidadosamente transferida para recipientes de alumínio previamente descontaminados (calcinados em forno tipo mufla a 450°C por 6 horas). Depois de acondicionadas nestes recipientes, as amostras foram imediatamente congeladas.

O número de pontos amostrados em cada região portuária estudada variou de 03 a 07, em função do tamanho de cada porto, onde a localização exata foi obtida por meio de GPS (Tabela 7), a fim de que esses mesmos pontos fossem re-amostrados (segunda campanha) posteriormente. Em cada região portuária estudada, uma amostra afastada da área de influência do seu respectivo porto foi coletada, a fim de se observar se a concentração de hidrocarbonetos das amostras próximas aos portos seriam maiores do que a concentração de hidrocarbonetos em amostras de locais afastados dos portos.

A primeira campanha de coleta foi realizada em duas etapas: a primeira etapa (no período de 23 a 27/11/2009) correspondeu à coleta nas regiões dos portos de Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES; a segunda etapa (no período de 07 a 11/12/2009) correspondeu a coleta de amostras nas regiões dos portos de Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Rio de Janeiro-RJ. A re-amostragem do sedimento (segunda campanha) foi realizada no período de 17 a 24/07/2010 nas regiões dos portos de Santos-SP, São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Rio de Janeiro-RJ; e no período de 25 a 27/09/2010 nas regiões dos portos de Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES.

Tabela 7 - Localização dos pontos de amostragens das regiões estudadas (2009 e 2010).

	Amostra	Latitude	Longitude
Santos-SP (6 estações)	SanA	23° 56,95' S	046° 18,65' W
	SanB	23° 56,19' S	046° 18,77' W
	SanC	23° 55,46' S	046° 20,21' W
	SanD	23° 55,03' S	046° 21,92' W
	SanE	24° 00,04' S	046° 20,76' W
	SanF	24° 00,96' S	046° 21,02' W
São Sebastião-SP (6 estações)	SSebA	23° 50,40' S	045° 27,13' W
	SSebB	23° 50,97' S	045° 26,65' W
	SSebC	23° 48,54' S	045° 23,55' W
	SSebD	23° 47,69' S	045° 22,83' W
	SSebE	23° 45,62' S	045° 21,56' W
	SSebF	23° 44,08' S	045° 21,48' W
Angra dos Reis-RJ (6 estações)	AngA	23° 01,55' S	044° 27,05' W
	AngB	23° 01,51' S	044° 27,70' W
	AngC	23° 00,91' S	044° 18,62' W
	AngD	23° 01,30' S	044° 19,02' W
	AngE	23° 04,12' S	044° 13,73' W
	AngF	23° 04,12' S	044° 13,73' W
Itaguaí-RJ (6 estações)	SepA	22° 57,35' S	043° 59,68' W
	SepB	22° 58,31' S	043° 53,33' W
	SepC	22° 56,40' S	043° 50,74' W
	SepD	22° 56,07' S	043° 50,41' W
	SepE	22° 56,35' S	043° 49,64' W
	SepF	22° 56,90' S	043° 50,09' W
Rio de Janeiro-RJ (7 estações)	RioA	22° 54,49' S	043° 09,55' W
	RioB	22° 52,58' S	043° 12,18' W
	RioC	22° 53,44' S	043° 11,33' W
	RioD	22° 52,22' S	043° 08,86' W
	RioE	22° 48,00' S	043° 08,95' W
	RioF	22° 48,56' S	043° 09,38' W
	RioG	22° 49,92' S	043° 10,48' W
Arraial do Cabo-RJ (3 estações)	ArrA	22° 58,16' S	041° 59,94' W
	ArrB	22° 58,30' S	042° 00,85' W
	ArrC	22° 58,32' S	042° 00,84' W
Macaé-RJ (5 estações)	MacA	22° 22,68' S	041° 44,99' W
	MacB	22° 22,99' S	041° 46,08' W
	MacC	22° 23,04' S	041° 46,15' W
	MacD	22° 23,84' S	041° 45,64' W
	MacE	22° 23,06' S	041° 46,04' W
Vitória-ES (6 estações)	VitA	20° 19,43' S	040° 20,32' W
	VitB	20° 19,38' S	040° 19,78' W
	VitC	20° 19,19' S	040° 17,57' W
	VitD	20° 19,08' S	040° 14,35' W
	VitE	20° 17,98' S	040° 13,81' W
	VitF	20° 17,72' S	040° 14,56' W

As Figuras 11 a 18 correspondem aos mapas com as localizações das estações de coleta em cada região estudada.

Figura 11 - Mapa da região de Santos-SP com os pontos de amostragem.

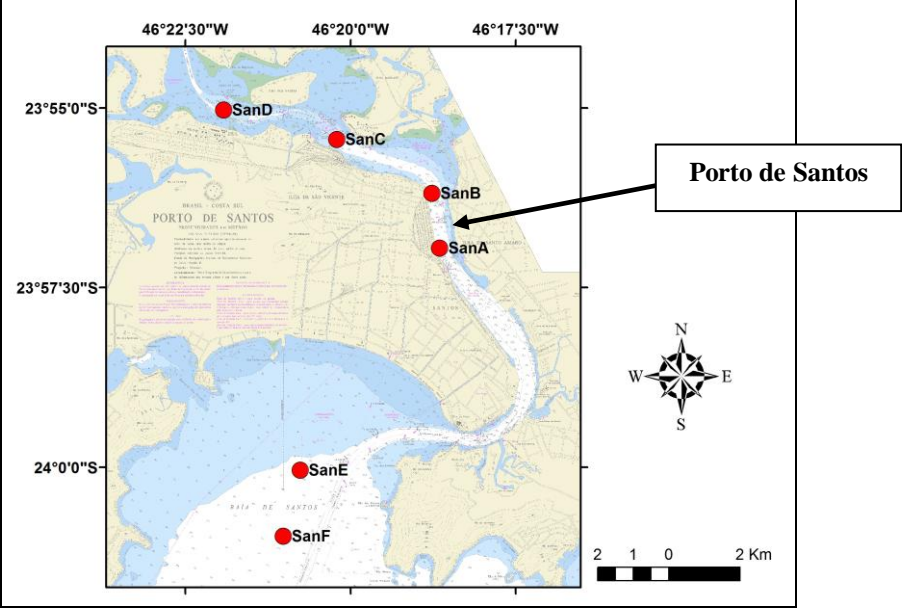


Figura 12 – Mapa da região de São Sebastião-SP com os pontos de amostragem

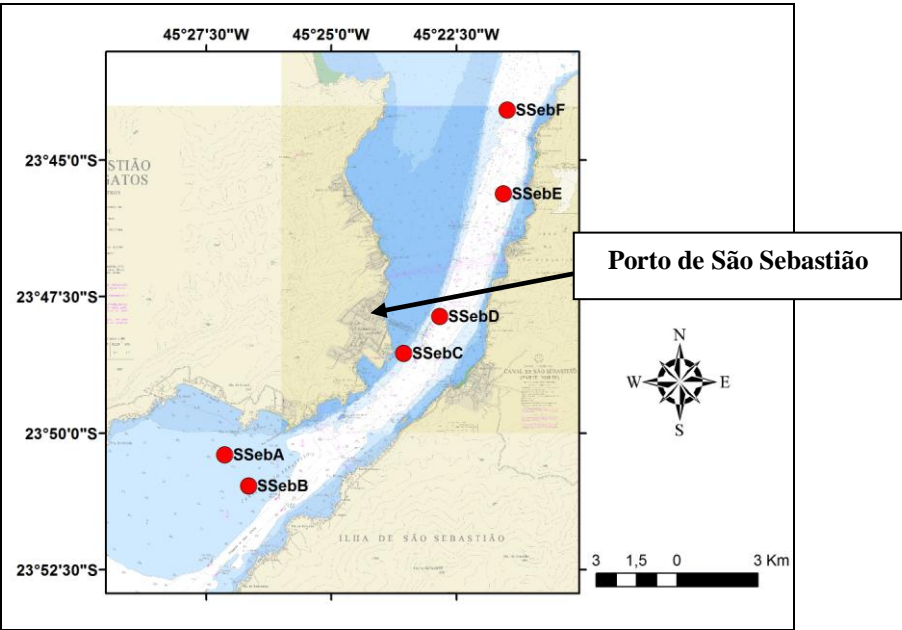


Figura 13 - Mapa da região de Angra dos Reis-RJ com os pontos de amostragem.

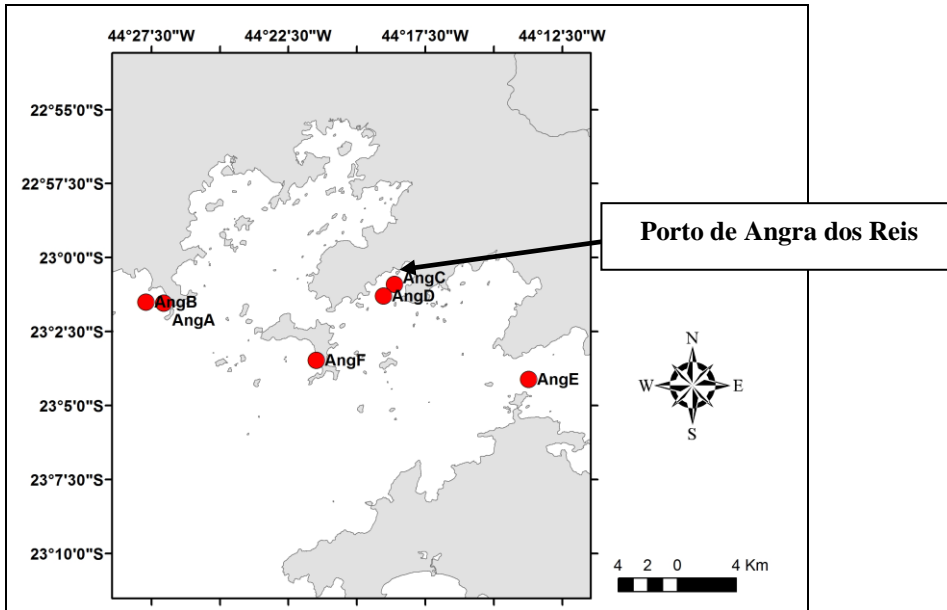


Figura 14 - Mapa da região de Itaguaí-RJ com os pontos de amostragem.

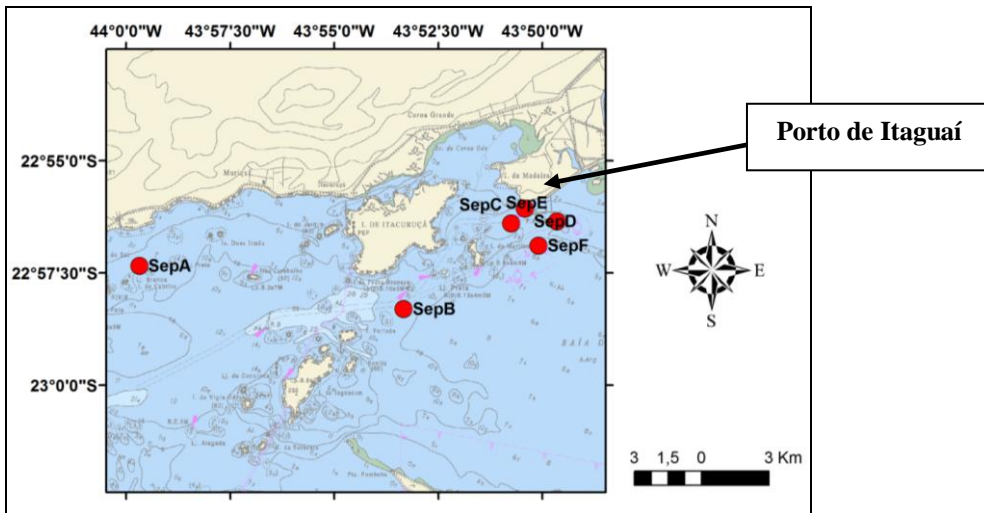


Figura 15 - Mapa da região do Rio de Janeiro-RJ com os pontos de amostragem.

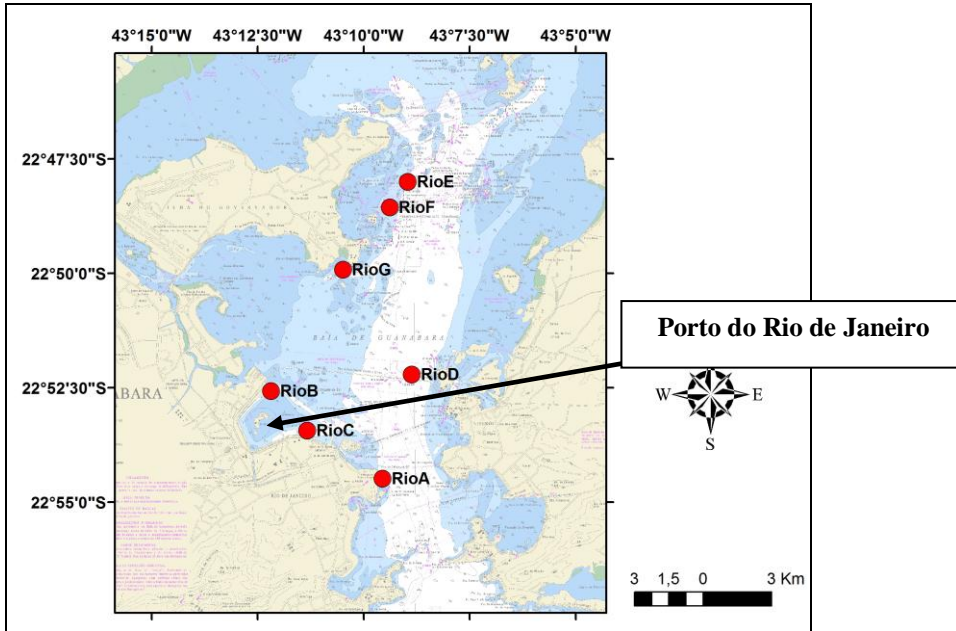


Figura 16 - Mapa da região de Arraial do Cabo-RJ com os pontos de amostragem.

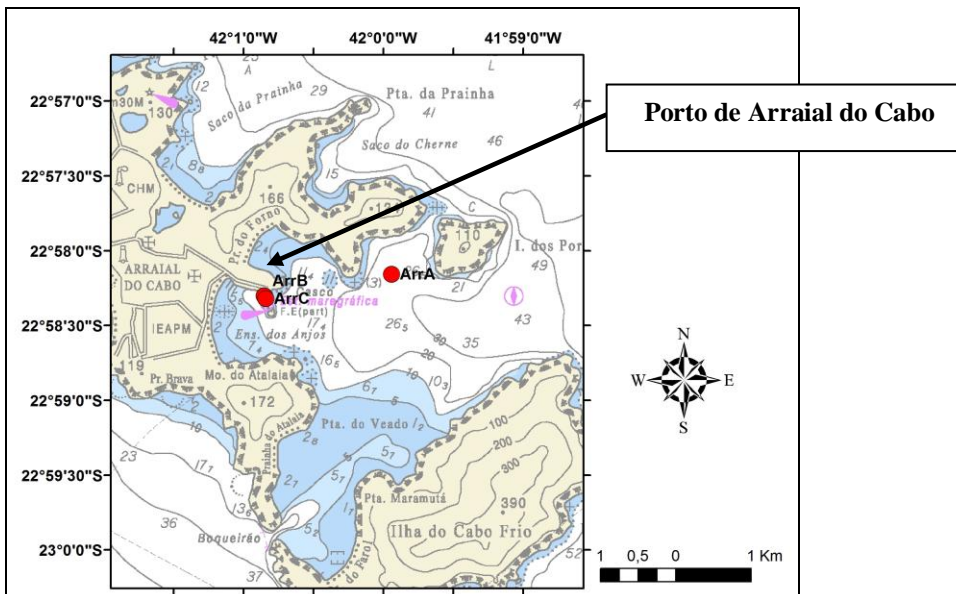


Figura 17 - Mapa da região de Macaé-RJ com os pontos de amostragem.

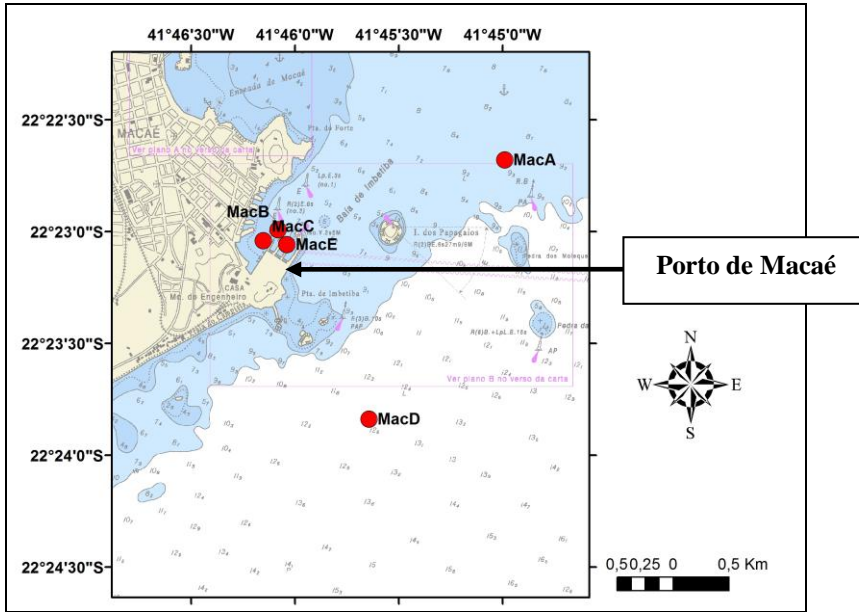
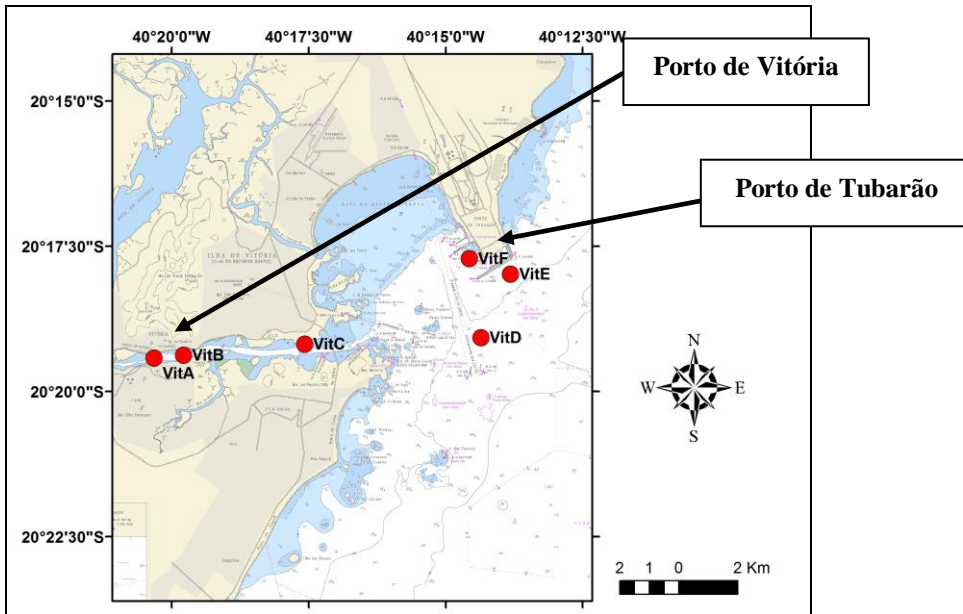


Figura 18 - Mapa da região de Vitória-ES com os pontos de amostragem.



4.2 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório do Grupo de Geologia do IEAPM, utilizando-se o método de peneiramento e pipetagem conforme Folk e Ward (1957).

4.2.1 Quarteamento

A amostra de sedimento foi lavada sucessivas vezes com água destilada grau Milli-Q para a retirada de sais e, posteriormente, secas em estufa a 60 °C. A seguir, as amostras foram desagregadas com auxílio de pistilo com ponta emborrachada em um almofariz de cerâmica. Foram separadas alíquotas de sedimentos (duas frações com cerca de 40 e 50 g) de cada amostra, por quarteamento (quarteamento do tipo Jones) para a realização das análises granulométricas e do teor de carbonato de cálcio, respectivamente.

4.2.2 Separação dos sedimentos grossos e finos

As alíquotas destinadas à análise granulométrica foram submetidas a um ataque da matéria orgânica com água oxigenada (H₂O₂ P.A.). Nas amostras com maior teores de lama, foram utilizados cerca de 200 mL de H₂O₂ P.A. para a queima da matéria orgânica. Intercaladas com os procedimentos de queima, as amostras foram lavadas com 500 mL de água destilada grau Milli-Q, até não mais apresentarem sinais de efervescência ou aquecimento. A partir desta etapa, separou-se, por via úmida (1 L de água destilada grau Milli-Q), a fração grossa da fração fina, utilizando uma peneira com malha de 0,062 mm.

4.2.3 Fração grossa

A fração grossa (cascalho e areia), retida na peneira com malha de 0,062 mm, foi seca em estufa e suas frações de diferentes tamanhos foram separadas em um jogo de 12 peneiras com malhas de: 2,80 mm; 2,0 mm; 1,41 mm; 1,0 mm; 0,71 mm; 0,5 mm; 0,35 mm; 0,25 mm; 0,177 mm; 0,125 mm; 0,088 mm e 0,062 mm, utilizando um agitador de peneiras eletromecânico, por 15 minutos. As frações retidas em cada peneira foram colocadas em béckers de 50 mL, com peso previamente identificado, e pesadas em balança analítica, com precisão de até 4 casas decimais.

4.2.4 Fração fina

A fração lamosa, que passa através da peneira com malha de 0,062 mm durante a lavagem da amostra, foi acumulada em proveta de 1 L, para a realização das pipetagens efetuadas nos seguintes períodos de decantação: 3min52s; 7min44s, 31min, 2h3min, 8h10min, 16h21min e 65h25min. O tempo de agitação da amostra contida na proveta, precedente à decantação, foi de 1 minuto. Para evitar a floculação da lama, adicionou-se Oxalato de Sódio.

4.3 Determinação do carbono orgânico e do nitrogênio total

A determinação do carbono e nitrogênio orgânico foi realizada no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) do Departamento de Química da PUC-RJ. A metodologia utilizada foi baseada na combustão a seco (Verardo, *et al.*, 1994) em um analisador elementar automático marca Thermo Scientific, modelo Flash 2000. O princípio de funcionamento do equipamento se baseia na queima catalisada da amostra à alta temperatura. As amostras de sedimento foram

descongeladas e levadas à secar em estufa à 60 °C. Em seguida, foram maceradas em grau e pistilo de ágata. Cerca de 1 g da amostra foi pesado em tubos plásticos de centrífuga de 50 mL. Adicionou-se cerca de 15-20 mL de Ácido Clorídrico 1M para que as amostras fossem descarboxiladas (Hedges e Stern, 1984). Em seguida, elas foram centrifugadas para a retirada do ácido, lavadas com água destilada e novamente secas à 60 °C. Uma alíquota de 5-10 mg foi, então, pesada em cápsula de estanho e levada ao analisador para análise.

4.4 Determinação dos hidrocarbonetos

As amostras de sedimento foram liofilizadas antes da extração (liofilizador marca Terroni, modelo LS 3000). Cerca de 10g de sedimento seco foram pesados com precisão de $\pm 0,0001$ g e, em seguida, adicionada uma quantidade conhecida de padrões sub-rogados: hexadecano e triacontano deuterados para os alifáticos e p-terfenil d-14 para os aromáticos. A extração foi feita em aparelho Soxhlet com 200 mL de diclorometano, segundo método EPA 3540C.

A separação das classes de compostos foi realizada por cromatografia de coluna, usando coluna de vidro (1,3 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura) preenchida com 1 g de óxido de alumínio (2 % desativado), 11 g de sílica-gel ativada a 160 °C, 1 g de Na₂SO₄ ativado e 1 g de cobre ativado com Ácido Clorídrico 2N (este último para retirada dos sulfetos) . O volume a ser usado para eluição das frações foi confirmado através da calibração da coluna com padrões autênticos, sendo da ordem de 75 mL de n-hexano para a fração alifática e 55 mL de mistura n-hexano: diclorometano (1:1, v/v) para a fração de aromáticos. O volume final das duas frações foi avolumado a 1 mL e adicionados os seguintes padrões internos de quantificação: tetracosano deuterado para os alifáticos e mistura de HPAs deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12). A quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos seguiu o método EPA 8015C modificado, baseado na análise por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama. Foram quantificados os n-alcenos lineares na faixa de n-C₁₂ a n-C₄₀, os isoprenóides pristano e fitano, o total de alifáticos resolvidos e a MCNR. As

condições cromatográficas das análises dos hidrocarbonetos alifáticos realizadas neste estudo estão sumarizadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições analíticas para análise de hidrocarbonetos alifáticos.

<u>Equipamentos:</u>	Cromatógrafo Termo Finnigan – Modelo Focus GC, com detector DIC. Estação de dados: ChromQuest 4.1
<u>Coluna:</u>	J&W DB 5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm)
<u>Gases:</u>	
Carreador:	Hélio: 2 mL·min ⁻¹
Make-up:	Nitrogênio: 25mL·min ⁻¹
Detector:	Ar: 175 mL·min ⁻¹ ; Hidrogênio: 15 mL·min ⁻¹
<u>Temperaturas:</u>	
Injetor:	280°C
Detetor:	290°C
Coluna:	50 °C (0,75 min), taxa: 6 °C·min ⁻¹ até 310 °C (20 min)
<u>Quantificação:</u>	Calibração por padronização interna

Para os aromáticos foi seguido o método EPA 8270D, com modificações, que consiste na análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os seguintes compostos foram quantificados: os 16 compostos prioritários da U.S.EPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, crisenos, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(ghi)perileno), incluindo-se também dibenzotiofeno, perileno e benzo(e)pireno. Os 16 HPAs U.S.EPA são considerados prioritários em função de suas comprovadas características mutagênicas e carcinogênicas.

Além destes compostos foram ainda quantificados os seguintes homólogos alquilados: C₁ a C₄ naftalenos, C₁ a C₃ fluorenos, C₁ a C₃ dibenzotiofenos, C₁ a C₄ fenantrenos, C₁ e C₂ pirenos, e C₁ e C₂ crisenos.

O processo de extração e concentração das amostras foi realizado nos laboratórios do Grupo de Oceanografia Química e Geoquímica do IEAPM. A

separação das frações alifáticas e aromáticas dos hidrocarbonetos e as análises instrumentais foram realizadas no Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais (LABMAM) do Departamento de Química da PUC-RJ, e envolveram a determinação quali-quantitativa por cromatografia em fase gasosa, tanto utilizando detector de ionização por chama como acoplada a espectrometria de massas. As condições cromatográficas das análises dos HPAs realizadas neste estudo estão sumarizadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições analíticas para análise dos HPAs por CG-EM.

<u>Sistema:</u>	CG/EM : ITQ – Finnigan
<u>Coluna:</u>	5% Fenil Metil silicone (DB-5 MS) (30m x 0.25mm x 0.25 µm)
<u>Injetor:</u>	Split/splitless T INJETOR : 250°C
<u>Gás de arraste:</u>	Hélio (1,1mL/min) Volume injetado: 1,3µL
<u>Temperaturas:</u>	
Forno :	50°C(5min) -- 50°C/min--80°C -- 6°C/min -- 280°C(20min) -- 12°C/min -- 305°C(10min)
Interface:	290°C
Fonte de íons :	250°C
<u>Faixa de massas:</u>	(55 - 450) u.m.a
<u>seg/scans:</u>	0,45 segundos
<u>Energia dos elétrons:</u>	70 eV

4.5 Controle de qualidade analítica

O controle de qualidade analítico é importante para garantir a qualidade dos resultados. Para isto, toda a metodologia foi avaliada por meio das análises de material de referência certificado, pelo acompanhamento do percentual de recuperação de padrões sub-rogados, por amostras fortificadas, pela determinação de brancos de laboratório e curvas de calibração com padrões externos.

Os valores máximos e mínimos (máx – mín), bem como os valores da média e do desvio-padrão (média ± dp) de recuperação dos padrões sub-rogados de

hidrocarbonetos alifáticos e HPAs em cada região estudada estão mostrados na Tabela 10. Apenas as regiões dos portos de Itaguaí-RJ e Rio de Janeiro-RJ apresentaram amostras com % de recuperação inferior a 40% (amostras SepF-2009 (31,51%) e RioC-2010 (37,14%), ambas para o padrão de HPAs).

Tabela 10- Faixa de recuperação dos padrões de Hidrocarbonetos Alifáticos e HPAs.

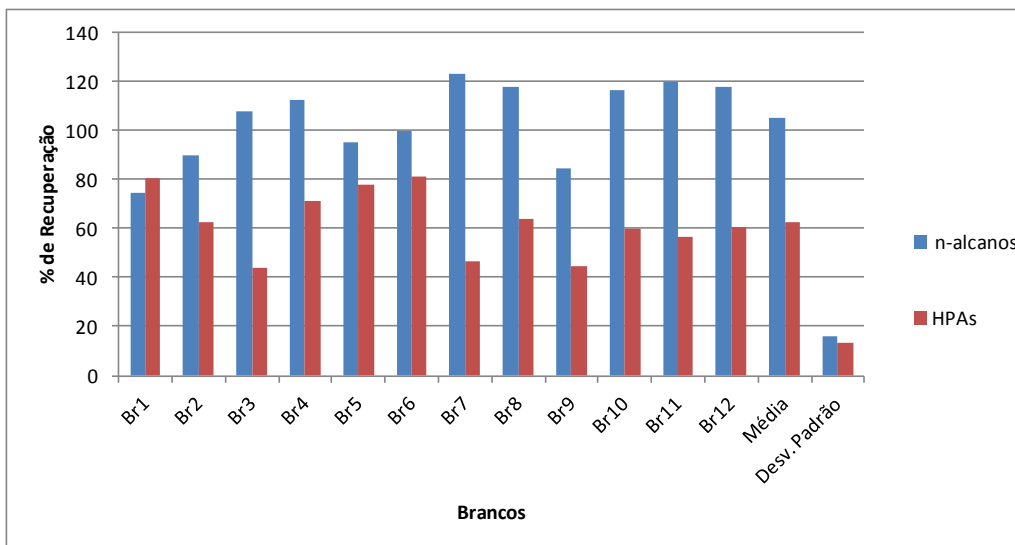
Região	Faixa do % de recuperação do padrão de Hc Alifáticos com média e desvio-padrão. máx – mín (média ± dp)	Faixa do % de recuperação do padrão de HPAs com média e desvio-padrão. máx – mín (média ± dp)
Porto de Santos-SP	51,68 – 115,20 (82,58 ± 24,62)	52,80 – 127,19 (86,63 ± 23,21)
Porto de São Sebastião-SP	106,40 – 123,92 (115,75 ± 5,88)	65,44 – 114,81 (88,66 ± 16,20)
Porto de Angra dos Reis-RJ	82,64 – 120,80 (103,30 ± 12,17)	57,67 – 113,91 (91,50 ± 24,46)
Porto de Itaguaí-RJ	101,60 – 136,88 (114,26 ± 10,26)	31,51 – 122,91 (91,82 ± 27,40)
Porto do Rio de Janeiro-RJ	56,64 – 140,04 (89,91 ± 23,65)	37,14 – 109,97 (81,30 ± 21,93)
Porto de Arraial do Cabo-RJ	64,92 – 116,92 (95,49 ± 20,19)	57,64 – 90,25 (69,14 ± 11,54)
Porto de Macaé-RJ	52,92 – 120,92 (83,50 ± 22,57)	63,75 – 73,45 (68,01 ± 3,65)
Porto de Vitória-ES	56,12 – 112,80 (84,41 ± 20,03)	42,98 – 93,91 (70,92 ± 17,04)

4.5.1 Limpeza da vidraria

Toda a vidraria utilizada nas análises foi previamente lavada com a finalidade de remover todos os compostos orgânicos indesejáveis. Ela foi imersa em solução 5% de detergente Extran alcalino por 12 horas. Após ser lavada abundantemente com água corrente, foi imersa em solução 5% de ácido nítrico por 12 horas, sendo em seguida lavada abundantemente com água corrente e água destilada. A seguir, foi seca em mufla (400°C) e guardada em local limpo até a sua utilização. No momento do uso foram lavadas com acetona P.A. e *n*-Hexano (grau análise de resíduo). Para a verificação do estado adequado da vidraria, bem como possíveis contaminações dos solventes, foram analisados brancos a cada grupo de amostras

analisadas e verificados os seus percentuais de recuperação. A Figura 19 apresenta o histograma com os percentuais de recuperação dos brancos, para os grupos de amostras analisados, tanto para n-alcenos, quanto para HPAs.

Figura 19 - Histograma com o percentual de recuperação de brancos para n-alcenos e HPAs.



4.5.2 Reagentes e solventes

Com a finalidade de evitar a contaminação por resíduos orgânicos que pudessem interferir nas análises, todos os solventes orgânicos utilizados foram *grau análise de resíduo* e, testados, a fim de se verificar possível contaminação por hidrocarbonetos. Os adsorventes e dissecantes foram calcinados em forno mufla durante 6 horas (Sulfato de Sódio e sílica a 400 °C e alumina a 120 °C). O cobre foi lavado com acetona P.A. e, em seguida, com *n*-Hexano.

4.5.3 Soluções padrão de hidrocarbonetos

Para a análise dos hidrocarbonetos alifáticos, as soluções padrão de hidrocarbonetos foram preparadas a partir de padrões certificados. As soluções de

calibração contendo os n-alcanos de n-C₁₂ a n-C₄₀ e os isoprenóides pristano e fitano foram preparadas nas concentrações de 0,05–0,25–0,5–1,0–2,0–5,0–10,0–20,0 e 50,0 µg mL⁻¹. Em cada uma destas soluções de calibração os compostos p-deuterados (surrogates) foram adicionados em concentração fixa de 2 µg mL⁻¹ individualmente. A recuperação da extração foi medida através dos compostos p-deuterados: n-C₂₀, n-C₂₄ e n-C₃₀, que foram quantificados por padronização interna usando o composto n-C₁₆ p-deuterado (denominado padrão interno), adicionado ao extrato (F1) na concentração de 2 µg mL⁻¹. A quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos e isoprenóides) foi realizada por padronização interna e corrigida pela recuperação do composto p-deuterado n-C₂₀d. O limite de detecção do método foi de 0,005 µg g⁻¹ para cada parafina.

Para os HPAs, a quantificação foi baseada na técnica de padronização interna e utilizou-se como padrão interno uma mistura de HPAs deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂). Todas as soluções-padrão utilizadas na calibração do detector de massas foram preparadas utilizando-se padrões certificados contendo os compostos de interesse numa concentração conhecida. Foi obtida uma curva de calibração a partir de oito níveis de concentração dos analitos (2,0–5,0–10,0–20,0–50,0–100,0–200,0–400,0 e 1000,0 ng mL⁻¹), adicionando a solução de padrão-interno de modo a resultar numa concentração final de 100 ng mL⁻¹. Para a quantificação dos homólogos alquilados foi utilizada a curva de calibração obtida para o HPA correspondente. Antes da análise do extrato, 25 µL de uma solução de padrão-interno (4000 ng mL⁻¹) foi adicionada a 1 mL do extrato de modo a resultar numa concentração final de 100 ng mL⁻¹ para cada padrão-interno. O limite de detecção do método foi de 0,2 ng g⁻¹ para cada HPA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Granulometria.

Os resultados da análise granulométrica (Tabela 11) mostraram que a composição dos sedimentos analisados nas amostras das regiões portuárias deste estudo foi de frações finas (silte + argila), areia muito fina e areia.

Nas regiões dos portos de Santos-SP, São Sebastião-SP, Rio de Janeiro-RJ Macaé-RJ e Vitória-ES, houve uma predominância de silte na granulometria na maioria das amostras. Nas demais regiões portuárias (Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Arraial do Cabo-RJ) a predominância na granulometria foi argila ou areia (na região do porto de Arraial do Cabo-RJ a granulometria apresentou predominância de areia em todas as estações).

Tabela 11 - Granulometria dos sedimentos das regiões portuárias deste estudo.

Região	Estação	% Argila	% Silte	% Areia	Classificação
SANTOS-SP	SanA	25,0	40,1	30,3	Silte fino
	SanB	28,0	50,4	21,4	Silte fino
	SanC	20,2	60,8	18,8	Silte fino
	SanD	33,2	56,8	10,0	Silte muito fino
	SanE	5,5	14,3	80,1	Areia muito fina
	SanF	2,4	7,3	90,3	Areia muito fina
SÃO SEBASTIÃO-SP	SSebA	4,2	11,3	83,7	Areia muito fina
	SSebB	7,7	33,9	57,4	Silte grosso
	SSebC	16,8	43,9	39,0	Silte médio
	SSebD	12,3	48,6	34,1	Silte médio
	SSebE	16,2	42,3	41,2	Silte médio
	SSebF	4,9	14,1	69,1	Areia média
ANGRA DOS REIS-RJ	AngA	1,7	6,0	81,4	Areia grossa
	AngB	21,5	62,7	15,6	Silte fino
	AngC	5,6	24,8	69,9	Areia muito fina
	AngD	1,0	8,1	90,9	Areia muito fina
	AngE	13,9	20,5	49,1	Areia fina
	AngF	9,1	89,5	1,4	Silte fino
ITAGUAÍ-RJ	SepA	7,6	19,0	71,4	Areia fina
	SepB	0,0	3,7	94,0	Areia media
	SepC	69,1	26,3	4,6	Argila media
	SepD	62,6	25,2	12,1	Argila grossa
	SepE	31,1	65,8	3,1	Silte muito fino
	SepF	61,9	27,4	10,7	Argila grossa
RIO DE JANEIRO-RJ	RioA	16,9	22,5	60,7	Silte médio
	RioB	15,5	19,4	55,1	Areia muito fina
	RioC	25,5	54,1	20,3	Silte fino
	RioD	7,3	8,6	82,0	Areia muito fina
	RioE	16,9	65,8	17,3	Silte médio
	RioF	25,6	53,5	20,9	Silte fino
	RioG	35,9	59,1	5,0	Silte muito fino
ARRAIAL DO CABO-RJ	ArrA	5,6	15,4	78,1	Areia muito fina
	ArrB	4,5	10,2	83,0	Areia fina
	ArrC	3,9	8,2	87,8	Areia fina
MACAÉ-RJ	MacA	7,6	24,0	68,5	Areia muito fina
	MacB	46,0	47,6	6,3	Silte muito fino
	MacC	46,5	50,1	3,4	Silte muito fino
	MacD	50,0	44,5	5,4	Silte muito fino
	MacE	46,5	51,8	1,7	Argila grossa
VITÓRIA-ES	VitA	58,7	41,0	0,3	Argila grossa
	VitB	6,6	9,0	70,8	Areia grossa
	VitC	40,9	45,9	13,2	Silte muito fino
	VitD	13,1	32,0	53,8	Silte grosso
	VitE	41,3	41,0	17,7	Silte muito fino
	VitF	35,8	38,2	25,9	Silte fino

5.2 Carbono orgânico total e Nitrogênio total

A Tabela 12 apresenta os percentuais de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT), bem como os valores da razão carbono/nitrogênio (C/N) encontrados nas regiões portuárias estudadas.

Em quase todas as regiões de estudo foi observada razão carbono/nitrogênio entre 10 e 20, o que pode indicar matéria orgânica de origem autóctone, que é produzida principalmente pela comunidade planctônica e/ou de origem terrestre, que é produzida principalmente por plantas vasculares terrestres (Meyers, 1994). A região de São Sebastião-SP apresentou algumas amostras com razão C/N menores do que 6, indicando matéria orgânica oriunda de bactérias aquáticas (Goldman *et al.*, 1987; Meyers, 1997).

Tabela 12 - Percentual de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) e razão carbono/nitrogênio (C/N) nas estações das regiões portuárias estudadas.

Amostra		%COT	% NT	C/N
2009	SanA	0,91	0,08	11,38
	SanB	0,26	0,01	26,00
	SanC	4,13	0,38	10,87
	SanD	0,42	0,03	14,00
	SanE	3,89	0,35	11,11
	SanF	3,01	0,21	14,33
2010	SanA	4,14	0,33	12,55
	SanB	4,18	0,33	12,67
	SanC	4,51	0,36	12,53
	SanD	5,24	0,41	12,78
	SanE	0,79	0,06	13,17
	SanF	4,49	0,43	10,44
2009	SSebA	0,93	0,68	1,37
	SSebB	0,72	0,05	14,40
	SSebC	2,09	0,57	3,67
	SSebD	1,68	0,76	2,21
	SSebE	1,40	0,46	3,04
	SSebF	0,85	0,07	12,14
2010	SSebA	0,36	nd	nd
	SSebB	0,87	0,06	14,50
	SSebC	1,21	0,10	12,10
	SSebD	1,38	0,11	12,55
	SSebE	0,56	0,03	18,67
	SSebF	0,42	0,02	21,00
2009	AngA	0,49	0,04	12,25
	AngB	4,26	0,27	15,78
	AngC	1,04	0,09	11,56
	AngD	0,24	nd	nd
	AngE	1,73	0,19	9,11
	AngF	2,66	0,30	8,87
2010	AngA	----	----	----
	AngB	0,21	nd	nd
	AngC	2,08	0,21	9,90
	AngD	2,35	0,23	10,22
	AngE	1,35	0,13	10,38
	AngF	2,76	0,31	8,90
2009	SepA	0,79	0,06	13,17
	SepB	0,21	nd	nd
	SepC	1,75	0,11	15,91
	SepD	2,30	0,21	10,95
	SepE	2,88	0,33	8,73
	SepF	2,29	0,23	9,96
2010	SepA	0,50	0,04	12,50
	SepB	2,01	0,19	10,58
	SepC	1,94	0,17	11,41
	SepD	3,08	0,35	8,80
	SepE	3,04	0,22	13,82
	SepF	0,41	0,02	20,50

Amostra		% COT	% NT	C/N
2009	RioA	2,34	0,23	10,17
	RioB	2,62	0,29	9,03
	RioC	4,31	0,49	8,80
	RioD	0,67	0,05	13,40
	RioE	4,35	0,51	8,53
	RioF	5,35	0,62	8,63
	RioG	5,89	0,70	8,41
2010	RioA	2,72	0,26	10,46
	RioB	1,87	0,19	9,84
	RioC	0,67	0,04	16,75
	RioD	1,15	0,11	10,45
	RioE	4,04	0,46	8,78
	RioF	5,23	0,60	8,72
	RioG	4,50	0,44	10,23
2009	ArrA	0,49	0,05	9,80
	ArrB	0,52	0,05	10,40
	ArrC	0,51	0,05	10,20
2010	ArrA	0,49	0,04	12,25
	ArrB	0,55	0,06	9,17
	ArrC	1,29	0,15	8,60
2009	MacA	0,23	0,02	11,50
	MacB	2,94	0,30	9,80
	MacC	2,42	0,28	8,64
	MacD	2,34	0,32	7,31
	MacE	2,46	0,29	8,48
2010	MacA	1,13	0,13	8,69
	MacB	1,80	0,19	9,47
	MacC	1,64	0,18	9,11
	MacD	1,85	0,22	8,41
	MacE	2,30	0,25	9,20
2009	VitA	5,13	0,41	12,51
	VitB	0,54	0,01	54,00
	VitC	5,17	0,34	15,21
	VitD	1,22	0,08	15,25
	VitE	1,62	0,08	20,25
	VitF	1,83	0,13	14,08
2010	VitA	5,21	0,37	14,08
	VitB	1,39	0,09	15,44
	VitC	5,17	0,36	14,36
	VitD	1,15	0,09	12,78
	VitE	2,28	0,21	10,86
	VitF	1,91	0,13	14,69

5.3 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos foram caracterizados considerando a distribuição e a concentração dos n-alcenos individuais, do Total de n-alcenos e do Total de Alifáticos, como também a presença e a concentração da MCNR.

De acordo com UNEP (1992) e NRC (1985), sedimentos não poluídos apresentam concentrações médias de Totais de Alifáticos de $5 \mu\text{g g}^{-1}$, podendo chegar a $10 \mu\text{g g}^{-1}$ ou mais em sedimentos estuarinos ou onde existe uma contribuição significativa de plantas superiores (Volkman *et al.*, 1992). Segundo Bouloubassi e Saliot (1993), sedimentos que apresentam concentrações de Total de Alifáticos superiores a $100 \mu\text{g g}^{-1}$ são considerados altamente contaminados por hidrocarbonetos.

As Tabelas 13 a 20 apresentam as concentrações dos n-alcenos individuais ($n\text{-C}_{12}$ a $n\text{-C}_{40}$), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos (somatório dos n-alcenos individuais), da MCNR e do Total de Alifáticos (somatório dos Hidrocarbonetos Resolvidos e da MCNR), bem como as razões diagnósticas para a identificação das fontes dos hidrocarbonetos: IPC e a razão MCNR/Hidrocarbonetos Resolvidos, encontradas nas regiões estudadas neste trabalho.

Tabela 13 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Santos-SP.

Amostra	2009						2010					
	SanA	SanB	SanC	SanD	SanE	SanF	SanA	SanB	SanC	SanD	SanE	SanF
n-C12	0,02	0,02	nd	0,02	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	0,35
n-C13	0,02	0,02	nd	0,02	nd	0,02	nd	0,02	nd	nd	nd	nd
n-C14	0,02	0,02	nd	0,02	nd	0,02	0,02	0,02	nd	0,02	nd	0,72
n-C15	0,03	0,03	0,03	0,03	nd	0,03	0,08	0,05	0,04	0,07	0,04	0,96
n-C16	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	nd	0,10	0,09	0,10	0,07	0,85
n-C17	0,06	0,05	0,05	0,09	0,03	0,06	0,19	0,19	0,18	0,23	0,12	1,72
Pristano	0,04	0,02	0,04	0,06	0,02	0,03	0,17	0,16	0,16	0,20	0,11	0,48
n-C18	0,04	0,03	0,03	0,06	0,02	0,04	0,24	0,25	0,22	0,28	0,15	0,49
Fitano	0,04	0,03	0,04	0,07	0,02	0,05	0,19	0,21	0,21	0,25	0,12	0,30
n-C19	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,15	0,13	0,13	0,16	0,08	0,06
n-C20	0,04	0,03	0,02	0,05	0,02	0,03	0,05	0,09	0,05	0,05	0,04	0,24
n-C21	0,06	0,05	0,03	0,07	0,05	0,05	0,10	0,14	0,17	0,17	0,05	nd
n-C22	0,05	0,04	0,02	0,06	0,02	0,04	0,03	0,05	0,08	0,08	0,02	0,13
n-C23	0,11	0,12	0,06	0,25	0,05	0,16	0,10	0,16	0,30	0,32	0,04	0,69
n-C24	0,07	0,06	0,11	0,10	0,04	0,08	0,06	0,11	0,16	0,14	0,03	0,99
n-C25	0,28	0,34	0,29	0,59	0,13	0,39	0,33	0,52	0,68	0,74	0,10	0,35
n-C26	0,10	0,12	0,08	0,17	0,05	0,12	0,11	0,19	0,28	0,26	0,05	2,08
n-C27	0,37	0,45	0,36	0,78	0,18	0,51	0,50	0,90	1,15	1,27	0,16	nd
n-C28	0,11	0,12	0,14	0,21	0,08	0,15	0,17	0,32	0,40	0,46	0,07	0,39
n-C29	0,69	0,91	0,74	1,63	0,36	1,11	1,08	2,12	2,65	3,05	0,36	1,46
n-C30	0,15	0,18	0,22	0,31	0,08	0,21	0,20	0,48	0,52	0,57	0,07	0,88
n-C31	0,40	0,52	0,52	0,83	0,21	0,68	0,72	1,40	1,51	1,89	0,24	0,08
n-C32	0,08	0,11	0,11	0,17	0,04	0,13	0,15	0,30	0,33	0,43	0,05	0,24
n-C33	0,20	0,35	0,30	0,45	0,11	0,35	0,41	0,83	0,91	1,01	0,13	nd
n-C34	0,04	0,05	0,06	0,08	nd	0,06	0,05	0,16	0,16	0,19	nd	nd
n-C35	0,04	0,06	0,08	0,08	0,03	0,07	0,08	0,23	0,20	0,29	0,02	nd
n-C36	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C37	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C38	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C39	nd	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C40	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total de n-alcenos	3,04	3,73	3,42	6,14	1,55	4,38	4,82	8,76	10,21	11,78	1,89	12,68
Hidroc. Resolv.	8,88	8,39	12,94	14,91	3,59	11,82	10,30	19,44	22,17	23,15	4,70	30,33
MCNR	72,47	63,88	100,08	121,68	19,39	89,42	51,07	141,04	163,55	162,17	20,40	302,22
Total de Alifáticos	81,35	72,26	113,02	136,59	22,98	101,24	61,37	160,48	185,72	185,32	25,10	332,54
IPC	3,84	4,41	4,32	4,52	3,53	4,50	4,47	4,02	4,08	4,21	3,84	4,44
MCNR/ Resolvidos	8,17	7,62	7,74	8,16	5,40	7,57	4,96	7,25	7,38	7,01	4,34	9,97

Tabela 14 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de São Sebastião-SP.

Amostra	2009						2010					
	SSebA	SSebB	SSebC	SSebD	SSebE	SSebF	SSebA	SSebB	SSebC	SSebD	SSebE	SSebF
n-C12	nd	nd	0,08	0,06	0,03	nd	0,11	nd	0,06	0,03	0,03	nd
n-C13	nd	nd	0,07	0,03	0,02	nd	0,28	nd	0,06	0,04	0,03	nd
n-C14	nd	nd	0,06	0,05	0,02	nd	0,10	0,02	0,03	0,03	nd	nd
n-C15	nd	0,04	0,07	0,06	0,07	0,04	0,03	0,04	0,03	0,05	0,02	0,02
n-C16	nd	0,19	0,33	0,15	0,26	0,14	0,12	0,17	0,14	0,12	0,15	0,10
n-C17	0,02	0,25	0,35	0,18	0,29	0,14	0,12	0,17	0,16	0,11	0,15	0,08
Pristano	nd	0,36	0,57	0,36	0,41	0,15	0,09	0,21	0,28	0,23	0,21	0,10
n-C18	0,03	0,20	0,30	0,16	0,21	0,12	0,11	0,14	0,13	0,12	0,14	0,08
Fitano	0,03	0,34	0,54	0,32	0,38	0,18	0,14	0,21	0,28	0,25	0,27	0,14
n-C19	0,02	0,13	0,18	0,09	0,15	0,09	0,08	0,09	0,10	0,08	0,11	0,07
n-C20	nd	0,05	0,14	0,08	0,05	0,02	0,11	0,04	0,05	0,10	0,07	0,07
n-C21	0,02	0,07	0,09	0,09	0,10	0,04	0,07	0,07	0,09	0,09	0,09	0,06
n-C22	nd	0,03	nd	nd	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	nd	0,03	0,02
n-C23	nd	0,03	0,02	0,03	0,03	nd	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	nd
n-C24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	nd
n-C25	nd	0,12	0,10	0,12	0,12	0,04	0,07	0,09	0,10	0,10	0,04	0,05
n-C26	nd	0,03	0,03	0,04	0,03	nd	nd	0,02	0,03	0,04	nd	nd
n-C27	0,02	0,18	0,19	0,23	0,21	0,08	0,10	0,14	0,17	0,17	0,06	0,09
n-C28	nd	0,05	0,07	0,08	0,07	0,03	0,02	0,04	0,06	0,07	0,02	0,02
n-C29	0,05	0,37	0,47	0,55	0,47	0,20	0,21	0,32	0,43	0,45	0,15	0,21
n-C30	nd	0,06	0,09	0,10	0,09	0,03	0,02	0,05	0,08	0,10	0,02	0,02
n-C31	0,04	0,28	0,41	0,46	0,39	0,16	0,23	0,31	0,42	0,41	0,19	0,32
n-C32	nd	0,06	0,08	0,09	0,08	0,04	0,02	0,04	0,07	0,06	0,02	0,02
n-C33	0,02	0,16	0,22	0,26	0,22	0,10	0,06	0,12	0,19	0,22	0,07	0,32
n-C34	nd	nd	0,02	0,03	0,02	nd	nd	nd	0,02	0,02	nd	nd
n-C35	nd	0,03	0,07	0,06	0,05	0,02	0,02	0,04	0,05	0,06	0,02	0,02
n-C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C37	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	0,02	nd	nd
n-C38	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C39	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	nd
n-C40	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	nd	0,02	0,02	0,03	nd	nd
Total de n-alcenos	0,22	2,33	3,53	3,00	3,01	1,31	1,93	1,98	2,57	2,60	1,43	1,57
Hidroc. Resolv.	0,96	3,87	6,88	5,20	5,61	2,59	2,98	3,07	3,51	7,52	3,03	2,83
MCNR	6,64	31,10	50,09	33,02	44,76	21,85	23,36	23,25	27,54	55,22	30,87	27,71
Total de Alifáticos	7,60	34,97	56,97	38,23	50,37	24,45	26,34	26,32	31,06	62,74	33,91	30,54
IPC	22,97	5,28	4,79	4,83	4,97	5,29	7,28	5,91	5,09	4,89	6,30	11,26
MCNR/ Resolvidos	6,94	8,04	7,28	6,35	7,98	8,43	7,84	7,57	7,84	7,34	10,18	9,80

Tabela 15 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Angra dos Reis-RJ.

Amostra	2009,00						2010,00					
	AngA	AngB	AngC	AngD	AngE	AngF	AngB	AngC	AngD	AngE	AngF	
n-C12	nd	nd	nd	nd	0,03	0,05	nd	0,02	0,02	nd	nd	
n-C13	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	nd	0,02	nd	nd	nd	
n-C14	nd	nd	nd	nd	0,02	0,08	nd	0,03	0,02	nd	nd	
n-C15	nd	0,07	nd	nd	0,08	0,27	nd	0,13	0,06	0,03	0,03	
n-C16	0,04	0,26	0,04	nd	0,24	0,57	0,08	0,36	0,13	0,09	0,08	
n-C17	0,05	0,32	0,04	nd	0,28	0,60	0,12	0,64	0,30	0,12	0,12	
Pristano	0,06	0,80	0,08	nd	0,88	1,50	0,20	0,94	0,54	0,26	0,28	
n-C18	0,06	0,33	0,04	nd	0,26	0,62	0,13	0,86	0,23	0,09	0,07	
Fitano	0,07	0,87	0,09	nd	0,74	1,10	0,19	1,10	0,47	0,16	0,17	
n-C19	0,03	0,17	0,03	nd	0,15	0,31	0,08	0,43	0,11	0,03	0,03	
n-C20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,23	0,09	nd	nd	
n-C21	0,02	0,10	0,02	nd	0,21	0,41	nd	0,11	0,23	0,21	0,43	
n-C22	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	nd	0,02	0,02	nd	nd	
n-C23	nd	0,05	nd	nd	nd	0,04	nd	0,03	0,03	nd	nd	
n-C24	0,02	nd	nd	0,04	0,02	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	
n-C25	0,04	0,03	0,04	0,07	0,03	0,06	nd	0,02	0,03	nd	0,03	
n-C26	0,05	0,07	0,04	0,09	0,04	0,07	nd	0,06	0,05	nd	0,02	
n-C27	0,06	0,09	0,08	0,10	0,08	0,17	nd	0,04	0,08	0,05	0,09	
n-C28	0,05	0,07	0,05	0,11	0,05	0,10	nd	nd	0,05	0,02	0,04	
n-C29	0,09	0,42	0,23	0,12	0,21	0,48	nd	0,26	0,32	0,15	0,27	
n-C30	0,07	0,18	0,06	0,09	0,06	0,14	nd	0,14	0,15	0,03	0,06	
n-C31	0,09	0,62	0,27	0,09	0,19	0,48	nd	0,22	0,32	0,15	0,28	
n-C32	0,02	0,15	0,03	0,03	nd	0,11	nd	0,09	0,13	0,02	0,06	
n-C33	0,02	0,35	0,02	nd	0,10	0,29	nd	0,20	0,22	0,10	0,17	
n-C34	nd	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,07	nd	0,02	
n-C35	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	0,05	0,07	0,04	0,07	
n-C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
n-C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
n-C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
n-C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
n-C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Total de n-alcenos	0,71	3,35	0,99	0,75	2,05	4,95	0,46	4,01	2,73	1,13	1,87	
Hidroc. Resolv.	3,56	21,16	3,25	1,99	12,06	18,44	0,50	6,10	3,77	1,61	2,36	
MCNR	21,54	215,84	14,31	4,01	97,78	144,27	4,34	23,64	18,97	3,14	4,20	
Total de Alifáticos	25,09	237,00	17,56	6,00	109,84	162,71	4,85	29,74	22,74	4,74	6,56	
IPC	1,52	3,13	3,54	1,14	4,15	3,48	nd	2,10	2,36	6,01	4,35	
MCNR/ Resolvidos	6,05	10,20	4,40	2,01	8,11	7,82	8,64	3,87	5,03	1,95	1,78	

Tabela 16 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Itaguaí-RJ.

Amostra	2009						2010					
	SepA	SepB	SepC	SepD	SepE	SepF	SepA	SepB	SepC	SepD	SepE	SepF
n-C12	nd	nd	0,04	0,04	0,03	0,05	nd	nd	0,03	0,03	0,05	0,20
n-C13	nd	nd	0,04	0,04	0,04	0,04	nd	0,02	0,02	0,04	0,05	0,28
n-C14	nd	nd	0,05	0,05	0,05	0,04	nd	nd	0,03	0,04	0,03	0,10
n-C15	nd	nd	0,13	0,14	0,21	0,10	0,04	0,02	0,07	0,10	0,15	0,04
n-C16	0,12	0,04	0,33	0,40	0,46	0,41	0,08	0,08	0,17	0,16	0,18	0,37
n-C17	0,17	0,07	0,52	0,59	0,67	0,52	0,13	0,08	0,24	0,25	0,29	0,95
Pristano	0,30	0,10	0,79	0,74	1,11	1,03	0,12	0,08	0,34	0,34	0,18	0,05
n-C18	0,16	0,08	0,53	0,52	0,56	0,51	0,10	0,06	0,19	0,22	0,13	0,05
Fitano	0,33	0,14	0,94	0,82	1,12	1,09	0,15	0,08	0,38	0,38	0,16	0,86
n-C19	0,15	0,08	0,43	0,45	0,43	0,41	0,08	0,05	0,20	0,20	0,11	0,05
n-C20	0,06	0,03	0,39	0,17	0,35	0,22	0,04	0,02	0,10	0,24	0,03	0,03
n-C21	0,30	0,11	0,43	2,02	1,59	1,71	0,37	0,14	1,81	1,55	2,04	4,91
n-C22	0,04	nd	0,06	0,07	0,08	0,04	0,02	nd	0,04	0,04	0,02	nd
n-C23	0,02	nd	0,07	0,10	0,05	0,08	nd	nd	0,04	0,07	0,04	0,03
n-C24	nd	nd	0,03	0,05	0,03	0,02	nd	nd	0,02	0,04	0,03	0,02
n-C25	0,02	nd	0,10	0,14	0,11	0,12	0,02	0,04	0,10	0,11	0,11	0,11
n-C26	nd	nd	0,04	0,07	0,05	0,06	nd	nd	0,05	0,06	0,07	0,05
n-C27	0,03	nd	0,15	0,23	0,25	0,23	0,04	0,06	0,18	0,21	0,25	0,25
n-C28	nd	nd	0,05	0,09	0,09	0,08	nd	nd	0,07	0,09	0,11	0,09
n-C29	0,13	0,03	0,37	0,59	0,57	0,57	0,12	0,14	0,43	0,54	0,60	0,63
n-C30	0,02	nd	0,08	0,12	0,12	0,11	0,02	nd	0,09	0,12	0,14	0,11
n-C31	0,14	0,02	0,34	0,48	0,51	0,44	0,13	0,36	0,36	0,44	0,54	0,52
n-C32	0,03	nd	0,05	0,11	0,11	0,12	0,02	0,04	0,10	0,10	0,13	0,12
n-C33	0,08	nd	0,22	0,35	0,35	0,32	0,08	0,44	0,26	0,30	0,39	0,37
n-C34	nd	nd	0,02	0,06	0,04	0,04	nd	nd	0,03	0,05	0,06	0,03
n-C35	0,02	nd	0,05	0,12	0,13	0,11	0,03	0,02	0,09	0,11	0,17	0,11
n-C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd
n-C37	nd	nd	nd	0,02	0,03	0,02	nd	nd	nd	0,02	0,03	0,02
n-C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total de n-alcenos	1,49	0,46	4,52	7,02	6,91	6,37	1,32	1,57	4,72	5,13	5,77	9,44
Hidroc. Resolv.	2,20	0,75	6,25	8,60	9,16	8,52	1,68	1,99	5,44	5,90	6,11	19,95
MCNR	17,98	6,14	23,67	19,54	27,52	27,83	7,32	11,54	25,71	36,92	16,62	21,30
Total de Alifáticos	20,17	6,89	29,92	28,14	36,69	36,35	9,00	13,53	31,15	42,82	22,73	41,26
IPC	5,94	nd	4,74	3,95	4,43	4,24	5,28	4,13	3,91	3,86	4,69	15,27
MCNR/ Resolvidos	8,17	8,19	3,79	2,27	3,00	3,27	4,36	5,80	4,73	6,26	2,72	1,07

Tabela 17 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto do Rio de Janeiro-RJ.

Amostra	2009							2010						
	RioA	RioB	RioC	RioD	RioE	RioF	RioG	RioA	RioB	RioC	RioD	RioE	RioF	RioG
n-C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,06	0,06	0,02	nd	0,05	0,05	0,03
n-C13	0,02	0,04	0,03	nd	nd	0,02	nd	0,04	0,07	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
n-C14	0,02	0,06	0,02	nd	nd	nd	nd	0,07	0,08	0,02	0,02	0,06	0,07	0,06
n-C15	0,04	0,27	0,10	nd	0,02	0,03	0,06	0,14	0,20	0,04	0,04	0,05	0,14	0,12
n-C16	0,02	0,08	0,05	nd	0,03	0,02	0,05	0,15	0,15	0,06	0,05	0,15	0,25	0,16
n-C17	0,08	0,48	0,25	0,03	0,12	0,12	0,11	0,19	0,35	0,10	0,08	0,25	0,53	0,37
Pristano	0,08	0,19	0,22	0,02	0,09	0,11	0,12	0,31	0,20	0,12	0,09	0,27	0,41	0,30
n-C18	0,08	0,15	0,15	0,02	0,09	0,09	0,12	0,26	0,42	0,12	0,04	0,38	1,19	0,79
Fitano	0,09	0,22	0,24	0,03	0,11	0,14	0,18	0,37	0,47	0,19	0,09	0,41	0,80	0,58
n-C19	0,03	0,07	0,04	nd	0,04	nd	0,04	0,15	0,26	0,09	0,04	0,20	0,91	0,54
n-C20	0,02	0,08	0,08	nd	nd	0,05	0,04	0,10	0,32	0,02	nd	0,21	0,52	0,33
n-C21	1,27	0,70	0,74	0,13	0,46	1,02	0,06	0,27	0,14	0,02	0,02	0,26	0,38	0,14
n-C22	0,03	0,07	0,07	nd	0,04	0,04	0,05	0,03	0,09	nd	nd	0,13	nd	0,02
n-C23	0,04	0,04	0,06	0,02	0,04	0,08	0,16	0,03	0,11	0,04	0,04	0,04	0,04	0,06
n-C24	0,04	0,07	0,06	nd	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,07	nd	0,10	0,07	0,11
n-C25	0,12	0,18	0,21	0,03	0,14	0,15	0,17	0,09	0,13	0,04	0,05	0,13	0,14	0,08
n-C26	0,11	0,28	0,16	0,04	0,17	0,19	0,24	0,11	0,08	0,03	0,03	0,08	0,18	0,07
n-C27	0,19	0,25	0,17	0,06	0,26	0,26	0,29	0,14	0,19	0,04	0,07	0,22	0,22	0,17
n-C28	0,15	0,19	0,17	0,04	0,20	0,20	0,29	0,11	0,11	0,04	0,06	0,14	0,15	0,03
n-C29	0,66	0,63	0,70	0,19	0,75	0,75	1,21	0,35	0,42	0,15	0,31	0,61	0,54	0,30
n-C30	0,35	0,36	0,40	0,09	0,36	0,43	0,74	0,24	0,23	0,11	0,17	0,31	0,34	0,26
n-C31	0,48	0,45	0,77	0,14	0,58	0,59	1,10	0,30	0,24	0,14	0,60	0,48	0,47	0,24
n-C32	0,22	0,21	0,29	0,07	0,26	0,27	0,45	0,12	0,12	0,05	0,15	0,21	0,23	0,13
n-C33	0,36	0,28	0,60	0,12	0,44	0,48	0,82	0,24	0,18	0,07	0,64	0,34	0,37	0,20
n-C34	0,24	0,20	0,25	0,06	0,23	0,28	0,26	0,11	0,17	0,04	0,09	0,14	0,18	0,10
n-C35	0,28	0,03	0,27	0,04	0,17	0,36	0,48	0,16	0,16	0,06	0,19	0,26	0,21	0,09
n-C36	0,07	0,03	0,07	nd	0,03	0,06	0,15	0,04	0,04	0,02	0,05	0,07	0,07	nd
n-C37	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	0,20	0,04	0,06	0,03	0,09	0,08	0,10	0,02
n-C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	0,05	0,04	nd	0,05	0,04	0,06	0,02
n-C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	0,03	nd	0,02	0,13	0,05	0,06	nd
n-C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	0,04	0,04	nd	0,07	0,05	0,06	0,04
Total de n-alcenos	4,92	5,20	5,71	1,08	4,46	5,55	7,54	3,70	4,51	1,46	3,10	5,12	7,56	4,51
Hidroc. Resolv.	9,41	12,55	17,94	3,54	8,18	12,18	32,51	8,45	45,60	9,84	8,03	11,97	15,19	15,57
MCNR	100,56	139,74	247,84	31,50	104,95	144,35	434,49	119,33	100,03	134,43	76,06	178,72	199,44	286,73
Total de Alifát.	109,97	152,29	265,78	35,04	113,13	156,53	467,01	127,78	145,63	144,28	84,09	190,69	214,64	302,31
IPC	1,88	1,53	2,10	2,10	1,95	1,79	1,68	1,70	1,81	2,58	1,99	2,07	1,70	1,68
MCNR/ Resolvidos	10,69	11,13	13,81	8,90	12,83	11,85	13,36	14,12	2,19	13,66	9,47	14,93	13,13	18,42

Tabela 18 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Arraial do Cabo-RJ.

Composto	2009			2010		
	ArrA	ArrB	ArrC	ArrA	ArrB	ArrC
n-C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C15	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
n-C16	0,02	0,02	nd	nd	0,02	0,16
n-C17	0,02	0,03	nd	nd	0,03	0,26
Pristano	nd	nd	nd	0,83	nd	0,08
n-C18	0,02	0,03	nd	nd	0,02	0,23
Fitano	nd	0,02	0,02	0,67	nd	0,08
n-C19	0,02	0,02	0,02	nd	0,02	0,18
n-C20	0,02	0,02	nd	nd	0,02	0,04
n-C21	0,04	0,02	nd	0,02	0,06	0,08
n-C22	0,02	0,03	nd	nd	0,03	0,02
n-C23	0,02	0,04	0,05	nd	0,04	0,07
n-C24	0,02	0,03	nd	nd	0,06	0,03
n-C25	0,03	0,04	0,02	0,02	0,11	0,21
n-C26	0,03	0,05	0,02	0,02	0,10	0,07
n-C27	0,04	0,05	0,02	0,03	0,11	0,39
n-C28	0,02	0,03	nd	0,02	0,09	0,13
n-C29	0,04	0,02	0,14	0,04	0,19	0,79
n-C30	0,02	0,07	0,08	0,02	0,17	0,17
n-C31	0,04	0,02	0,05	0,03	0,17	0,79
n-C32	nd	nd	0,03	nd	0,07	0,13
n-C33	0,02	0,02	nd	nd	0,11	0,55
n-C34	nd	nd	nd	nd	0,04	nd
n-C35	nd	nd	0,02	nd	0,03	0,02
n-C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C37	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total de n-alcenos	0,44	0,54	0,45	0,20	1,49	4,35
Hidroc. Resolv.	1,22	3,08	5,13	1,59	7,66	12,42
MCNR	5,61	36,81	54,46	9,53	84,30	87,45
Total de Alifáticos	6,83	39,89	59,59	11,11	91,96	99,87
IPC	2,05	0,96	1,03	5,42	1,76	1,41
MCNR/ Resolvidos	4,60	11,95	10,62	5,99	11,01	7,04

Tabela 19 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região do porto de Macaé-RJ.

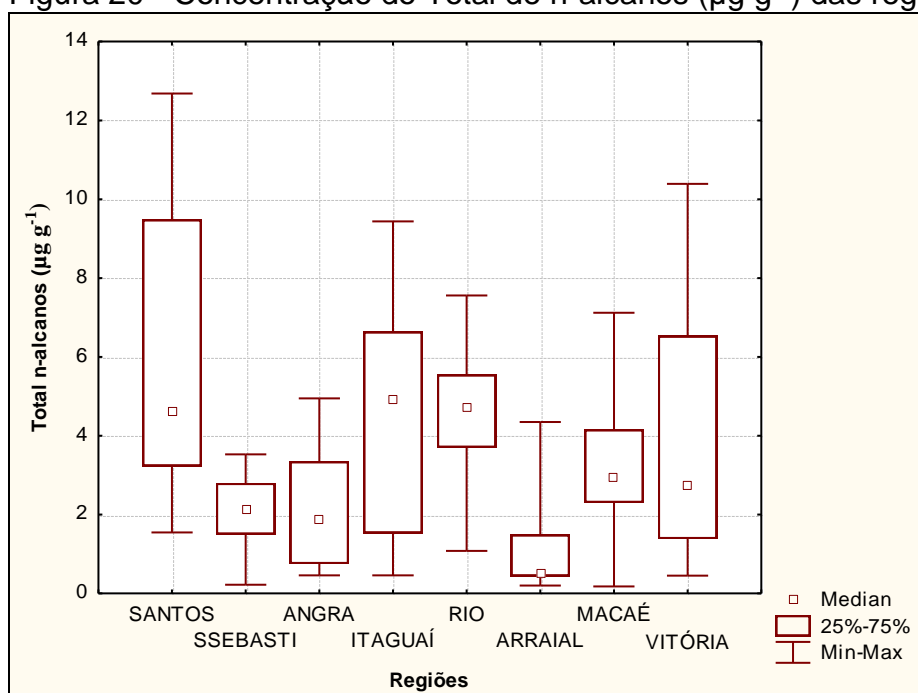
Amostra Composto	2009					2010				
	MacA	MacB	MacC	MacD	MacE	MacA	MacB	MacC	MacD	MacE
n-C12	nd	nd	0,02	0,02	0,02	nd	nd	nd	nd	0,02
n-C13	nd	0,02	0,02	0,02	0,02	nd	nd	nd	nd	0,03
n-C14	nd	0,02	0,02	0,02	0,02	nd	0,05	0,03	0,02	0,09
n-C15	nd	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,15	0,07	0,11	0,23
n-C16	nd	0,03	0,03	0,02	0,03	0,11	0,30	0,14	0,36	0,42
n-C17	nd	0,05	0,06	0,04	0,05	0,15	0,33	0,20	0,46	0,57
Pristano	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,43	1,25	0,27	1,40	1,66
n-C18	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	0,15	0,23	0,22	0,33	0,41
Fitano	nd	0,02	0,02	nd	0,02	0,43	0,87	0,23	1,01	0,92
n-C19	nd	0,03	0,04	0,02	0,03	0,07	0,16	0,11	0,20	0,22
n-C20	nd	0,03	0,04	0,02	0,03	0,11	0,15	0,06	0,20	0,09
n-C21	nd	0,05	0,05	0,03	0,04	0,11	0,05	0,05	0,04	0,10
n-C22	nd	0,03	0,05	0,02	0,03	0,04	0,03	0,04	nd	0,06
n-C23	0,02	0,09	0,11	0,04	0,07	0,08	0,08	0,08	0,03	0,10
n-C24	0,02	0,05	0,10	0,03	0,05	0,05	0,03	0,05	0,02	0,07
n-C25	0,02	0,21	0,25	0,08	0,14	0,11	0,16	0,14	0,05	0,22
n-C26	0,02	0,08	0,17	0,04	0,07	0,13	0,08	0,09	0,04	0,11
n-C27	0,03	0,35	0,39	0,11	0,23	0,14	0,32	0,27	0,11	0,42
n-C28	nd	0,10	0,22	0,04	0,08	0,16	0,12	0,14	0,06	0,20
n-C29	0,03	0,60	0,64	0,22	0,40	0,30	0,68	0,64	0,24	0,97
n-C30	nd	0,12	0,22	0,05	0,09	0,26	0,17	0,18	0,07	0,30
n-C31	0,02	0,62	0,64	0,21	0,38	0,30	0,72	0,69	0,25	1,12
n-C32	nd	0,09	0,19	0,03	0,05	0,11	0,12	0,13	0,03	0,22
n-C33	nd	0,45	0,50	0,16	0,31	0,23	0,57	0,62	nd	0,95
n-C34	nd	nd	0,08	nd	nd	0,07	nd	0,03	nd	nd
n-C35	nd	0,15	0,20	0,06	0,10	nd	0,07	0,18	nd	0,20
n-C36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C37	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C38	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
n-C40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total de n-alcenos	0,18	3,22	4,13	1,33	2,30	2,72	4,57	4,16	2,62	7,12
Hidroc. Resolv.	0,69	4,53	7,54	2,16	3,58	18,60	15,39	9,95	1,19	21,26
MCNR	1,52	13,51	24,98	6,86	16,08	208,16	128,96	58,37	131,26	159,78
Total de Alifáticos	2,21	18,04	32,52	9,02	19,66	226,76	144,35	68,32	132,44	181,04
IPC	2,61	5,40	2,71	4,49	4,64	4,82	3,28	4,12	1,48	4,25
MCNR/Resolvidos	2,20	2,98	3,31	3,18	4,49	11,19	8,38	5,87	110,30	7,52

Tabela 20 - Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) dos n-alcenos individuais (n-C₁₂ a n-C₄₀), dos isoprenóides pristano e fitano, do Total de n-alcenos, da MCNR e do Total de Alifáticos nas amostras de sedimento da região de Vitória-ES.

Amostra Composto	2009						2010					
	VitA	VitB	VitC	VitD	VitE	VitF	VitA	VitB	VitC	VitD	VitE	VitF
n-C12	0,02	nd	nd	0,02	0,02	0,02	0,03	nd	nd	nd	nd	nd
n-C13	0,02	nd	nd	0,02	0,02	0,02	0,02	nd	0,02	nd	0,02	nd
n-C14	0,03	nd	nd	0,02	0,02	0,02	0,04	nd	0,03	0,02	0,02	0,02
n-C15	0,05	nd	nd	nd	0,02	nd	0,15	0,05	0,13	0,08	0,06	0,05
n-C16	0,05	nd	0,02	0,02	0,02	0,02	0,41	0,16	0,37	0,16	0,09	0,10
n-C17	0,10	nd	nd	nd	0,02	nd	1,47	0,68	1,33	0,34	0,33	0,25
Pristano	0,10	nd	0,02	0,02	0,03	0,03	0,28	0,17	0,31	0,19	0,05	0,11
n-C18	0,10	nd	nd	nd	nd	nd	0,99	0,47	0,96	0,24	0,14	0,17
Fitano	0,10	nd	0,02	nd	0,02	0,03	0,15	0,10	0,17	0,11	0,04	0,06
n-C19	0,09	nd	0,02	0,02	0,03	0,03	0,16	0,07	0,17	0,04	nd	0,02
n-C20	0,09	nd	0,04	0,02	0,03	0,03	0,06	0,02	0,07	0,03	0,05	0,14
n-C21	0,10	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,08	0,02	0,08	0,02	nd	0,03
n-C22	0,17	0,07	0,18	0,02	0,04	0,05	0,23	0,07	0,15	0,03	0,03	0,06
n-C23	0,12	0,05	0,09	0,03	0,04	0,04	0,12	0,04	0,11	0,04	0,03	0,05
n-C24	0,38	0,19	0,46	0,04	0,08	0,08	0,64	0,18	0,51	0,07	0,08	0,14
n-C25	0,21	0,10	0,17	0,03	0,05	0,05	0,27	0,11	0,21	0,05	0,05	0,09
n-C26	0,63	0,34	0,73	0,05	0,11	0,11	1,24	0,41	0,92	0,12	0,16	0,27
n-C27	0,27	0,14	0,31	0,02	0,05	0,05	0,47	0,17	0,34	0,06	0,08	0,12
n-C28	1,39	0,64	1,49	0,07	0,17	0,20	2,54	0,91	1,88	0,24	0,36	0,60
n-C29	0,31	0,15	0,51	nd	0,05	0,05	0,51	0,22	0,40	0,06	0,09	0,21
n-C30	0,75	0,35	0,98	0,03	0,13	0,12	1,22	0,53	0,93	0,17	0,31	0,43
n-C31	0,21	0,09	0,46	nd	nd	nd	0,31	0,20	0,27	0,03	0,05	0,11
n-C32	0,55	0,18	0,63	nd	0,08	0,06	0,75	0,39	0,58	0,11	0,23	0,31
n-C33	0,15	nd	0,27	nd	nd	nd	0,19	0,12	0,16	nd	nd	0,03
n-C34	0,25	nd	0,27	nd	0,06	0,03	0,32	0,17	0,21	0,04	0,12	0,10
n-C35	0,03	nd	0,09	nd	nd	nd	0,07	0,05	0,03	nd	nd	nd
n-C36	0,06	nd	0,09	nd	nd	nd	0,08	0,06	nd	nd	nd	nd
n-C37	nd	nd	0,02	nd	nd	nd	0,05	0,02	nd	nd	nd	nd
n-C38	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
n-C39	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04
Total de n-alcenos	6,15	2,32	6,92	0,45	1,10	1,07	10,39	4,24	8,05	1,67	1,92	3,12
Hidrocarb. Resolv.	13,00	5,12	13,58	1,42	3,03	2,95	13,38	5,61	3,35	6,09	7,15	10,75
MCNR	96,97	25,99	62,73	5,76	17,62	15,31	33,07	15,59	31,15	31,91	33,32	88,89
Total de Alifáticos	109,96	31,10	76,31	7,18	20,65	18,26	46,46	21,20	34,50	38,00	40,48	99,64
IPC	3,26	3,37	2,64	2,25	3,08	3,10	3,74	3,14	3,58	3,17	4,08	3,08
MCNR/Resolvidos	7,46	5,08	4,62	4,06	5,81	5,19	2,47	2,78	9,28	5,24	4,66	8,27

As concentrações do Total de n-alcenos variaram de 1,55 a 12,68 $\mu\text{g g}^{-1}$ em Santos-SP, 0,22 a 3,53 $\mu\text{g g}^{-1}$ em São Sebastião-SP, 0,46 a 4,95 $\mu\text{g g}^{-1}$ em Angra dos Reis-RJ, 0,46 a 9,44 $\mu\text{g g}^{-1}$ em Itaguaí-RJ, 1,08 a 7,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ no Rio de Janeiro-RJ, 0,20 a 4,35 $\mu\text{g g}^{-1}$ em Arraial do Cabo-RJ, 0,18 a 7,12 $\mu\text{g g}^{-1}$ em Macaé-RJ e 0,45 a 10,39 $\mu\text{g g}^{-1}$ em Vitória-ES (Figura 20).

Figura 20 - Concentração do Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$) das regiões estudadas.



Os valores de Total de n-alcenos encontrados neste trabalho nas regiões dos portos de São Sebastião-SP, Itaguaí-RJ e Macaé-RJ estão na mesma ordem de grandeza de valores encontrados em estudos pretéritos para estas mesmas regiões, como mostra a Tabela 21. Na região do porto de Santos-SP, Nishigima *et al.* (2001), Medeiros e Bicego (2004a), e Gobbato (2012) encontraram valores na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados neste trabalho para a mesma região. Já os valores encontrados por Bicego (1988) e Bicego *et al.* (2006) são superiores aos deste trabalho. No entanto, no trabalho de Bicego *et al.* (2006), apenas uma estação (a estação 5 do trabalho em questão) está localizada próxima à uma das estações do presente trabalho (SanD), com concentração de Total de n-alcenos na mesma

ordem de grandeza ($18,1 \mu\text{g g}^{-1}$). Também para a região do porto do Rio de Janeiro-RJ foram encontrados na literatura valores de concentração de Total de n-alcenos na mesma ordem de grandeza dos encontrados neste trabalho: Hamacher (1996) encontrou valores variando de 0,9 a $6,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e Luz *et al.* (2003) encontraram valores na faixa de 1,66 a $4,87 \mu\text{g g}^{-1}$. Outros valores encontrados foram superiores aos deste trabalho, como por exemplo os encontrados por Wagener *et al.* (2012) e Gabardo *et al.* (2001) (Tabela 21). No trabalho de Gabardo *et al.* (2001), as estações que apresentaram as concentrações de Total de n-alcenos mais altas estão localizadas em estações afastadas das estações deste trabalho (próximas da área do derrame de óleo ocorrido em janeiro de 2000 e também próximas dos rios Iguaçu e Boca Larga, que são altamente contaminados por resíduos industriais e domésticos), o que justifica os altos valores encontrados. No entanto, em estações próximas das estações deste trabalho os valores estão na mesma ordem de grandeza (faixa de 1,29 a $10,50 \mu\text{g g}^{-1}$). Não foram encontrados estudos na literatura sobre concentrações de Total de n-alcenos das regiões dos portos de Angra dos Reis-RJ, Arraial do Cabo-RJ e Vitória-ES.

Tabela 21 - Concentrações do Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) encontradas neste estudo e encontradas na literatura.

REGIÃO	Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)					
Porto de Santos-SP	1,55 – 12,68 (Presente trabalho)	1,05 – 4,29 (Nishiguima <i>et al.</i> , 2001)	0,10 – 14,56 (Medeiros e Bicego, 2004a)	5,64 – 26,2 (Gobbato, 2012)	<LD – 547,26 (Bicego, 1988)	3,91 – 114 (Bicego <i>et al.</i> , 2006)
Porto de São Sebastião-SP	0,22 – 3,53 (Presente trabalho)	0,03 – 4,77 (Medeiros e Bicego, 2004b)	<LD – 3,4 (Silva e Bicego, 2010)	-----	-----	-----
Porto de Angra dos Reis-RJ	0,46 – 4,95 (Presente trabalho)	-----	-----	-----	-----	-----
Porto de Itaguaí-RJ	0,46 – 9,44 (Presente trabalho)	0,3 – 2,7 (Silva, 2002)	0,09 – 4,93 (Thomazelli, 2005)	0,20 – 8,56 (Figueiredo <i>et al.</i> , 2008)	0,26 – 2,65 (Carreira <i>et al.</i> , 2009)	
Porto do Rio de Janeiro-RJ	1,08 – 7,56 (Presente trabalho)	0,9 – 6,5 (Hamacher, 1996)	1,66 – 4,87 (Luz <i>et al.</i> , 2003)	1,10 – 57,22 (Wagener <i>et al.</i> , 2012)	0,7 – 43,3 (Gabardo <i>et al.</i> , 2001)	
Porto de Arraial do Cabo-RJ	0,20 – 4,35 (Presente trabalho)	-----	-----	-----	-----	-----
Porto de Macaé-RJ	0,18 – 7,12 (Presente trabalho)	<LD – 2,19 (Taniguchi, 2001)	-----	-----	-----	-----
Porto de Vitória-ES	0,45 – 10,39 (Presente trabalho)	-----	-----	-----	-----	-----

Das regiões estudadas neste trabalho, a região do porto de Santos-SP foi a que apresentou a maior concentração do Total de n-alcanos, enquanto que a região do porto de São Sebastião-SP apresentou a menor concentração. As amostras da região do porto de Santos-SP que apresentaram as maiores concentrações foram SanB-2010, SanC-2010, SanD-2010 e SanF-2010 (8,76, 10,21, 11,78 e 12,68 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), enquanto que as amostras que apresentaram as menores concentrações foram SanE-2009/2010, SanA-2009, SanB-2009 e SanC-2009 (Figura 21). As estações SanB, SanC e SanD, por estarem localizadas bem próximas ao porto de Santos, estão mais sujeitas à ação de poluentes oriundos da atividade portuária, o que pode caracterizar as altas concentrações encontradas. As estações SanE e SanF, por estarem localizadas na parte mais externa da baía, sofrem um maior hidrodinamismo devido a ação de correntes e ventos e, também, menor ação de atividades antropogênicas, além de suas granulometrias serem predominantemente compostas por areia, o que pode caracterizar as baixas concentrações de encontradas na estação SanE. No entanto, a amostra SanF-2010 apresentou a mais alta concentração de Total de n-alcanos, mostrando um aumento na concentração entre os períodos das campanhas.

Na região do porto de São Sebastião-SP, cuja faixa de concentração do Total de n-alcanos foi a menor, os valores mais altos foram encontrados nas amostras SSebC-2009, SSebD-2009 e SSebE-2009 e o valor mais baixo foi encontrado na amostra SSebA-2009. As estações SSebC, SSebD e SSebE estão localizadas próximas ao porto de São Sebastião e estão mais susceptíveis à ação de atividades antropogênicas. As amostras da estação SSebA são compostas predominantemente por areia, além desta está localizada fora da área de influência do porto, onde sofre menor ação de atividades antropogênicas, o que pode ter contribuído para a baixa concentração encontrada.

Na região do porto do Rio de Janeiro-RJ, as maiores concentrações do Total de n-alcanos foram encontradas nas amostras RioF-2010 e RioG-2009 (7,56 e 7,54 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). As concentrações mais baixas foram encontradas nas amostras RioD-2009 e RioC-2010 (1,08 e 1,46 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). As estações RioF e RioG estão localizadas próximas a depósitos de combustíveis que, devido a operações de carga e descarga, pode ter contribuído para a contaminação desta área. A estação RioD está localizada afastada da linha da costa e,

consequentemente, longe da área do porto do Rio de Janeiro (está localizada embaixo do vão central da ponte Rio-Niterói), contendo uma alta profundidade, sofrendo assim, maior hidrodinamismo. Estes fatores, além do fato das amostras desta estação serem compostas predominantemente por areia, podem ter contribuído para a baixa concentração de Total de n-alcanos encontrada na amostra RioD-2009. Outro fato a ser observado nesta região é que na estação RioC houve uma considerável diminuição da concentração do Total de n-alcanos entre as campanhas (aproximadamente 75%), enquanto que na estação RioD houve um aumento de cerca de 187% na concentração do Total de n-alcanos entre as campanhas (Figura 21). Nas demais estações a variação da concentração do Total de n-alcanos entre as campanhas foi menor (nas estações RioA e RioB houve diminuição de cerca de 25% e 13%, respectivamente; enquanto que nas estações RioE e RioF houve um aumento de cerca de 15% e 36%, respectivamente).

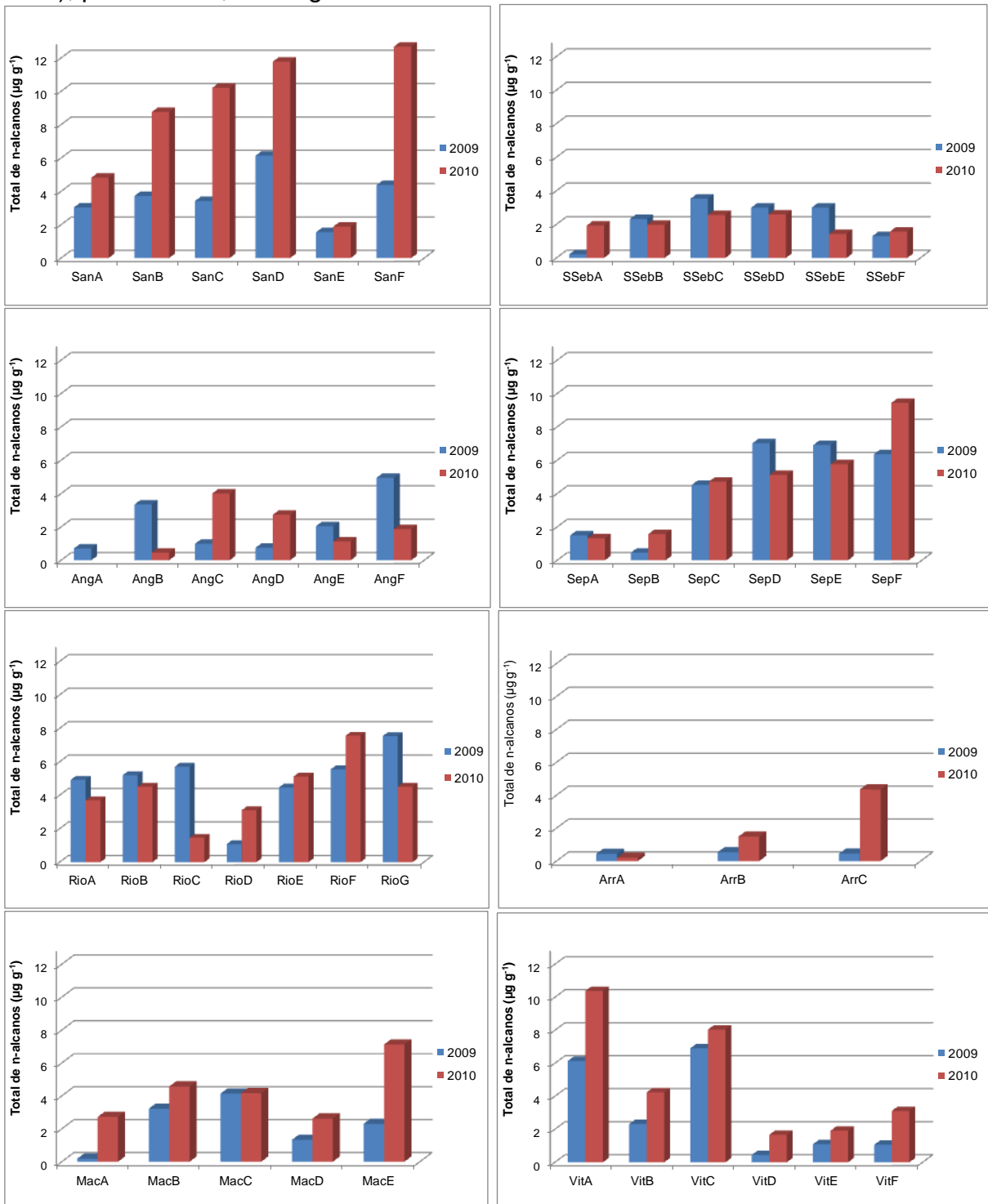
Na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, a amostra ArrC-2010 apresentou o valor mais alto de Total de n-alcanos ($4,35 \mu\text{g g}^{-1}$). A estação ArrC está localizada próxima à área do porto do Forno, em local de atracamento de embarcações, o que poderia caracterizar a alta concentração de Total de n-alcanos encontrada. No entanto, esta afirmação não pode ser considerada devido à estação ArrB, que está localizada próxima à estação ArrC e, portanto, sofrer as mesmas interações das atividades do porto, apresentou valores baixos de Total de n-alcanos. A estação ArrA apresentou a menor concentração do Total de n-alcanos da região. Ela está localizada mais afastada da área do porto do Forno, num local sujeito a um maior hidrodinamismo devido à ação de correntes e ventos. A granulometria predominante em todas as estações desta região foi areia, o que pode ter contribuído para as baixas concentrações de Total de n-alcanos.

A maior concentrações do Total de n-alcanos na região do porto de Macaé-RJ foi encontrada na amostra MacE-2010 ($7,12 \mu\text{g g}^{-1}$). As amostras MacA-2009 e MacD-2009 apresentaram as menores concentrações de Total de n-alcanos ($0,18$ e $1,33 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). As estações MacA e MacD estão localizadas longe da área de influência do porto de Macaé, onde sofrem uma maior hidrodinâmica devido à ação de correntes e ventos e menor ação de atividades antropogênicas, o que pode caracterizar as baixas concentrações encontradas. Além disso, o sedimento da estação MacA é predominantemente composto de areia muito fina, o que dificulta o

acúmulo de hidrocarbonetos. No entanto, na segunda campanha (2010) estas mesmas estações apresentaram concentrações de Total de n-alcenos maiores, o que pode indicar que houve um aporte desses compostos entre as duas campanhas (Figura 21).

Na região do porto de Vitória-ES, as amostras VitA-2010 e VitC-2010 foram as que apresentaram os valores mais altos de Total de n-alcenos (10,39 e 8,05 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), enquanto que os valores mais baixos foram encontrados nas amostras VitD-2009/2010 (0,45 e 1,62 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). Estes valores mais baixos do Total de n-alcenos na estação VitD podem ser devidos às características do seu sedimento, que é predominantemente composto de silte grosso e, também, por esta estação estar localizada na parte mais externa da baía, sofrendo, assim, uma maior hidrodinâmica devido a ação de correntes e ventos e menor ação de atividades antropogênicas.

Figura 21 - Histograma com as concentrações do Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco), por amostra, nas regiões de estudo deste trabalho.



A distribuição dos n-alcanos das regiões estudadas estão apresentadas nas Figuras 22 a 37, e mostra que na maioria das amostras de todas as regiões houve um predomínio dos homólogos ímpares na faixa de n-C₂₅–n-C₃₃, com maior concentração em n-C₂₉ ou em n-C₃₁, caracterizando aportes biogênicos de hidrocarbonetos provenientes de plantas superiores vasculares terrestres (Colombo *et al.*, 1989; Eglinton e Hamilton, 1967; Philp, 1985; Yunker *et al.*, 2002a).

Na região do porto de Santos-SP, a amostra SanF-2010 apresentou um considerável aumento na concentração dos n-alcanos na faixa de n-C₁₅–n-C₂₁ segunda campanha, o que mostra que nesta amostra também teve aportes de hidrocarbonetos provenientes de macro e microalgas (Colombo *et al.*, 1989; Eglinton e Hamilton, 1967; Philp, 1985; Yunker *et al.*, 2002a), além de altas concentrações dos isoprenóides pristano e fitano (em proporções similares), caracterizando origem petrogênica destes compostos (Bouloubassi, 1990). As demais amostras da segunda campanha tiveram um pequeno aumento da concentração nesta faixa dos n-alcanos em relação à primeira campanha (Figuras 22 e 23).

Excetuando a amostra SSebA-2009 devido às baixas concentrações de n-alcanos encontradas, nas demais amostras da região do porto de São Sebastião-SP verificou-se aportes de hidrocarbonetos de origem biogênica, provenientes de plantas superiores vasculares terrestres, evidenciados pela predominância de n-alcanos com números ímpares de átomos de carbono na faixa de n-C₂₅ a n-C₃₃. A presença de altas concentrações de pristano e fitano, sem um grande predomínio de um desses isoprenóides, indicam também aportes destes contaminantes de origem petrogênica (Figuras 24 e 25).

As amostras das estações da região do porto de Angra dos Reis-RJ apresentaram características diferentes, apesar de quase todas apresentarem altas concentrações de pristano e fitano, indicando aportes petrogênicos destes contaminantes. Algumas amostras apresentaram concentrações de n-alcanos muito baixas (AngA-2009 e AngD-2009). As amostras AngC-2009 e AngD-2009 apresentaram predomínio de n-alcanos com número ímpar de átomos de carbono na faixa de n-C₂₅–n-C₃₃, característicos de aportes de hidrocarbonetos de origem biogênica provenientes de plantas superiores vasculares terrestres (Figuras 26 e 27).

De acordo com as Figuras 28 e 29, houve um predomínio de n-alcenos com números ímpares de átomos de carbono na faixa de n-C₁₅-n-C₂₁, com um máximo em n-C₂₁, na maioria das amostras da região do porto de Itaguaí-RJ, caracterizando aporte biogênico de hidrocarbonetos oriundos de macro e microalgas. Nas amostras SepB-2010, SepC-2010 e SepD-2010, o predomínio de n-alcenos com números ímpares de átomos de carbono foi observado tanto na faixa de n-C₁₅-n-C₂₁ como na faixa de n-C₂₅-n-C₃₃, caracterizando aportes biogênicos tanto de macro e microalgas, quanto de plantas superiores vasculares terrestres .

As Figuras 30 e 31 mostram que a maioria das amostras da primeira campanha da região do porto do Rio de Janeiro-RJ apresentou um predomínio dos homólogos ímpares na faixa de n-C₂₅-n-C₃₃, com maior concentração em n-C₂₉ e n-C₃₃, caracterizando aportes biogênicos de hidrocarbonetos provenientes de plantas superiores vasculares terrestres. Ainda com relação às amostras da primeira campanha, foi observado um elevado pico em n-C₂₁. Na segunda campanha houve predomínio de homólogos ímpares nas faixas de n-C₁₅-n-C₂₁ e n-C₂₅-n-C₃₃ na maioria das amostras, caracterizando aportes biogênicos de hidrocarbonetos tanto provenientes de macro e microalgas quanto de plantas superiores vasculares terrestres. Nas amostras RioB-2009/2010, RioC-2009/2010, RioA-2010, RioE-2010, RioF-2010 e RioG-2010 foram observadas altas concentrações de pristano e fitano, características de contaminação petrogênica.

Na região do porto de Arraial do Cabo-RJ a amostra ArrB-2010 apresentou um predomínio dos homólogos ímpares na faixa de n-C₂₅-n-C₃₃, com maior concentração em n-C₂₉, caracterizando um aporte biogênico de hidrocarbonetos provenientes de plantas superiores vasculares terrestres, enquanto que na amostra ArrC-2010 houve um predomínio dos homólogos ímpares nas faixas de n-C₁₅-n-C₂₁ e n-C₂₅-n-C₃₃, com maiores concentrações em n-C₂₉ e n-C₃₁, caracterizando um aporte biogênico de hidrocarbonetos provenientes macro e microalgas e de plantas superiores vasculares terrestres. Nestas duas amostras foram também observadas altas concentrações dos isoprenóides pristano e fitano, caracterizando aportes petrogênicos destes contaminantes. Nas demais amostras, este predomínio foi pouco observado devido às baixas concentrações de n-alcenos individuais encontradas (Figuras 32 e 33).

Observando as Figuras 34 e 35, pode-se notar que houve um considerado aumento nas concentrações dos n-alcenos individuais e dos isoprenóides pristano e fitano de uma campanha para outra em todas as estações da região do porto de Macaé-RJ, o que pode caracterizar uma contaminação entre os períodos das campanhas. Na maioria das amostras houve um predomínio dos homólogos ímpares na faixa de n-C₂₅-n-C₃₃, com maior concentração em n-C₂₉ e n-C₃₁, caracterizando um aporte biogênico de hidrocarbonetos provenientes de plantas superiores vasculares terrestres.

Nas duas campanhas da região do porto de Vitória-ES observa-se um predomínio dos homólogos ímpares na faixa de n-C₂₅-n-C₃₃ em todas as amostras (Figuras 36 e 37) com maior concentração em n-C₂₉, caracterizando um aporte biogênico de hidrocarbonetos provenientes de plantas superiores vasculares terrestres. Na segunda campanha o pristano e o fitano aparecem em altas concentrações em todas as estações, indicando aportes petrogênicos destes compostos.

Algumas amostras das regiões dos portos de Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Rio de Janeiro-RJ apresentaram altas concentrações de n-C₂₁, que podem ter sido ocasionadas por coeluição deste composto com isoprenóides altamente ramificados.

Figura 27 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região de Angra dos Reis-RJ (campanha 2010).

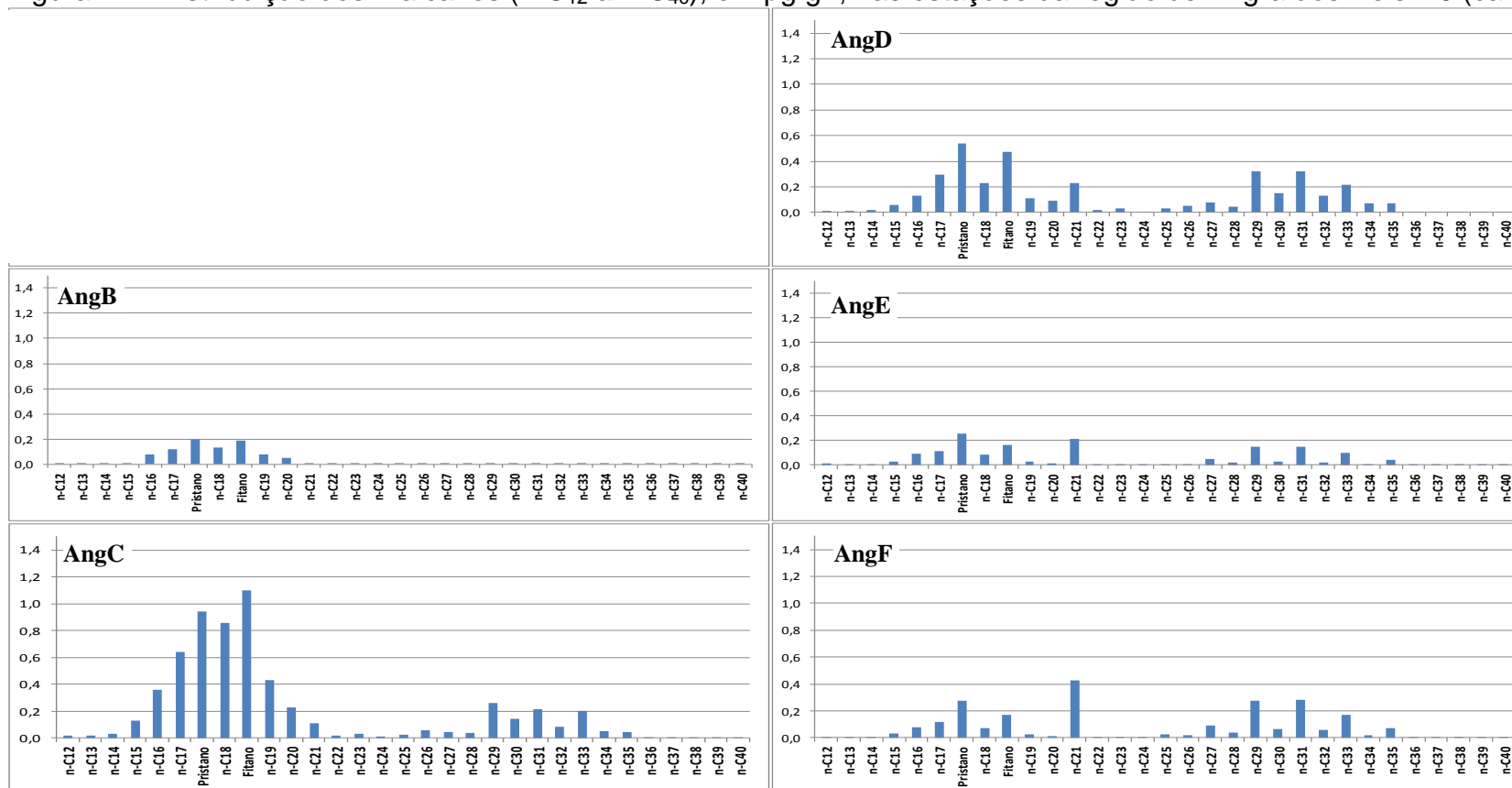


Figura 28 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2009).

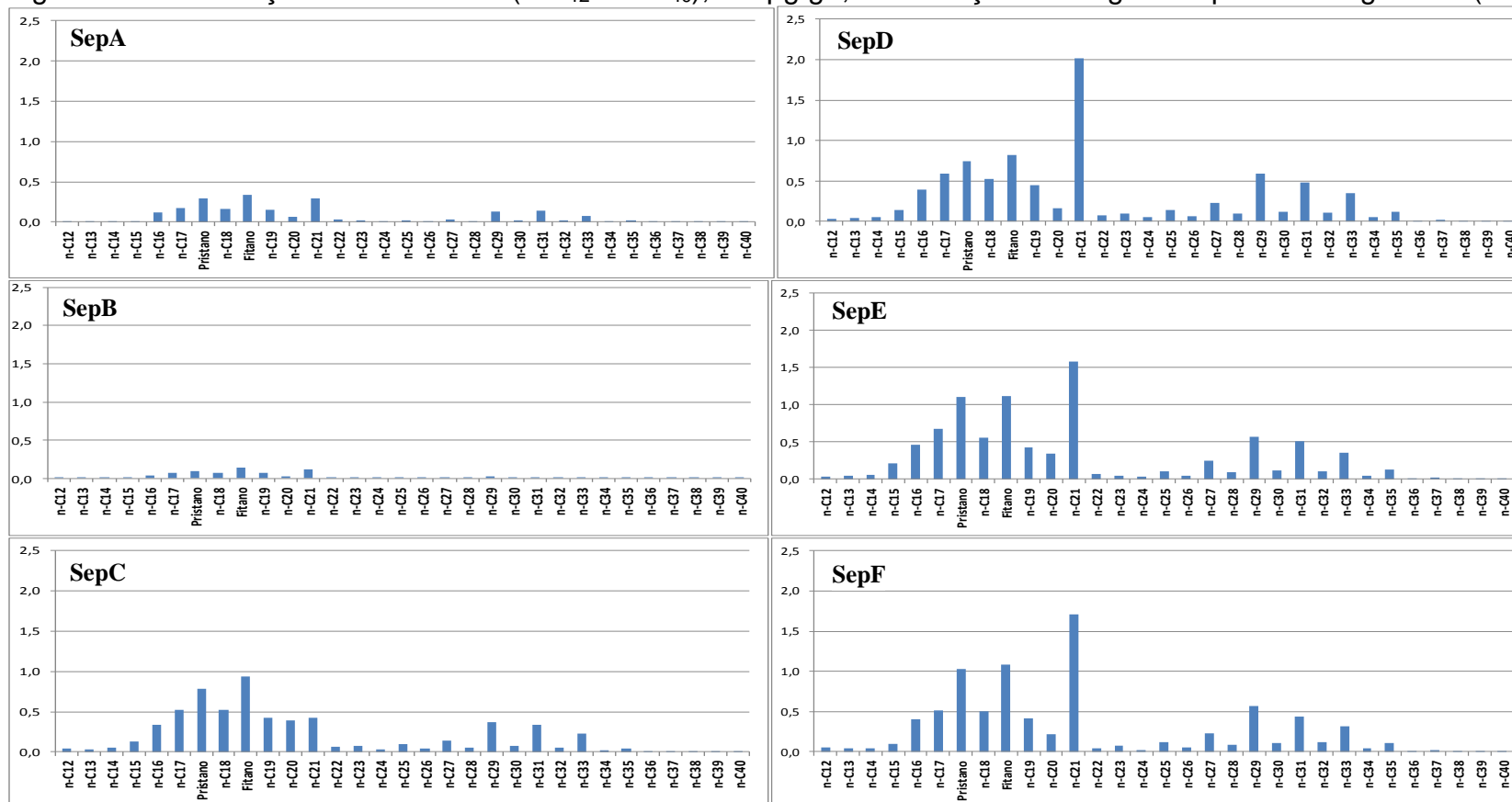


Figura 30 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2009).

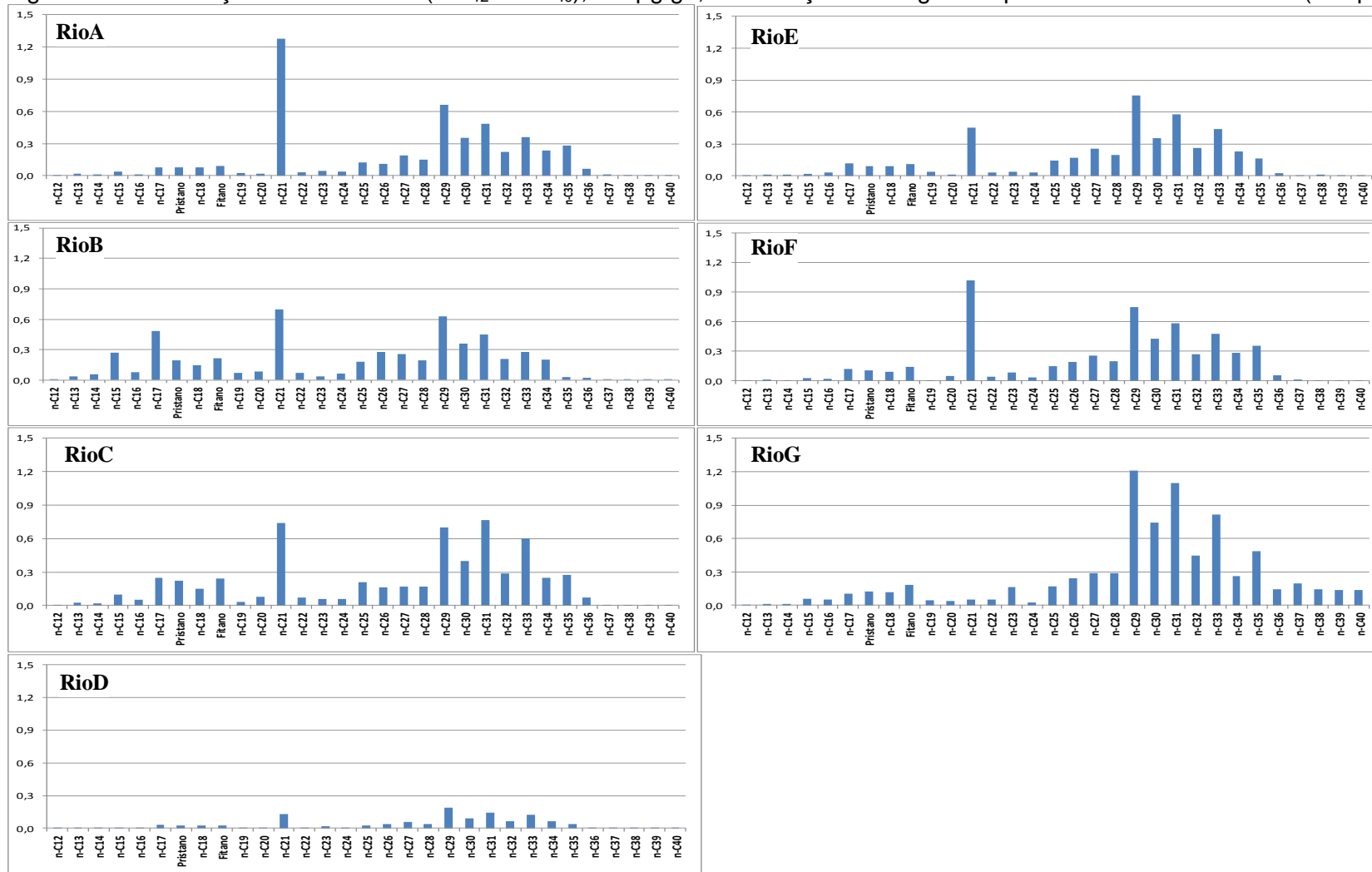


Figura 31 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em µg g⁻¹, nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2010).

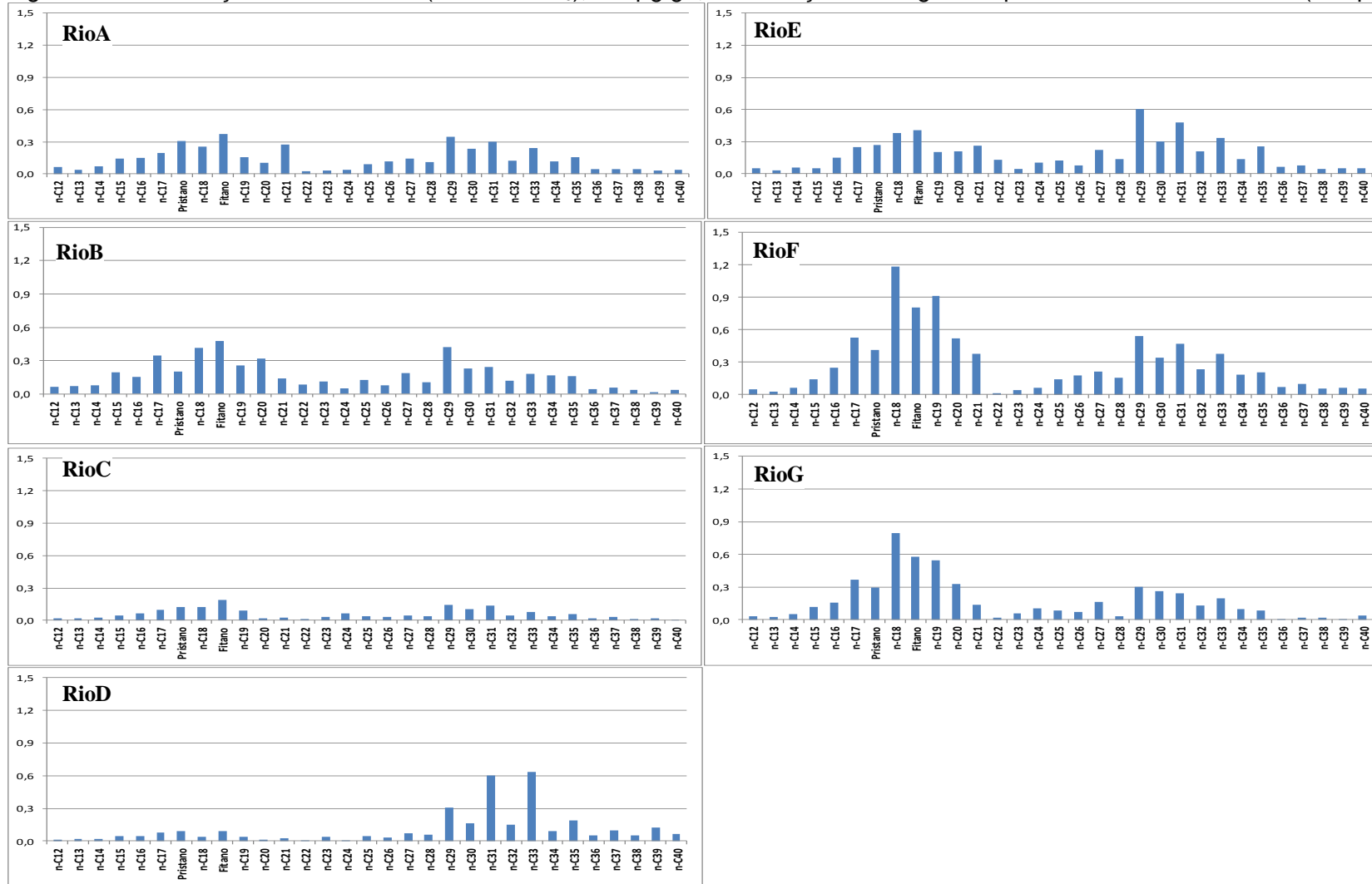


Figura 32 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2009).

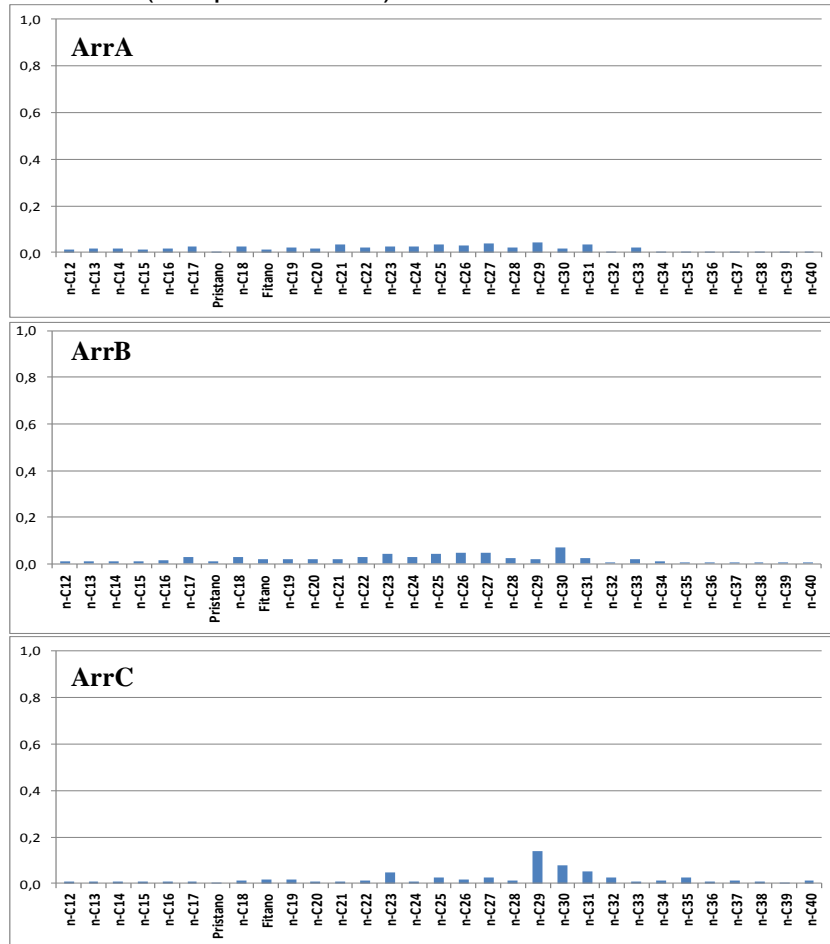


Figura 33 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2010).

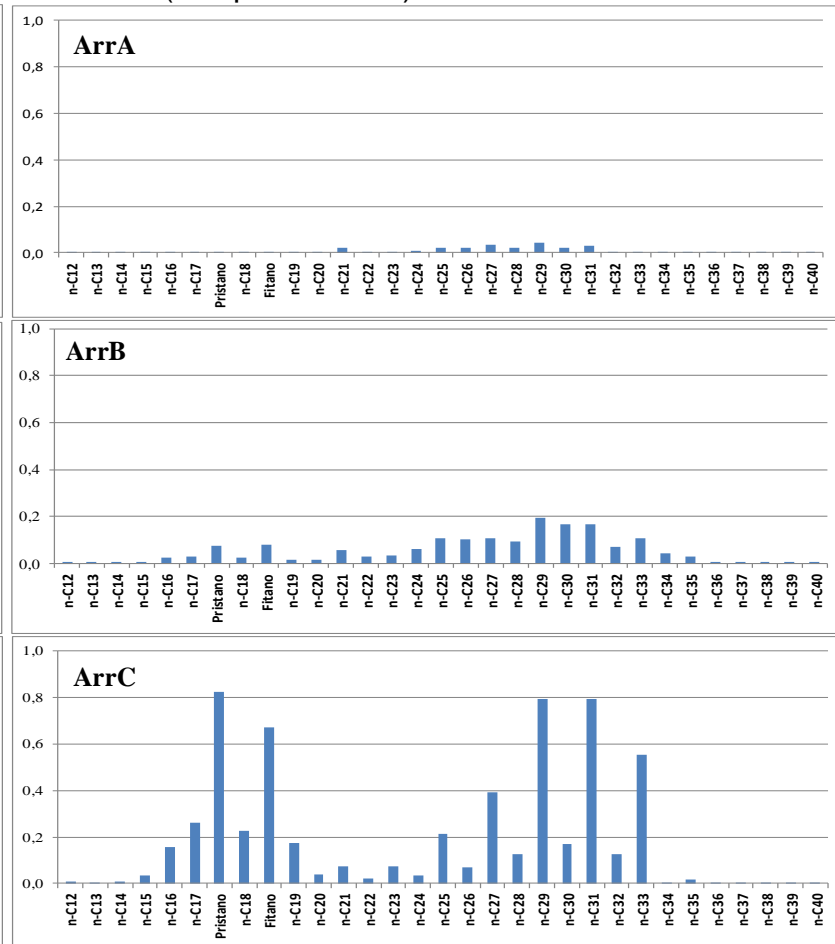


Figura 34 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Macaé-RJ (campanha 2009).

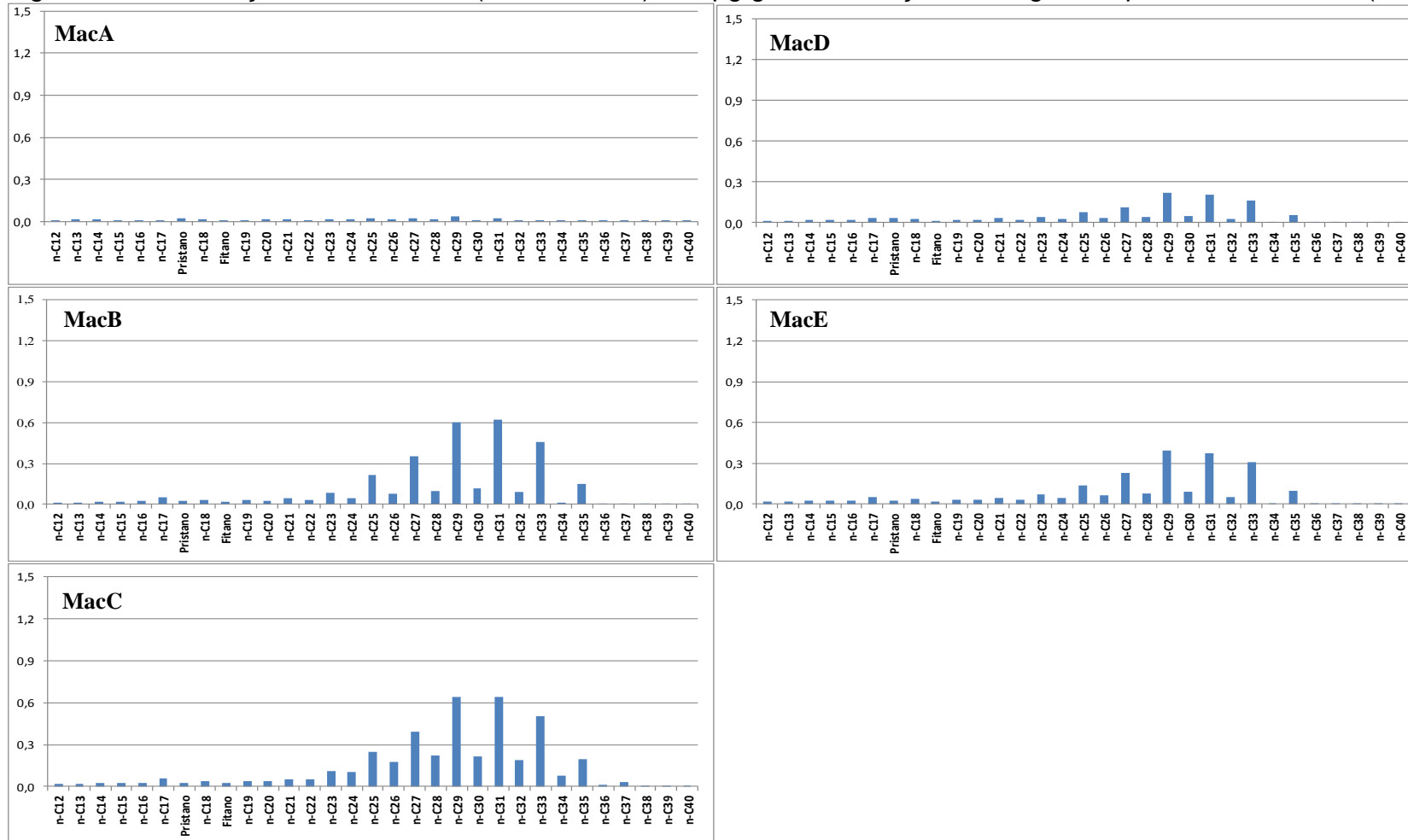
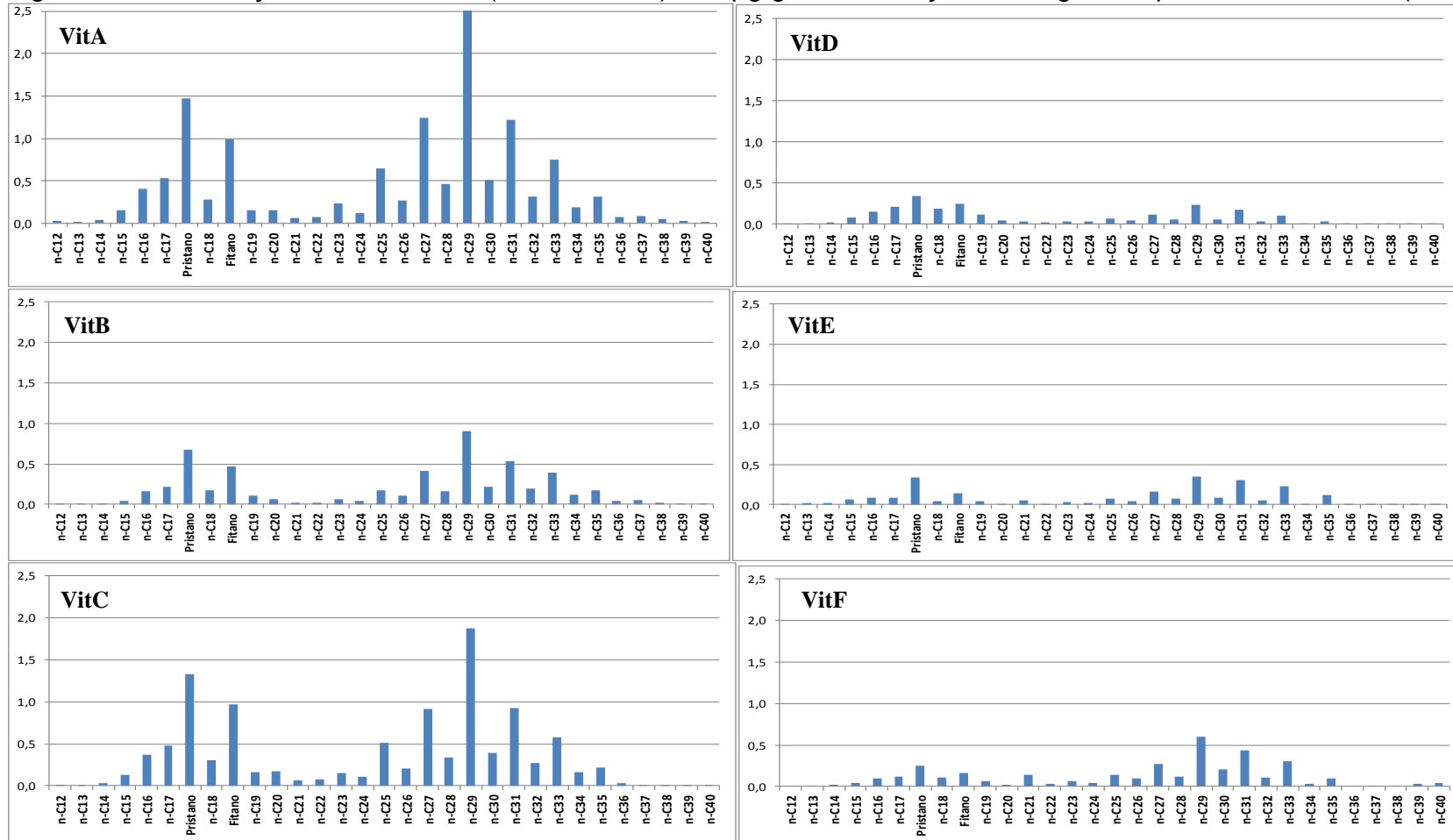
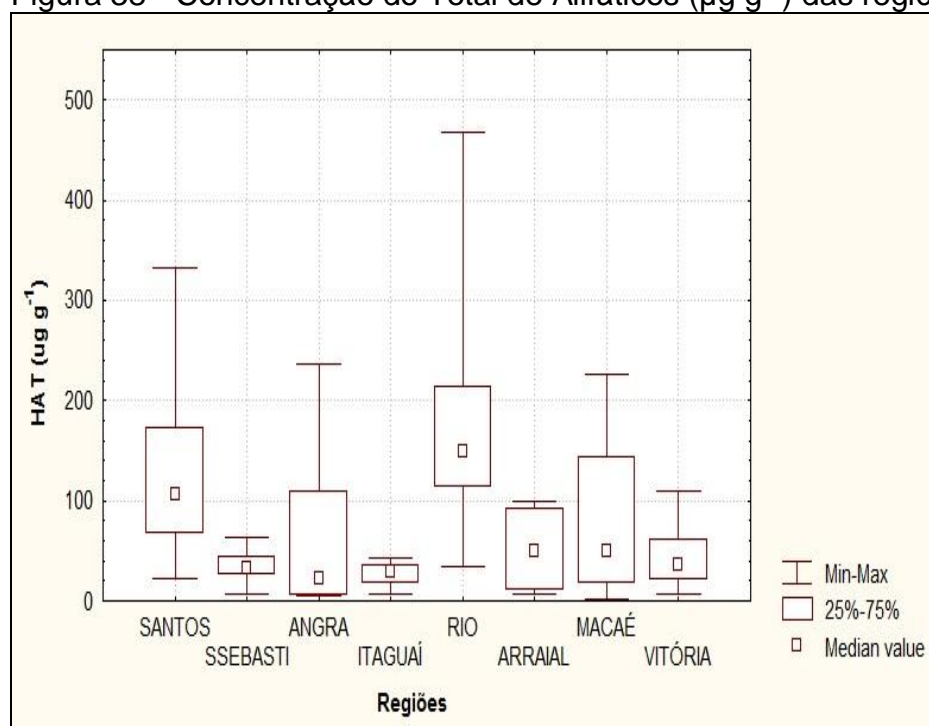


Figura 37 - Distribuição dos n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), em $\mu\text{g g}^{-1}$, nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2010).



As concentrações do Total de Alifáticos encontradas neste estudo variaram de 22,98 a 332,54 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de Santos-SP, de 7,60 a 62,74 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de São Sebastião-SP, de 4,74 a 237,00 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de Angra dos Reis-RJ, de 6,89 a 42,82 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de Itaguaí-RJ, de 35,04 a 467,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto do Rio de Janeiro-RJ, de 6,83 a 99,87 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, de 2,21 a 226,76 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de Macaé-RJ, e de 7,18 a 109,96 $\mu\text{g g}^{-1}$ na região do porto de Vitória-ES, como mostra a Figura 38.

Figura 38 - Concentração do Total de Alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$) das regiões estudadas.



Valores de Total de Alifáticos encontrados na literatura das mesmas regiões de estudo deste trabalho estão apresentados na Tabela 22. Nas regiões dos portos de São Sebastião-SP, Arraial do Cabo-RJ e Macaé-RJ, os valores encontrados neste trabalho estão acima dos encontrados na literatura. Na região do porto de Santos-SP, os valores encontrados na literatura estão na mesma ordem de grandeza dos valores encontrados neste trabalho. Os valores registrados por Bicego *et al.* (2006) nesta região (Santos-SP) estão na faixa de 17,1 a 2508 $\mu\text{g g}^{-1}$, acima

dos valores encontrados neste trabalho. Porém, a única estação do trabalho de Bicego *et al.* (2006) próxima às estações deste trabalho apresentou concentração de Total de Alifáticos na mesma ordem de grandeza ($180,4 \mu\text{g g}^{-1}$). Para a região do porto de Itaguaí-RJ, as concentrações de Total de Alifáticos encontradas neste trabalho estão na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos por Silva (2002) e Thomazelli (2005), no entanto, estão abaixo dos valores encontrados por Melges-Figueiredo (1999). Na região do porto do Rio de Janeiro, a faixa da concentração do Total de Alifáticos ficou acima da faixa encontrada por Luz *et al.* (2003) e abaixo da faixa encontrada por Wagener *et al.* (2012). Não foram encontrados na literatura valores de concentrações de Total de Alifáticos para a região dos portos de Angra dos Reis-RJ e Vitória-ES.

Tabela 22 - Concentração do Total de Alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco) encontrados neste estudo e encontrados na literatura.

REGIÃO	Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso seco)			
Porto de Santos-SP	22,98 – 332,54 (Presente trabalho)	0,17 – 107,80 (Medeiros e Bicego, 2004a)	41 – 370 (Gobbato, 2012)	17,1 – 2508 (Bicego <i>et al.</i> , 2006)
Porto de São Sebastião-SP	7,60 – 62,74 (Presente trabalho)	0,04 – 8,53 (Medeiros e Bicego, 2004b)	<LD – 28 (Silva e Bicego, 2010)	-----
Porto de Angra dos Reis-RJ	4,74 – 237,00 (Presente trabalho)	-----	-----	-----
Porto de Itaguaí-RJ	6,89 – 42,82 (Presente trabalho)	0,7 – 19,2 (Silva, 2002)	2,50 – 194 (Melges-Figueiredo, 1999)	0,9 – 101,7 (Thomazelli, 2005)
Porto do Rio de Janeiro-RJ	35,04 – 467,01 (Presente trabalho)	4,6 – 21 (Luz <i>et al.</i> , 2003)	0,81 – 21260,44 (Wagener <i>et al.</i> , 2012)	
Porto de Arraial do Cabo-RJ	6,83 – 99,87 (Presente trabalho)	2,68 – 11,52 (Taniguchi, 2001)	-----	-----
Porto de Macaé-RJ	2,21 – 226,76 (Presente trabalho)	<LD – 3,17 (Taniguchi, 2001)	-----	-----
Porto de Vitória-ES	7,18 – 109,96 (Presente trabalho)	-----	-----	-----

Nas regiões dos portos de São Sebastião-SP, Itaguaí-RJ, Arraial do Cabo-RJ e Vitória-ES, as concentrações do Total de Alifáticos ficaram na faixa de 0 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$, o que caracteriza, segundo Bouloubassi e Saliot (1993) e Volkman *et al.* (1992), sedimentos com nenhuma ou moderada contaminação. Foram encontradas concentrações do Total de Alifáticos acima de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ nas regiões dos portos de Santos-SP (amostras SanC-2009/2010, SanD-2009/2010, SanF-2009/2010, e SanB-2010), de Angra dos Reis-RJ (amostras AngB-2009, AngE-2009 e AngF-2009), do Rio de Janeiro-RJ (todas as amostras, exceto as RioD-2009/2010), e de Vitória-ES (amostras VitA-2009, VitC-2009 e VitF-2009), que caracterizam sedimentos altamente contaminados (Bouloubassi e Saliot, 1993, Volkman *et al.*, 1992),

Na região do porto de Santos-SP, a estação SanA apresentou concentração de Total de Alifáticos inferior às encontradas nas estações SanB, SanC e SanD. A estação SanA está localizada próxima da área do porto de Santos, no entanto, está também mais próxima da parte externa da baía do que as estações SanB, SanC e SanD, o que pode ter influenciado para a baixa concentração de Total de Alifáticos se comparadas com as três estações citadas.

As concentrações do Total de Alifáticos encontradas na região do porto de São Sebastião-SP foram baixas se comparadas às demais regiões estudadas neste trabalho. As maiores concentrações foram encontradas nas amostras SSebD-2010 (62,74 $\mu\text{g g}^{-1}$), SSebC-2009 (56,97 $\mu\text{g g}^{-1}$) e SSebE-2009 (50,37 $\mu\text{g g}^{-1}$). Estas estações apresentaram concentrações mais baixas na outra campanha (38,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ na estação SSebD-2009, 31,06 $\mu\text{g g}^{-1}$ na estação SSebC-2010, e 33,91 $\mu\text{g g}^{-1}$ na estação SSebE-2010).

As maiores concentrações do Total de Alifáticos encontradas na região do porto de Angra dos Reis-RJ foram das amostras AngB-2009 (237,00 $\mu\text{g g}^{-1}$), AngF-2009 (162,71 $\mu\text{g g}^{-1}$) e AngE-2009 (109,84 $\mu\text{g g}^{-1}$). A estação AngB está localizada próxima à região portuária e está mais vulnerável à contaminação oriunda das atividades portuárias, o que pode justificar a concentração mais alta encontrada na região (AngB-2009). No entanto, em 2010, esta mesma estação teve uma concentração muito baixa (quase 50 vezes menor do que a encontrada em 2009).

Na região do porto de Itaguaí-RJ, as maiores concentrações foram encontradas nas estações SepE, SepF e SepD (amostras SepD-2010 (42,82 $\mu\text{g g}^{-1}$), SepF-2010 (41,26 $\mu\text{g g}^{-1}$), SepE-2009 (36,69 $\mu\text{g g}^{-1}$) e SepF-2009 (36,35 $\mu\text{g g}^{-1}$)).

Estas estações estão localizadas mais próximas da área do porto, o que pode justificar as mais altas concentrações do Total de Alifáticos encontradas na região, provavelmente provenientes de aportes antropogênicos oriundos das atividades portuárias.

A região do porto do Rio de Janeiro-RJ foi a que apresentou, dentre as regiões estudadas neste trabalho, a maior faixa de concentração do Total de Alifáticos. A estação RioG, localizada próxima à depósitos de combustíveis, apresentou as maiores concentrações do Total de Alifáticos da região, podendo essas concentrações estarem relacionadas à contaminações provenientes de atividades de carga e descarga. As estações mais próximas da área do porto (RioB e RioC) tiveram, nas duas campanhas, concentrações de Totais de Alifáticos superiores a $140 \mu\text{g g}^{-1}$, caracterizando um sedimento com alto grau de contaminação. Esta proximidade com a área do porto pode ter contribuído com as altas concentrações de Totais de Alifáticos encontradas nestas estações, provavelmente oriundas de derrames de óleo. As altas concentrações do Total de Alifáticos encontradas na estação RioA podem estar relacionadas à contaminação de origem pirolítica (queima de petróleo), já que esta estação está localizada em frente ao Aeroporto Santos Dumont. Já a estação RioD, única estação da região do porto do Rio de Janeiro-RJ que apresentou concentrações do Total de Alifáticos abaixo de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, está localizada mais ao meio da Baía de Guanabara (embaixo do vão central da ponte Rio-Niterói), possui alta profundidade e também está afastada da área portuária e dos depósitos de combustíveis, além de suas amostras serem compostas predominantemente de areia. Esses fatores fazem com que esta estação, ao contrário das demais estações desta região, sofra maior hidrodinamismo e menos impactos causados por ações antropogênicas, o que pode justificar as baixas concentrações do Total de Alifáticos encontradas.

Na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras ArrC-2009/2010 ($59,59$ e $99,87 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) e nas amostras ArrB-2009/2010 ($39,89$ e $91,96 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente), caracterizando um considerável aumento dessas concentrações entre as duas campanhas (Figura 39). As concentrações de Totais de Alifáticos encontradas nestas estações foram superiores a $10 \mu\text{g g}^{-1}$, chegando à campanha de 2010 próximas de $100 \mu\text{g g}^{-1}$, caracterizando o sedimento com grau de contaminação de

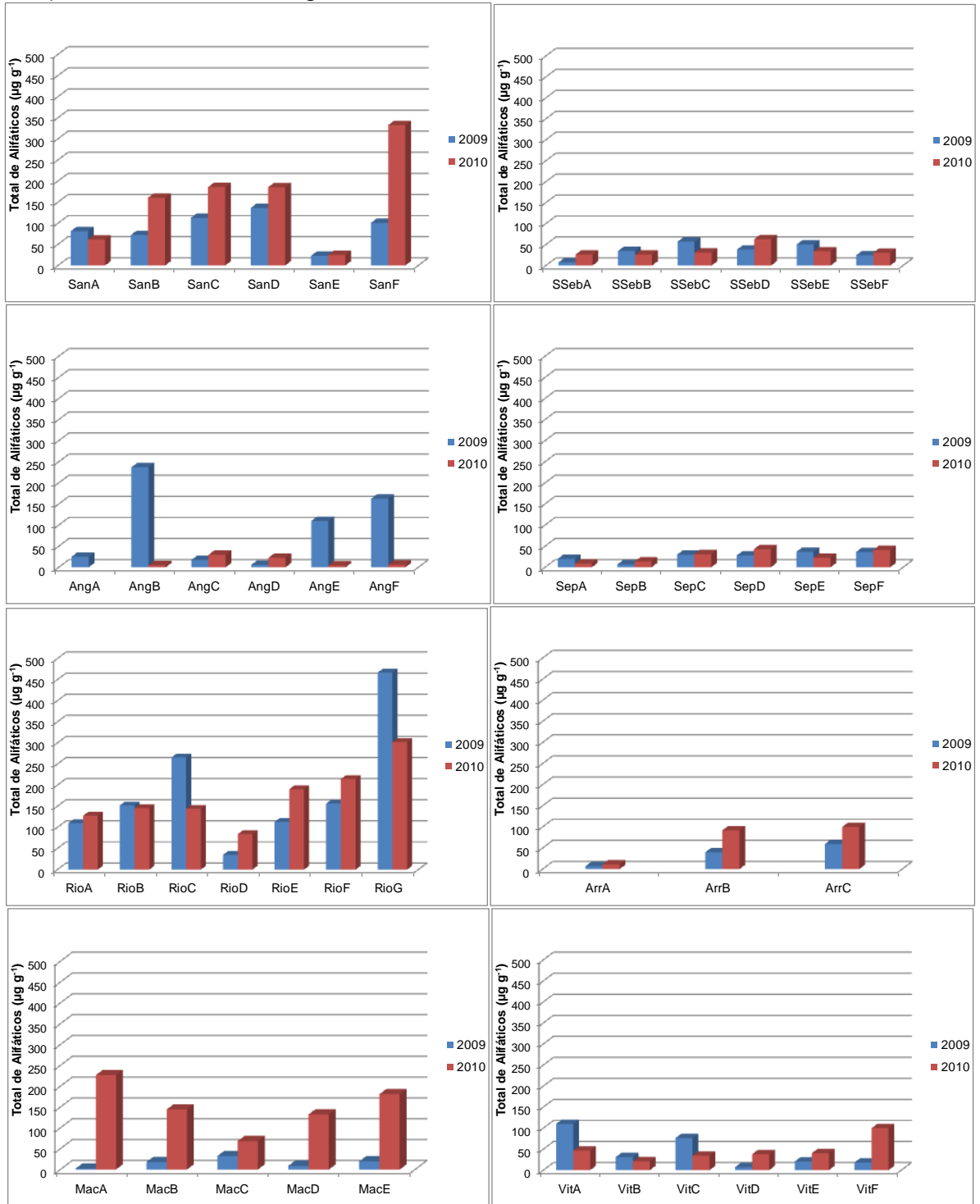
moderado a quase alto. Estas estações (ArrB e ArrC) estão localizadas próximas ao porto de Arraial do Cabo, podendo estas altas concentrações estarem relacionadas às atividades do porto. A estação ArrA, localizada afastada da região do porto do Forno, apresentou nas duas campanhas, baixas concentrações de Total de Alifáticos ($6,83 \mu\text{g g}^{-1}$ em 2009 e $11,11 \mu\text{g g}^{-1}$ em 2010), o que caracteriza um sedimento pouco contaminado.

Na região do porto de Macaé-RJ, as estações localizadas próximas ao porto de Macaé (MacB, MacC e MacE) tiveram concentrações mais altas do que as concentrações encontradas nas estações mais afastadas do porto (MacA e MacD) na primeira campanha, o que pode indicar contaminação oriunda de atividades portuárias. No entanto, na segunda campanha, a estação MacA (amostra MacA-2010) apresentou a mais alta concentração de Total de Alifáticos, mostrando que houve um aporte de hidrocarbonetos nesta estação durante o intervalo das campanhas, de origem petrogênica e/ou biogênica. Na segunda campanha, as concentrações do Total de Alifáticos encontradas em todas as estações foram maiores do que na primeira campanha, o que caracteriza um considerável aumento da contaminação entre os períodos das campanhas.

Na região do porto de Vitória-ES, as maiores concentrações foram encontradas nas amostras VitA-2009, VitF-2010 e VitC-2009 ($109,96$, $99,64$ e $76,31 \mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente). A estação VitA está localizada próxima ao porto de Vitória, e a estação VitF está localizada próxima ao porto de Tubarão.

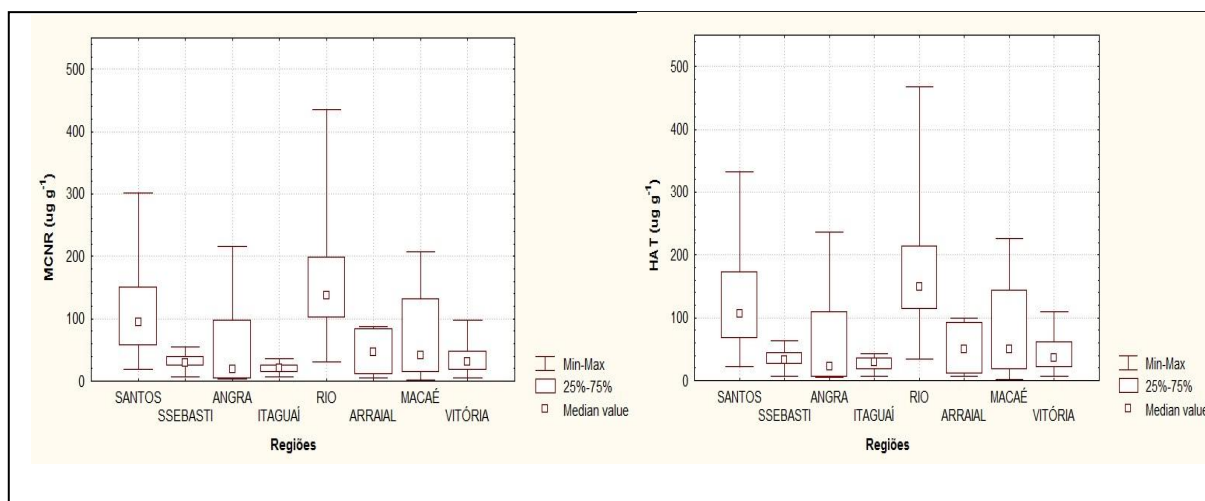
As regiões dos portos de São Sebastião-SP e Itaguaí-RJ foram, dentre as regiões estudadas neste trabalho, as que apresentaram as menores faixas de concentrações do Total de Alifáticos.

Figura 39 - Histograma com as concentrações de Total de Alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) das amostras das regiões de estudo.



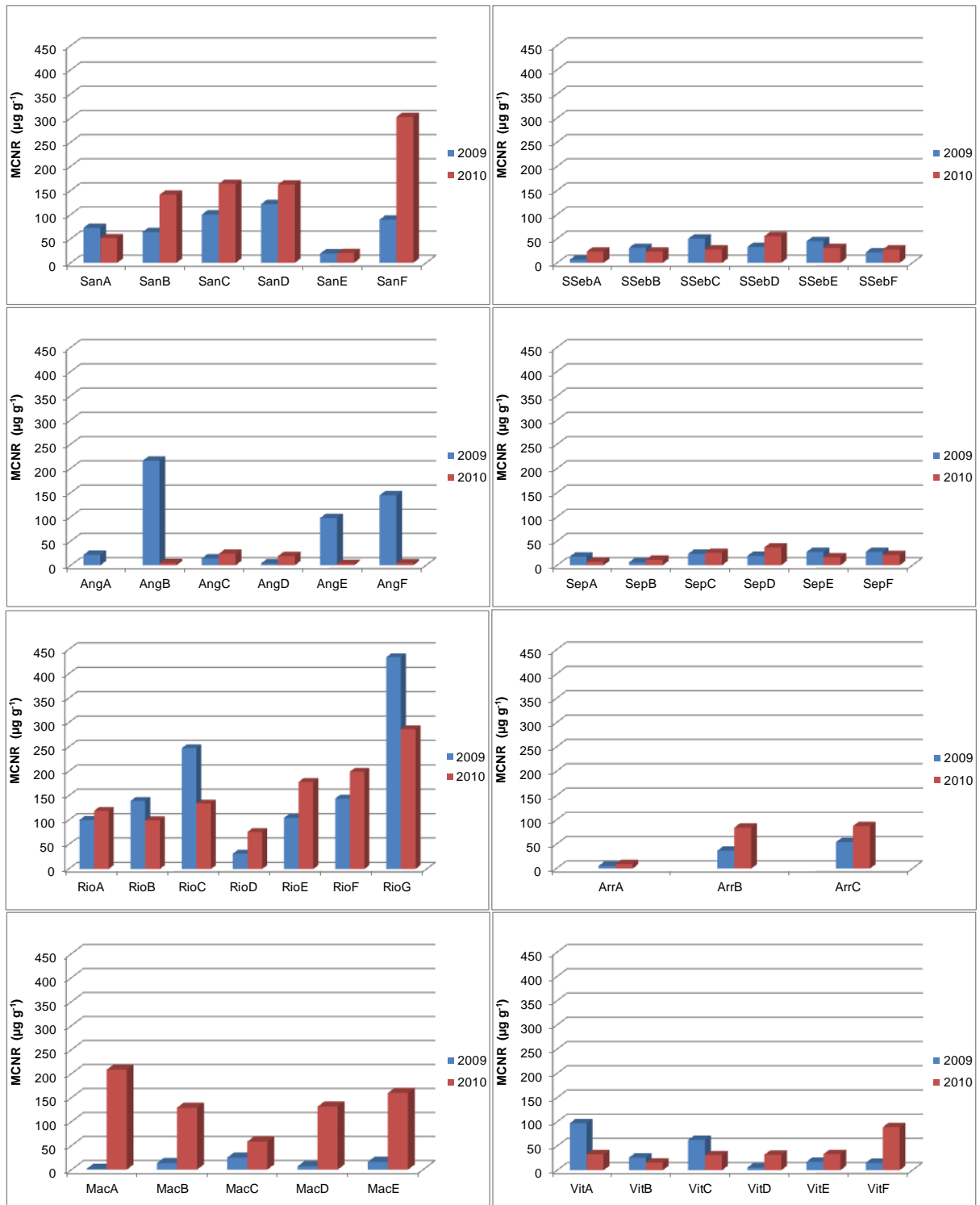
A presença da MCNR em amostras de sedimento é um forte indicativo de aportes de hidrocarbonetos petrogênicos. Em todas as regiões estudadas, o percentual da MCNR sobre o Total de Alifáticos foi alto (variou de 81,28 a 90,88% na região do porto de Santos-SP, de 86,39 a 91,05% na região do porto de São Sebastião-SP, de 64,01 a 91,07% na região do porto de Angra dos Reis-RJ, de 51,62% a 89,14% na região do porto de Itaguaí-RJ, de 89,90% a 94,85% na região do porto do Rio de Janeiro-RJ, de 82,08% a 92,28% na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, de 68,85 a 99,11% na região do porto de Macaé-RJ, e de 80,22% a 90,28% na região do porto de Vitória-ES) (Figura 40). Estes altos percentuais podem estar associados à presença de resíduos de petróleo degradado.

Figura 40 - Relação entre a concentração da MCNR e a concentração do Total de Alifáticos.



Comparando o concentração da MCNR entre as campanhas, observa-se que na região dos portos de São Sebastião-SP, Itaguaí-RJ e Arraial do Cabo-RJ houve pouca variação na maioria das amostras. Nas demais regiões, a variação da concentração da MCNR entre as campanhas foi mais acentuadas na maioria das amostras (Figura 41).

Figura 41 - Concentração de MCNR ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) nas regiões de estudo deste trabalho.



5.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) foram caracterizados considerando a distribuição das concentrações dos HPAs individuais, do total de todos os HPAs (\sum HPAs_{Totais}) e dos 16 HPAs prioritários (somatório (\sum 16 HPAs prioritários) e individuais) (Tabelas 23 a 30).

Tabela 23 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Santos-SP e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	Amostra	2009						2010					
		SanA	SanB	SanC	SanD	SanE	SanF	SanA	SanB	SanC	SanD	SanE	SanF
N		2,20	2,15	2,05	3,27	1,12	5,67	0,73	0,63	0,82	0,70	0,48	12,71
C1N		1,29	1,12	1,32	3,13	nd	3,94	0,70	0,64	0,75	0,75	0,45	12,50
C2N		7,55	4,70	7,24	13,84	nd	12,97	nd	nd	nd	nd	nd	37,22
C3N		6,98	8,02	7,09	22,68	nd	16,54	nd	nd	nd	nd	nd	35,77
C4N		6,18	7,63	5,96	40,14	nd	27,41	nd	nd	nd	nd	nd	59,90
ACF		2,22	1,07	4,00	13,38	0,38	7,32	3,27	5,62	9,30	7,85	0,35	1,63
ACE		1,36	0,36	0,99	2,79	nd	2,69	0,23	0,33	0,28	0,42	0,15	1,39
F		2,91	1,04	3,09	9,24	nd	6,82	3,12	10,41	7,84	15,06	0,70	16,01
C1F		nd	nd	nd	nd	nd	nd	24,06	18,38	22,88	29,43	6,38	172,15
C2F		nd	nd	nd	nd	nd	nd	81,87	45,68	62,77	88,67	16,90	587,63
C3F		nd	nd	Nd	nd	nd	nd	123,04	85,72	105,53	111,32	nd	824,07
DBT		2,92	1,07	3,39	9,45	0,29	5,10	2,19	2,32	1,78	2,34	1,12	5,85
C1DBT		7,15	3,20	10,02	23,40	1,44	15,14	2,13	4,80	3,74	6,30	0,90	43,43
C2DBT		18,91	9,83	25,67	61,58	3,32	45,55	6,12	14,09	13,80	19,41	2,64	72,30
C3DBT		26,47	11,53	34,60	99,91	5,58	62,14	8,94	18,90	22,10	29,33	3,26	70,03
Ph		30,63	8,54	27,03	77,86	2,83	49,45	11,90	46,73	21,59	37,54	3,79	31,64
C1Ph		36,19	11,91	34,42	78,97	6,06	52,32	36,81	44,37	41,10	58,32	11,63	84,71
C2Ph		58,94	21,29	65,45	119,41	13,51	75,38	76,15	58,43	70,20	93,32	19,02	118,46
C3Ph		65,46	21,01	66,88	131,35	14,68	81,25	43,21	53,63	79,30	78,64	nd	75,49
C4Ph		54,45	11,37	50,57	100,89	10,50	nd	25,65	37,97	45,87	40,33	nd	34,73
A		12,32	3,82	11,55	43,92	0,91	20,25	3,45	11,71	12,52	15,60	0,99	9,36
Fl		78,88	23,18	72,51	193,92	11,78	102,83	37,61	84,56	63,67	83,16	4,37	17,16
Py		97,15	25,41	100,30	231,89	11,09	122,85	24,11	94,12	70,14	99,64	3,57	20,87
C1Py		67,98	21,72	78,36	194,37	7,65	102,44	28,92	56,07	68,61	79,41	4,20	13,15
C2Py		46,82	21,49	68,23	162,84	9,29	98,66	30,44	48,25	71,53	76,40	2,65	8,73
BaA		65,60	17,62	58,61	157,73	7,31	88,55	35,88	73,86	88,84	87,98	2,81	15,22
Ch		61,50	13,08	61,04	152,85	8,40	97,55	32,81	59,82	73,49	80,17	4,84	14,09
C1Ch		47,51	19,13	60,01	158,24	6,48	90,14	20,65	35,76	57,76	81,52	4,19	9,21
C2Ch		37,15	18,89	57,97	160,60	5,98	89,28	21,88	36,98	63,94	91,43	4,40	10,78
BbFl		121,74	47,11	127,55	320,62	14,93	172,11	64,83	112,75	160,83	179,83	29,75	35,48
BkFl		21,98	10,75	28,25	70,54	2,64	43,32	16,62	30,41	44,89	44,56	8,38	10,19
BePy		41,41	17,10	47,61	138,50	6,51	78,67	27,63	47,91	69,60	81,32	11,35	14,54
BaPy		50,57	21,10	51,76	149,26	6,03	86,67	41,17	62,84	90,69	98,64	17,76	16,06
Per		47,40	44,85	61,43	113,96	8,69	73,82	43,31	51,28	77,14	74,54	10,20	32,93
I-Py		55,14	25,40	64,56	149,00	7,06	94,69	41,87	77,56	110,98	103,62	17,94	29,28
DBahA		13,73	6,78	16,81	48,39	1,98	25,87	11,82	19,36	28,41	33,78	5,55	6,97
BghiPer		48,17	24,83	58,07	139,19	4,48	91,48	43,54	72,94	97,89	103,08	17,05	30,76
\sum 16 HPA		666,10	232,24	688,17	1763,84	80,94	1018,12	372,97	763,64	882,17	991,61	118,48	268,82
\sum HPA totais		1246,87	488,10	1374,40	3397,11	180,93	1948,87	976,67	1424,83	1760,57	2034,38	217,78	2592,40
\sum LMW/HMW		0,09	0,08	0,08	0,10	0,07	0,11	0,07	0,12	0,07	0,09	0,08	0,43
A/(A+Ph)		0,29	0,31	0,30	0,36	0,24	0,29	0,22	0,20	0,37	0,29	0,21	0,23
Fl/(Fl+Py)		0,45	0,48	0,42	0,46	0,52	0,46	0,61	0,47	0,48	0,45	0,55	0,45
BaA/(BaA+Ch)		0,52	0,57	0,49	0,51	0,47	0,48	0,52	0,55	0,55	0,52	0,37	0,52
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,53	0,51	0,53	0,52	0,61	0,51	0,49	0,52	0,53	0,50	0,51	0,49
$\frac{\sum(\text{HPA 3-6 anéis})}{\sum(\text{5séries HPA alquilados})}$		1,39	1,53	1,34	1,40	1,04	1,37	0,76	1,30	1,33	1,17	1,61	0,10

Tabela 24 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de São Sebastião-SP e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	Amostra	2009						2010					
		SSebA	SSebB	SSebC	SSebD	SSebE	SSebF	SSebA	SSebB	SSebC	SSebD	SSebE	SSebF
N		1,72	nd	nd	nd	nd	8,67	2,71	4,91	5,13	4,93	1,02	2,48
C1N		1,75	nd	nd	nd	nd	2,98	2,62	4,90	4,87	4,88	1,35	2,46
C2N		2,82	nd	nd	nd	nd	3,73	5,29	9,43	10,10	10,89	4,68	4,63
C3N		1,82	nd	nd	nd	nd	3,95	5,57	8,46	9,60	12,60	6,10	5,07
C4N		1,58	nd	nd	nd	nd	7,44	10,12	18,07	24,03	24,09	15,50	11,77
ACF		5,48	1,00	0,38	0,66	0,53	0,51	0,27	0,77	0,59	0,82	0,23	0,28
ACE		0,52	nd	nd	nd	nd	nd	0,30	0,34	0,52	2,13	0,24	0,25
F		1,02	1,26	1,10	0,75	1,57	1,35	1,10	1,73	2,78	3,69	1,37	1,41
C1F		1,90	24,43	25,25	15,30	27,07	17,60	14,75	22,77	35,49	28,50	18,86	16,05
C2F		3,99	96,67	114,89	61,55	101,61	68,47	84,15	104,94	199,98	126,85	99,94	92,16
C3F		9,77	141,98	159,40	92,63	148,98	113,88	309,01	327,70	438,89	321,27	392,54	321,22
DBT		0,67	1,09	0,79	0,77	1,42	0,52	0,72	1,28	1,50	1,98	1,04	0,65
C1DBT		1,65	12,66	11,18	4,28	12,00	nd	6,57	10,51	15,71	14,57	15,06	9,49
C2DBT		4,41	20,65	nd	nd	26,26	nd	30,94	34,44	44,00	38,70	48,24	35,12
C3DBT		6,71	23,44	nd	nd	nd	nd	41,34	46,22	50,47	40,72	74,70	55,27
Ph		5,63	8,16	9,01	9,57	9,41	5,81	4,60	7,27	11,79	23,57	4,58	4,76
C1Ph		6,40	25,96	31,83	17,41	29,58	18,33	22,46	28,07	38,71	39,11	24,37	22,01
C2Ph		8,87	38,11	46,32	21,72	43,91	29,47	48,24	57,42	63,76	56,65	63,74	55,05
C3Ph		7,79	27,92	32,23	15,49	27,21	20,09	53,97	60,20	61,50	49,25	78,08	62,54
C4Ph		4,04	nd	nd	nd	nd	nd	41,58	41,93	37,92	28,72	64,45	53,10
A		3,64	2,81	2,58	2,36	2,99	1,56	1,30	2,53	3,42	7,42	2,14	1,51
Fl		14,54	11,37	11,00	32,08	11,00	5,89	4,57	9,10	14,78	70,91	4,90	4,80
Py		22,57	12,12	11,20	29,53	10,48	5,55	7,46	13,23	21,60	87,13	7,68	9,88
C1Py		20,52	7,16	7,46	12,23	nd	4,36	8,93	12,41	16,54	49,75	12,10	9,89
C2Py		13,78	nd	5,59	6,20	nd	nd	7,25	8,88	10,71	18,06	9,40	7,79
BaA		20,03	6,93	5,48	26,97	5,50	2,46	1,70	4,94	7,67	57,04	1,97	1,66
Ch		12,15	5,02	3,81	16,75	3,37	1,92	1,07	4,43	6,12	42,24	1,34	1,66
C1Ch		16,40	3,73	3,70	7,82	4,07	1,66	1,40	3,88	6,01	17,63	1,77	1,56
C2Ch		12,48	4,09	3,86	5,52	3,86	1,58	1,31	3,79	6,05	7,83	1,39	1,44
BbFl		17,42	16,59	12,96	37,76	15,24	6,98	4,05	11,06	14,46	73,13	4,34	4,63
BkFl		7,04	5,07	3,52	12,95	4,43	1,90	1,18	3,42	3,95	23,32	1,41	1,48
BePy		8,95	6,64	5,09	15,92	6,22	2,78	2,14	5,40	7,06	31,46	2,19	2,29
BaPy		15,11	10,12	6,75	26,00	8,56	3,81	2,33	6,67	7,90	48,31	2,11	2,22
Per		4,06	11,77	10,22	17,34	12,76	5,09	3,93	9,08	14,10	24,63	4,27	4,65
I-Py		15,68	19,18	13,13	35,56	17,67	8,94	3,12	9,02	10,18	47,72	3,10	3,63
DBahA		5,10	5,48	3,77	10,46	5,06	2,81	0,53	1,55	2,03	9,79	0,49	0,64
BghiPer		13,09	15,96	10,09	30,07	16,22	6,19	3,38	8,97	10,94	43,34	2,99	3,61
Σ 16 HPA		160,71	121,07	94,77	271,50	112,03	64,35	39,65	89,92	123,86	545,50	39,93	44,89
Σ HPA totais		301,07	567,39	552,62	565,68	556,99	366,28	741,94	909,71	1220,86	1493,64	979,72	819,10
Σ LMW/HMW		0,15	0,16	0,19	0,06	0,19	0,47	0,38	0,27	0,26	0,10	0,35	0,33
A/(A+Ph)		0,39	0,26	0,22	0,20	0,24	0,21	0,22	0,26	0,22	0,24	0,32	0,24
Fl/(Fl+Py)		0,39	0,48	0,50	0,52	0,51	0,51	0,38	0,41	0,41	0,45	0,39	0,33
BaA/(BaA+Ch)		0,62	0,58	0,59	0,62	0,62	0,56	0,61	0,53	0,56	0,57	0,59	0,50
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,54	0,55	0,57	0,54	0,52	0,59	0,48	0,50	0,48	0,52	0,51	0,50
Σ (HPA 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPA alquilados)		1,35	0,29	0,22	1,03	0,26	0,18	0,05	0,11	0,11	0,59	0,04	0,05

Tabela 25 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Angra os Reis-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	2009						2010					
	AngA	AngB	AngC	AngD	AngE	AngF	AngB	AngC	AngD	AngE	AngF	
N	0,80	1,71	0,59	0,39	nd	13,07	4,28	17,65	20,02	6,59	20,17	
C1N	0,80	2,65	0,64	nd	0,26	11,31	3,93	19,27	22,54	4,05	12,08	
C2N	1,15	3,51	0,97	1,30	1,14	25,96	4,37	28,78	25,40	3,56	8,75	
C3N	0,46	1,61	0,22	0,73	1,02	20,56	4,54	35,86	19,48	2,81	6,24	
C4N	nd	nd	nd	0,97	nd	35,49	14,52	86,99	34,87	5,99	15,66	
ACF	0,38	1,10	0,36	nd	0,37	0,51	0,08	0,41	0,43	0,13	0,28	
ACE	0,21	0,25	0,20	nd	0,19	0,86	0,23	1,05	0,93	0,15	0,57	
F	0,37	1,43	0,35	0,47	0,91	11,01	1,62	9,16	6,00	0,99	2,99	
C1F	nd	25,47	2,09	3,48	17,84	110,37	23,94	121,56	58,18	11,88	26,06	
C2F	nd	176,63	9,66	10,68	96,54	330,24	87,13	181,73	288,38	39,89	73,77	
C3F	nd	337,61	21,18	14,22	183,66	398,09	192,56	1139,53	482,76	63,17	92,34	
DBT	0,33	1,35	0,32	nd	0,68	4,32	0,68	5,36	3,12	0,57	1,22	
C1DBT	1,44	21,51	1,70	nd	13,37	34,17	8,82	53,14	21,95	4,64	6,63	
C2DBT	4,03	45,11	4,20	nd	21,79	46,75	24,72	112,05	55,40	10,52	16,32	
C3DBT	4,73	44,08	5,34	nd	22,89	38,87	23,18	88,04	48,56	8,83	12,47	
Ph	0,99	9,79	0,91	1,32	4,25	21,70	4,41	34,98	24,58	2,69	6,83	
C1Ph	3,83	49,48	3,64	3,31	22,99	50,52	22,15	124,31	66,61	10,33	17,00	
C2Ph	8,03	72,77	6,45	3,53	30,28	67,48	32,46	215,34	71,92	14,37	21,25	
C3Ph	6,35	43,74	4,49	1,92	18,38	32,19	23,17	93,98	58,06	10,34	15,70	
C4Ph	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13,19	55,08	34,36	6,21	8,97	
A	nd	2,24	nd	nd	1,36	5,49	0,90	6,02	5,77	0,37	1,56	
Fl	1,59	17,64	2,09	0,63	2,75	8,00	1,14	14,23	29,36	3,09	7,40	
Py	1,48	15,45	1,52	0,74	2,53	7,22	2,02	33,46	44,56	3,06	6,95	
C1Py	1,90	20,53	0,99	nd	1,68	4,91	2,46	31,16	44,98	2,72	5,26	
C2Py	1,88	17,29	nd	nd	1,47	3,23	1,98	23,77	34,36	1,90	3,44	
BaA	1,41	24,91	1,11	0,18	0,83	3,04	0,10	8,19	23,17	0,73	1,64	
Ch	2,21	18,81	1,53	0,04	1,62	4,53	0,12	6,38	16,51	1,00	1,48	
C1Ch	1,56	15,27	0,66	nd	1,19	2,56	nd	9,47	21,30	0,94	1,96	
C2Ch	1,85	11,37	nd	nd	1,39	2,70	nd	12,47	16,75	1,10	2,45	
BbFl	5,12	30,40	3,31	0,49	4,30	11,86	nd	14,06	24,40	2,77	5,85	
BkFl	1,21	9,76	0,77	0,35	0,79	2,37	0,06	3,84	7,98	0,73	1,37	
BePy	2,18	10,95	1,49	0,50	1,56	3,67	0,13	7,49	11,66	1,51	2,92	
BaPy	1,92	14,85	1,23	0,63	1,10	3,32	nd	7,17	13,86	0,87	1,55	
Per	0,95	4,98	3,42	0,29	1,81	5,25	0,34	3,67	6,44	2,36	5,15	
I-Py	4,26	17,23	2,28	0,72	2,40	8,09	nd	9,41	13,31	1,97	2,76	
DBahA	0,96	4,26	0,39	0,66	0,39	1,10	nd	1,70	2,83	nd	0,09	
BghiPer	4,76	16,84	2,57	0,55	1,83	7,68	nd	9,77	13,19	1,53	1,94	
Σ 16 HPA	27,69	186,68	19,21	7,19	25,62	109,84	14,98	177,47	246,89	26,67	63,43	
Σ HPA totais	69,17	1092,58	86,67	48,15	465,58	1338,48	499,26	2626,52	1674,00	234,37	419,06	
Σ LMW/HMW	0,16	0,12	0,16	0,49	0,44	1,13	3,11	0,74	0,34	0,71	0,98	
A/(A+Ph)	nd	0,19	nd	nd	0,24	0,20	0,17	0,15	0,19	0,12	0,19	
Fl/(Fl+Py)	0,52	0,53	0,58	0,46	0,52	0,53	0,36	0,30	0,40	0,50	0,52	
BaA/(BaA+Ch)	0,39	0,57	0,42	0,82	0,35	0,40	0,46	0,56	0,58	0,42	0,52	
I-Py/(I-Py+BghiPer)	0,47	0,51	0,47	0,57	0,57	0,51	0,50	0,49	0,50	0,56	0,59	
Σ (HPA 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPA alquilados)	0,68	0,19	0,32	0,14	0,05	0,05	0,01	0,05	0,14	0,09	0,11	

Tabela 26 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Itaguaí-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	Amostra	2009						2010					
		SepA	SepB	SepC	SepD	SepE	SepF	SepA	SepB	SepC	SepD	SepE	SepF
N		1,06	0,90	1,71	10,44	3,05	nd	2,22	1,36	8,53	15,03	8,88	23,20
C1N		0,37	0,82	3,75	41,71	7,48	nd	2,41	1,38	17,33	43,34	17,07	25,64
C2N		0,46	1,63	8,29	77,94	21,77	nd	4,42	2,23	29,83	62,23	33,79	25,78
C3N		0,48	1,72	9,74	67,75	26,96	nd	3,25	1,75	19,46	37,00	21,75	18,82
C4N		0,91	3,66	33,96	75,96	67,02	nd	5,36	3,92	20,83	32,43	15,58	24,24
ACF		0,06	nd	0,19	0,45	0,29	0,05	nd	nd	0,35	0,35	0,45	0,38
ACE		nd	0,12	0,20	1,45	0,55	nd	0,21	0,11	2,89	1,26	0,89	1,02
F		0,17	0,34	1,95	9,68	8,29	0,14	0,69	0,41	4,26	6,80	4,18	3,46
C1F		2,16	5,94	44,38	77,59	116,64	3,18	7,49	5,53	23,53	35,54	19,20	25,16
C2F		8,40	39,38	387,25	265,32	655,17	14,45	44,25	39,86	116,29	194,00	71,82	85,76
C3F		13,97	141,05	1110,85	647,48	1280,61	20,05	215,63	514,80	226,74	552,64	132,08	172,55
DBT		0,06	0,35	2,05	4,82	4,37	0,10	0,52	0,34	1,81	3,52	1,65	1,48
C1DBT		nd	3,37	24,80	37,09	44,92	1,41	4,82	3,53	15,49	23,19	6,86	8,27
C2DBT		nd	21,13	91,02	108,32	91,34	nd	19,76	16,93	56,39	64,12	17,25	17,72
C3DBT		nd	29,87	114,15	109,54	90,02	nd	33,62	20,72	77,47	73,83	20,60	18,25
Ph		0,71	1,47	14,75	35,64	28,02	1,13	2,72	1,85	16,35	26,83	14,06	8,49
C1Ph		2,25	11,53	79,91	119,79	110,59	4,00	16,66	11,48	50,99	96,37	37,80	25,35
C2Ph		3,62	32,95	202,74	165,06	240,91	5,83	38,61	28,48	106,37	217,07	51,30	31,56
C3Ph		2,46	41,71	133,60	123,59	114,71	4,05	42,21	30,98	101,73	114,90	39,84	23,16
C4Ph		nd	32,91	110,03	109,08	77,61	nd	33,24	24,74	69,50	65,47	23,10	12,73
A		0,19	0,37	3,48	6,88	6,38	0,32	0,68	0,53	3,85	3,91	2,81	2,02
Fl		0,72	1,37	10,53	18,25	11,38	1,38	2,99	1,79	31,90	13,21	9,74	8,15
Py		0,68	2,36	15,34	35,48	21,52	1,41	3,67	2,64	39,94	34,78	12,30	12,73
C1Py		0,53	4,52	31,88	59,76	29,21	0,94	5,94	4,40	37,24	69,33	18,53	10,92
C2Py		nd	2,49	24,13	66,53	22,25	0,70	5,09	3,23	30,36	79,77	18,87	9,15
BaA		0,30	0,08	4,54	15,81	4,64	0,69	0,92	0,19	25,30	16,03	3,60	2,76
Ch		0,24	0,16	3,99	17,77	4,03	0,48	0,99	0,32	18,37	16,23	4,44	3,42
C1Ch		0,20	0,36	7,44	38,35	6,07	0,47	1,67	0,47	16,62	40,14	6,93	4,28
C2Ch		0,19	0,35	7,27	31,45	5,84	0,49	1,24	0,36	11,59	33,64	5,98	3,98
BbFl		0,86	0,22	8,01	20,44	8,75	1,63	2,03	0,62	55,31	15,94	7,92	7,34
BkFl		0,23	0,08	2,04	4,53	2,30	0,44	0,67	0,19	13,27	3,42	1,90	1,75
BePy		0,34	0,22	4,48	13,75	4,97	0,64	1,17	0,38	24,78	12,65	4,30	4,16
BaPy		0,47	0,17	4,16	11,61	3,32	0,85	0,84	0,28	20,08	10,29	3,03	3,15
Per		0,62	0,86	18,36	50,00	10,30	1,29	1,68	0,97	16,77	43,70	8,96	11,56
I-Py		1,10	nd	5,13	9,71	3,94	1,65	1,33	0,43	24,37	7,49	3,10	3,37
DBahA		0,35	nd	1,00	3,32	nd	0,47	0,15	nd	5,52	3,25	0,45	0,63
BghiPer		0,76	0,17	5,68	13,09	3,14	1,27	1,39	0,51	19,32	10,48	2,21	3,44
Σ 16 HPA		7,90	7,81	82,69	214,56	109,59	11,92	21,49	11,22	289,60	185,31	79,95	85,32
Σ HPA totais		44,94	384,62	2532,77	2505,44	3138,36	69,50	510,53	727,69	1360,70	2080,19	653,21	645,83
Σ LMW/HMW		0,47	0,65	0,34	0,36	0,72	0,19	0,47	0,62	0,15	0,34	0,58	0,72
A/(A+Ph)		0,21	0,20	0,19	0,16	0,19	0,22	0,20	0,22	0,19	0,13	0,17	0,19
Fl/(Fl+Py)		0,51	0,37	0,41	0,34	0,35	0,50	0,45	0,40	0,44	0,28	0,44	0,39
BaA/(BaA+Ch)		0,56	0,32	0,53	0,47	0,54	0,59	0,48	0,37	0,58	0,50	0,45	0,45
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,59	nd	0,47	0,43	0,56	0,57	0,49	0,46	0,56	0,42	0,58	0,49
Σ (HPA 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPA alquilados)		0,18	0,02	0,03	0,09	0,03	0,22	0,04	0,01	0,28	0,10	0,11	0,11

Tabela 27 - Concentração (ng g⁻¹, peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto do Rio de Janeiro-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	Amostra	2009						2010							
		RioA	RioB	RioC	RioD	RioE	RioF	RioG	RioA	RioB	RioC	RioD	RioE	RioF	RioG
N		19,98	18,32	21,60	4,34	12,64	16,45	6,44	52,22	25,91	0,23	12,33	7,68	0,43	4,62
C1N		19,36	20,19	24,03	8,58	12,92	17,94	7,84	33,39	10,42	0,40	22,48	10,16	1,35	6,11
C2N		29,34	33,91	42,35	9,90	20,76	29,15	13,62	49,92	19,62	1,39	28,42	24,70	10,96	10,14
C3N		23,28	23,19	40,77	3,95	13,42	20,42	8,94	46,24	17,13	2,90	15,32	21,73	14,08	9,66
C4N		23,17	25,04	50,87	2,78	11,65	18,19	8,82	49,02	24,42	3,96	10,55	22,22	18,31	12,81
ACF		63,71	74,27	93,00	6,24	40,36	49,76	22,29	62,68	38,91	5,92	13,26	45,53	38,15	115,56
ACE		16,14	7,07	9,09	0,71	3,84	4,91	2,44	14,72	3,44	0,30	1,01	3,83	1,52	2,24
F		25,58	12,69	18,88	2,88	7,53	11,09	4,79	25,23	7,53	1,33	4,42	10,73	7,18	13,77
C1F		30,09	19,86	29,70	6,00	13,99	17,67	9,99	45,83	23,31	6,52	10,47	29,76	35,00	18,33
C2F		48,45	37,43	60,89	12,57	29,38	42,08	22,34	295,60	98,19	31,62	24,41	111,01	241,78	63,41
C3F		93,70	91,26	144,93	nd	71,97	74,71	nd	616,54	444,98	89,46	58,02	178,92	605,63	156,42
DBT		14,27	7,36	12,43	1,53	4,92	7,69	3,26	12,47	5,30	0,85	2,90	5,53	4,96	6,59
C1DBT		24,81	24,90	31,31	4,55	12,14	19,04	9,03	34,59	25,56	4,19	9,00	20,13	37,30	23,21
C2DBT		52,90	77,15	101,98	8,95	32,52	48,24	22,67	92,35	87,97	15,32	19,93	81,85	119,84	74,42
C3DBT		70,76	97,58	143,12	12,64	49,41	70,08	36,65	105,79	196,46	26,36	26,04	237,05	228,94	92,02
Ph		273,55	39,94	67,85	12,93	41,46	57,96	23,64	265,06	26,21	11,09	22,22	51,07	45,85	43,09
C1Ph		222,95	70,76	97,75	19,43	47,13	62,70	28,67	291,86	75,19	19,40	39,56	85,10	116,81	91,40
C2Ph		263,77	105,74	134,21	21,52	65,34	88,86	40,68	405,45	236,15	38,41	44,01	296,97	365,00	169,59
C3Ph		114,20	92,31	141,71	16,55	57,36	75,63	37,49	348,50	239,12	39,82	37,16	318,75	312,74	130,03
C4Ph		73,15	65,26	77,96	nd	29,75	46,14	25,53	82,54	104,74	32,01	20,05	104,46	91,36	nd
A		88,61	48,22	66,57	3,64	26,79	37,34	15,72	68,83	32,48	6,22	8,86	31,04	26,32	39,93
Fl		738,50	129,75	86,91	19,78	107,10	121,71	58,80	624,82	101,09	39,02	36,98	131,59	105,07	155,18
Py		706,32	395,11	156,02	22,76	166,24	69,72	84,07	826,66	226,53	37,22	50,57	312,66	228,52	261,46
C1Py		569,20	370,89	146,54	29,07	151,20	65,83	80,81	749,37	247,72	42,61	66,13	331,69	215,68	412,53
C2Py		302,55	222,87	108,20	26,64	101,53	52,48	62,85	458,39	115,55	30,77	65,48	232,89	154,58	307,93
BaA		596,73	277,61	117,61	28,13	147,57	67,92	79,58	712,57	185,40	36,14	57,62	256,84	163,26	375,54
Ch		394,90	102,82	133,58	18,47	89,50	99,18	36,91	421,43	77,67	23,25	37,03	101,55	80,41	225,72
C1Ch		280,38	227,00	102,59	31,84	120,81	53,41	74,07	481,86	122,51	33,49	62,53	195,41	125,52	425,10
C2Ch		182,53	122,74	79,85	25,37	91,96	132,44	54,17	317,35	85,08	21,57	46,07	108,83	106,12	227,82
BbFl		666,45	379,91	153,70	39,28	128,33	88,52	102,58	658,55	252,26	57,15	88,25	330,24	215,66	739,87
BkFl		293,87	88,66	131,05	13,57	51,84	71,01	39,09	281,29	75,26	22,98	32,82	74,67	66,26	206,11
BePy		312,55	108,17	78,97	19,04	65,94	91,15	52,94	336,77	98,60	18,27	44,32	91,73	82,30	268,65
BaPy		488,46	327,94	131,53	34,81	111,31	136,83	85,38	593,92	206,40	40,71	73,75	255,80	125,37	477,27
Per		74,48	45,13	82,87	6,30	29,94	39,28	27,55	71,50	48,69	6,94	17,70	44,69	37,63	56,63
I-Py		405,09	285,20	126,43	42,60	115,48	129,38	90,27	505,32	180,98	46,45	77,58	122,69	122,15	450,56
DBahA		96,69	64,55	93,42	15,86	37,60	51,03	32,67	83,37	46,47	13,37	31,06	44,61	45,03	109,06
BghiPer		363,46	262,54	114,60	37,37	96,42	107,78	73,47	444,02	111,72	42,95	75,96	98,72	102,51	304,11
Σ 16 HPA		5238,05	2514,60	1521,85	303,36	1184,01	1120,59	758,13	5640,71	1598,23	166,11	623,74	1879,24	1373,69	3524,08
Σ HPA totais		8063,94	4403,35	3254,88	570,58	2218,05	2193,72	1386,05	10566,03	3924,95	258,61	1294,30	4432,82	4299,59	6086,89
Σ LMW/HMW		0,11	0,11	0,25	0,15	0,15	0,22	0,13	0,11	0,11	0,09	0,14	0,09	0,11	0,08
A/(A+Ph)		0,24	0,55	0,50	0,22	0,39	0,39	0,40	0,21	0,55	0,36	0,29	0,38	0,36	0,48
Fl/(Fl+Py)		0,51	0,25	0,36	0,46	0,39	0,64	0,41	0,43	0,31	0,51	0,42	0,30	0,31	0,37
BaA/(BaA+Ch)		0,60	0,73	0,47	0,60	0,62	0,41	0,68	0,63	0,70	0,61	0,61	0,72	0,67	0,62
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,53	0,52	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,53	0,62	0,52	0,51	0,55	0,54	0,60
Σ(HPA 3-6 anéis)/Σ(5séries HPA alquilados)		1,84	1,81	0,88	1,22	1,23	0,95	1,50	1,15	0,78	0,83	1,04	0,85	0,49	1,90

Tabela 28 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Arraial do Cabo-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	Amostra	2009			2010		
		ArrA	ArrB	ArrC	ArrA	ArrB	ArrC
N		1,60	0,33	0,41	0,46	0,27	0,62
C1N		0,78	0,56	0,63	0,50	0,37	4,48
C2N		nd	nd	2,36	0,68	0,52	1,28
C3N		nd	nd	5,98	0,14	0,18	0,65
C4N		nd	nd	6,36	nd	nd	nd
ACF		0,16	0,30	0,39	0,44	0,39	0,67
ACE		0,24	1,15	1,18	0,15	0,16	0,21
F		0,23	1,65	1,65	0,24	0,28	0,63
C1F		nd	nd	nd	nd	2,08	14,00
C2F		nd	nd	nd	nd	13,61	88,19
C3F		nd	nd	nd	nd	24,24	181,70
DBT		0,39	1,25	1,30	0,21	0,27	0,69
C1DBT		1,13	1,65	1,89	0,41	1,65	14,58
C2DBT		3,20	5,60	4,21	0,85	4,50	29,57
C3DBT		3,86	7,90	7,02	1,39	7,05	30,53
Ph		3,73	19,41	19,83	0,68	1,49	4,78
C1Ph		3,37	10,56	9,72	1,14	4,42	24,22
C2Ph		4,36	10,50	9,88	2,24	9,75	39,66
C3Ph		3,44	10,70	10,48	2,16	11,06	24,92
C4Ph		nd	nd	nd	nd	10,16	nd
A		0,73	4,73	4,13	0,39	0,55	1,43
Fl		16,44	44,87	66,10	6,70	11,17	13,38
Py		15,78	56,10	70,56	4,33	6,09	9,43
C1Py		7,14	30,87	34,33	3,78	5,84	5,85
C2Py		2,97	18,00	14,49	2,34	5,80	3,40
BaA		11,41	nd	44,23	10,08	8,28	8,22
Ch		11,00	36,35	42,19	8,81	8,84	9,00
C1Ch		3,04	19,08	12,37	3,32	5,85	3,14
C2Ch		1,70	11,53	8,50	1,92	5,96	2,75
BbFl		16,52	66,15	66,72	15,75	30,64	18,82
BkFl		3,47	15,35	14,48	5,26	9,92	5,14
BePy		6,97	22,54	25,10	6,38	11,30	7,46
BaPy		7,83	26,58	27,62	8,92	12,32	9,28
Per		2,76	10,05	9,00	2,07	3,09	24,66
I-Py		5,99	27,97	27,08	9,04	16,52	13,61
DBahA		1,22	7,30	6,59	2,29	4,32	2,62
BghiPer		4,46	24,89	21,09	8,55	15,17	14,43
Σ 16 HPA		100,82	333,15	414,24	82,09	126,41	112,27
Σ HPA totais		145,96	493,95	577,87	111,65	254,14	614,01
Σ LMW/HMW		0,07	0,09	0,07	0,03	0,02	0,08
A/(A+Ph)		0,16	0,20	0,17	0,36	0,27	0,23
Fl/(Fl+Py)		0,51	0,44	0,48	0,61	0,65	0,59
BaA/(BaA+Ch)		0,51	nd	0,51	0,53	0,48	0,48
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,57	0,53	0,56	0,51	0,52	0,49
Σ (HPA 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPA alquilados)		2,25	2,25	2,65	3,19	1,15	0,27

Tabela 29 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Macaé-RJ e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

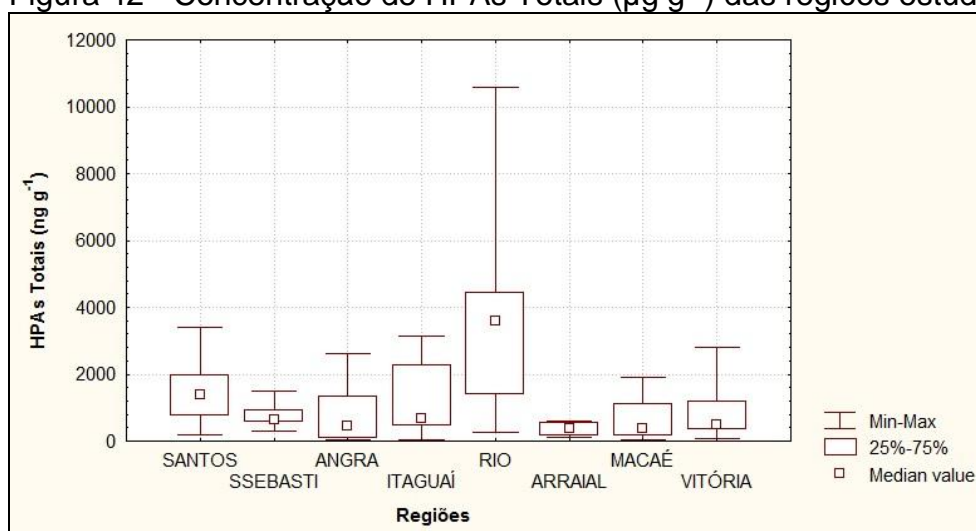
Composto	Amostra	2009					2010				
		MacA	MacB	MacC	MacD	MacE	MacA	MacB	MacC	MacD	MacE
N		2,08	1,17	2,23	2,24	1,27	1,01	6,38	3,32	1,32	5,77
C1N		1,24	0,55	nd	0,73	1,40	1,30	5,23	2,50	1,79	4,89
C2N		nd	1,33	nd	nd	3,37	2,91	17,29	5,52	3,88	19,40
C3N		nd	nd	nd	nd	8,39	2,15	16,01	3,55	2,98	22,11
C4N		nd	nd	nd	nd	8,22	nd	26,82	5,44	nd	35,13
ACF		nd	0,35	nd	0,24	0,25	1,30	0,91	0,88	0,48	0,96
ACE		nd	nd	nd	nd	nd	0,69	0,92	0,61	0,28	1,07
F		nd	0,31	nd	nd	0,32	2,23	11,03	2,10	2,27	11,47
C1F		nd	nd	nd	nd	nd	26,02	107,49	20,46	42,34	111,89
C2F		nd	nd	nd	nd	nd	133,83	264,76	47,09	190,47	254,56
C3F		nd	nd	nd	nd	nd	200,26	292,04	58,19	311,77	301,30
DBT		0,16	0,23	0,40	0,36	0,48	2,26	3,44	2,71	1,51	4,62
C1DBT		0,62	0,86	1,41	0,92	1,33	19,36	29,68	9,23	22,06	28,22
C2DBT		0,92	2,07	3,86	1,96	3,43	34,15	40,44	17,42	37,22	37,78
C3DBT		0,06	nd	5,82	2,07	4,80	37,61	31,48	16,36	40,43	31,27
Ph		0,74	2,75	3,47	3,97	3,79	31,17	21,86	16,47	9,57	24,13
C1Ph		0,80	3,69	4,55	4,58	4,37	56,47	40,70	20,21	36,02	43,31
C2Ph		nd	7,17	7,31	4,89	6,47	68,50	43,02	28,89	44,90	54,58
C3Ph		nd	8,48	7,31	3,27	7,48	52,14	26,18	19,44	30,43	30,05
C4Ph		nd	7,12	7,42	nd	6,47	36,21	nd	nd	nd	18,12
A		nd	nd	0,69	0,93	0,71	10,86	4,84	3,54	2,69	5,66
Fl		2,74	10,96	11,93	15,64	12,62	118,04	15,23	26,24	7,30	19,09
Py		1,80	6,82	11,12	11,03	8,47	132,22	10,72	20,72	5,86	14,15
C1Py		1,09	3,99	5,34	6,87	4,20	105,52	5,31	10,82	3,38	10,08
C2Py		nd	3,99	2,79	3,01	2,48	62,85	4,02	5,41	2,27	6,63
BaA		1,44	3,16	4,96	8,99	4,01	132,37	5,84	17,66	3,18	14,18
Ch		1,95	4,68	4,97	8,68	4,52	93,70	6,19	13,90	3,72	12,42
C1Ch		0,75	4,32	4,79	3,22	3,35	52,55	2,54	4,98	1,10	4,86
C2Ch		nd	4,15	6,90	2,60	3,42	33,70	2,51	4,04	0,94	5,68
BbFl		3,52	12,04	13,13	14,88	12,70	129,97	13,74	27,26	8,89	23,48
BkFl		0,30	4,93	2,05	3,23	1,83	40,93	3,30	8,15	2,07	6,50
BePy		1,56	4,11	6,93	5,97	5,34	49,52	5,04	10,75	3,29	10,34
BaPy		1,68	4,15	5,19	7,42	3,33	74,45	4,68	18,87	3,40	18,91
Per		2,86	43,00	35,16	9,73	19,00	16,62	49,93	58,10	11,84	83,32
I-Py		1,95	8,71	7,56	8,37	5,11	70,04	6,06	15,46	5,21	16,25
DBahA		0,46	2,27	1,55	1,87	1,31	19,57	0,98	3,43	0,92	3,33
BghiPer		1,85	10,48	10,91	7,62	4,35	63,46	4,72	15,91	5,25	18,07
Σ 16 HPA		20,56	72,80	79,76	95,10	64,60	922,01	117,38	194,52	62,41	195,43
Σ HPA totais		30,65	167,86	179,78	145,29	158,59	1915,95	1131,31	545,62	851,03	1313,58
Σ LMW/HMW		0,16	0,07	0,09	0,08	0,11	0,05	0,63	0,16	0,36	0,33
A/(A+Ph)		nd	nd	0,17	0,19	0,16	0,26	0,18	0,18	0,22	0,19
Fl/(Fl+Py)		0,60	0,62	0,52	0,59	0,60	0,47	0,59	0,56	0,55	0,57
BaA/(BaA+Ch)		0,43	0,40	0,50	0,51	0,47	0,59	0,49	0,56	0,46	0,53
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,51	0,45	0,41	0,52	0,54	0,52	0,56	0,49	0,50	0,47
Σ (HPA 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPA alquilados)		2,16	2,27	1,84	2,43	1,08	0,97	0,13	0,75	0,08	0,22

Tabela 30 - Concentração (ng g^{-1} , peso seco) de HPAs em amostras de sedimento da região do porto de Vitória-ES e razões diagnósticas para a identificação de suas fontes.

Composto	Amostra	2009					2010						
		VitA	VitB	VitC	VitD	VitE	VitF	VitA	VitB	VitC	VitD	VitE	VitF
N		1,08	0,60	0,82	4,82	1,89	2,46	22,83	9,77	14,52	0,87	0,64	1,11
C1N		3,45	0,89	1,79	1,51	8,46	3,57	33,67	12,82	29,69	1,31	0,69	4,15
C2N		10,71	1,37	3,70	4,27	23,24	10,97	55,86	21,40	59,06	4,36	nd	22,12
C3N		7,19	0,34	1,37	7,36	18,59	9,25	57,65	19,02	65,26	2,75	nd	10,32
C4N		6,89	nd	nd	7,71	13,55	7,51	145,79	50,91	127,15	nd	nd	nd
ACF		0,76	0,65	1,31	0,42	1,87	0,88	1,15	0,49	1,09	1,02	2,69	3,44
ACE		0,22	0,20	0,28	nd	nd	nd	5,42	3,34	1,92	0,30	0,24	0,71
F		1,82	0,32	0,73	0,32	2,52	1,70	21,05	11,48	17,20	2,18	2,52	7,37
C1F		nd	nd	2,55	nd	nd	nd	6,54	72,25	148,19	18,77	17,65	34,71
C2F		nd	nd	nd	nd	nd	nd	625,60	276,12	173,25	45,65	36,45	54,30
C3F		nd	nd	nd	nd	nd	nd	67,21	393,36	1051,40	nd	34,72	73,80
DBT		4,38	0,32	1,19	0,28	2,01	1,34	6,78	2,90	5,37	1,96	0,33	2,24
C1DBT		5,02	0,53	3,87	0,57	4,89	3,58	40,62	15,78	52,47	5,48	1,07	8,46
C2DBT		9,38	1,37	8,26	0,90	7,49	5,76	80,13	32,33	96,30	11,69	2,15	15,53
C3DBT		10,17	2,30	10,01	nd	6,06	4,84	79,43	27,81	78,37	8,09	2,33	14,34
Ph		15,82	0,97	10,64	2,48	18,85	13,65	76,64	37,21	47,77	11,99	9,95	28,26
C1Ph		23,55	2,15	20,93	2,63	28,57	23,00	99,78	42,51	108,65	22,92	19,02	48,50
C2Ph		34,02	5,12	29,28	2,96	32,90	24,95	113,42	47,23	127,14	26,58	23,86	59,70
C3Ph		34,06	5,33	21,91	1,96	20,34	15,84	89,86	43,26	102,95	nd	14,30	35,79
C4Ph		nd	nd	16,04	nd	nd	nd	67,80	32,89	72,68	nd	nd	17,83
A		3,24	0,50	2,38	0,65	4,49	2,69	13,63	4,69	9,66	1,64	2,22	4,96
Fl		27,67	7,84	33,01	9,84	47,98	33,89	73,90	50,51	38,59	17,06	52,34	59,73
Py		31,15	4,66	28,27	6,51	43,68	25,46	96,20	62,14	61,86	11,79	31,95	52,45
C1Py		21,80	3,30	14,53	3,22	27,85	16,22	59,75	31,42	50,60	9,72	17,86	32,66
C2Py		15,47	3,35	13,64	1,51	18,94	11,48	50,62	20,99	43,67	4,30	8,30	30,01
BaA		16,59	3,69	17,81	4,93	28,74	15,75	41,64	20,61	24,58	9,46	45,07	37,97
Ch		16,06	5,44	21,17	6,24	37,58	21,12	29,13	19,13	17,87	11,59	45,00	36,59
C1Ch		15,07	2,67	10,50	1,99	16,10	9,82	21,70	10,29	17,58	3,74	10,42	15,27
C2Ch		13,21	2,34	10,23	1,20	10,18	6,45	28,07	8,07	26,20	2,61	5,85	11,36
BbFl		30,40	11,76	40,35	11,48	56,85	30,92	48,85	38,93	39,60	20,16	74,93	68,10
BkFl		5,62	2,55	10,76	1,94	11,49	6,55	11,37	8,93	8,75	4,91	21,65	14,78
BePy		13,11	4,68	16,29	4,53	22,33	12,85	21,99	20,59	18,89	8,29	28,60	25,72
BaPy		11,70	2,96	10,96	3,80	16,85	9,39	20,58	13,52	16,94	13,52	36,48	21,02
Per		7,94	2,20	10,76	1,87	8,29	4,23	12,39	6,63	13,01	2,87	11,71	8,30
I-Py		15,31	4,21	16,46	4,73	18,72	12,37	21,12	14,14	18,02	10,47	42,70	24,56
DBaH		3,92	0,83	3,37	0,82	4,42	2,56	5,13	3,25	3,82	1,83	10,95	5,60
BghiPer		15,23	3,58	15,37	4,24	14,10	7,67	18,01	11,94	16,35	7,31	38,72	18,63
Σ 16 HPA		196,58	50,76	213,70	63,24	310,04	187,07	506,64	310,09	338,55	126,09	418,05	385,29
Σ HPA totais		432,02	89,03	410,56	107,71	579,85	358,76	2271,31	1498,67	2806,43	307,19	653,38	910,42
Σ LMW/HMW		0,13	0,06	0,08	0,16	0,11	0,13	0,37	0,26	0,37	0,16	0,05	0,13
A/(A+Ph)		0,17	0,34	0,18	0,21	0,19	0,16	0,15	0,11	0,17	0,12	0,18	0,15
Fl/(Fl+Py)		0,47	0,63	0,54	0,60	0,52	0,57	0,43	0,45	0,38	0,59	0,62	0,53
BaA/(BaA+Ch)		0,51	0,40	0,46	0,44	0,43	0,43	0,59	0,52	0,58	0,45	0,50	0,51
I-Py/(I-Py+BghiPer)		0,50	0,54	0,52	0,53	0,57	0,62	0,54	0,54	0,52	0,59	0,52	0,57
Σ (HPA 3-6 anéis)/ Σ (5séries HPA alquilados)		0,86	1,57	1,19	1,18	1,11	1,00	0,22	0,22	0,11	0,61	1,76	0,69

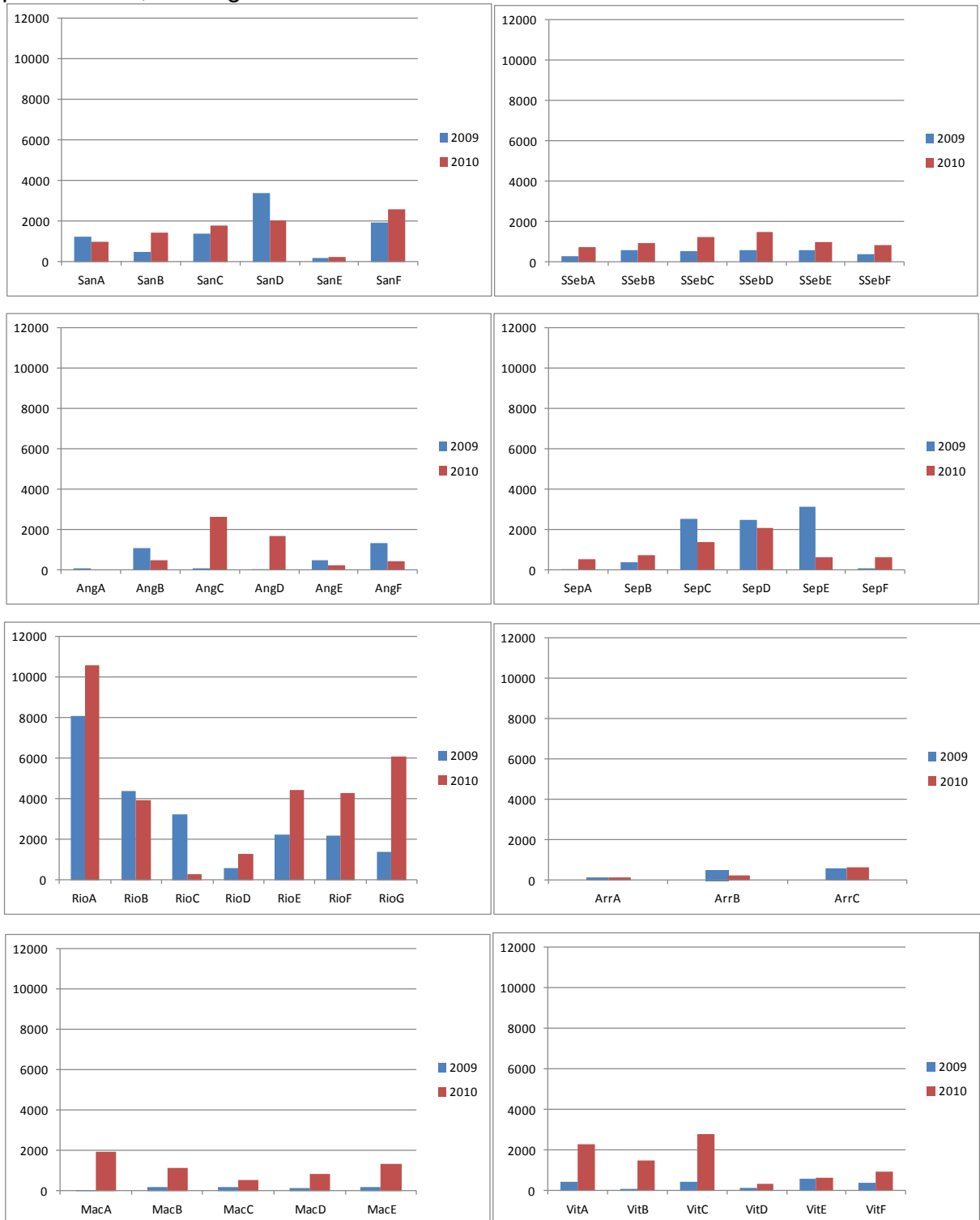
Os valores de concentrações de HPAs Totais encontrados nas regiões de estudo deste trabalho variaram da seguinte forma: de 180,93 a 3397,11 ng g^{-1} na região de Santos-SP, de 301,07 a 1493,64 ng g^{-1} na região de São Sebastião-SP, de 48,15 a 2626,52 ng g^{-1} na região de Angra dos Reis-RJ, de 44,94 a 3138,36 ng g^{-1} na região de Itaguaí-RJ, de 258,61 a 10566,03 ng g^{-1} na região do Rio de Janeiro-RJ, de 111,65 a 614,01 ng g^{-1} na região de Arraial do Cabo-RJ, de 30,65 a 1915,95 ng g^{-1} na região de Macaé-RJ, e de 89,03 a 2806,43 ng g^{-1} na região de Vitória-ES, como mostra a Figura 42.

Figura 42 - Concentração de HPAs Totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) das regiões estudadas.



Pode-se observar uma considerável variação da concentração de HPAs Totais entre as campanhas na maioria das estações das regiões dos portos de São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES (Figura 43).

Figura 43 - Histograma com as concentrações de HPAs Totais (ng g⁻¹, peso seco), por amostra, nas regiões estudadas.



Valores de HPAs Totais encontrados na literatura nas mesmas regiões estudadas neste trabalho estão apresentados na Tabela 31. Não foram encontrados na literatura valores de concentrações de HPAs Totais para as regiões dos portos de Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES. Alguns valores encontrados em estudos pretéritos sobre a contaminação por HPAs Totais na região de Santos-SP estão na mesma ordem de grandeza dos que foram encontrados neste trabalho: Medeiros e Bicego (2004a) encontraram valores entre 79,6 e 15389,1 ng g⁻¹. Outros autores encontraram valores bem maiores dos encontrados neste trabalho: Nishigima *et al.* (2001) encontrou valores entre 80 e 42390 ng g⁻¹; Bicego *et al.* (2006) encontraram valores entre 22,6 e 68130 ng g⁻¹. Esta diferença na faixa de concentração de HPAs Totais deve-se ao fato de que as estações com maiores concentrações encontradas por Nishigima *et al.* (2001) e por Bicego *et al.* (2006) estão localizadas bem próximas ao complexo industrial de Cubatão e do terminal da COSIPA, regiões caracterizadas por despejos de lixo de Santos e São Vicente e de intensa introdução de resíduos industriais e despejo de óleo.

A estação SanE apresentou as menores concentrações de HPAs Totais (180,93 e 217,78 ng g⁻¹). Esta estação além de ter sedimento composto predominantemente por areia, está localizada na parte mais externa da baía e sofre, portanto, uma maior hidrodinâmica devido à ação de correntes e ventos e menor ação de atividades antropogênicas, o que pode caracterizar as concentrações mais baixas da região. A concentração mais alta foi encontrada na amostra SanD-2009 (3397,12 ng g⁻¹), apresentando na segunda campanha (amostra SanD-2010), uma concentração também alta (2034,38 ng g⁻¹). Esta estação localiza-se entre a região do porto de Santos e o complexo industrial de Cubatão, o que pode justificar estas altas concentrações de HPAs Totais.

Alguns valores encontrados em estudos anteriores sobre a contaminação por HPAs Totais na região de São Sebastião-SP estão abaixo dos valores que foram encontrados neste estudo: Medeiros e Bicego (2004b) encontraram valores variando entre 20,4 e 200,3 ng g⁻¹ e Silva e Bicego (2010) encontraram valores variando entre <LD e 370 ng g⁻¹. As amostras SSebC-2010 e SSebD-2010 apresentaram as maiores concentrações de HPAs Totais (1220,86 e 1493,64 ng g⁻¹, respectivamente). As estações SSebC e SSebD são as mais próximas do porto de

São Sebastião, o que pode justificar estas altas concentrações. As demais estações tiveram concentrações de HPAs Totais entre 100 e 1000 ng g⁻¹.

Na região do porto de Angra dos Reis-RJ, o único valor de HPAs Totais encontrado na literatura foi o registrado por Taniguchi (2001), de 1,15 ng g⁻¹, sendo este valor muito menor do que os encontrados neste estudo. As amostras AngC-2010 e AngD-2010 apresentaram as maiores concentrações de HPAs Totais (2626,52 e 1674,00 ng g⁻¹, respectivamente), enquanto que as amostras AngA-2009, AngC-2009 e AngD-2009 apresentaram as menores concentrações de HPAs Totais (69,17, 86,67 e 48,15 ng g⁻¹, respectivamente). As estações AngC e AngD são as estações mais próximas do porto de Angra dos Reis. O aumento na concentração de HPAs Totais nestas estações entre as duas campanhas pode estar relacionado à contaminação por hidrocarbonetos oriundos de atividades antropogênicas relacionadas com o porto. Pode-se observar também que as variações de concentrações de HPAs Totais nas estações entre as campanhas não foram sistemáticas, isto é, algumas estações apresentaram concentrações mais baixas na primeira campanha, enquanto que outras apresentaram concentrações mais baixas na segunda campanha.

Na região do porto de Itaguaí-RJ, Thomazelli (2005) encontrou valores de concentrações de HPAs Totais bem mais altos dos encontrados neste estudo (variando de 2600 a 46300 ng g⁻¹). As concentrações mais altas foram encontradas nas amostras SepC-2009/2010, SepD-2009/2010 e SepE-2009 (2532,77, 1360,70, 2505,44, 2080,19 e 3138,36 ng g⁻¹, respectivamente). As estações SepC, SepD e SepE estão localizadas próximas à região do porto de Itaguaí, podendo essas altas concentrações de HPAs Totais estarem relacionadas com contaminações oriundas das atividades portuárias.

Na região do porto do Rio de Janeiro-RJ, alguns valores encontrados em estudos anteriores sobre a contaminação por HPAs Totais estão na mesma ordem de grandeza dos que foram encontrados neste estudo: Gabardo *et al.* (2001) encontraram valores variando entre 200 e 9600 ng g⁻¹; Nishigima *et al.* (2001) encontraram valores entre 80 e 42390 ng g⁻¹. Valores mais altos foram encontrados por Wagener *et al.* (2012), na faixa de 96 a 135000 ng g⁻¹. As amostras RioD-2009 e RioC-2010 apresentaram as menores concentrações de HPAs Totais (570,58 e 258,61 ng g⁻¹, respectivamente). A estação RioD está localizada longe da área do

porto do Rio de Janeiro (embaixo do vão central da Ponte Rio-Niterói), e a estação RioC está próxima ao porto. As amostras RioA-2009/2010, RioG-2010, RioE-2010, RioB-2009 e RioF-2010 apresentaram as mais altas concentrações de HPAs Totais (8063,94, 10566,03, 6086,89, 4432,82, 4403,35 e 4299,59 ng g⁻¹, respectivamente). As estações RioE, RioF e RioG estão afastadas do porto, no entanto, estão próximas a depósitos de combustíveis, e as estações RioA e RioB estão localizadas próximas ao porto.

As maiores concentrações de HPAs Totais encontradas na região do porto de Arraial do Cabo-RJ foram na estação ArrC (577,87 e 614,01 ng g⁻¹). Esta estação está localizada bem próxima do porto de Arraial do Cabo, o que pode justificar as altas concentrações encontradas. A estação ArrA apresentou as mais baixas concentrações de HPAs Totais (145,96 e 111,65 ng g⁻¹). Esta estação está localizada afastada da área do porto, na parte mais externa da enseada da Praia do Forno e, portanto, sofre uma maior hidrodinâmica devido à ação de correntes e ventos e menor ação de atividades antropogênicas, o que pode caracterizar as baixas concentrações encontradas.

Na região do porto de Macaé-RJ a menor concentração foi encontrada na amostra MacA-2009, enquanto que a maior concentração foi encontrada na amostra MacA-2010. As amostras coletadas na primeira campanha apresentaram concentrações de HPAs Totais bem menores do que as amostras da segunda campanha, o que pode representar que houve uma contaminação nesta região entre os períodos das campanhas.

Na região do porto de Vitória-ES, as maiores concentrações de HPAs Totais foram encontradas nas amostras VitA-2010, VitB-2010 e VitC-2010 (2271,31, 1498,67 e 2806,43 ng g⁻¹, respectivamente). As estações VitA e VitB estão localizadas bem próximas ao porto de Tubarões, podendo estas altas concentrações estarem relacionadas à contaminação por HPAs oriunda de atividades portuárias. Pode-se observar um aumento da concentração de HPAs Totais das estações da segunda campanha em relação à primeira em todas as estações, principalmente nas estações VitA, VitB, VitC e VitF, o que pode caracterizar que houve uma contaminação nestas estações no período entre as duas campanhas.

Tabela 31 - Concentração de HPAs Totais (ng g^{-1} , peso seco) encontradas neste estudo e encontradas na literatura.

REGIÃO	HPAs Totais (ng g^{-1} , peso seco)			
Porto de Santos-SP	180,93 – 3397,11 (Presente trabalho)	79,6 – 15389,1 (Medeiros e Bicego, 2004a)	80 – 42390 (Nishigima <i>et al.</i> 2001)	22,6 – 68130 (Bicego <i>et al.</i> , 2006)
Porto de São Sebastião-SP	301,07 – 1493,64 (Presente trabalho)	20,4 – 200,3 (Medeiros e Bicego, 2004b)	<LD – 370 (Silva e Bicego, 2010)	-----
Porto de Angra dos Reis-RJ	48,15 – 2626,52 (Presente trabalho)	1,15 (Taniguchi, 2001)	-----	-----
Porto de Itaguaí-RJ	44,94 – 3138,36 (Presente trabalho)	2600 – 46300 (Thomazelli, 2005)	-----	-----
Porto do Rio de Janeiro-RJ	258,61 – 10566,03 (Presente trabalho)	200 – 9600 (Gabardo, <i>et al.</i> , 2001)	96 – 135000 (Wagener <i>et al.</i> , 2012)	80 – 42390 (Nishigima <i>et al.</i> , 2001)
Porto de Arraial do Cabo-RJ	111,65 – 614,01 (Presente trabalho)	-----	-----	-----
Porto de Macaé-RJ	30,65 – 1915,95 (Presente trabalho)	-----	-----	-----
Porto de Vitória-ES	89,03 – 2806,43 (Presente trabalho)	-----	-----	-----

A presença de benzotiofenos pode indicar contaminação por óleo diesel. Estes compostos puderam ser observados em todas as regiões deste estudo, com concentrações mais significativas nas seguintes amostras: na região do porto de Santos, SanD-2009 e SanF-2009/2010; na região do porto de São Sebastião-SP, SSebB-2010, SSebC-2010, SSebE-2010 e SSebF-2010; na região do porto de Angra dos Reis-RJ, AngB-2009, AngF-2009, AngC-2010 e AngD-2010; na região do porto de Itaguaí-RJ, SepC-2009/2010, SepE-2009 e SepD-2010; na região do porto do Rio de Janeiro, em todas as amostras (com menores concentrações nas estações RioD-2009 e RioC-2010); na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, na amostra ArrC-2010; na região do porto de Macaé-RJ, em todas as amostras da segunda campanha; e na região do porto de Vitória-ES, nas estações VitA-2010 e VitC-2010.

As Figuras 44 a 59 mostram as concentrações dos HPAs individuais nas estações das duas campanhas das regiões estudadas. Pode-se observar que na maioria das amostras da região do porto de Santos-SP houve um predomínio dos HPAs de alto peso molecular (4–6 anéis), caracterizando introdução de fontes pirolíticas. A estação SanF apresentou predominância dos HPAs de baixo peso molecular (2–3 anéis) nas duas campanhas, como também a presença de naftalenos e fenantrenos alquilados, com máximos em C₂Ph e C₃Ph, o que caracteriza introdução recente de resíduos de óleo, além de fontes pirolíticas, nesta estação.

Na região do porto de São Sebastião-SP foi observado um pequeno aumento na concentração destes compostos da primeira para a segunda campanha. Em nenhuma amostra houve considerada predominância dos HPAs de alto peso molecular (4–6 anéis) a fim de caracterizar introdução de fontes pirolíticas.

Em três estações da região do porto de Angra dos Reis-RJ (AngB, AngE e AngF), as amostras da primeira campanha apresentaram concentrações maiores de HPAs individuais do que as amostras da segunda campanha. O contrário pode ser observado nas estações AngC e AngD. A estação AngA não foi analisada na segunda campanha (amostra contaminada no laboratório). As amostras AngF-2009/2010, AngB-2010, AngC-2010 e AngD-2010 apresentaram ligeira predominância dos HPAs de baixo peso molecular (2–3 anéis), como também a presença de naftalenos e fenantrenos alquilados, com máximos em C₂Ph e C₃Ph, o que caracteriza introdução recente de resíduos de óleo, além de fontes pirolíticas, nestas estações.

Na região do porto de Itaguaí-RJ, na primeira campanha foi observada uma maior concentração dos HPAs individuais das estações SepC e SepE, enquanto que nas estações SepA e SepF este fato foi observado na segunda campanha. As amostras SepC-2009/2010, SepD-2009/2010, SepE-2009/2010 e SepF-2010 apresentaram predominância dos HPAs de baixo peso molecular (2–3 anéis), como também a presença de naftalenos e fenantrenos alquilados, com máximos em C₂Ph e C₃Ph, o que caracteriza introdução recente de resíduos de óleo, além de fontes pirolíticas, nestas estações.

Analisando a região do porto do Rio de Janeiro-RJ, na primeira campanha foi observada uma maior concentração dos HPAs individuais na amostra RioC-2009, enquanto que nas amostras das estações RioF e RioG as maiores concentrações

foram observadas na segunda campanha. Quase todas as amostras apresentaram predominância de HPAs de alto peso molecular (4–6 anéis), o que caracteriza introdução de fontes pirolíticas.

Na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, a estação ArrB apresentou maior concentração HPAs individuais na primeira campanha. Nas demais estações, as concentrações tiveram pouca variação de uma campanha para outra. As amostras ArrA-2009/2010, ArrB-2009 e ArrA-2010 apresentaram predominância dos HPAs de alto peso molecular (4–6 anéis), o que caracteriza introdução de fontes pirolíticas nestas amostras.

Em todas as estações da região do porto de Macaé-RJ foi observado um considerável aumento na concentração dos HPAs individuais da primeira para a segunda campanha, caracterizando uma possível contaminação dessa região entre os períodos das campanhas. As amostras MacB-2010 e MacE-2010 apresentaram predominância dos HPAs de baixo peso molecular (2–3 anéis), como também a presença de naftalenos e fenantrenos alquilados, com máximos em C_2Ph e C_3Ph , o que caracteriza introdução recente de resíduos de óleo, além de fontes pirolíticas, nestas estações.

Na segunda campanha da região do porto de Vitória-ES foi observada uma maior concentração dos HPAs individuais nas estações VitA, VitB, VitC e VitF, o que caracteriza um aumento da contaminação entre os períodos das campanhas nestas estações. Nas demais estações não houve variação significativa entre as campanhas. As amostras VitA-2010 e VitC-2010 apresentaram predominância dos HPAs de baixo peso molecular (2–3 anéis), como também a presença de naftalenos e fenantrenos alquilados, com máximos em C_2Ph e C_3Ph , o que caracteriza introdução recente de resíduos de óleo, além de fontes pirolíticas, nestas estações.

Figura 44 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Santos-SP (campanha 2009).

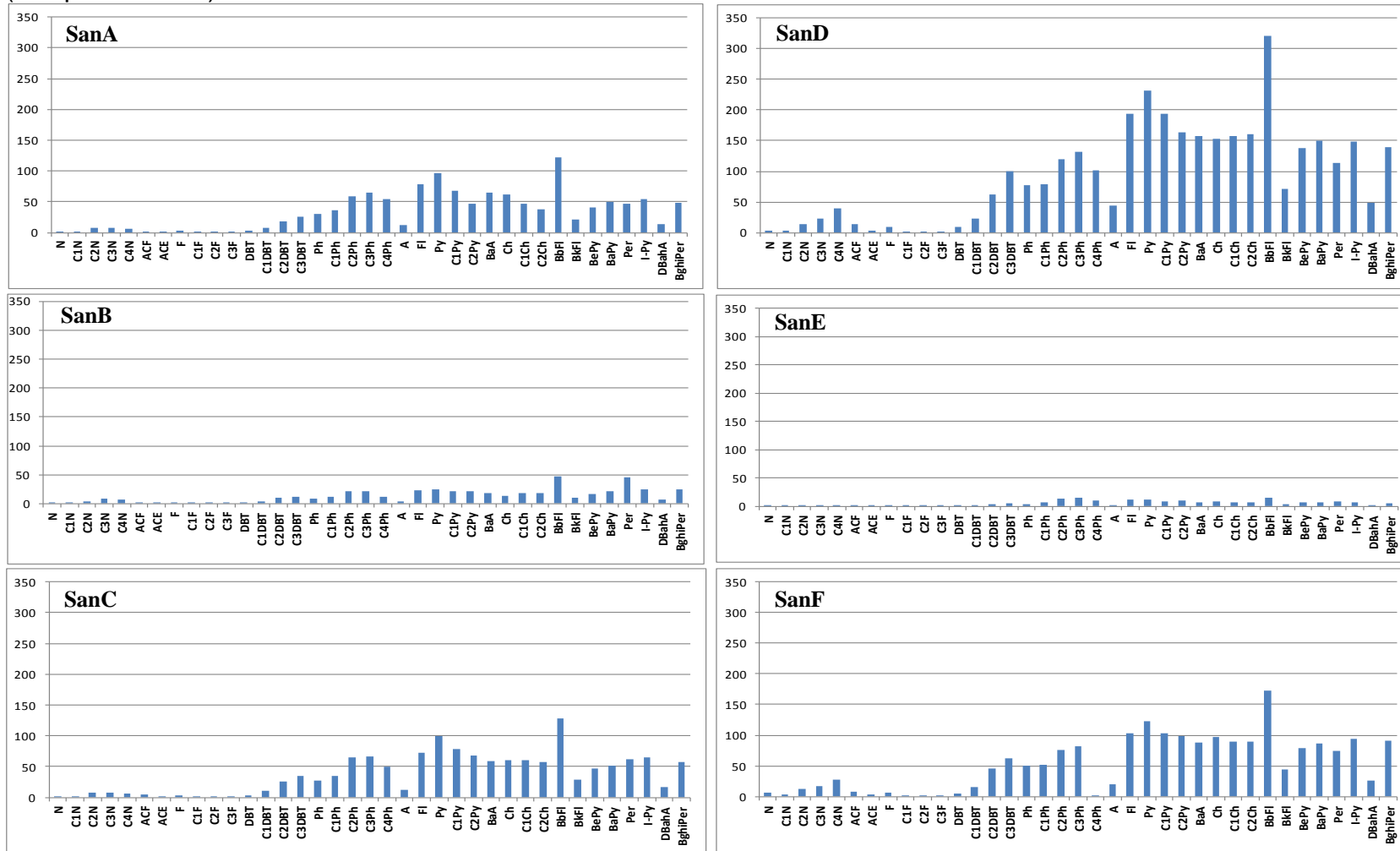


Figura 45 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Santos-SP (campanha 2010).

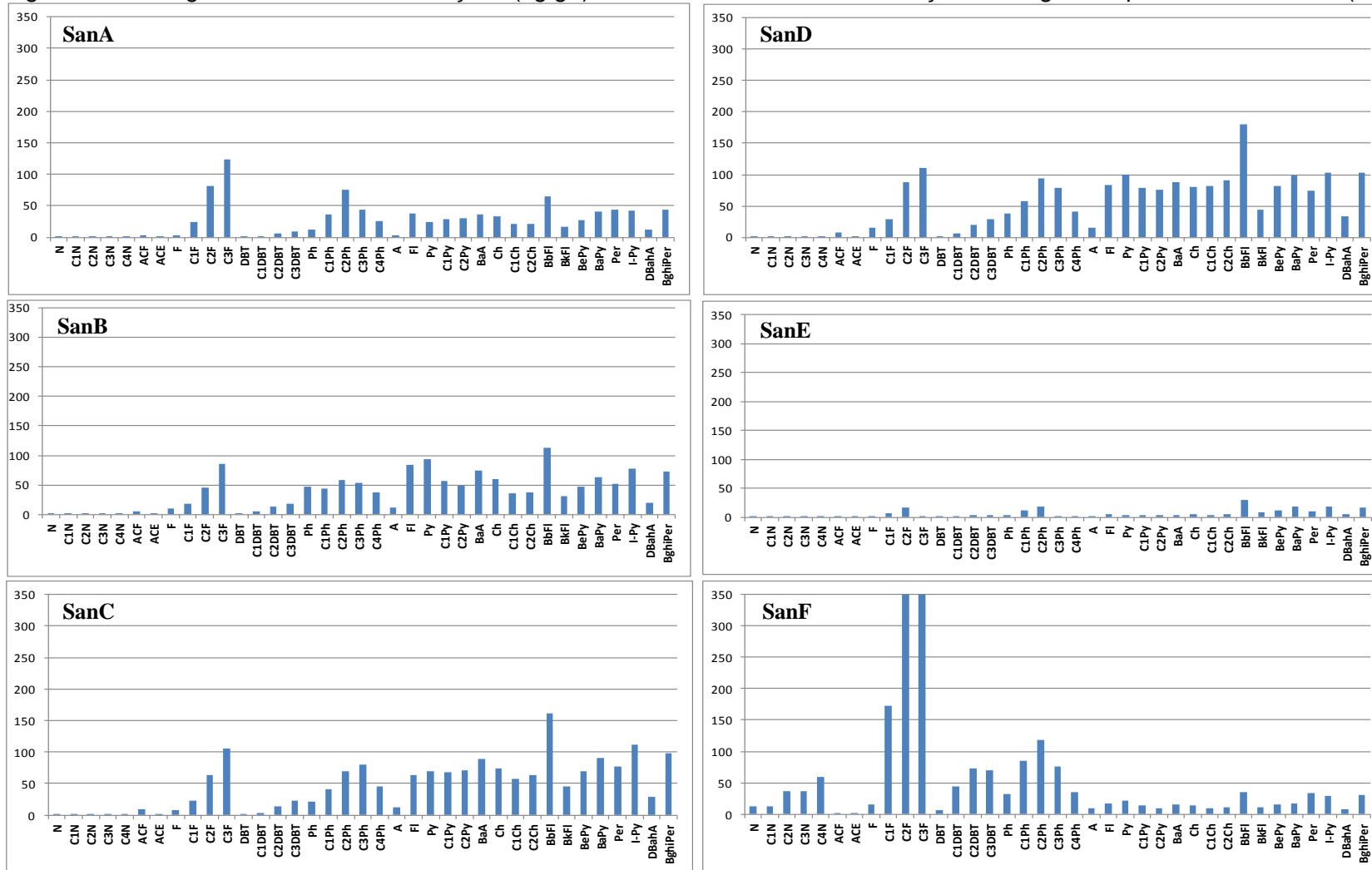


Figura 46 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2009).

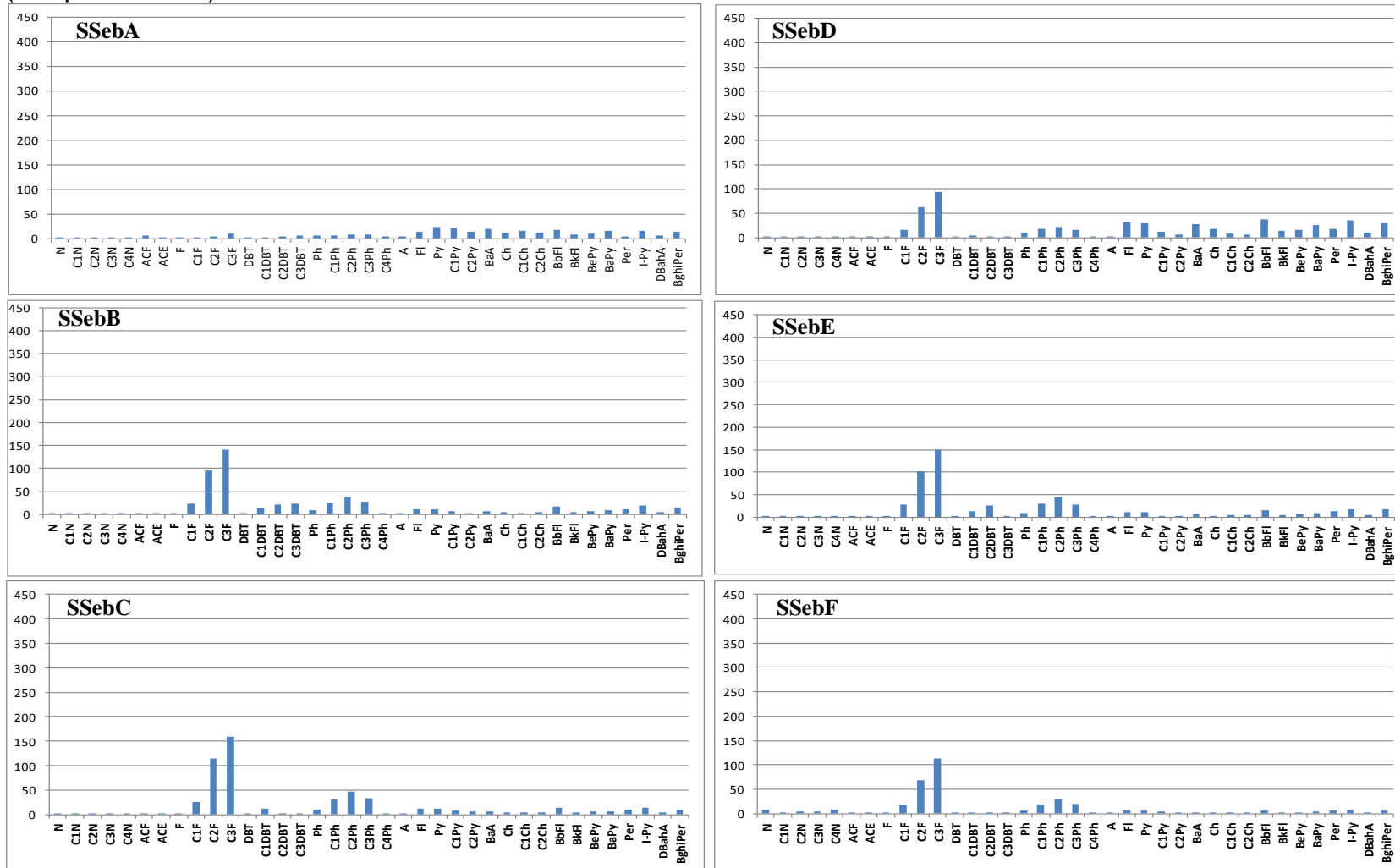


Figura 47 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2010).

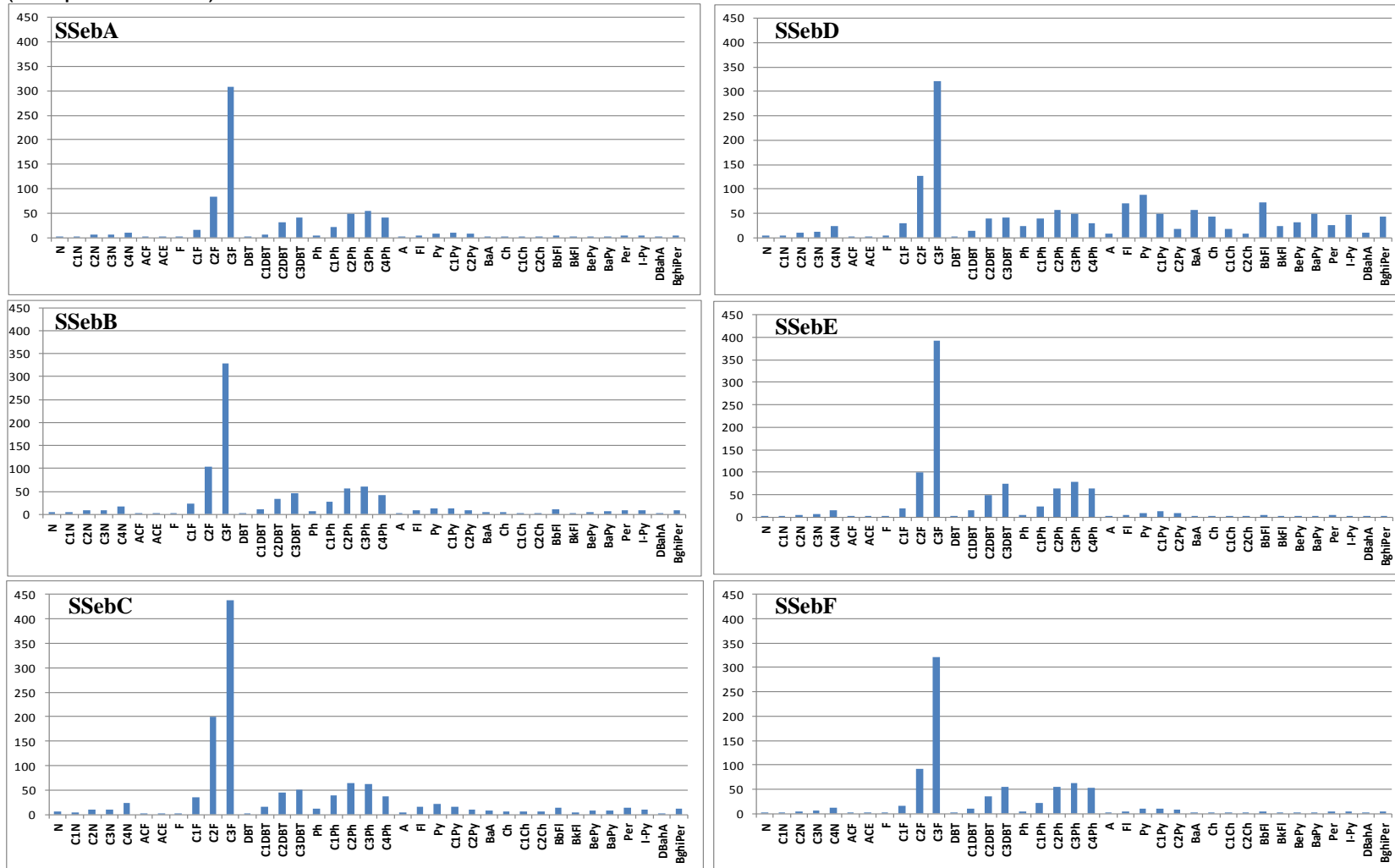


Figura 49 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto de Angra dos Reis-RJ (campanha 2010).

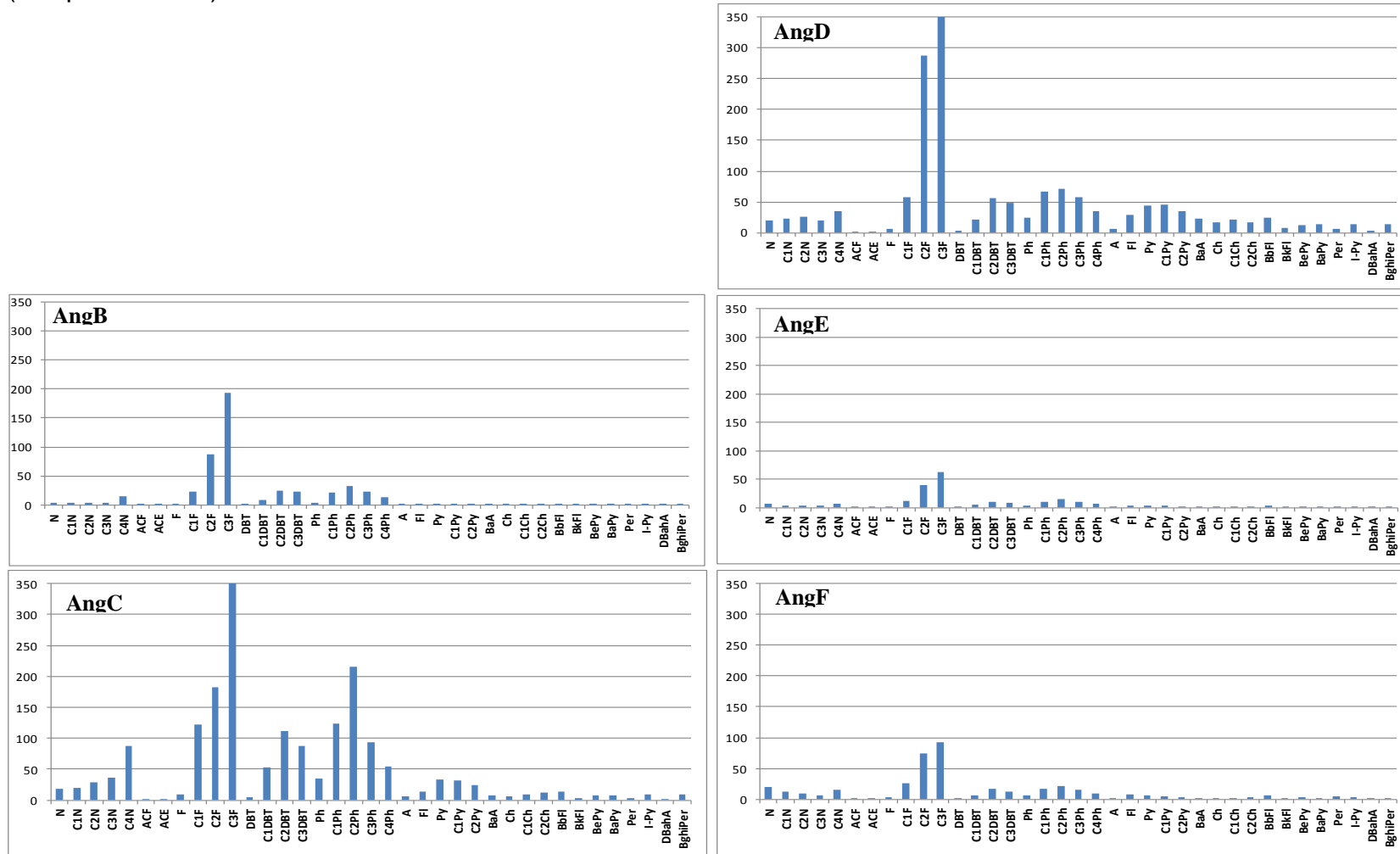


Figura 50 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2009).

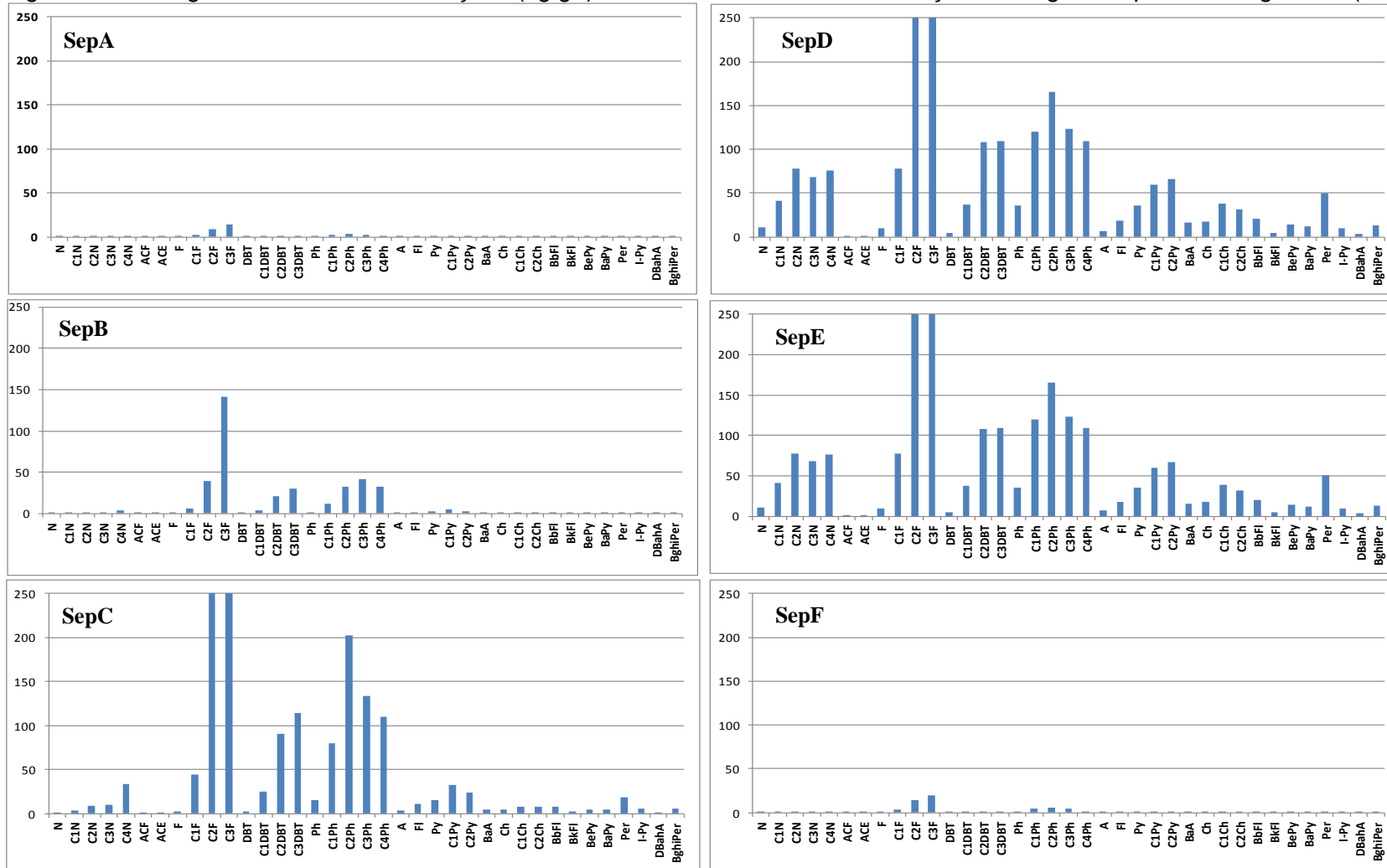


Figura 51 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2010).

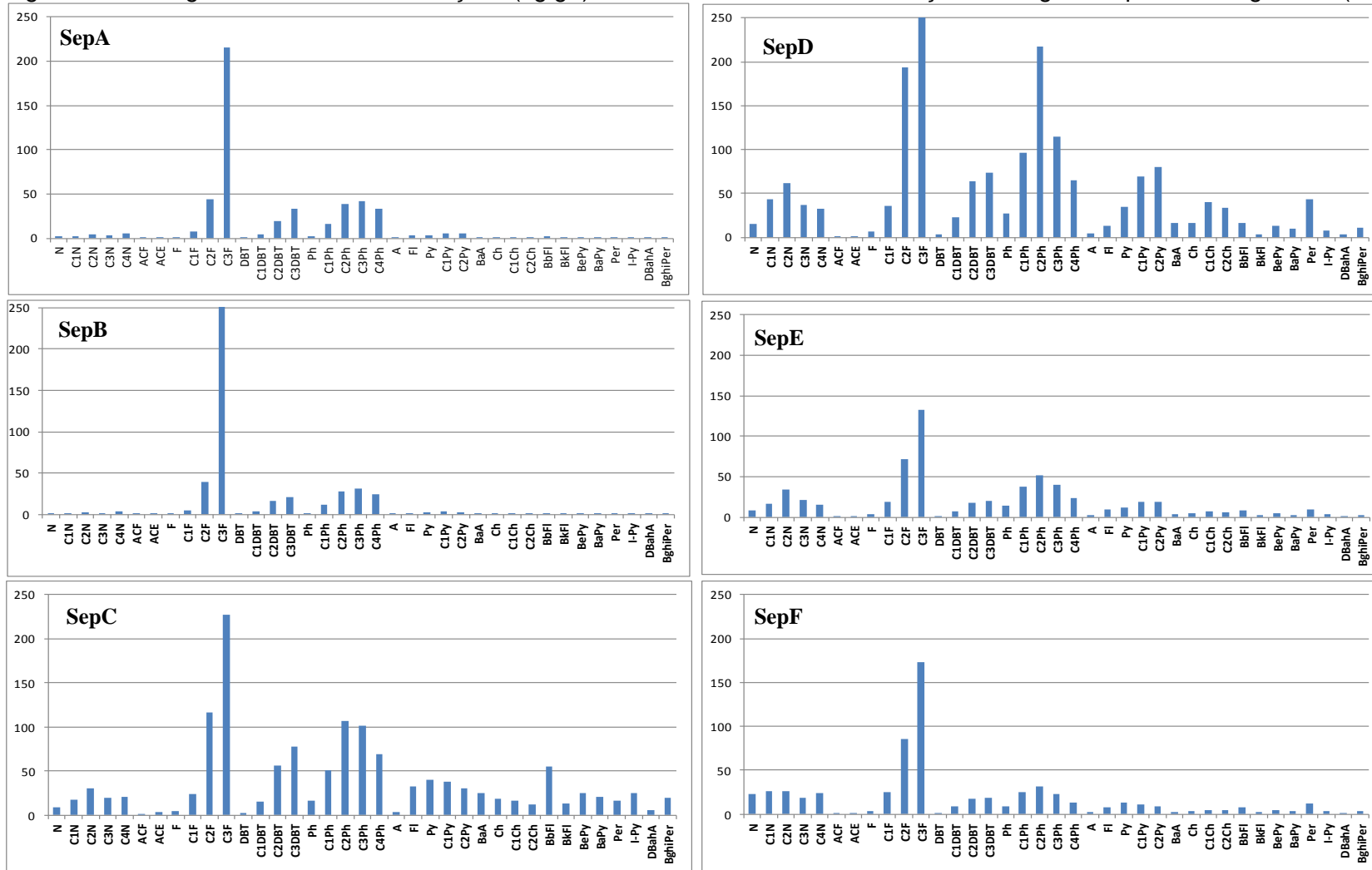


Figura 52 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2009).

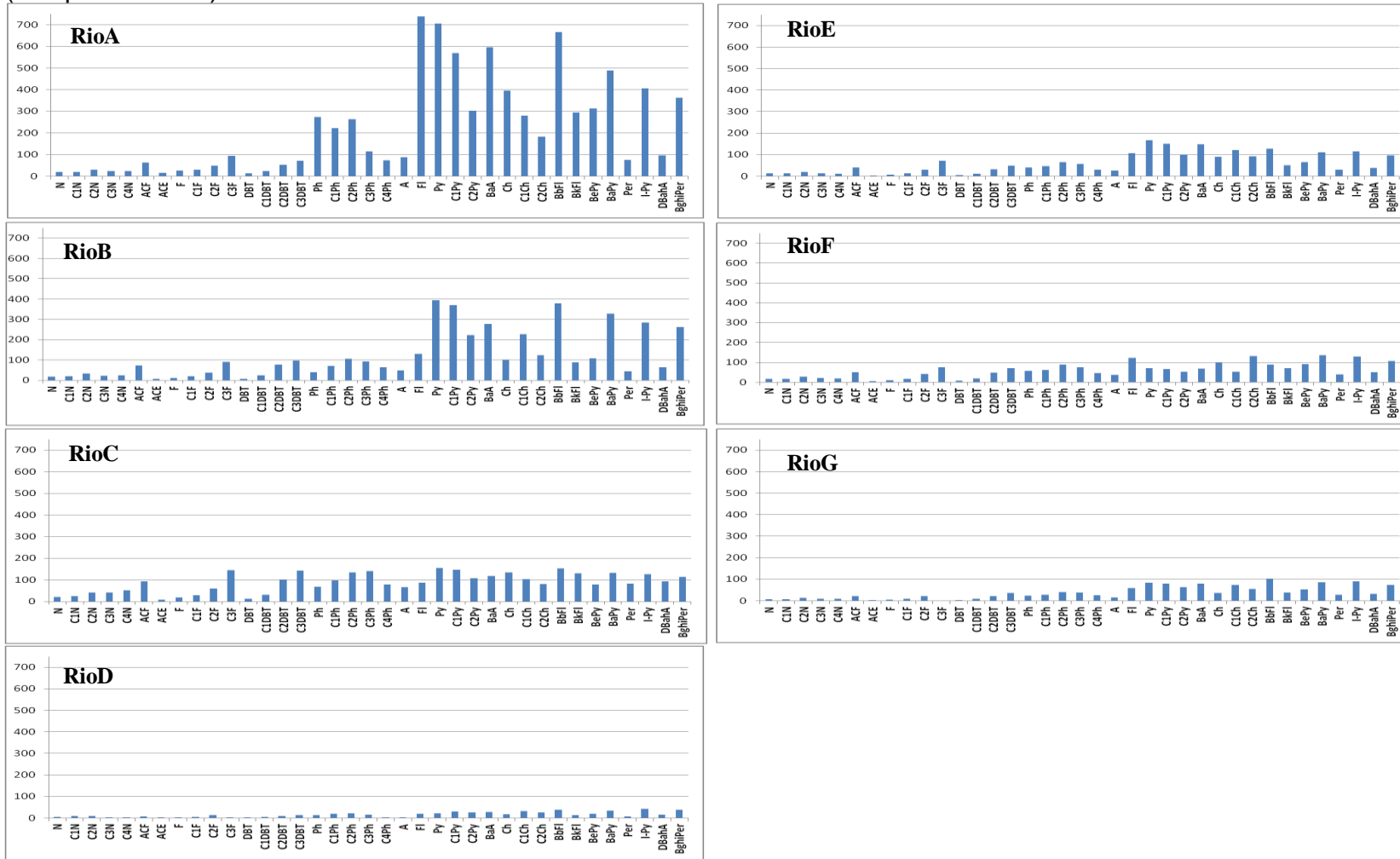


Figura 53 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPA individuais nas estações da região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2010).

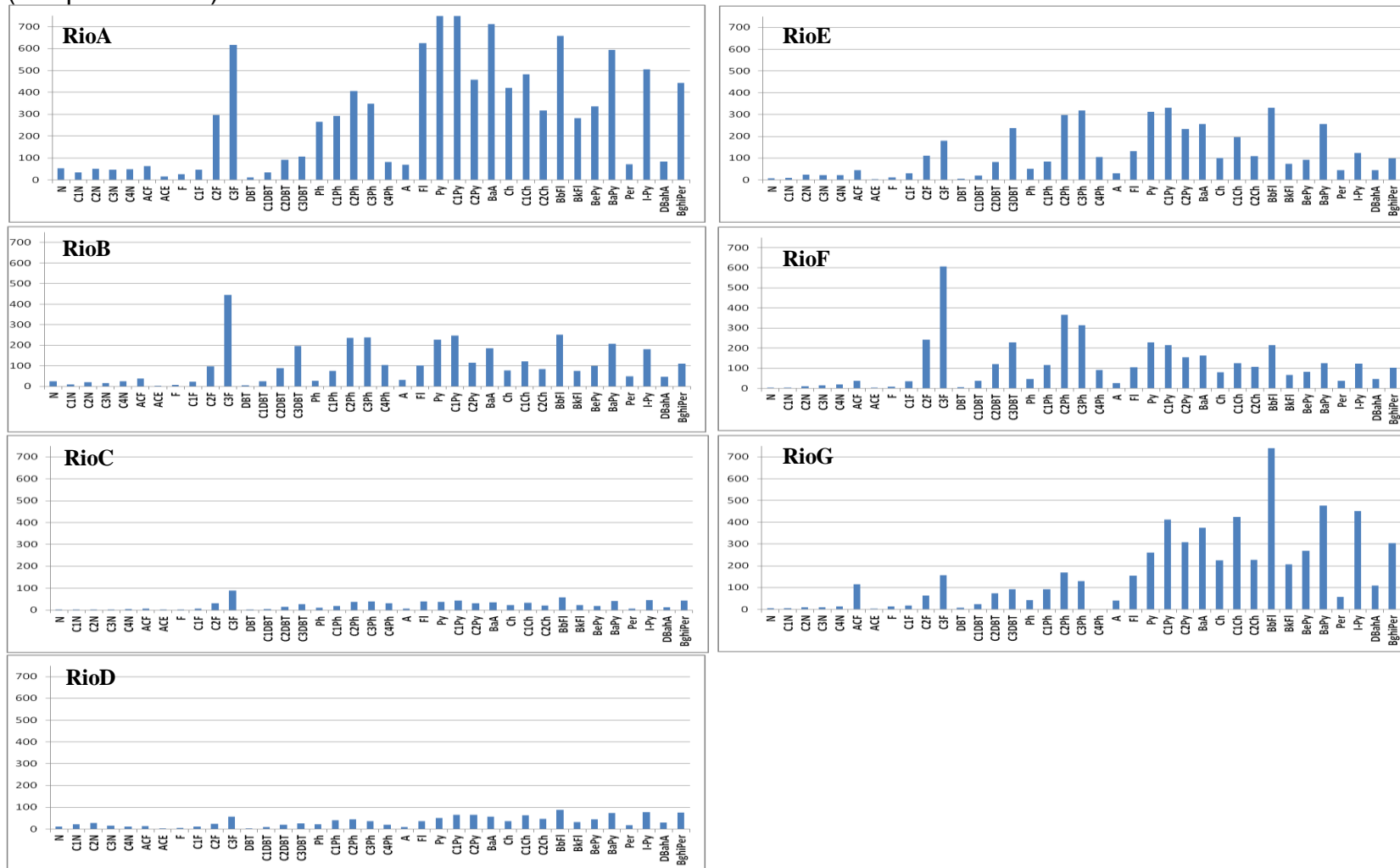


Figura 54 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2009).

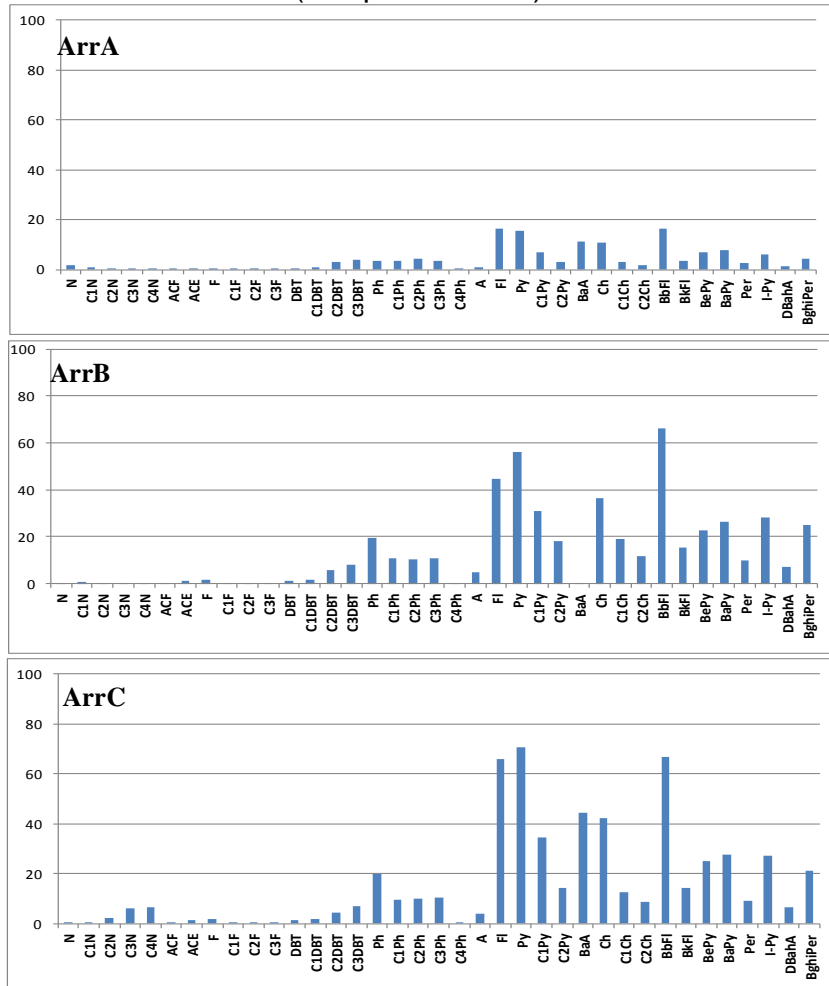


Figura 55 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanha 2010).

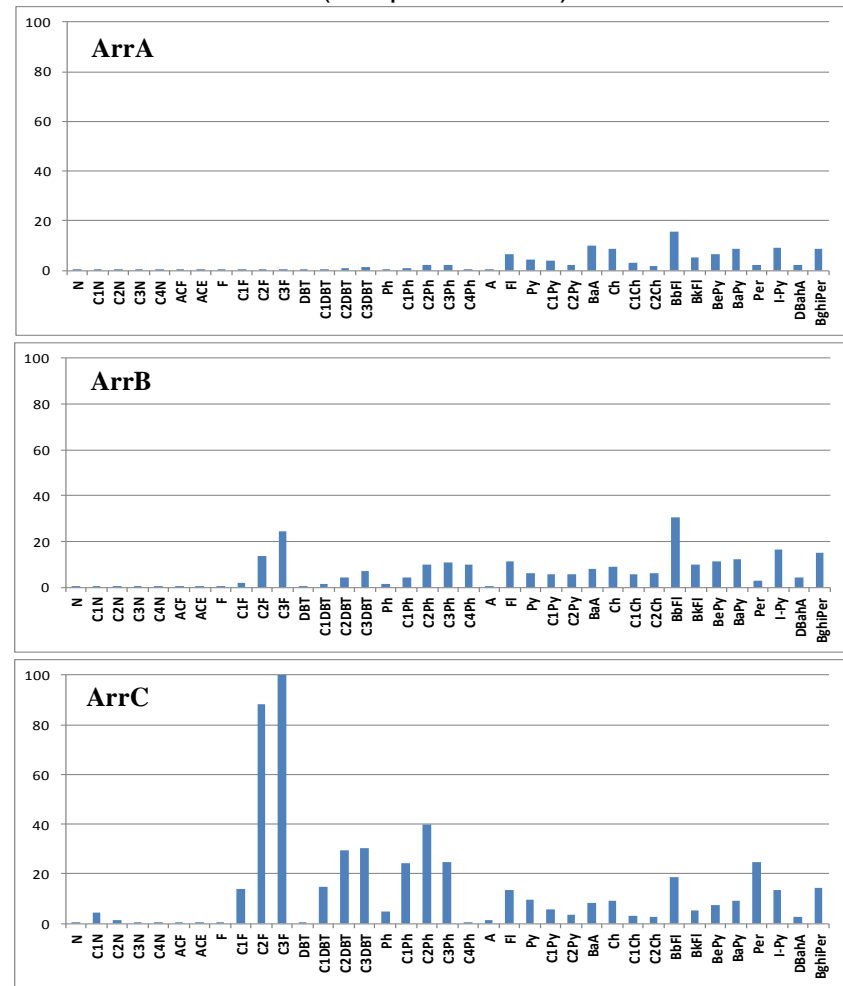


Figura 57 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Macaé-RJ (campanha 2010).

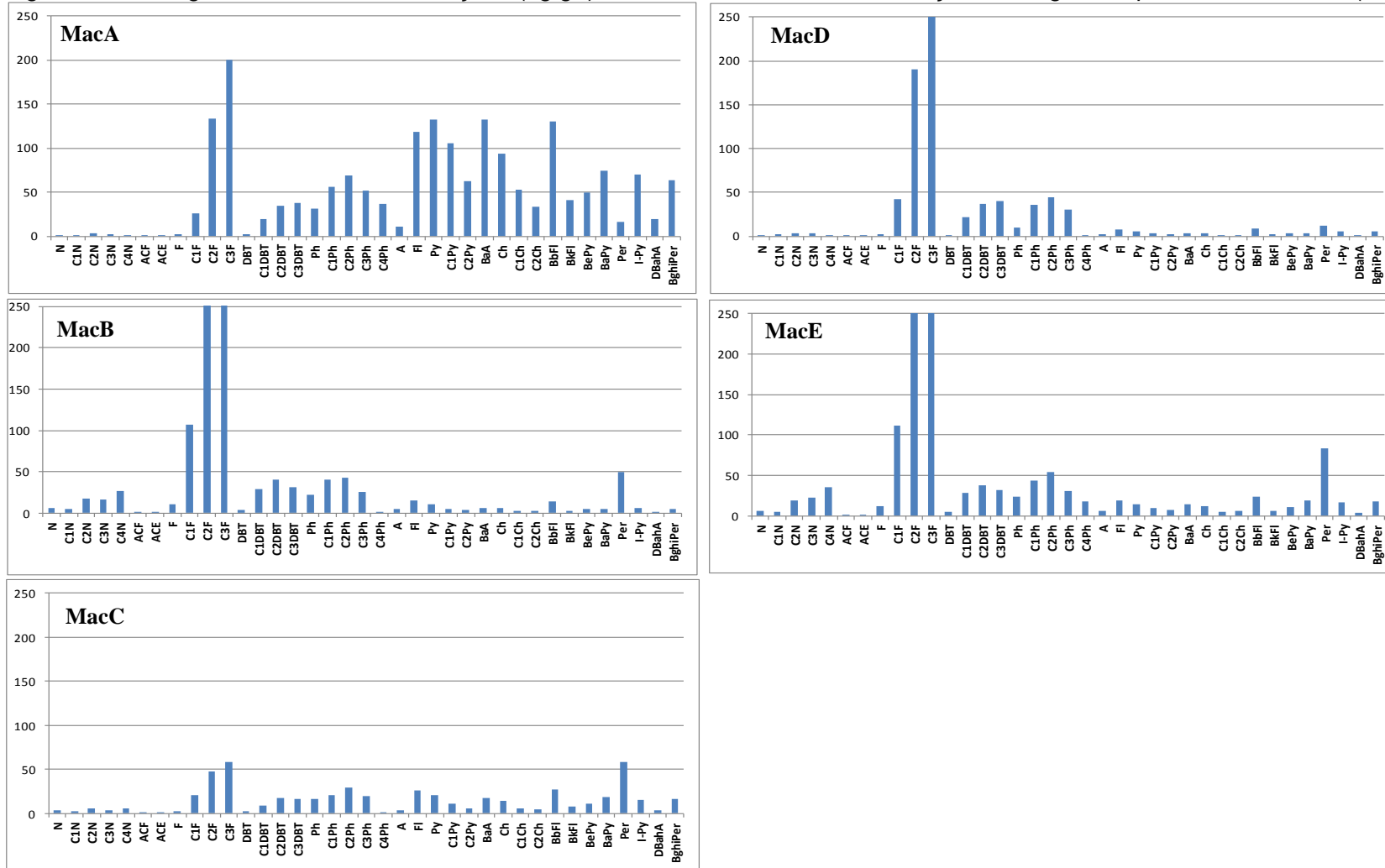


Figura 58 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2009).

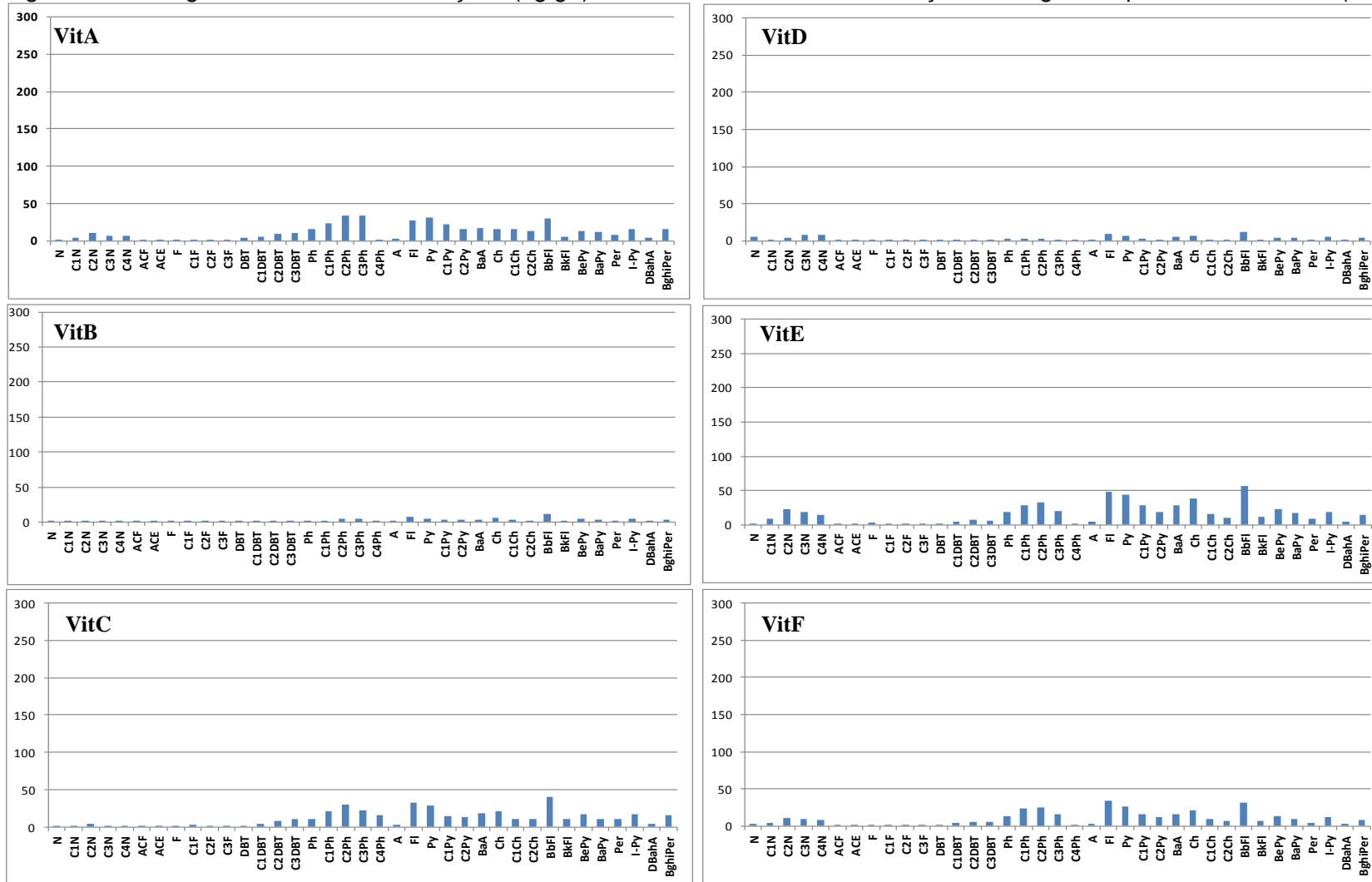
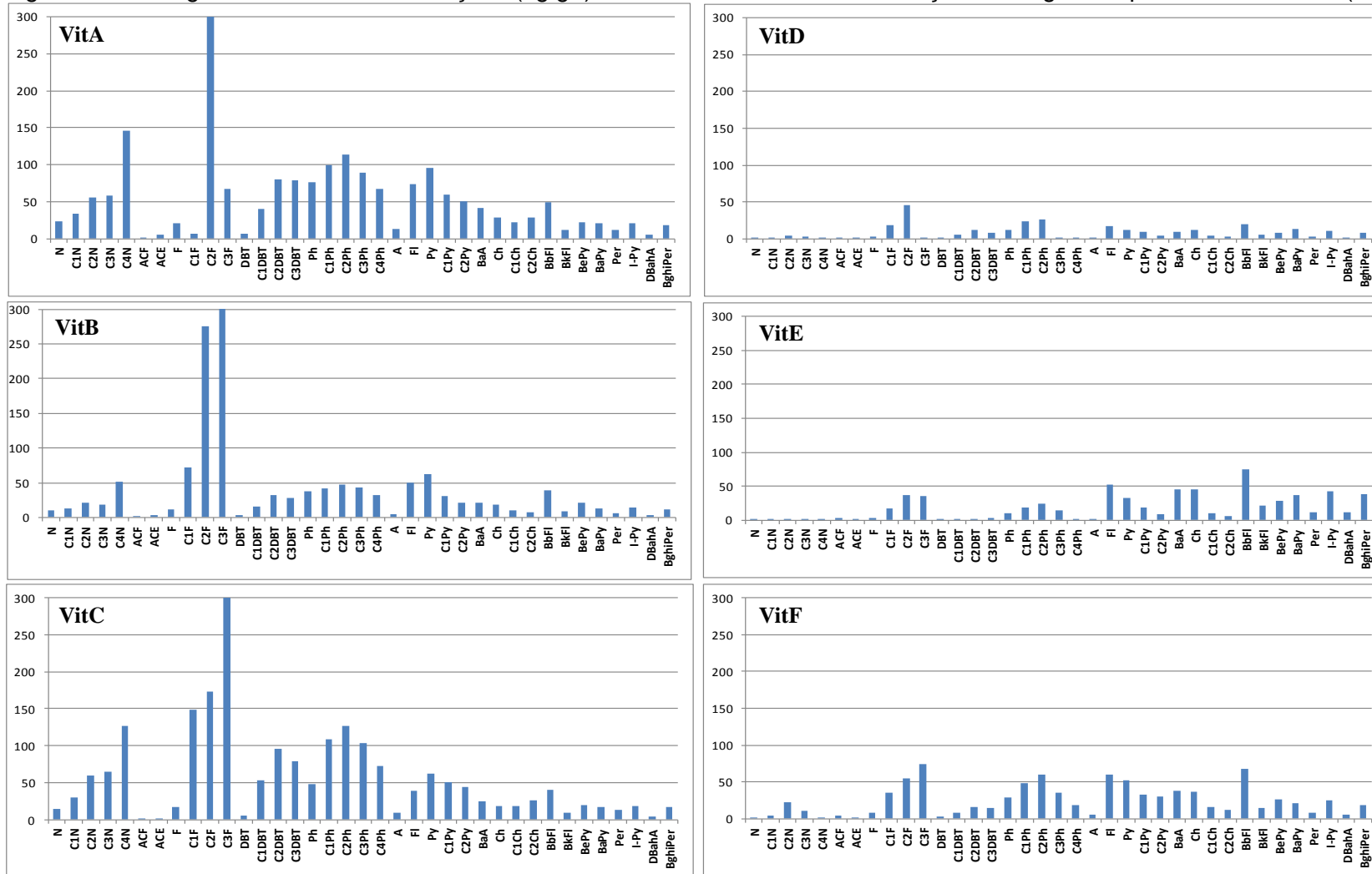
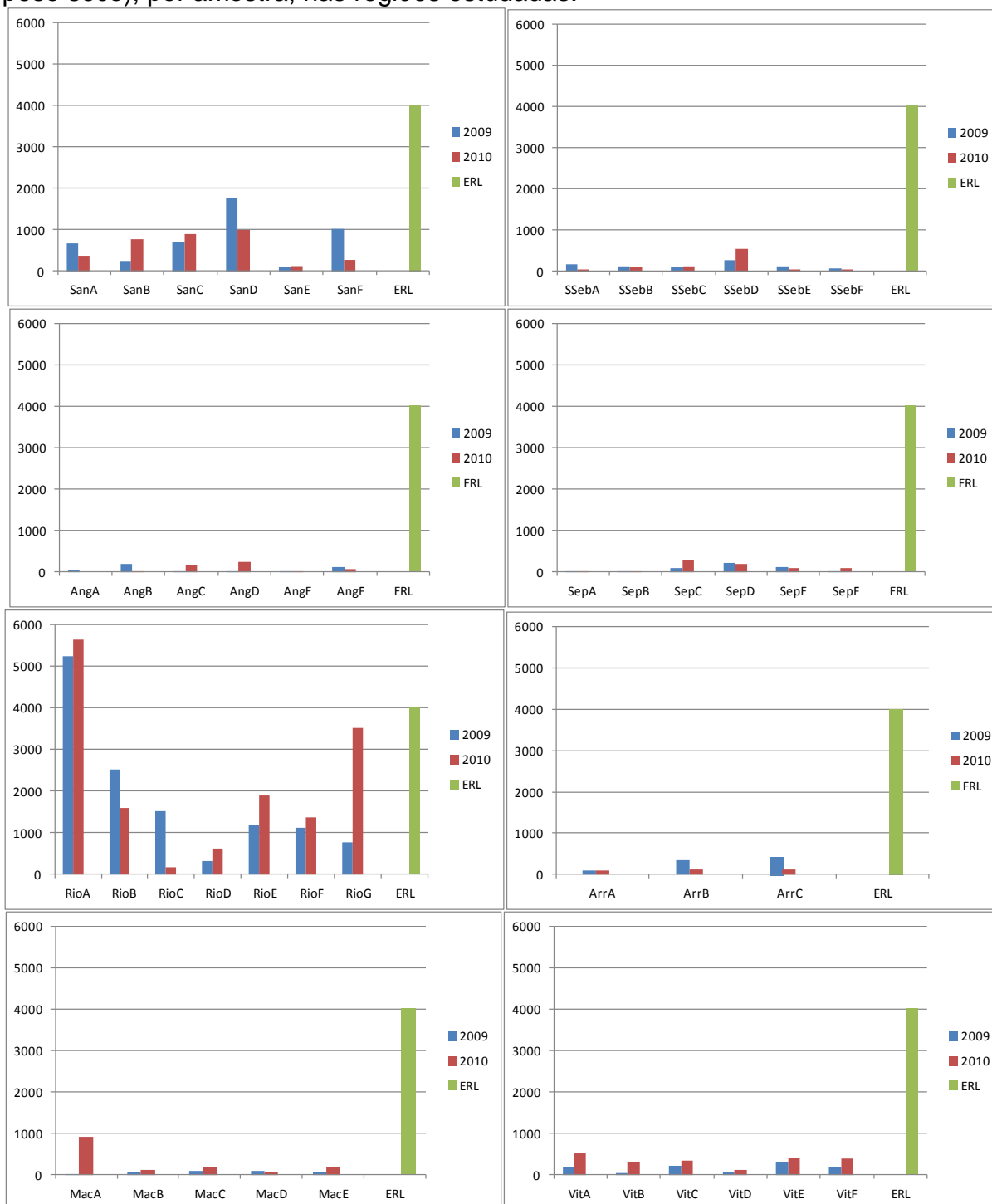


Figura 59 - Histograma com as concentrações (ng g⁻¹) dos HPAs individuais nas estações da região do porto de Vitória-ES (campanha 2010).



Analisando os 16 HPAs prioritários, pode-se observar na Figura 60 que apenas na região do porto do Rio de Janeiro-RJ foram verificadas concentrações do Σ 16 HPAs prioritários superior ao ERL (effective range low) (estação RioA nas duas campanhas), o que implica em admitir que nesta estação efeitos adversos nos sistemas biológicos podem ser verificados (Tam *et al.*, 2001). No entanto, essas concentrações ficaram abaixo do ERM (effective range medium).

Figura 60 - Histograma com as concentrações do $\Sigma 16$ HPAs prioritários (ng g⁻¹, peso seco), por amostra, nas regiões estudadas.



Com relação aos 16 HPAs prioritários individuais, as regiões dos portos de Santos-SP, São Sebastião-SP, Rio de Janeiro-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES

apresentaram amostras com valores de concentrações superiores ao PQT (Padrão de Qualidade Temporária, estabelecido pela Environment Canada) para um ou mais compostos (Tabela 32). Nestas amostras efeitos biológicos adversos podem ser observados devidos às altas concentrações desses HPAs. O composto dibenzo(a,h)antraceno, que é classificado como fortemente carcinogênico (Lee e Yi, 1999) foi encontrado em concentrações acima do PQT em pelo uma amostra em todas as cinco regiões citadas (na região do porto do Rio de Janeiro-RJ este composto foi encontrado em concentrações acima do PQT em todas as amostras nas duas campanhas).

Na região do porto de Santos-SP a única estação que não apresentou concentração acima do PQT para algum dos 16 HPAs prioritários foi a SanE. Esta estação está localizada afastada do porto de Santos, o que pode justificar este fato.

As regiões dos portos de São Sebastião-SP e Vitória-ES apresentaram valores de concentrações acima do PQT apenas para o composto dibenzo(a,h)antraceno (amostras SSebD-2009/2010 e VitE-2010, respectivamente). As estações SSebD e VitE estão situadas próximas aos portos, o que pôde contribuir para as altas concentrações deste composto.

A região do porto de Macaé-RJ apresentou valores de concentrações acima do PQT apenas na amostra MacA-2010 (compostos fluoranteno, benzo(a)antraceno e dibenzo(a,h)antraceno).

As regiões dos portos de Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Arraial do Cabo-RJ não apresentaram valores de concentrações acima do PQT para nenhum dos 16 HPAs prioritários individuais.

Tabela 32 - Concentração de 16 HPA's individuais (ng g^{-1} , peso seco) acima do PQT.

Região Composto	Santos-SP	São Sebastião-SP	Angra dos Reis-RJ	Itaguaí-RJ	Rio de Janeiro-RJ	Arraial do Cabo-RJ	Macaé-RJ	Vitória-ES
N PQT – 34,6	-----	-----	-----	-----	RioA-2009	-----	-----	-----
ACF PQT – 5,87	SanD-2009/2010 SanF-2009 SanC-2010	-----	-----	-----	Todas as amostras	-----	-----	-----
ACE PQT – 6,71	-----	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009 RioC-2009	-----	-----	-----
F PQT – 21,2	-----	-----	-----	-----	RioA-2009/2010	-----	-----	-----
Ph PQT – 86,7	-----	-----	-----	-----	RioA-2009/2010	-----	-----	-----
A PQT – 46,9	-----	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009 RioC-2009	-----	-----	-----
Fl PQT – 113	SanD-2009	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009 RioF-2009 RioE-2010 RioG-2010	-----	MacA-2010	-----
Py PQT – 153	SanD-2009	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009/2010 RioC-2009 RioE-2009/2010 RioF-2010 RioG-2010	-----	-----	-----
BaA PQT – 74,8	SanD-2009/2010 SanF-2009 SanC-2010	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009/2010 RioC-2009 RioE-2009/2010 RioG-2009 RioF-2010 RioG-2010	-----	MacA-2010	-----
Ch PQT – 108	SanD-2009	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioC-2009 RioG-2010	-----	-----	-----
BaPy PQT – 88,8	SanD-2009/2010 SanC-2010	-----	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009/2010 RioC-2009 RioE-2009/2010 RioF-2009/2010 RioG-2010	-----	-----	-----
DBahA PQT – 6,2	SanA-2009/2010 SanB-2009/2010 SanC-2009/2010 SanD-2009/2010 SanF-2009/2010	SSebD-2009 SSebD-2010	-----	-----	Todas as amostras	-----	MacA-2010	VitE-2010

5.5 Identificação de fontes dos Hidrocarbonetos Alifáticos

Para a identificação das fontes dos hidrocarbonetos, as razões diagnósticas utilizadas neste trabalho foram o Índice Preferencial de Carbono (IPC) e a razão MCNR/Hidrocarbonetos Resolvidos. A razão entre os isoprenóides pristano e fitano não foi considerada, pois muitas estações das regiões estudadas apresentaram valores de concentração muito baixos para esses compostos (algumas estações apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método), comprometendo a avaliação deste índice diagnóstico.

Considerando os valores do IPC, os resultados encontrados (Tabelas 13 a 20) na maioria das amostras das regiões dos portos de Santos-SP, São Sebastião-SP e Itaguaí-RJ foram acima (ou em torno) de 4 (faixas de 3,53 a 4,52; de 4,79 a 22,97; e 3,86 a 15,27, respectivamente), mostrando uma predominância dos n-alcanos de maior peso molecular e com número ímpar de átomos de carbono, apontando para uma possível origem biogênica terrestre (vegetais superiores) desses hidrocarbonetos. A amostra SepB-2009 (região do porto de Itaguaí-RJ) não teve o valor do IPC determinado devido às baixas concentrações dos n-alcanos individuais encontrados nesta amostra, enquanto que a amostra SepF-2010 apresentou um valor de IPC de 15,27 bem superior às demais amostras desta região, devido principalmente ao alto valor encontrado do n-alcano n-C₂₁ (4,91 µg g⁻¹), o que pode caracterizar que os hidrocarbonetos existentes no sedimento desta amostra são oriundos do fitoplâncton marinho e algas bentônicas (Taniguchi, 2001). Nas regiões dos portos do Rio de Janeiro-RJ e de Arraial do Cabo-RJ, os valores de IPC encontrados na maioria das amostras foram baixos (em torno de 1), não mostrando considerável predominância dos n-alcanos com número ímpar de átomos de carbonos sobre os de número par de átomos de carbonos, o que indica uma possível origem desses hidrocarbonetos oriunda de petróleo e/ou derivados nestas regiões. Nas demais regiões deste estudo (região dos portos de Angra dos Reis-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES), os valores de IPC variaram bastante, indicando aportes biogênicos, petrogênicos e de misturas de fontes em suas amostras.

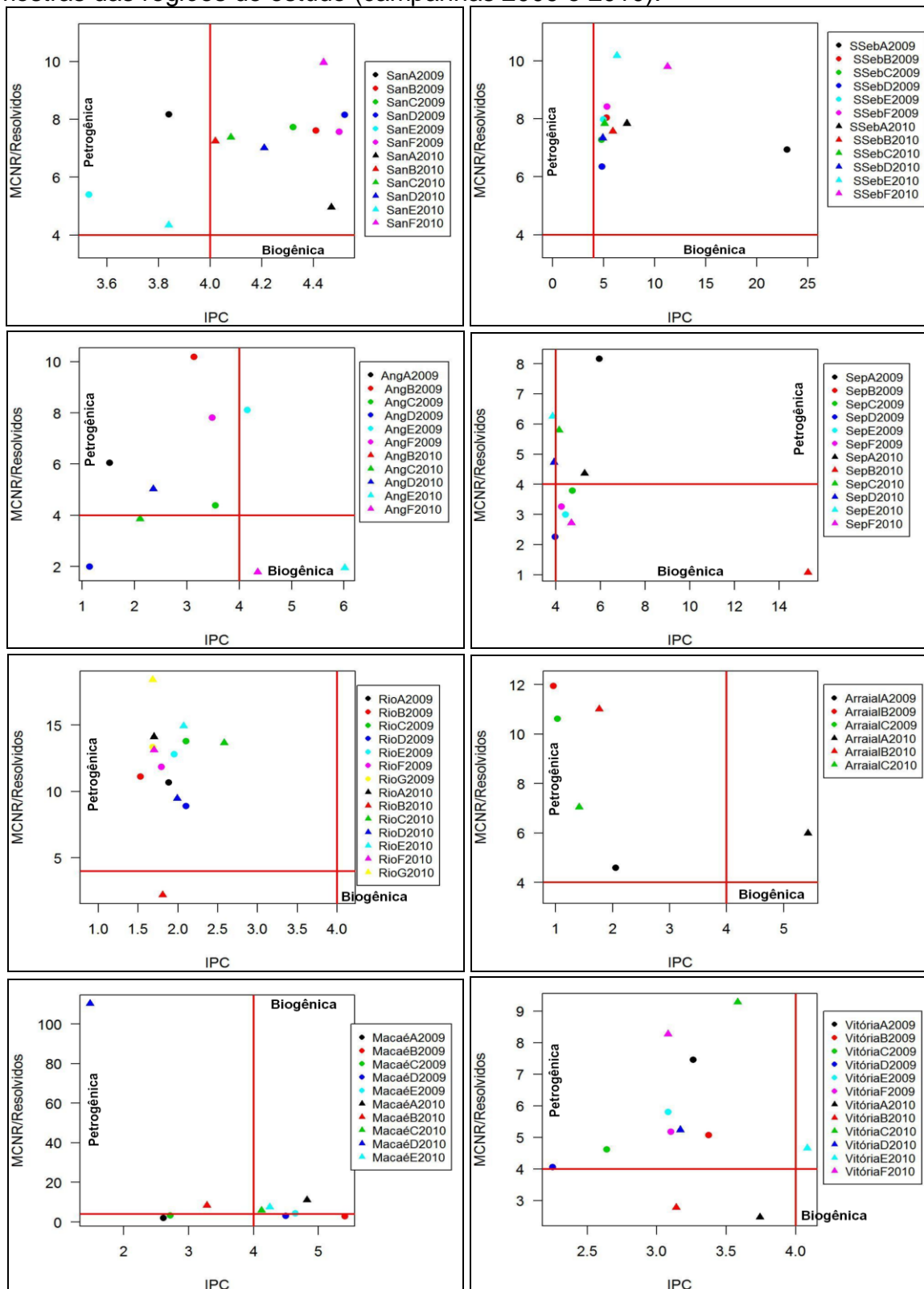
Avaliando a razão diagnóstica MCNR/Hidrocarbonetos Resolvidos, os valores encontrados na maioria das amostras das regiões estudadas (Tabelas 13 a 20)

ficaram em torno ou acima de 4, indicando uma predominância da MCNR sobre os Hidrocarbonetos Resolvidos, o que caracteriza contaminação por resíduos de óleo degradado. Na região do porto de Santos-SP, a razão MCNR/Hidrocarbonetos Resolvidos variou de 4,34 a 9,97; na região do porto de São Sebastião-SP, variou de 6,35 a 10,18; na região do porto de Angra dos Reis-RJ, variou de 1,78 a 10,20 (as amostras que apresentaram baixos valores para esta razão diagnóstica foram AngD-2009 (2,01), AngE-2010 (1,95) e AngF-2010 (1,78)); na região do porto de Itaguaí-RJ, variou de 1,07 a 8,19 (as amostras que apresentaram baixos valores para esta razão diagnóstica foram SepD-2009 (2,27), SepE-2009 (3,00), SepB-2010 (1,07) e SepF-2010 (2,72)); na região do porto do Rio de Janeiro-RJ, variou de 2,19 a 18,42 (a única amostra que apresentou valor para esta razão diagnóstica abaixo de 4 foi RioB-2010 (2,09)); na região do porto de Arraial do Cabo-RJ, variou de 4,60 a 11,95; na região do porto de Macaé-RJ, variou de 2,20 a 110,30 (as amostras que apresentaram baixos valores para esta razão diagnóstica foram MacA-2009 (2,20), MacB-2009 (2,98), MacC-2009 (3,31) e MacD-2009 (3,18)); e na região do porto de Vitória-ES, variou de 2,47 a 9,28 (as amostras que apresentaram baixos valores para esta razão diagnóstica foram VitA-2010 (2,47) e VitB-2010 (2,78)). As amostras que apresentaram valores para a razão diagnóstica MCNR/Hidrocarbonetos Resolvidos muito abaixo de 4, as quais mostram uma predominância da MCNR sobre os Hidrocarbonetos Resolvidos, possuem indicativo de possuírem hidrocarbonetos oriundos de fontes petrogênicas.

Combinando as razões diagnósticas IPC x MCNR/Resolvidos observa-se que os hidrocarbonetos presentes na maioria das amostras das regiões dos portos de Santos-SP, São Sebastião-SP (todas as estações) e Macaé-RJ são predominantemente oriundos de mistura de fontes, enquanto que na maioria das amostras das regiões dos portos do Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ e Vitória-ES são predominantemente oriundos de fontes petrogênicas. As amostras SanA-2009 e SanE-2009/2010 (região do porto de Santos-SP) e MacB-2010 e MacD-2010 (região do porto de Macaé-RJ) apresentaram para esta combinação de índices diagnósticos uma possível contaminação petrogênica, enquanto que as amostras Rio-2010 (região do porto do Rio de Janeiro-RJ), Arr-2010 (região do porto de Arraial do Cabo-RJ) e VitA-2010, VitB-2010 e VitE-2010 (região do porto de Vitória-ES) apresentaram uma possível contaminação por mistura de fontes. Apenas as regiões

dos portos de Angra dos Reis-RJ e Itaguaí-RJ apresentaram em suas amostras indicativos de origem dos hidrocarbonetos alifáticos de diversas fontes: petrogênica, biogênica, e mistura de fontes (Figura 61).

Figura 61 - Cross plot das razões diagnósticas: IPC x MCNR/Resolvidos das amostras das regiões de estudo (campanhas 2009 e 2010).



5.6 Identificação de fontes dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Para a identificação das possíveis fontes dos hidrocarbonetos, os índices diagnósticos utilizados neste trabalho foram as razões entre: (i) as concentrações dos HPAs de baixo peso molecular (2-3 anéis aromáticos) e dos HPAs de alto peso molecular (4-6 anéis aromáticos) ($\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$); (ii) a concentração do antraceno e a soma das concentrações do antraceno e do fenantreno ($A/A+Ph$); (iii) a concentração do fluoranteno e a soma das concentrações do fluoranteno e do pireno ($Fl/Fl+Py$); (iv) a concentração do benzo(a)antraceno e a soma das concentrações do benzo(a)antraceno e do criseno ($BaA/BaA+Ch$); (v) a concentração do indeno(1,2,3-cd)pireno e a soma das concentrações do indeno(1,2,3)pireno e do benzo(ghi)perileno ($I-Py/I-Py+BghiPer$); e (vi) a soma das concentrações dos HPAs de 3-6 anéis (acenaftileno, acenafteno, antraceno, fluoreno, pireno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno, indeno(1,2,3-cd)pireno, dibenzo(ah)antraceno e benzo(ghi)perileno) e a soma das concentrações das 5 séries de HPAs alquilados (naftaleno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, C_2 naftaleno, C_3 naftaleno, C_4 naftaleno, fenantreno, C_1 fenantreno, C_2 fenantreno, C_3 fenantreno, C_4 fenantreno, fluoreno, C_1 fluoreno, C_2 fluoreno, C_3 fluoreno, criseno, C_1 criseno, C_2 criseno, dibenzotiofeno, C_1 dibenzotiofeno, C_2 dibenzotiofeno e C_3 dibenzotiofeno) ($\Sigma(\text{HPA 3-6 anéis})/\Sigma(5 \text{ séries HPA alquilados})$).

A Tabela 33 mostra que os resultados encontrados para as razões diagnósticas empregadas neste estudo apontam para uma predominância de fontes pirolíticas dos HPAs. Das seis razões diagnósticas utilizadas, três delas ($A/A+Ph$; $BaA/BaA+Ch$; e $I-Py/I-Py+BghiPer$) apontaram para fontes pirolíticas em todas as amostras das regiões estudadas. A razão diagnóstica $\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$ também mostrou a predominância de fontes pirolíticas em quase todas as amostras das regiões estudadas, sendo as únicas exceções as amostras AngF-2009 e AngB-2010 (região do porto de Angra dos Reis-RJ). A razão diagnóstica $Fl/Fl+Py$ mostrou o predomínio de fontes pirolíticas em todas as amostras das regiões dos portos de Santos-SP, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES. Nas outras regiões (portos de São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Rio de Janeiro-RJ) esta

razão diagnóstica apontou para fontes pirolíticas e petrogênicas. A razão diagnóstica $\sum(\text{HPA 3-6 anéis})/\sum(5 \text{ séries HPA alquilados})$ apontou para fontes pirolíticas, petrogênicas e misturas de fontes para todas as regiões estudadas. Nas regiões dos portos de Santos-SP, Rio de Janeiro-RJ, Arraial do Cabo-RJ e Macaé-RJ, esta razão diagnóstica apontou para fontes pirolíticas para a maioria das amostras, enquanto para as regiões dos portos de São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ e Itaguaí-RJ, esta razão diagnóstica apontou para misturas de fontes na maioria das amostras.

Tabela 33 - Razões diagnósticas para identificação de fontes de HPAs.

		Santos-SP	São Sebastião-SP	Angra dos Reis-RJ	Itaguaí-RJ	Rio de Janeiro-RJ	Arraial do Cabo-RJ	Macaé-RJ	Vitória-ES
$\Sigma LMW/\Sigma HMW$	< 1 Pirofítica	Todas as amostras	Todas as amostras	AngA-2009 AngB-2009 AngC-2009/2010 AngD-2009/2010 AngE-2009/2010 AngF-2010	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras
	> 1 Petrogênica	-----	-----	AngF-2009 AngB-2010	-----	-----	-----	-----	-----
A/A+Ph	< 0,1 Petrogênica	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	> 0,1 Pirofítica	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras (nd para as amostras AngA-2009, AngC-2009 e AngD-2009)	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras
F/Fl+Py	< 0,4 Petrogênica	-----	SSebA-2009/2010 SSebE-2010 SSebF-2010	AngB-2010 AngC-2010	SepB-2009 SepD-2009/2010 SepE-2009 SepF-2010	RioB-2009/2010 RioC-2009 RioE-2009/2010 RioF-2010 RioG-2010	-----	-----	-----
	0,4 > e < 0,5 Pirofítica (petróleo)	SanA-2009 SanB-2009/2010 SanC-2009/2010 SanD-2009/2010 SanF-2009/2010	SSebB-2009/2010 SSebC-2010 SSebD-2010	AngD-2009/2010	SepC-2009/2010 SepA-2010 SepB-2010 SepE-2010	RioD-2009/2010 RioG-2009 RioA-2010	ArrB-2009 ArrC-2009	MacA-2010	VitA-2009/2010 VitB-2010 VitC-2010
	> 0,5 Pirofítica (carvão)	SanE-2009/2010 SanA-2010	SSebC-2009 SSebD-2009 SSebE-2009 SSebF-2009	AngA-2009 AngB-2009 AngC-2009 AngE-2009/2010 AngF-2009/2010	SepA-2009 SepF-2009	RioA-2009 RioF-2009 RioC-2010	ArrA-2009/2010 ArrB-2010 ArrC-2010	MacA-2009 MacB-2009/2010 MacC-2009/2010 MacD-2009/2010 MacE-2009/2010	VitB-2009 VitC-2009 VitD-2009/2010 VitE-2009/2010 VitF-2009/2010
BaA/BaA+Ch	< 0,2 Petrogênica	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	> 0,35 Pirofítica	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras	Todas as amostras
I-Py/L-Py+BghiPer	< 0,2 Petrogênica	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	0,2 > e < 0,5 Pirofítica (petróleo)	SanA-2010 SanF-2010	SSebA-2010 SSebC-2010	AngA-2009 AngC-2009/2010	SepC-2009 SepD-2009/2010 SepA-2010 SepB-2010 SepF-2010	-----	ArrC-2010	MacB-2009 MacC-2009/2010 MacE-2009	-----
	> 0,5 Pirofítica (carvão)	SanA-2009 SanB-2009/2010 SanC-2009/2010 SanD-2009/2010 SanE-2009/2010 SanF-2009	SSebA-2009 SSebB-2009/2010 SSebC-2009 SSebD-2009/2010 SSebE-2009/2010 SSebF-2009/2010	AngB-2009/2010 AngD-2009/2010 AngE-2009/2010 AngF-2009/2010	SepA-2009 SepE-2009/2010 SepF-2009 SepC-2010	Todas as amostras	ArrA-2009/2010 ArrB-2009/2010 ArrC-2009	MacA-2009/2010 MacB-2010 MacC-2009 MacD-2009/2010 MacE-2009	Todas as amostras
Σ (HPAs 3-6 anéis/ Σ (5 séries HPAs alquilados)	< 0,05 Petrogênica	-----	SSebA-2010 SSebE-2010 SSebF-2010	AngE-2009 AngF-2009 AngB-2010 AngC-2010	SepB-2009/2010 SepC-2009 SepE-2009 SepA-2010	-----	ArrC-2010	-----	-----
	> 0,8 Pirofítica	SanA-2009 SanB-2009/2010 SanC-2009/2010 SanD-2009/2010 SanE-2009/2010 SanF-2009	SSebA-2009 SSebD-2009	-----	-----	RioA-2009/2010 RioB-2009 RioC-2009/2010 RioD-2009/2010 RioE-2009/2010 RioF-2009 RioG-2009/2010	ArrA-2009/2010 ArrB-2009/2010 ArrC-2009	MacA-2009/2010 MacB-2009/2010 MacC-2009 MacD-2009 MacE-2009/2010	VitA-2009 VitB-2009 VitC-2009 VitD-2009 VitE-2009/2010 VitF-2009

Algumas das razões diagnósticas verificadas neste estudo foram confrontadas entre si com o objetivo de confirmar as possíveis fontes dos HPAs nas regiões estudadas. Na relação entre as razões diagnósticas $\sum(\text{HPA 3-6 anéis})/\sum(5 \text{ séries HPA alquilados})$ (índice pirolítico) e $\text{FI}/\text{FI}+\text{Py}$ (Figura 62), pode-se inferir a predominância de fontes pirolíticas na maiorias das amostras das regiões dos portos de Santos-SP, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES, enquanto que nas regiões dos portos de São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ e Itaguaí-RJ a predominância na maioria das amostras foi de HPAs originários de mistura de fontes. Na região do porto do Rio de Janeiro-RJ, a relação entre as razões diagnósticas $\sum(\text{HPA 3-6 anéis})/\sum(5 \text{ séries HPA alquilados})$ (índice pirolítico) e $\text{FI}/\text{FI}+\text{Py}$ mostrou que metade das amostras apresentou HPAs de fontes pirolíticas e a outra metade de mistura de fontes.

Na relação entre as razões diagnósticas $\text{I-Py}/(\text{I-Py}+\text{BghiPer})$ e $\text{BaA}/\text{BaA}+\text{Ch}$ (Figura 63), a predominância de fontes pirolíticas ficou evidente na maioria das amostras de todas as regiões estudadas. Já na relação entre as razões diagnósticas $\text{I-Py}/(\text{I-Py}+\text{BghiPer})$ e $\text{FI}/\text{FI}+\text{Py}$ (Figura 64) ficou evidente fontes pirolíticas e misturas de fontes para a maioria das amostras das regiões estudadas.

Figura 62 - Cross plot das razões diagnósticas: $\Sigma(\text{HPAs 3-6 anéis})/\Sigma(\text{5séries HPAs alquilados})$ vs. $\text{FI}/(\text{FI}+\text{Py})$ das amostras das regiões deste estudo (campanhas 2009 e 2010).

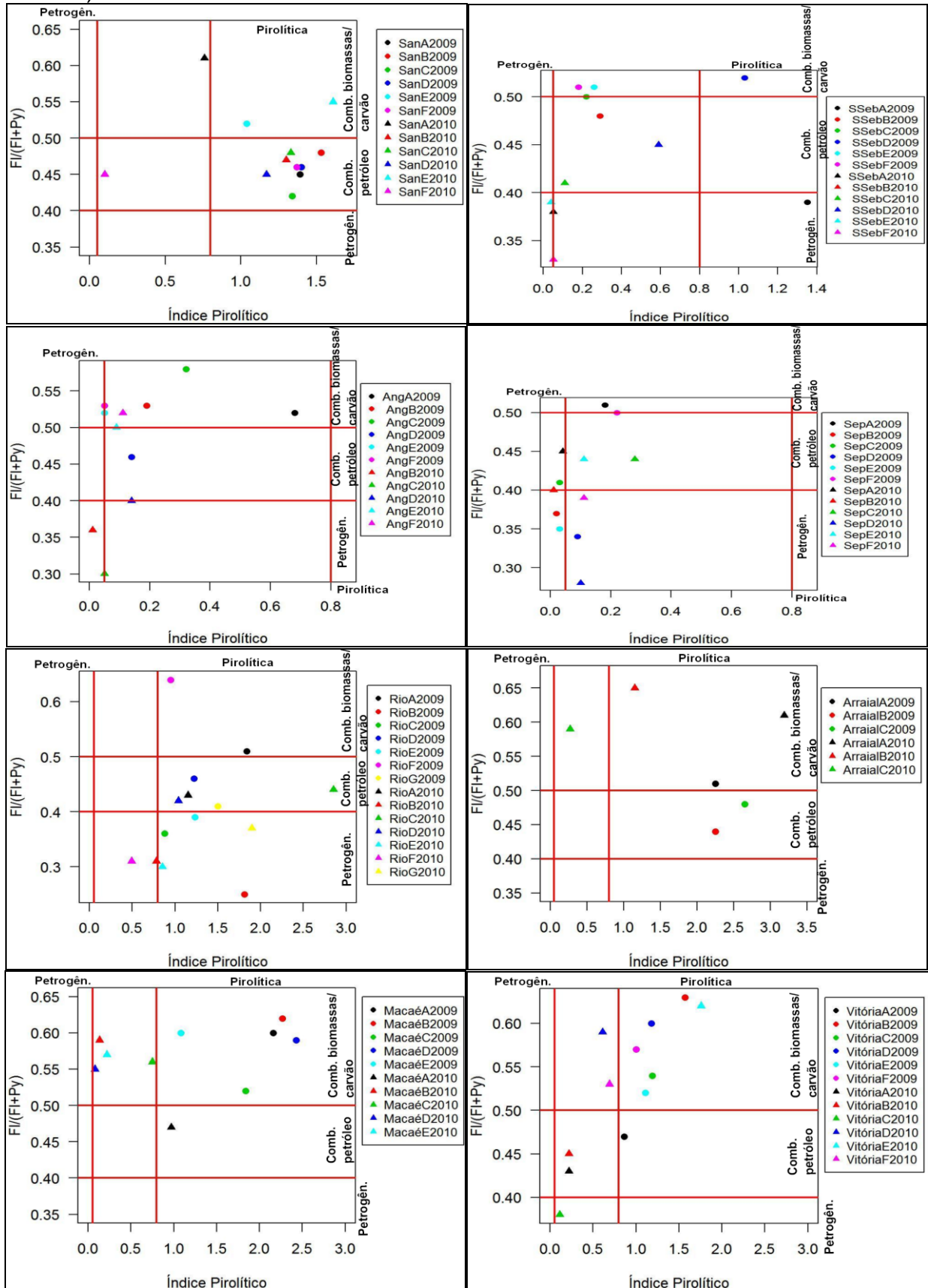


Figura 63 - Cross plot das razões diagnósticas: $I\text{-Py}/(I\text{-Py}+B(\text{ghi})\text{Per})$ vs. $BaA/(BaA+Ch)$ das amostras da região deste estudo (campanhas 2009 e 2010).

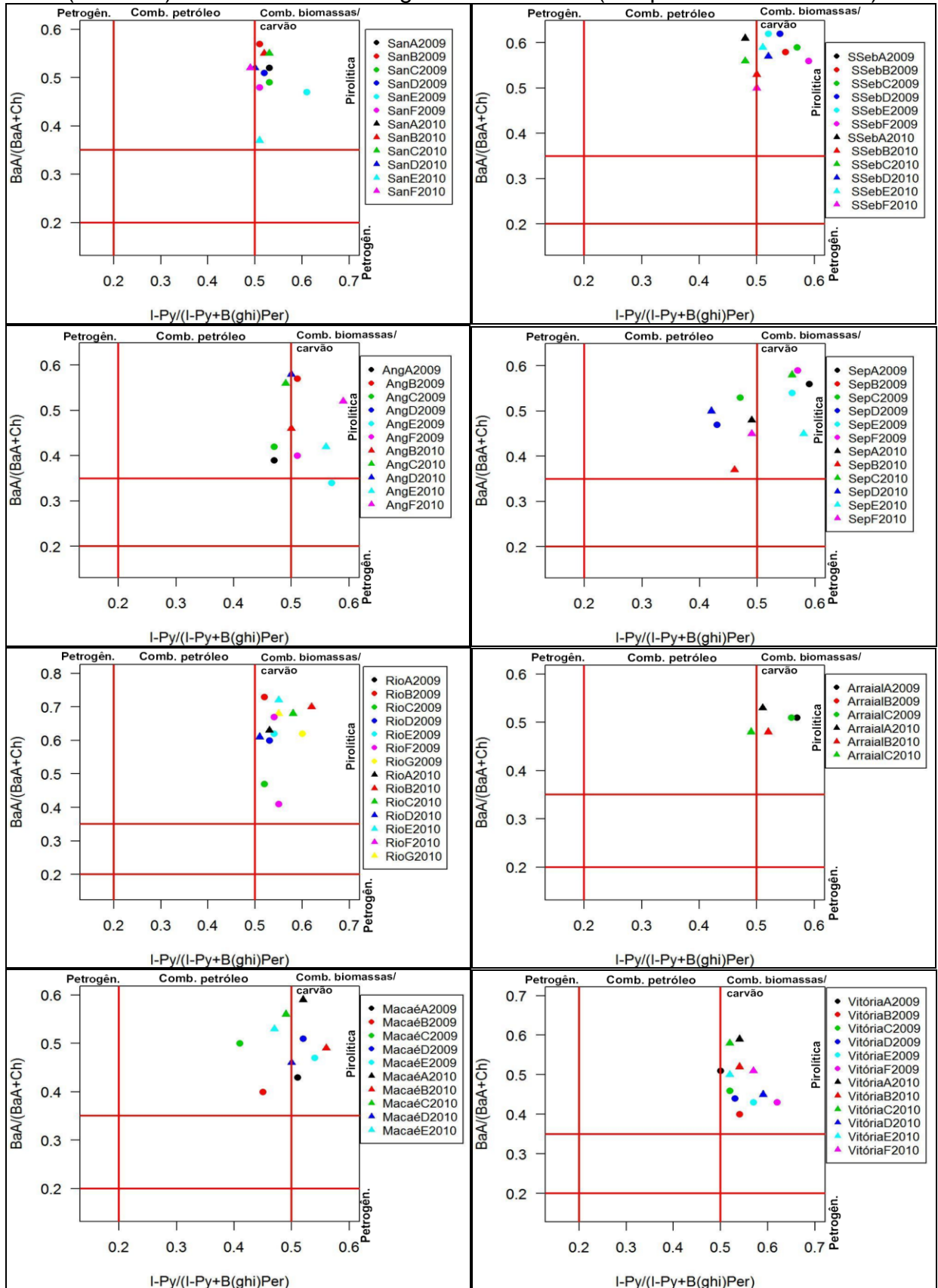
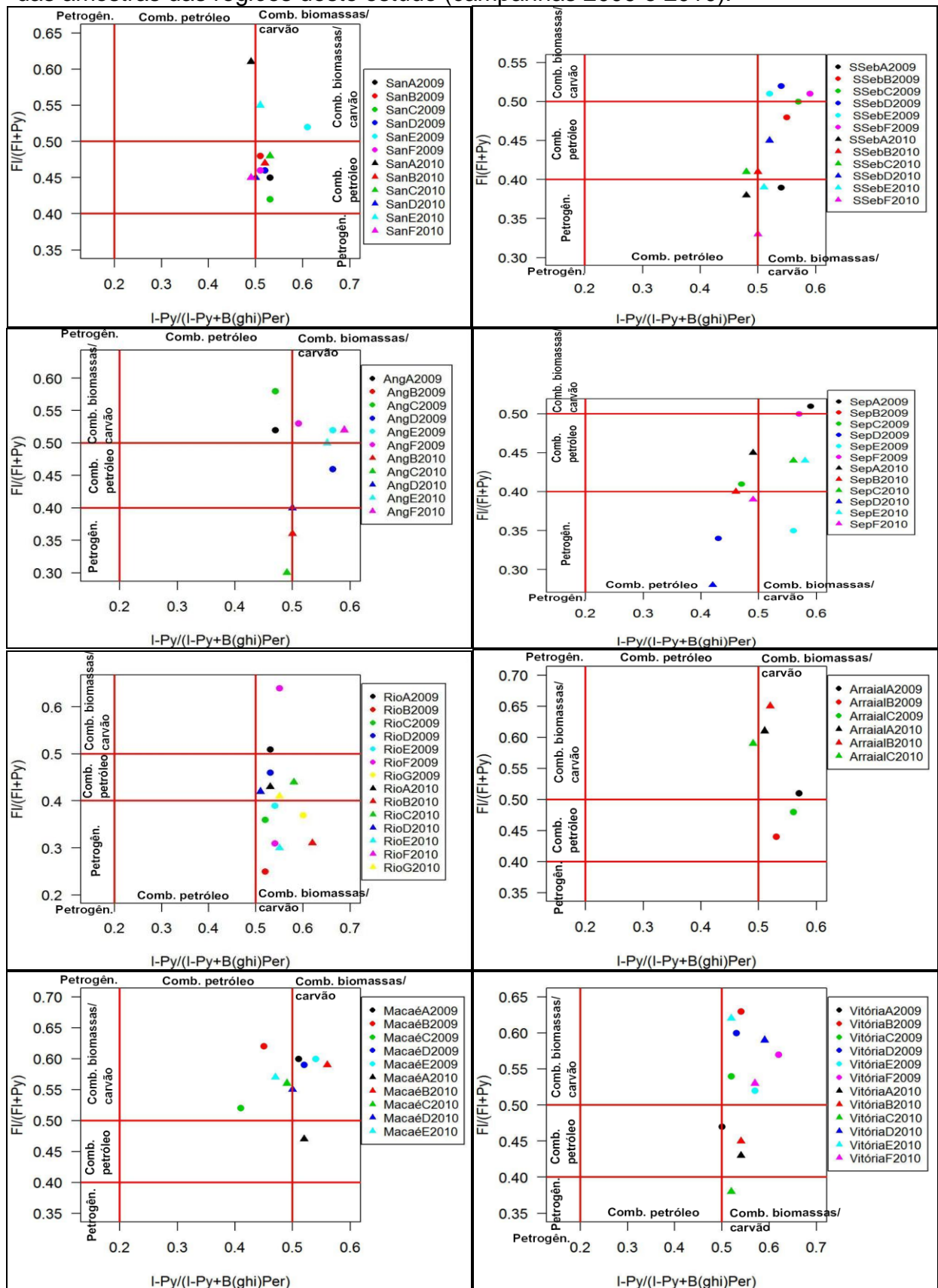
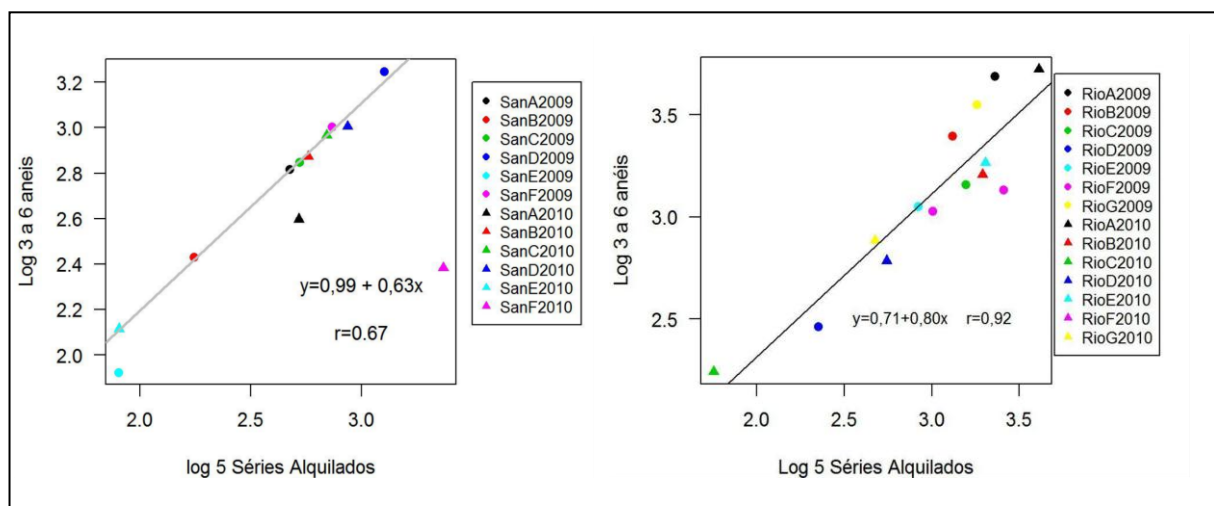


Figura 64 - Cross plot das razões diagnósticas: $I-Py/(I-Py+B(ghi)Per)$ vs. $Fl/(Fl+Py)$ das amostras das regiões deste estudo (campanhas 2009 e 2010).



Outra maneira de verificar as possíveis fontes dos HPAs é por meio da relação linear entre o log da Série dos 5 alquilados e o log de HPAs com 3–6 anéis. No entanto, apenas nas regiões dos portos de Santos-SP e Rio de Janeiro-RJ esta relação apresentou uma correlação significativa (Figura 65). Para estas regiões, a relação linear entre o log da Série dos 5 alquilados e o log de HPAs com 3–6 anéis apontou para mistura de fontes como sendo a principal origem dos HPAs. Este fato poder verificado observando a boa linearidade entre os pontos do gráfico.

Figura 65 - Bi-plot das razões diagnósticas: log 5 Séries Alquilados vs. log 3–6 anéis (indicador de origem pirolítica) das amostras das regiões dos portos de Santos-SP e Rio de Janeiro-RJ (campanhas 2009 e 2010).



5.7 Análise comparativa entre as regiões estudadas.

5.7.1 Análise comparativa das regiões estudadas em relação à classificação quanto ao porte dos portos e as concentrações de n-alcenos Totais, Hidrocarbonetos Alifáticos, HPAs Totais e 16 HPAs prioritários.

Relacionando as concentrações de Total de n-alcenos e Total de Alifáticos das regiões portuárias estudadas com a classificação dos portos quanto ao seu porte em cada uma das regiões, observa-se que não é possível estabelecer uma

relação direta entre o grau de intensidade das atividades portuárias e às concentrações desses hidrocarbonetos (Tabela 34). As regiões dos portos de Santos-SP e Rio de Janeiro-RJ, por exemplo, que contém portos de grande porte, apresentaram concentrações médias de Total de n-alcenos e Total de Alifáticos mais altas do que as concentrações médias encontradas nas regiões dos portos de Angra dos Reis-RJ, Arraial do Cabo-RJ e Macaé-RJ, cujos portos foram classificados como de pequeno porte. No entanto, as regiões dos portos de São Sebastião-SP e Vitória-ES, cujos portos também são classificados como de grande porte, apresentaram baixas concentrações médias destes compostos, abaixo, inclusive, do valor médio encontrado na região do porto de Angra dos Reis-RJ, classificado como porto de pequeno porte.

Tabela 34 - Concentração de Total de n-alcenos e Total de Alifáticos (média \pm desvio-padrão e faixa de concentração) em sedimentos das regiões portuárias estudadas neste trabalho.

Região	Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco)	Total de Alifáticos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco)	Classificação dos portos quanto ao porte (Inea, 2009)
Porto de Santos-SP	6,03 \pm 3,87 (1,55 – 12,68)	123,16 \pm 86,12 (22,98 – 332,54)	Grande porte
Porto de São Sebastião-SP	2,12 \pm 0,91 (0,22 – 3,53)	35,29 \pm 15,22 (7,60 – 62,74)	Grande porte
Porto de Angra dos Reis-RJ	2,09 \pm 1,50 (0,46 – 4,95)	56,99 \pm 78,39 (4,74 – 237,00)	Pequeno porte
Porto de Itaguaí-RJ	4,56 \pm 2,80 (0,46 – 9,44)	26,55 \pm 12,19 (6,89 – 42,82)	Médio porte
Porto do Rio de Janeiro-RJ	4,36 \pm 1,81 (1,08 – 7,56)	179,22 \pm 108,16 (35,04 – 467,01)	Grande porte
Porto de Arraial do Cabo-RJ	1,25 \pm 1,59 (0,20 – 4,35)	51,54 \pm 39,50 (6,83 – 99,87)	Pequeno porte
Porto de Macaé-RJ	3,24 \pm 1,92 (0,18 – 7,12)	50,42 \pm 81,30 (2,21 – 226,76)	Pequeno porte
Porto de Vitória-ES	3,95 \pm 3,21 (0,45 – 10,39)	45,31 \pm 32,84 (7,18 – 109,96)	Grande porte

A mesma interpretação pode ser feita relacionando as médias das concentrações dos HPAs Totais e do somatório dos 16 HPAs prioritários das regiões portuárias estudadas com a classificação dos portos quanto ao seu porte (Tabela 35). Considerando as concentrações médias dos HPAs Totais, as regiões dos portos do Rio de Janeiro-RJ e de Santos-SP apresentaram os maiores valores, justificando que, como são classificados como portos de grande porte, apresentam as maiores

concentrações desses contaminantes. A região do porto do Rio de Janeiro-RJ apresentou a maior concentração média, o que mostra o alto grau de contaminação da Baía de Guanabara. As regiões dos portos de São Sebastião-SP e Vitória-ES, que também possuem portos classificados como de grande porte, apresentaram faixa de concentrações de HPAs Totais inferiores às encontradas nas regiões dos portos do Rio de Janeiro-RJ e Santos-SP, porém similares às faixas de concentrações encontradas em regiões com portos classificados como de médio porte (porto de Itaguaí-RJ) e pequeno porte (Angra dos Reis-RJ e Macaé-RJ). A região do porto de Arraial do Cabo-RJ, considerado neste estudo de pequeno porte, apresentou a menor faixa de concentração de HPAs Totais, sendo ele, pelas suas características, o porto com menor intensidade de atividades portuárias.

Tabela 35 - Concentração de HPAs Totais e dos 16 HPAs prioritários (média \pm desvio-padrão e faixa de concentração) em sedimentos das regiões portuárias estudadas neste trabalho.

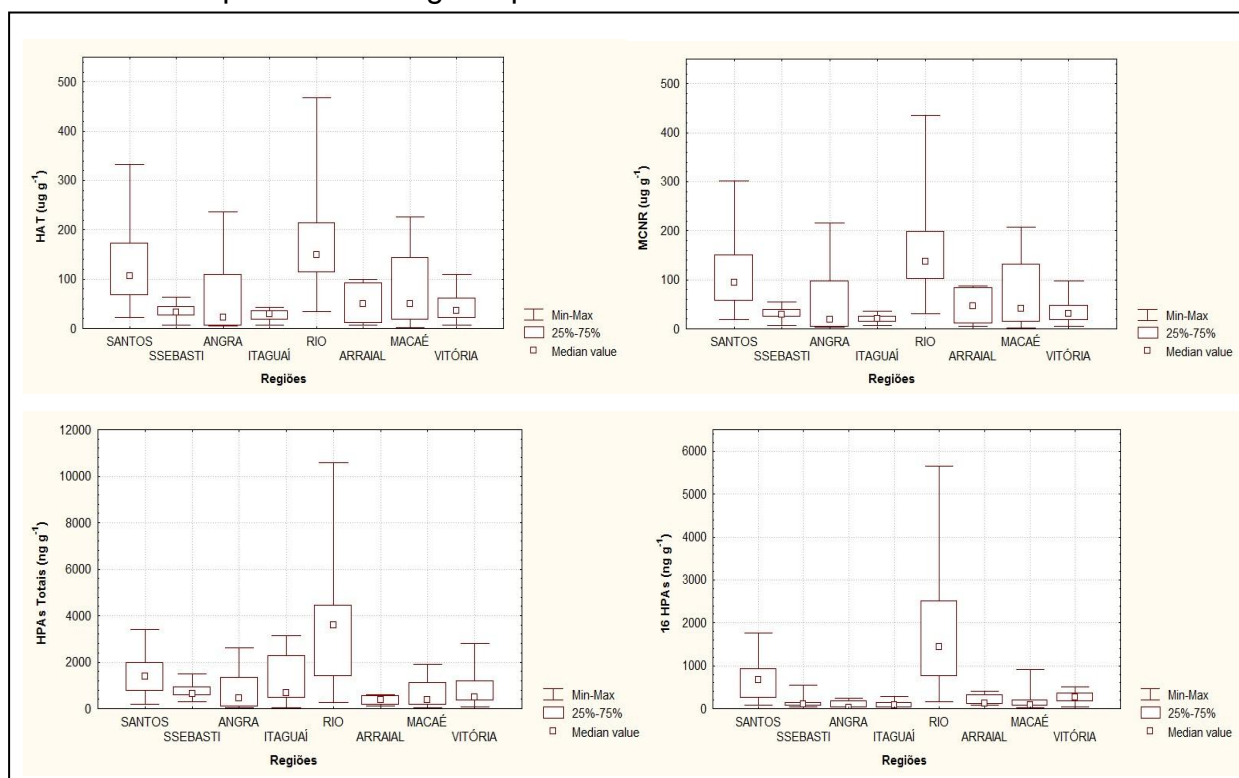
Região	HPAs Totais (ng g ⁻¹ , peso seco)	Σ 16 HPAs prioritários (ng g ⁻¹ , peso seco)	Classificação dos portos quanto ao porte (Inea, 2009)
Porto de Santos-SP	1470,24 \pm 958,41 (180,93 – 3397,11)	653,93 \pm 482,81 (80,94 – 1763,84)	Grande porte
Porto de São Sebastião-SP	756,25 \pm 350,28 (301,07 – 1493,64)	142,35 \pm 142,35 (39,65 – 545,50)	Grande porte
Porto de Angra dos Reis-RJ	777,62 \pm 821,32 (48,15 – 2626,52)	82,33 \pm 84,62 (7,19 – 246,89)	Pequeno porte
Porto de Itaguaí-RJ	1221,15 \pm 1070,87 (44,94 – 3138,36)	92,28 \pm 93,14 (7,81 – 289,60)	Médio porte
Porto do Rio de Janeiro-RJ	3547,27 \pm 3081,18 (258,61 – 10566,03)	1879,05 \pm 1792,69 (166,11 – 5640,71)	Grande porte
Porto de Arraial do Cabo-RJ	366,26 \pm 222,89 (111,65 – 614,01)	194,83 \pm 141,65 (82,09 – 414,24)	Pequeno porte
Porto de Macaé-RJ	643,97 \pm 637,61 (30,65 – 1915,95)	182,46 \pm 265,87 (20,56 – 922,01)	Pequeno porte
Porto de Vitória-ES	868,78 \pm 874,56 (89,03 – 2806,43)	258,84 \pm 142,89 (50,76 – 506,64)	Grande porte

A partir da análise das concentrações do somatório dos 16 HPAs prioritários (Tabela 35), observa-se que a região do porto do Rio de Janeiro-RJ (estações RioA-2009/2010) foi a única a apresentar concentrações acima do ERL (effects range-low), que representam um limite inferior para as concentrações dos compostos, abaixo dos quais raramente são observados efeitos biológicos adversos. Para as demais regiões portuárias estudadas, as concentrações dos Σ 16 HPAs prioritários foram inferiores ao ERL. Deste modo, não foi possível estabelecer relações claras

entre a intensidade da região portuária com as concentrações dos $\Sigma 16$ HPAs prioritários, já que portos também considerados de grande porte, tais como o de Santos-SP, São Sebastião-SP e o de Vitória-ES não apresentaram valores de concentrações do $\Sigma 16$ HPAs prioritários acima do ERL.

Comparando as concentrações do Total de Alifáticos, da MCNR, do Total de HPAs e dos 16 HPAs prioritários, observa-se variação entre a maioria das regiões (Figura 66). As regiões dos portos de Santos-SP e do Rio de Janeiro-RJ apresentaram estações com concentrações bem mais altas do que as demais estações nos quatro parâmetros analisados. Estes dados extremos são os responsáveis pelo alto desvio padrão e pelas diferenças entre as médias e medianas, e não foram retirados do tratamento estatístico, pois entende-se que estações, devido às suas localizações e eventuais contaminações, podem apresentar estes valores mais altos de concentrações. Utilizou-se para este estudo valor de significância α igual a 0,05 ou $1 - \alpha = 0,95$.

Figura 66 - Resultados (mediana, quartis e limites), das concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco) de Total de Alifáticos, da MCNR, do Total de HPAs e dos 16 HPAs prioritários das duas campanhas das regiões portuárias estudadas.



Considerando que as amostras são pequenas, de tamanhos diferentes e não seguem a distribuição normal, utilizou-se o teste de Kruskal-Wallis (Kruskal e Wallis, 1952), cuja hipótese nula é que as populações a partir do qual as amostras se originam têm a mesma mediana. Comparando as concentrações do Total de Alifáticos, da MCNR, do Total de HPAs e dos 16 HPAs prioritários, pode-se observar diferenças estatísticas entre as regiões, o que se assegura afirmar que pelo menos uma das regiões é diferente de outra, sem indicar onde as diferenças ocorrem ou quantas diferenças de fato ocorrem.

Uma vez que o teste indica diferenças entre as estações optou-se por utilizar como teste posterior ao Kruskal-Wallis as comparações múltiplas pelo Teste Wilcoxon da Soma dos Pontos, também chamado de Wilcoxon-Mann-Whitney, comparando as diferenças local a local. Este é um teste de permutação que usa a soma das posições ordenadas, testando a igualdade das medianas.

Os resultados encontrados indicaram que a região do Rio de Janeiro-RJ apresentou as maiores diferenças em relação às demais regiões. Para os 16 HPAs prioritários, ela apresentou diferenças em relação a todas as regiões, além de apresentar diferenças nos parâmetros Total de Alifáticos e MCNR em relação às regiões de São Sebastião-SP, Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ, Arraial do Cabo-RJ e Vitória-ES. A região de Santos-SP apresentou diferenças em relação à região de Itaguaí-RJ com relação à concentração do Total de Alifáticos, MCNR e 16 HPAs prioritários. Diferenças entre outras regiões também foram observadas no que diz respeito à concentração dos 16 HPAs prioritários: Santos-SP e São Sebastião-SP, Santos-SP e Angra dos Reis-RJ e Angra dos Reis-RJ e Vitória-ES.

As diferenças obtidas comprovam que as regiões do Rio de Janeiro-RJ e Santos-SP, por possuírem atividades portuárias de maior intensidade e serem regiões de maior concentração populacional e industrial, destacam-se das demais. No entanto, este comportamento difere do apresentado pelas regiões dos portos de São Sebastião-SP e Vitória-ES, também classificados como de grande porte. Pode-se observar, ainda, um comportamento similar entre as amostras das regiões do porto de Angra dos Reis-RJ e Macaé-RJ (portos classificados como de pequeno porte), que apresentaram pequena dispersão entre os valores das concentrações de Total de Alifáticos, MCNR, Total de HPAs e dos 16 HPAs prioritários em relação à mediana, situação similar à região do porto de Itaguaí-RJ, cujo porto foi classificado

como de médio porte. Desta forma, não é possível afirmar que existe uma relação direta entre a distribuição e concentração dos hidrocarbonetos com o nível de intensidade das atividades de cada região portuária.

5.7.2 Comparação entre as regiões estudadas neste trabalho e algumas regiões do mundo em relação ao Total de n-alcenos, HPAs Totais e os 16 HPAs prioritários.

A comparação entre as concentrações do Total de n-alcenos das regiões estudadas neste trabalho e entre outras regiões portuárias do mundo estão mostradas na Tabela 34. Considerando as regiões comparadas, a região do porto de Alexandria (Egito) apresentou concentração máxima de n-alcenos bastante superior às demais regiões, inclusive às regiões estudadas neste trabalho (chegando a ordem de aproximadamente 30 vezes maior do que as concentrações máximas encontradas nas regiões de São Sebastião-SP e Arraial do Cabo-RJ).

Tabela 36 - Concentração de Total de n-alcenos em sedimentos de diferentes regiões portuárias do mundo comparadas com as região portuárias deste trabalho.

REGIÃO	Total de n-alcenos ($\mu\text{g g}^{-1}$, peso seco)	FONTE
Porto de Santos-SP	1,55 – 12,68	Presente trabalho.
Porto de São Sebastião-SP	0,22 – 3,53	Presente trabalho.
Porto de Angra dos Reis-RJ	0,46 – 4,95	Presente trabalho.
Porto de Itaguaí-RJ	0,46 – 9,44	Presente trabalho.
Porto do Rio de Janeiro-RJ	1,08 – 7,56	Presente trabalho.
Porto de Arraial do Cabo-RJ	0,20 – 4,35	Presente trabalho.
Porto de Macaé-RJ	0,18 – 7,12	Presente trabalho.
Porto de Vitória-ES	0,45 – 10,39	Presente trabalho.
Porto de Montevideu - Uruguai	1,43 – 9,42	Muniz et al. (2004).
Porto de Marmugoa - Índia	1,6 – 10,7	Harji et al. (2008).
Porto de Victoria - China	3,1 – 20,3	Hong et al. (1995).
Porto de Kaohsiung - Taiwan	0,46 – 22,6	Lee et al. (2003).
Porto de Alexandria - Egito	7,0 – 143,0	Aboul-Kassim e Simoneit (1995).

As concentrações do Total de HPAs encontradas em sedimentos das regiões estudadas neste trabalho e em diferentes regiões portuárias do mundo estão apresentadas na Tabela 35. Os valores mostram que a faixa de concentração do Total de HPAs encontrada nas regiões de estudo deste trabalho estão bem abaixo

das faixas de concentrações encontradas na maioria das regiões portuárias comparadas, exceto para as regiões do porto de Incheon (Korea) e Olbia (Itália) que estão na mesma ordem de grandeza (Tabela 35), mesmo sendo a quantidade de compostos considerados nas regiões deste trabalho superior à quantidade de compostos de todas as regiões comparadas. A região do porto do Rio de Janeiro-RJ, considerada a mais contaminada deste estudo, apresentou faixas de concentração de HPAs Totais bem abaixo de região portuárias, como a Xiamen (China), Boston (USA), Norwegian (Noruega), Portos Comerciais (Espanha) e Alexandria (Egito).

Entretanto, deve-se ter cuidado ao estabelecer comparações do nível de poluição por HPAs em diferentes regiões devido a vários fatores, como diferença e tipo de compostos de HPAs analisados, fração do sedimento selecionada e características geológicas de cada área amostrada.

Tabela 37 - Concentrações de HPAs Totais em sedimentos de diferentes regiões portuárias do mundo comparadas com as regiões portuárias deste trabalho.

REGIÃO	N ^a	\sum HPAs (ng g ⁻¹ , peso seco)	FONTE
Porto de Santos-SP	37	181 – 3397	Presente trabalho.
Porto de São Sebastião-SP	37	301 – 1494	Presente trabalho.
Porto de Angra dos Reis-RJ	37	48 – 2626	Presente trabalho.
Porto de Itaguaí-RJ	37	45 – 3138	Presente trabalho.
Porto do Rio de Janeiro-RJ	37	259 – 10566	Presente trabalho.
Porto de Arraial do Cabo-RJ	37	112 – 614	Presente trabalho.
Porto de Macaé-RJ	37	31 – 1916	Presente trabalho.
Porto de Vitória-ES	37	89 – 2806	Presente trabalho.
Porto de Kaohsiung, Taiwan	17	472 – 16207	Chen e Chen (2011)
Porto de Xiamen, China	9	2900 – 61000	Hong et al. (1995)
Porto de Victoria, Hong Kong	9	1200 – 14000	Hong et al. (1995)
Porto de Incheon, Korea	23	12 – 1400	Kim et al. (1999)
Porto de Hsin-ta, Taiwan	30	1156 – 3382	Fang et al. (2003)
Porto de Boston, USA	16	7300 – 358000	Wang et al. (2001)
Porto de Olbia, Itália	16	160 – 770	De Luca et al. (2005)
Porto de Genoa-Voltri, Itália	16	4500 – 20800	Salvo et al. (2005)
Porto de Norwegian, Noruega	16	2000 – 76000	Oen et al. (2006)
Portos Comerciais da Espanha	12	260 – 66710	Casado-Martínez et al. (2006)
Porto de Alexandria, Egito	20	8 – 131150	Mostafa et al. (2003)

Nota: N^a = número de compostos de HPA analisados em cada porto.

CONCLUSÕES

Considerando as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos encontrados nas regiões portuárias estudadas, verificou-se que as regiões dos portos de Santos-SP, Angra dos Reis-RJ, Rio de Janeiro-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES apresentaram concentrações de Total de Alifáticos superiores a $100 \mu\text{g g}^{-1}$ para pelo menos uma amostra, caracterizando sedimentos com alto grau de poluição. As demais regiões apresentaram níveis de contaminação de baixo a moderado.

A MCNR teve concentrações relevantes em todas as regiões (acima de 50% em relação ao Total de Alifáticos), mostrando que os sedimentos destas regiões sofreram contaminação por resíduos de óleo degradado.

Verificando a origem dos hidrocarbonetos nas regiões quanto à distribuição e concentração dos n-alcenos e as razões diagnósticas utilizadas, conclui-se que apenas as regiões dos portos do Rio de Janeiro-RJ e de Vitória-ES apresentaram origem petrogênica como fontes predominantes dos hidrocarbonetos, com algumas amostras indicando mistura de fontes (petrogênica e pirolítica). Nas demais regiões, este estudo mostrou que a principal fonte de introdução dos hidrocarbonetos é por mistura de fontes (petrogênica e pirolítica).

Quanto à concentração HPAs Totais, este estudo mostrou que apenas a região do porto de Arraial do Cabo-RJ apresentou concentrações abaixo de 1000 ng g^{-1} em todas as amostras. A região do porto do Rio de Janeiro-RJ apresentou amostras com as maiores concentrações de HPAs Totais, chegando a valores acima de 5000 ng g^{-1} (estações RioA-2009/2010 e RioG-2010), caracterizando regiões com grau de contaminação muito alto, mostrando o elevado nível de poluição da Baía de Guanabara. Nas demais regiões portuárias, foram encontradas concentrações acima de 1000 ng g^{-1} em uma ou mais amostras, porém abaixo de 5000 ng g^{-1} , o que mostra áreas com níveis de poluição de baixo a alto.

A soma das concentrações dos 16 HPAs prioritários foi abaixo do limite de padrão de qualidade do sedimento estabelecido por Buchman (2008) na maioria das regiões estudadas. Apenas na região do porto do Rio de Janeiro-RJ foram encontrados valores maiores do que este limite (amostras RioA-2009/2010), podendo ocorrer nesta região efeitos biológicos adversos. Esta estação localiza-se

próxima ao porto do Rio de Janeiro, e estas altas concentrações encontradas podem estar associadas às atividades portuárias.

Considerando ainda os 16 HPAs prioritários, nenhum destes compostos apresentou concentrações acima dos limites estabelecidos pela Buchman (2008) ou Environment Canada (1998) nas regiões portuárias de Angra dos Reis-RJ, Itaguaí-RJ e Arraial do Cabo-RJ. Nas demais regiões portuárias estudadas, pelo menos um dos 16 HPAs prioritários apresentaram concentrações acima do PQT (Environment Canada), podendo nestas regiões ocorrerem efeitos biológicos adversos causados por esses compostos. As regiões portuárias de Santos-SP e Rio de Janeiro-RJ foram as que apresentaram o maior número de compostos dos 16 HPAs prioritários acima do PQT. O dibenzo(a,h)antraceno apareceu em concentrações superiores ao PQT em todas as regiões portuárias onde algum composto dos 16 HPAs apresentou concentrações acima do PQT. Este composto é considerado, segundo Buchman (2008) e Environment Canada (1998), fortemente carcinogênico.

Quanto à origem dos HPAs, verificou-se que não existe uma única fonte destes contaminantes nas regiões estudadas. As regiões portuárias de Santos-SP, Angra dos Reis-RJ, Arraial do Cabo-RJ, Macaé-RJ e Vitória-ES apresentaram como a principal fonte o aporte pirolítico, com menor predominância de aportes petrogênicos e de misturas de fontes. As demais regiões portuárias apresentaram a mistura de fontes como aportes predominantes de HPAs, aparecendo em menor proporção aportes pirolíticos e petrogênicos.

Na comparação do nível de contaminação por hidrocarbonetos nas regiões estudadas, de acordo com as concentrações de Total de Alifáticos e HPAs Totais, verificou-se que a região do porto do Rio de Janeiro-RJ é a mais contaminada, seguida da região do porto de Santos-SP. A região do porto de Itaguaí-RJ se mostrou a menos contaminada considerando o Total de Alifáticos, enquanto que região do porto de Arraial do Cabo-RJ foi considerada a menos contaminada considerando os HPAs Totais. Entretanto, estabelecer comparações acerca do nível de contaminação por hidrocarbonetos entre diferentes regiões requer muita cautela devido a diversos fatores, tais como diferença e tipo de compostos de HPAs analisados, fração do sedimento selecionada, características geológicas de cada área amostrada, e intemperismos de hidrocarbonetos de petróleo, principalmente devido às altas temperaturas que ocorrem em regiões tropicais.

Não ficou evidenciada neste estudo uma relação direta entre as concentrações dos hidrocarbonetos encontradas nas regiões portuárias com o nível de intensidade das atividades de cada porto. Regiões contendo portos considerados de grande porte, tais como as regiões de Santos-SP, Rio de Janeiro-RJ e Vitória-ES, apresentaram concentrações médias de Total de n-alcenos na mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas na região do porto de Itaguaí-RJ, classificado como de médio porte. Com relação à concentração média do Total de Alifáticos, as regiões dos portos de Santos-SP e do Rio de Janeiro-RJ apresentaram valores bastante superiores às demais regiões, inclusive às que também possuem portos de grande porte, como São Sebastião-SP e Vitória-ES. De maneira análoga, considerando as concentrações dos HPAs Totais, as regiões dos portos do Rio de Janeiro-RJ e de Santos-SP apresentaram as maiores médias, justificando que, como são considerados portos de grande porte, apresentaram as maiores concentrações desses contaminantes. As regiões dos portos de São Sebastião-SP e Vitória-ES apresentaram faixa de concentrações de HPAs Totais similares às encontradas em regiões com portos de médio porte (Itaguaí-RJ) e pequeno porte (Angra dos Reis-RJ e Macaé-RJ). A região do porto de Arraial do Cabo-RJ, considerado neste estudo de pequeno porte, apresentou a menor faixa de concentração de HPAs Totais.

Este estudo mostrou o nível de poluição por hidrocarbonetos em regiões onde já existem na literatura informações a respeito desses contaminantes, bem como em regiões onde nenhum estudo tinha sido realizado, como Angra dos Reis-RJ (Total de Alifáticos), Arraial do Cabo-RJ (Total de Alifáticos e HPAs Totais), Macaé-RJ (HPAs Totais) e Vitória-ES (Total de Alifáticos e HPAs Totais).

REFERÊNCIAS

- ABOUL-KASSIM, T.A.T.; SIMONEIT, B.R.T. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern harbor of Alexandria, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, p. 63-73, 1995.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Porto Alegre, RS: Bookman, p. 380-387, 2002.
- BARBOSA, Clarissa Del Rosso. **Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS-Brasil)**. 2005. 160f. Dissertação (Mestrado). Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 5, p. 765-776, 1998.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; DIZER, H.; HANSEN, P.D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. **Marine Environmental Research**, v. 47, p. 17-47, 1999.
- BÍCEGO, M.C. **Contribuição ao estudo de hidrocarbonetos biogênicos e do petróleo no ambiente marinho**. 1988. 156 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BÍCEGO, M.C.; TANIGUCHI, S.; YOGUI, G.T.; MONTONE, R.C.; SILVA, D.A.M.; LOURENÇO, R. A.; MARTINS, C. C.; SASAKI, S. T.; PELLIZARI, V. H.; WEBER, R. R. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, p. 1804-1816, 2006.
- BISHOP, P.L. **Marine pollution and its control**. [S.1.] McGraw-Hill Book Company, 387 p, 1983.
- BOEHM, P.D.; FARRINGTON, J.W. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. **Environmental Science and Technology**, v.18, 1984.
- BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v. 16, n. 2, p. 145-161, 1993.
- BOULOUBASSI, I. **Aspects de La biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas de delta du Rhône**. 1990. 344 f. Tese (Doutorado). Université Paris, France.

BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary, east China sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1335-1346, 2001.

BLUMMER, M.; YOUNGBLOOD, W.W. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils and Recent Sediments. **Science**, v. 188, p. 53-55, 1975.

BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. **Marine Chemistry**, v. 58, n. 1-2, p.85-97, 1997.

BUCHMAN, M.F. **NOAA Screening Quick Reference Tables**, NOAA OR&R Report 08-1, Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, 34 p. 2008.

CAMPOS NETO, C.A.S.; PÊGO FILHO, B.; ROMMINGER, A.E.; FERREIRA, I.M. **Portos brasileiros 2009: ranking, área de influência, porte e valor agregado médio dos produtos movimentados**. Texto para discussão nº 1408. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – Ipea. 2009.

CARREIRA, R.S.; RIBEIRO, P.V.; SILVA, C.E.M.; FARIAS, C.O. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destinos de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1805-1811, 2009.

CASADO-MARTÍNEZ, M.C.; BUCETA, J.L.; BELZUNCE, M.J.; DELVALLS, T.A. Using sediment quality guidelines for dredged material management in commercial ports from Spain. **Environment International**, v. 32, p. 388-396, 2006.

CLARK Jr, R.C. & BLUMER, M. Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment. **Limnology and Oceanography**, v. 12, p. 79-87, 1967.

CHEN, C.W.; CHEN, C.F. Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 63, p. 417-423, 2011.

CNRC. **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique: Formation, source, devenir et effets sur le biote**. Ottawa, 1983.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J.A. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study. Rio de la Plata estuary, Argentina. **Environmental Science & Technology** v. 23, n. 7, p. 888-894, 1989.

DALING, P.S., et al. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. **Environmental Forencics**, v. 3, p. 263-278, 2002.

DE LUCA, G.; FURESI, A.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P.C.; PILO, M.I.; SPANO, N.; SANNA, G. Nature distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia Harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 1223-1232, 2005.

DOUGLAS, G.S; BENCE, A.E.; PRINCE, R.C.; McMILLEN, S.J.; BUTLER, E.L. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 2335-2339, 1996.

EGLINTON, G.; HAMILTON, R.J. Leaf apicutilar waxes. **Science**, v. 156., p. 1322-1334, 1967.

EPA, Method 3540C: Soxhlet Extraction.

EPA, Method 8015C: Nonhalogenated Organics using GC/FID.

EPA, Method 8270D: Semivolatile Organic Compounds by GC/MS.

FANG, M.D.; LEE, C.L.; YU, C.S. Distribution and source recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-Ta Harbour and adjacent coastal areas Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 941-953, 2003.

FARIAS, C.O. **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal: estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ**. 2006. 301 f. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FARIAS, C.O.; HAMACHER, C.; WAGENER, A.L.R.; SCOFIELD, A.L. Origin and degradation of hydrocarbons in mangrove sediments (Rio de Janeiro, Brazil) contaminated by an oil spill. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 289–307, 2008.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in Western North Atlantic surface sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1627-1641, 1977.

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

FIGUEIREDO, L.H.M; WAGENER, A.L.R. DAGAUT, J.; SALIOT, A. Non-aromatic hydrocarbon in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, 2008.

FOLK, R.L. & WARD, W.C. Bravos River bar: a study in the significance of grain size parameter. **Journal of Sedimentary Petrol**, v. 27, p. 3-27, 1957.

GABARDO, I.T.; MENICONI, M.F.G.; FALCÃO, L.V.; VITAL, N.A.A.; PEREIRA, R.C.L.; CARREIRA, R.S. Hydrocarbon and ecotoxicity in seawater and sediments samples of Guanabara Bay after the oil spill in January 2000. **International Oil Spill Conference**, American Petroleum Institute Publ. v. 1, p. 941-950, 2001.

GABARDO, I.T.; MENICONI, M.F.G.; CARNEIRO, M.E.R.; BARBANTI, S.M. Oil spill in a tropical country Brazilian case studies. **Anais do International Oil Spill Conference**, Vancouver, Canada, 2003.

GASSMANN, G. Chromatographic separation of diastereomeric isoprenoids for the identification of fossil oil contamination. **Marine Pollution Bulletin**, v. 12, p. 78-84, 1981.

GEFFARD, O.; et al. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, p. 481-490, 2003.

GESAMP. Impact of oil and related chemicals wastes on the marine environment. **Report of Joint Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution**, p. 50-160, 1993.

GOBBATO, G.M. **Avaliação do gradiente de contaminação por elementos metálicos e hidrocarbonetos nos sedimentos desde a zona costeira do sistema estuarino de Santos e São Vicente até o Parque Estadual Marinho da Laje de Santos**. 2012. 186f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

GOGOUL, A.; BOULOUBASSI, I.; STEFHANOU, E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: aliphatic e polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments. **Marine Chemistry**, v. 68, p. 265-282, 2000.

GOLDMAN, J.C.; CARON, D.A.; DENNETT, M.R. Regulation of gross growth efficiency and ammonium regeneration in bacteria by substrate C:N ratio. **Limnology and Oceanography**, v. 32, n. 6, p. 1239-1252, 1987.

GSCHWEND P. M.; HITES R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 45, p. 2359-2367, 1981.

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

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

HEDGES, J.I., STERN, J.H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate containing solids. In: **Limnology and Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 657-663, 1984.

HOLLIGER, C., GASPARD, S., GLOD, S. Contaminated environments in subsurface and biodegradation: organic contaminants. **FEEMS Microbiology Reviews**, v. 20, p. 517-523, 1997.

HONG, H.; XU, L.; ZHANG, L.; CHEN, J.C.; WONG, Y.S.; WAN, T.S.M. Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediments of Xiamen and Victoria Harbours. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 229-236, 1995.

IAEA. Measurements of radionuclides in food and the environment: **A Guidebook. Technical Report Series**, nº. 295, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, v. 69, 1989.

IARC. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Polynuclear Aromatic Compounds**, v. 32-35, Parts 1-4, IARC, Lyon, 1983-1995.

IGNÁCIO, G.M. **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil)**. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado). Fundação Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande.

ITOPF – International Tanker Owners Pollution Federation. **Fate e effects**. 2003. Disponível em: <http://www.itopf.org>. Acessado em 2010.

JAFFÉ, R. Fate of hydrophobic organic pollutants in the aquatic environment: A review. **Environmental Pollution**, v. 69, p. 237-257, 1991.

KAYAL, S.; CONNELL, D.W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biota from the Brisbane River Estuary, Australia. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 40, p. 475-493, 1995.

KIM, G.B.; MARUAYA, K.A.; LEE, R.F.; KOH, C.H.; TANABE, S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 7-15, 1999.

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

KRUSKAL, W.H., WALLIS, W.A. Use of ranks in one-criterion variance analysis. **Journal of the American Statistical Association**, v. 47, p. 583–621, 1952.

LAFLAMME, R.E.; HITES, R.A. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. **Geochemical et Cosmochimica Acta**, v. 42. p. 289-303, 1978.

LAKE, J.L.; NORWOOD, C.; DIMOCK, C.; BOWEN, R. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1847-1854, 1979.

LAW, R.J.; BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis, and interpretation. **Marine Pollution Bulletin**, v. 29, p. 235-241, 1994.

LE DRÉAU, Y.; JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; BERTRAND, J.C.; MILLE, G. Hydrocarbon balance of a site which had been highly and chronically contaminated by petroleum wastes of a refinery (from 1956 to 1992). **Marine Pollution Bulletin**, v. 34, n. 6, p. 456-468, 1997.

LEE, B.; YI, J. A statistical approach for determining the environmental impact of polynuclear aromatic hydrocarbons in an oil spill – contaminated coastal area. **Environmental Pollution**, v. 105, p. 391-396, 1999.

LEE, C.L.; HSIEH, M.T.; FANG, M.D. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Kaohsiung harbours and adjacent coast, Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 8, p. 941-953, 2003.

LOURENÇO, R.A. **Metodologia para determinação de marcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. 2003. f. 101. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

LUZ, L.G.; CARREIRA, R.S.; FARIAS, C.O. **Estudo preliminar sobre a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em sedimento da zona costeira adjacente à Baía de Guanabara, RJ**. II Congresso sobre Planejamento e Gestão das Zonas Costeiras dos Países de Expressão Portuguesa. 2003.

MCVEETY, B.D.; HITES, R.A. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. **Atmospheric Environment**, v. 22, p. 511-536, 1988.

MEDEIROS, P.M. **Avaliação da Origem de Hidrocarbonetos em Sedimentos Marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos**. 2000, f.102. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

MEDEIROS, P.M. & BÍCEGO, M.C. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 49, p.892-899, 2004b.

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. **Environment International**, v. 31, p. 77-87, 2005.

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

MELLO, M.R.; SOLDAN, A.L.; BRÜNINGI, M.R.A. Fundamentos da química orgânica essenciais para a geoquímica do petróleo. **Geoquímica do Petróleo**. Cenpes - Petrobrás, p. 1-14, 1984.

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

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. **Chemical Geology**, v. 114, p. 289-302, 1994.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry**, v. 27, n. 5-6, p. 213-250, 1997.

MUNIZ, P.; DANULAT, E.; YANNICELLI, B.; GARCIA-ALONSO, J.; MEDINA, G.; BÍCEGO, M.C. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons in sediments of Montevideo Harbour (Uruguay). **Environment International**, v. 29, p. 1019-1028, 2004.

MOSTAFA, A.R.; BARAKAT, A.O.; QIAN, Y.; WADE, T.L. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the western harbour of Alexandria, Egypt. **Journal of Soils and Sediments**, v. 3, p.173-179, 2003.

NEFF, J.M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects**. London: Applied Science, 262 p, 1979.

NISHIGIMA, F.N. **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. 1999, 89 f. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

NOTAR, M.; LESKOVSEK, H.; FAGANELI, J. Composition, distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Gulf of Trieste Northern Adriatic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 36-44, 2001.

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

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

OEN, A.M.P.; CORNELISSEN, G.; BREEDVELD, G.D. Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. **Environmental Pollution**, v. 141, p. 370-380, 2006.

Oil in the Sea: Inputs, Fates, and Effects. National Research Council. National Academy Press, Washington, DC, 2002. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 7, n^{os} 5 e 6, 2002, p. 197-199, 2002.

PAGE, D. S. et al. Identification hydrocarbon sources in the benthic sediments of Prince William Sound and the Gulf of Alaska Following the Exxon Valdez oil spill. In: **Wells, Peter G.; Butler, James N.; Hughes, James S. Exxon Valdez Oil Spill: Fate and Effects in Alaskan Waters**, p. 41-83, 1993.

PARLANTI, E. **Utilisation des hydrocarbures comme traceurs d origine de la matiere sédimentaire en milieu marin. Etude du golfe du Lion et du Golfe de Gascogne (programme Ecomarge)**. 1990. 122 f. PhD Thesis, n. 495, University of Bordeaux, France.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. **Prentice-Hall International**, New Jersey, USA. 1993.

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

POTTER, T.L.; SIMMONS, K.E. **Composition of Petroleum Mixtures**, v. 2. 102 p. 1998.

PRAHL, F.G.; CARPENTER, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 47, p. 1013-1023, 1983.

READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, 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.

SALIOT, A. Marine organic biogeochemistry. **Oceanis**, v. 20, n. 1-2, p. 1-197, 1994.

SALVO, V.S.; GALLIZIA, I.; MORENO, M.; FABIANO, M. Fungal communities in PAH impacted sediments of Genoa-Voltri Harbour (NW Mediterranean, Italy). **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 553-559, 2005.

SHCHEKATURINA, T.L.; KHESINA, A.L.; MIRONOV, O.G.; KRIVOSHEEVA, L.G. Carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons un mussels from the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 1, p. 38-40, 1995.

SICRE, M.A.; MARTY, J.C.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALD, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. **Atmospheric Environment**, v. 21, p. 2247-2259, 1987.

SILVA, C.E.M. **Estudo sobre a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos da Baía de Sepetiba**. 2002. 56 f. Trabalho de Conclusão de Final de Curso (Graduação). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, D.A.M. **Avaliação da contaminação por petróleo no Canal de São Sebastião, São Paulo: marcadores geoquímicos e metabólitos de compostos aromáticos**. 2005. 137 f. Tese (Doutorado). Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, D.A.M.; BÍCEGO, M.C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: assessment of petroleum contamination. **Marine Environmental Research**, v. 69, p. 277-286, 2010.

SILVA, P.R. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais**. 2004, 148 f. Dissertação (Mestrado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, V.M.D. **Importância da gestão portuária: o caso que deu certo – Porto de Suape-Pe**. 2007. Disponível no site <http://www.guiaolog.com.br>. Acessado em 27/07/2010.

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

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

SNEDAKER, S.C.; GLYNN, P.W.; RUMBOLD, D.G.; CORCORAN, E.F. Distribution of n-alkanes in marine samples from Southeast Florida. **Marine Pollution Bulletin**, v. 30, n. 1, p. 83-89, 1995.

SOCLO, H. Etude de la distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sédiments marins récents. Identification des sources. 1986, 158 p. Ph D thesis n.50, University of Bordeaux, France, 1986.

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

TAM, N.F.Y.; KE, L.; WANG, X.H.; WONG, Y.S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution** v. 114, p. 255-263, 2001.

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

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110-119, 2012.

TOLOSA, I.; MORA, S.; SHEIKHOESLAMI, M.R., VILLENEUVE, J.P.; BARTOCCI, J.; CATTINI, C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, p. 44-60, 2004.

THOMAZELLI, F.F. **Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais em sedimentos da Baía de Sepetiba, RJ**. 2005, 131 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense, Niterói.

TROVÃO, R.H.; CARREIRA, R.S. Hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos superficiais da enseada do Flamengo, Baía de Guanabara-RJ. **Geochimica Brasiliensis**, v. 23, n. 2, p. 193-202, 2009.

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

U.S. Environmental Protection Agency. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. Office of solid waste. Washington, DC 20460, 2008. Disponível no site <http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemin/minimize/factshts/pahs.pdf>. Acessado em 26/06/2012.

VALOIS, N.A.L. **Proposição do uso de indicadores ambientais na avaliação de desempenho de portos brasileiros**. 2009. 130 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

VEIGA, I.G. **Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da Baía de Todos os Santos/Bahia**. 2003. 205 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé.

VENKATESAN, M.I.; KAPLAN, I.R. Distribution and transport of Hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, p. 2135-2149, 1982.

VERARDO, D.J.; FROELICH, P.N.; MCINTYRE, A. Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA1500 analyzer. **Deep-Sea Research I**, v. 37, n. 1, p.157-165, 1990.

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

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

WAGENER, A.L.R.; MENICONI, M.F.G.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.O.; SILVA, G.C.; GABARDO, I.T.; SCOFIELD, A.L. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: the challenge of source assignment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, p. 284-294, 2012.

WAKEHAM, S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Marine Chemistry**, v. 53, p. 187-205, 1996.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGEB, D.S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography A**, v. 843, p. 369-411, 1999.

WANG, Z.; STOUT, S.A. **Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification**. 2007.

WANG, X.C.; ZHANG, Y.X.; CHEN, R.F. Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, p. 1139-1149, 2001.

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

WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, p. 237-248, 1995.

YANG, Z.; FENG, J.; NIUJ.; SHEN, Z. Release of polycyclic aromatic hydrocarbons from Yangtze River sediment cores during periods of simulated resuspension. **Environmental Pollution**, v. 155, 366–374, 2008.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R.H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p.489-515, 2002a.

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

ZANARDI, E. **Hidrocarbonetos no canal de São Sebastião e na plataforma interna adjacente – influência do derrame de maio de 1994**. 1996. 167 f. Dissertação (Mestrado). Instituto Oceanográfico. Universidade de São Paulo, São Paulo.

ZANARDI, E.; BÍCEGO, M.C.; MIRANDA, L.B.; WEBER, R.R. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 261-267, 1999.

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban Road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, p. 594-601, 2008.

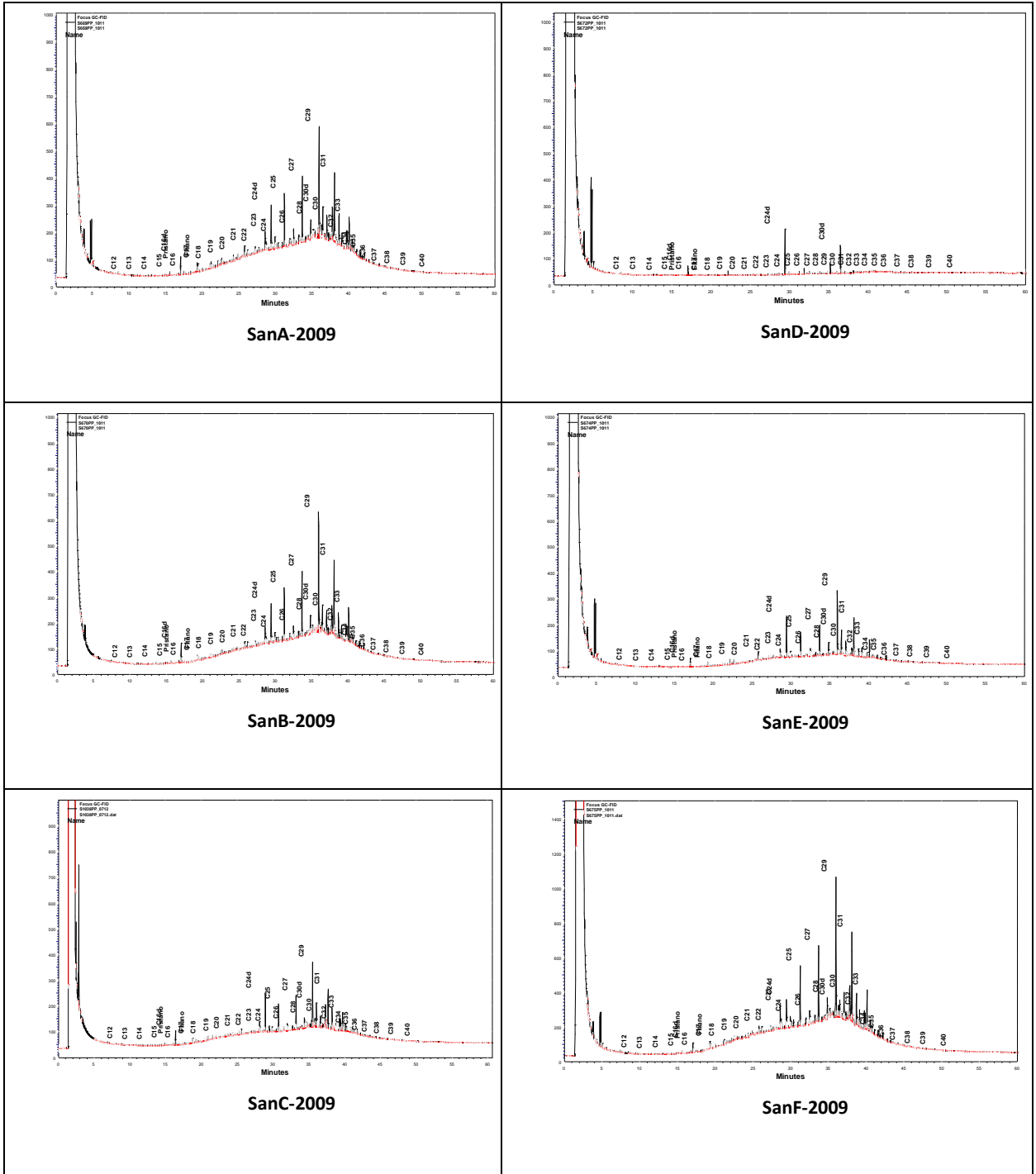
APÊNDICE A - Tabela com valores percentuais de recuperação dos brancos analisados.

	% Recuperação n-alcenos	% Recuperação HPAs
Br1	74,84	80,83
Br2	90,24	62,54
Br3	107,88	44,15
Br4	112,84	71,16
Br5	95,32	78,22
Br6	99,84	81,20
Br7	123,12	46,60
Br8	117,72	63,70
Br9	84,72	44,80
Br10	116,48	59,94
Br11	119,56	56,88
Br12	118,08	60,65
Média	105,05	62,56
Desv. padrão	15,76	13,33

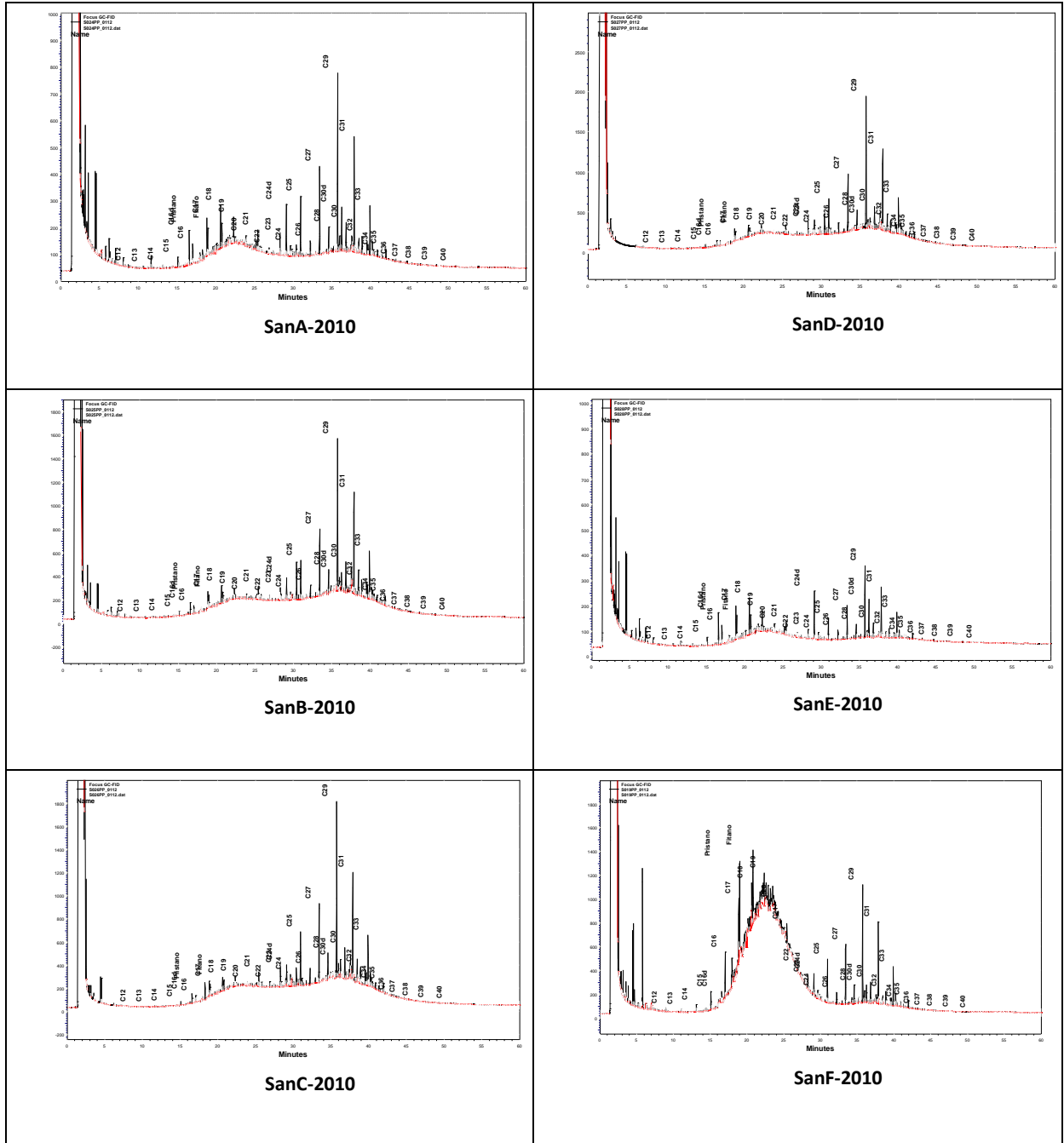
APÊNDICE B - Tabela com valores percentuais de recuperação dos padrões para os n-alcenos e HPAs.

Amostra	% n-alcenos	% HPAs	Amostra	% n-alcenos	% HPAs
SanA-2009	56,20	98,14	RioA-2009	88,00	90,56
SanB-2009	61,40	52,80	RioB-2009	84,40	85,17
SanC-2009	94,60	108,04	RioC-2009	56,44	64,68
SanD-2009	55,52	118,70	RioD-2009	130,64	87,09
SanE-2009	57,20	77,32	RioE-2009	86,80	106,13
SanF-2009	51,68	101,42	RioF-2009	74,64	91,87
SanA-2010	115,20	127,19	RioG-2009	140,04	44,25
SanB-2010	110,88	68,35	RioA-2010	77,04	91,26
SanC-2010	90,72	74,23	RioB-2010	89,80	90,54
SanD-2010	91,72	72,34	RioC-2010	93,92	37,14
SanE-2010	92,72	69,77	RioD-2010	112,04	85,33
SanF-2010	113,08	71,24	RioE-2010	67,44	109,97
SSebA-2009	106,40	98,93	RioF-2010	67,00	96,23
SSebB-2009	117,92	71,91	RioG-2010	90,48	57,93
SSebC-2009	108,92	65,44	ArrA-2009	77,08	60,93
SSebD-2009	116,24	66,42	ArrB-2009	64,92	65,08
SSebE-2009	123,76	71,09	ArrC-2009	101,88	90,25
SSebF-2009	122,40	89,54	ArrA-2010	110,56	57,64
SSebA-2010	116,92	103,94	ArrB-2010	101,60	70,36
SSebB-2010	107,88	91,74	ArrC-2010	116,92	70,58
SSebC-2010	115,12	101,17	MacA-2009	60,72	64,25
SSebD-2010	114,28	92,80	MacB-2009	71,12	68,37
SSebE-2010	115,24	96,15	MacC-2009	68,28	67,18
SSebF-2010	123,92	114,81	MacD-2009	52,92	71,06
AngA-2009	100,00	63,75	MacE-2009	70,04	63,75
AngB-2009	99,80	76,47	MacA-2010	90,00	73,00
AngC-2009	96,32	67,77	MacB-2010	120,92	69,44
AngD-2009	110,72	131,58	MacC-2010	112,88	65,22
AngE-2009	115,08	57,67	MacD-2010	90,00	73,45
AngF-2009	120,80	73,74	MacE-2010	98,16	64,36
AngB-2010	99,28	106,37	VitA-2009	56,12	58,16
AngC-2010	88,76	99,90	VitB-2009	112,80	58,21
AngD-2010	103,64	112,17	VitC-2009	90,04	74,57
AngE-2010	119,28	113,91	VitD-2009	82,44	45,65
AngF-2010	82,64	103,16	VitE-2009	69,60	88,58
SepA-2009	101,60	48,89	VitF-2009	60,20	42,98
SepB-2009	121,96	104,05	VitA-2010	63,96	93,91
SepC-2009	106,24	120,21	VitB-2010	86,04	80,45
SepD-2009	106,76	122,91	VitC-2010	76,36	91,22
SepE-2009	109,12	117,02	VitD-2010	93,72	80,43
SepF-2009	116,16	31,51	VitE-2010	111,28	67,99
SepA-2010	116,72	81,72	VitF-2010	110,32	68,93
SepB-2010	112,60	99,41			
SepC-2010	101,64	97,67			
SepD-2010	124,32	95,92			
SepE-2010	117,08	89,00			
SepF-2010	136,88	93,53			

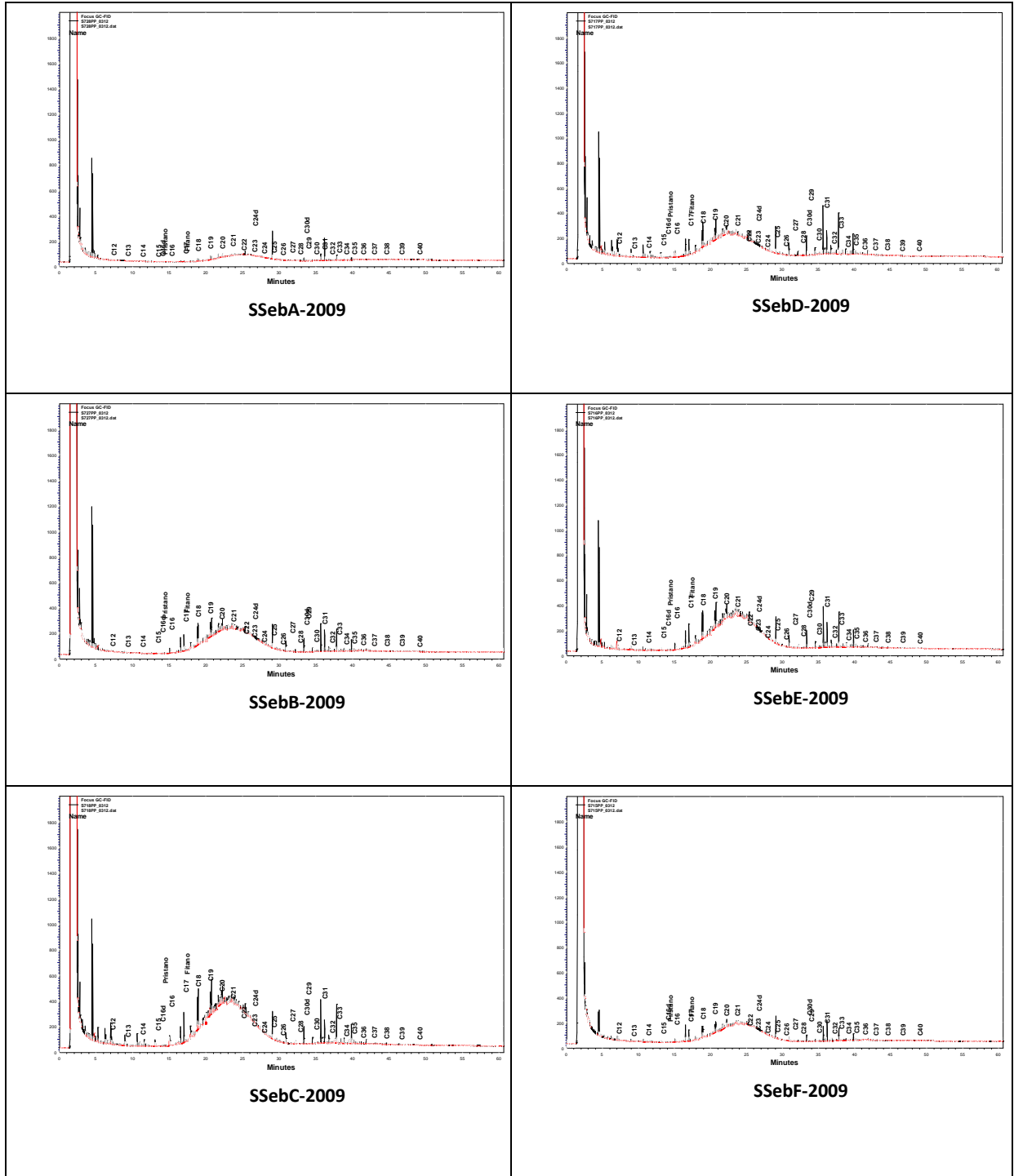
APÊNDICE C - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Santos-SP (campanha 2009).



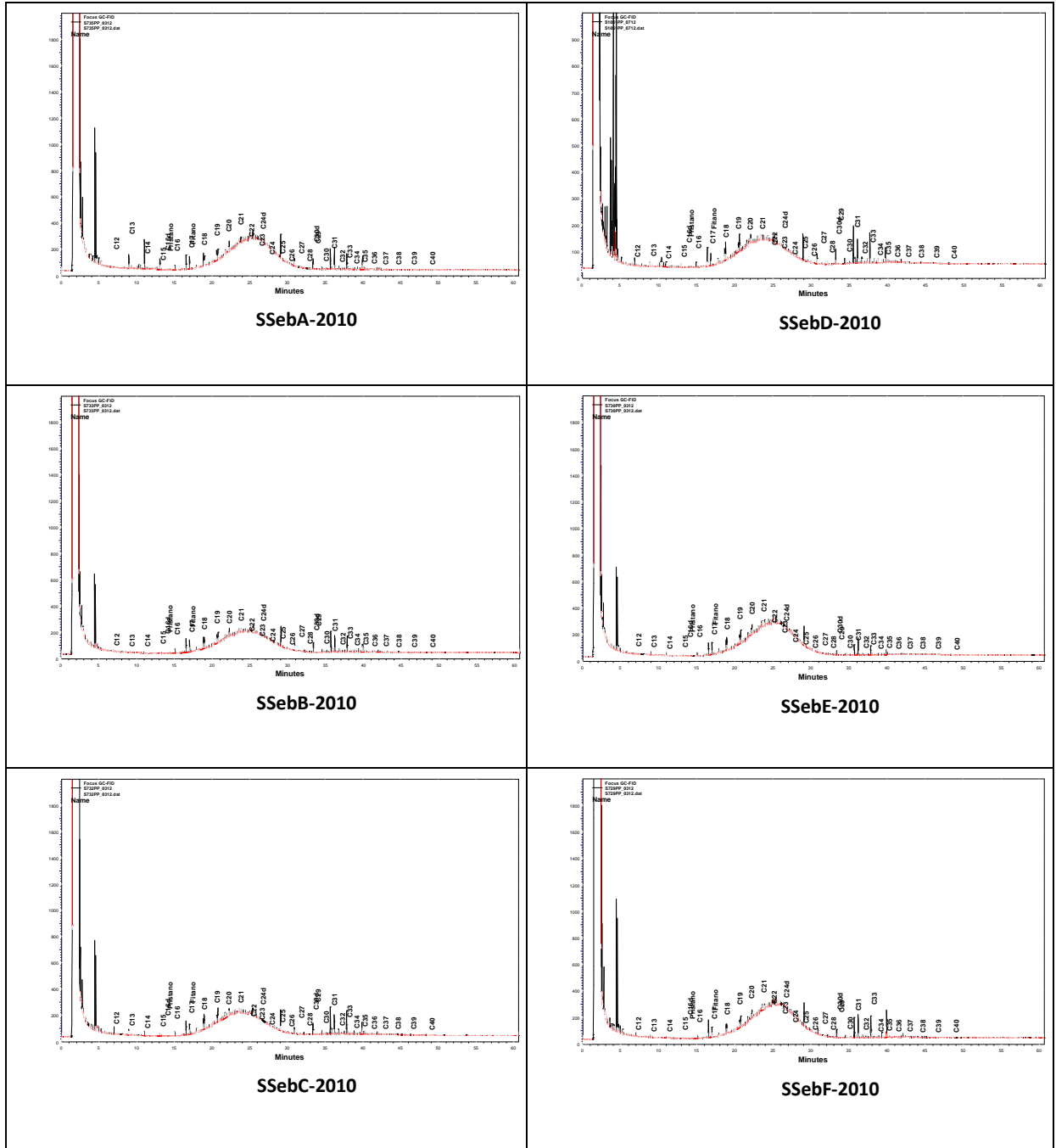
PÊNDICE D - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Santos-SP (campanha 2010).



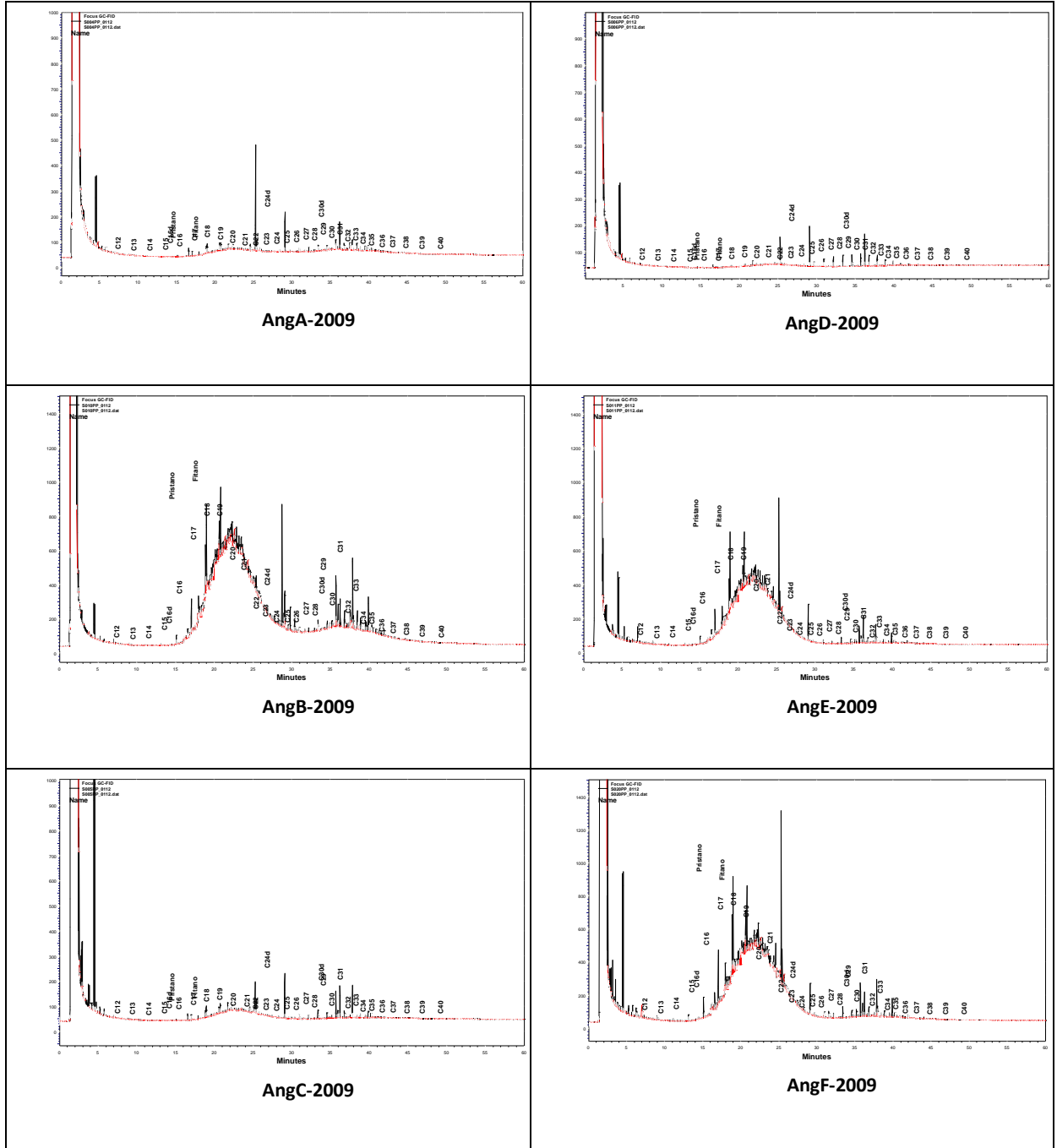
APÊNDICE E - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2009).



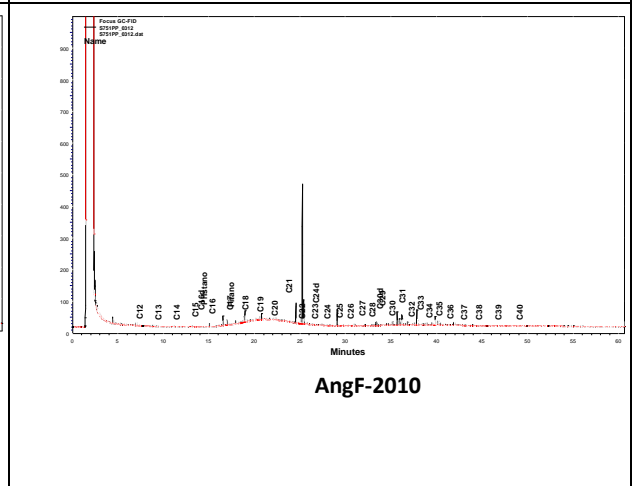
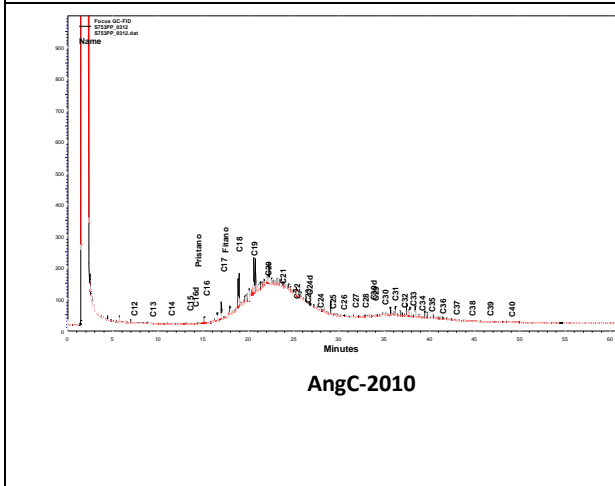
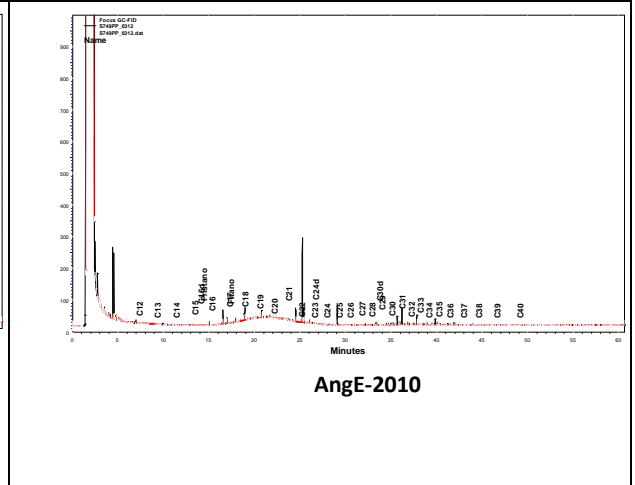
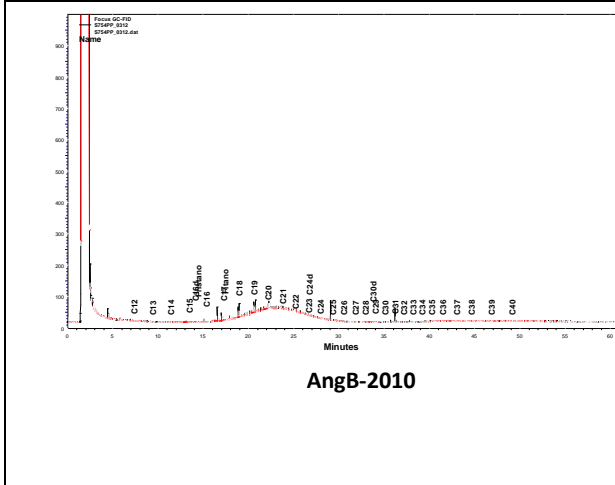
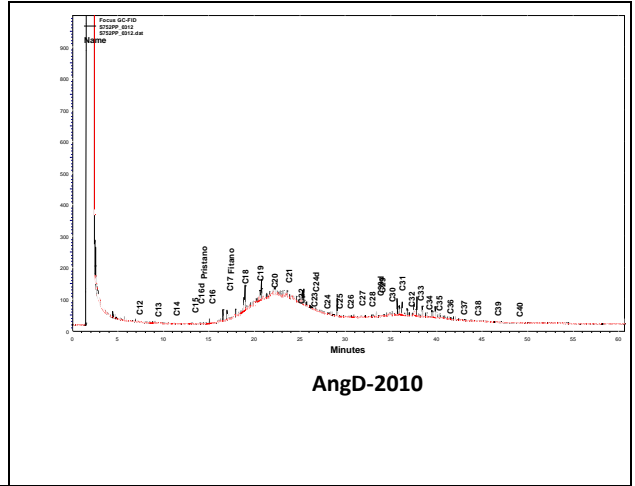
APÊNDICE F - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de São Sebastião-SP (campanha 2010).



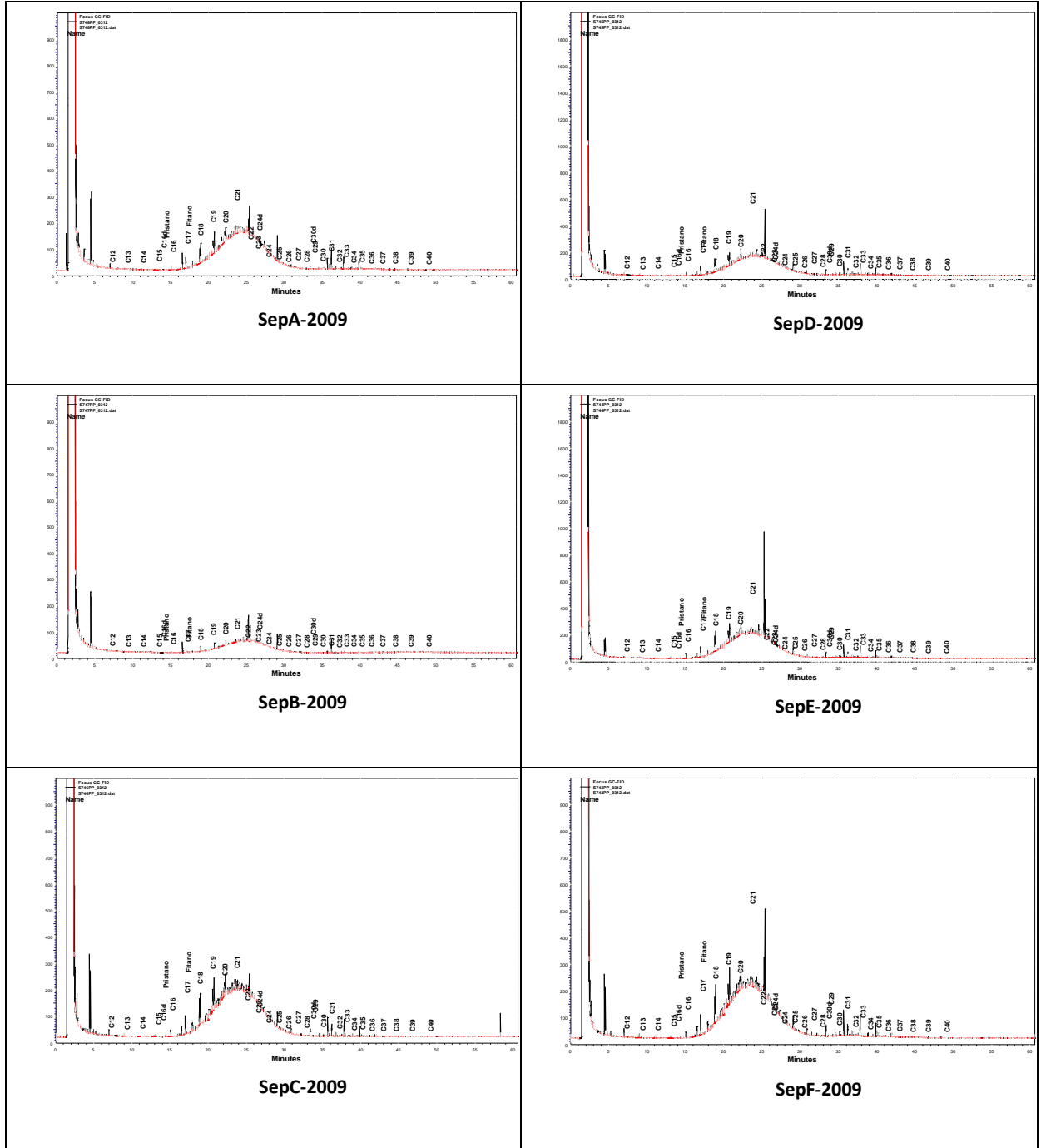
APÊNDICE G - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região de Angra dos Reis-RJ (campanha 2009).



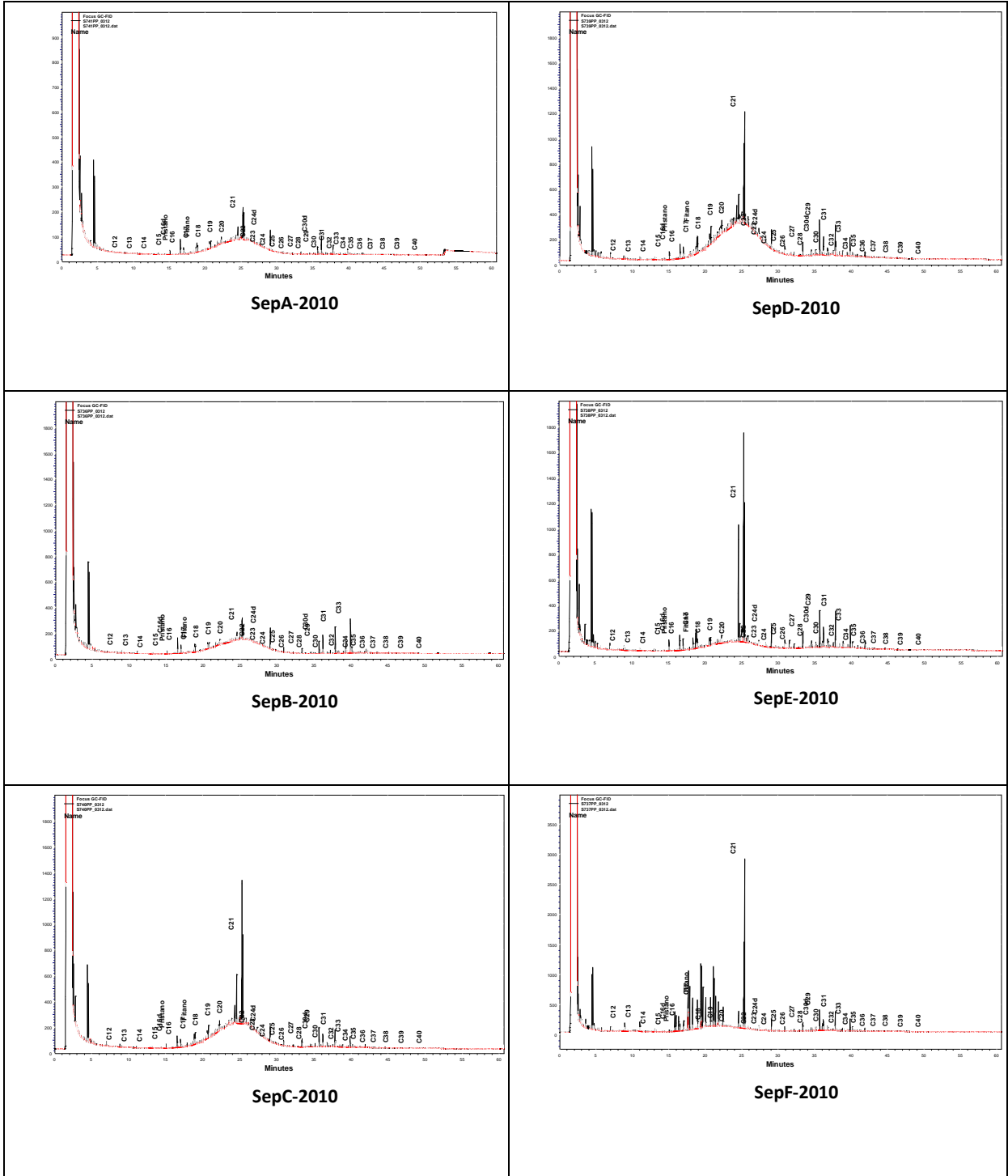
APÊNDICE H - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Angra dos Reis (campanha 2010).



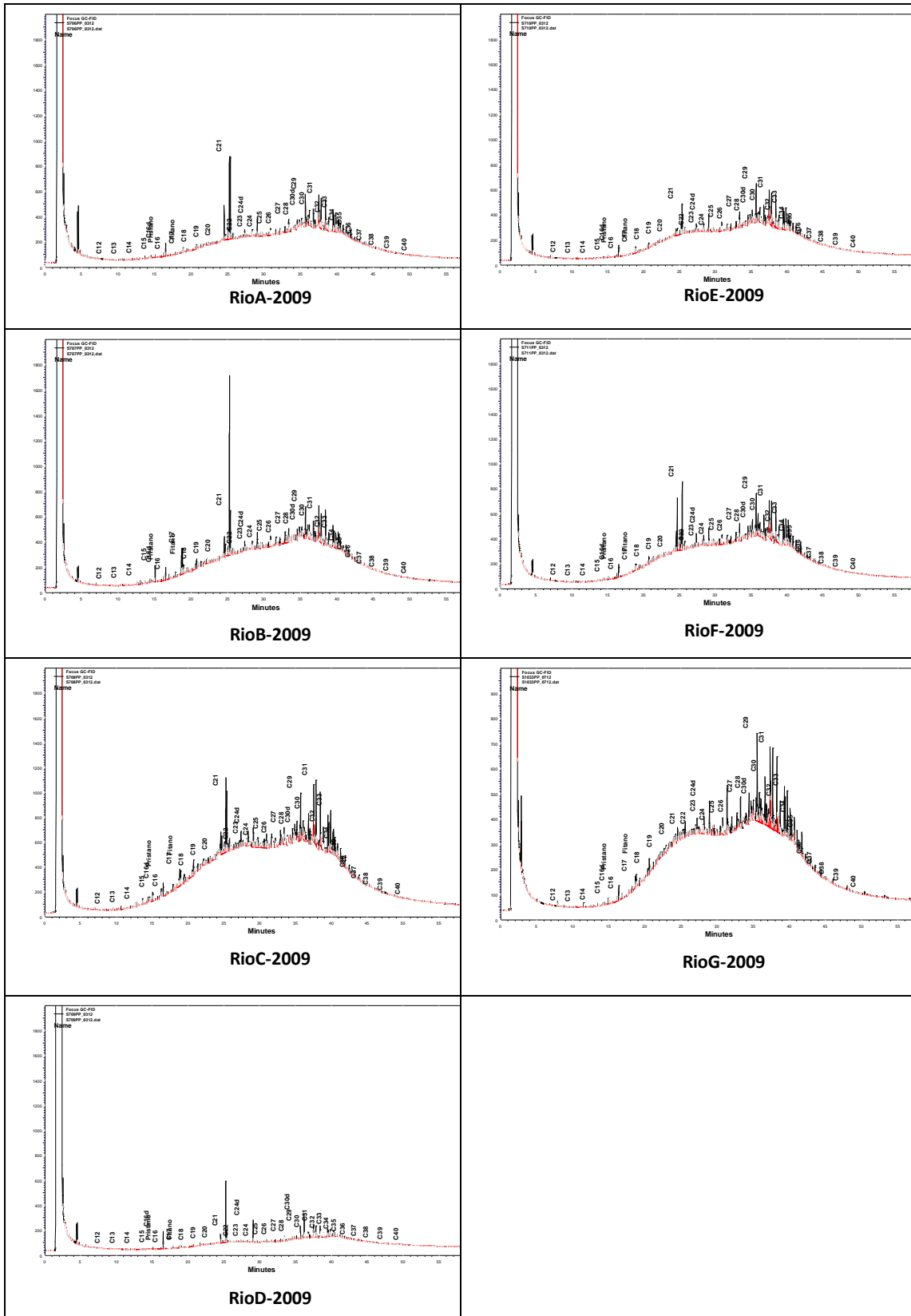
APÊNDICE I - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2009).



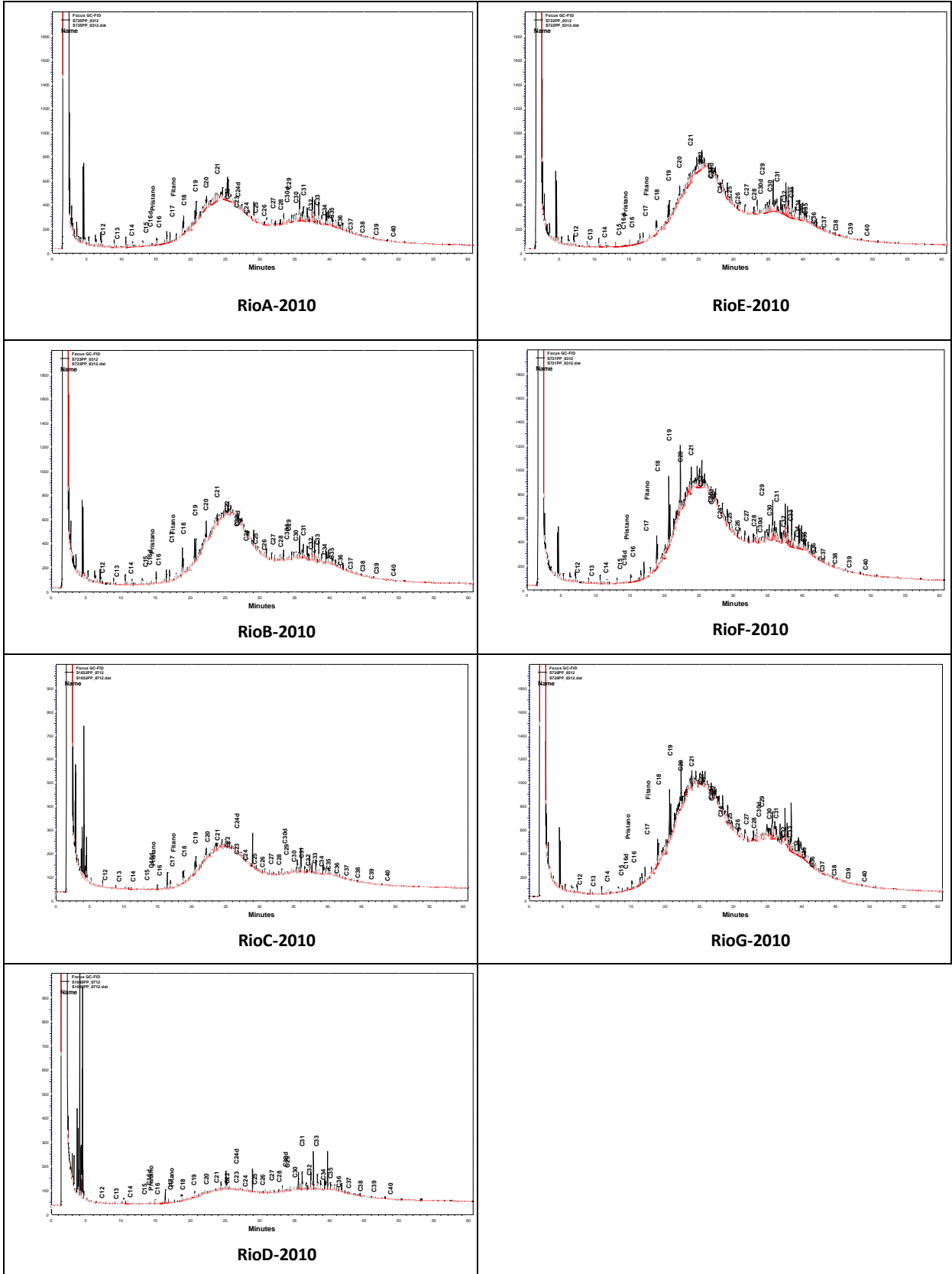
APÊNDICE J - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Itaguaí-RJ (campanha 2010).



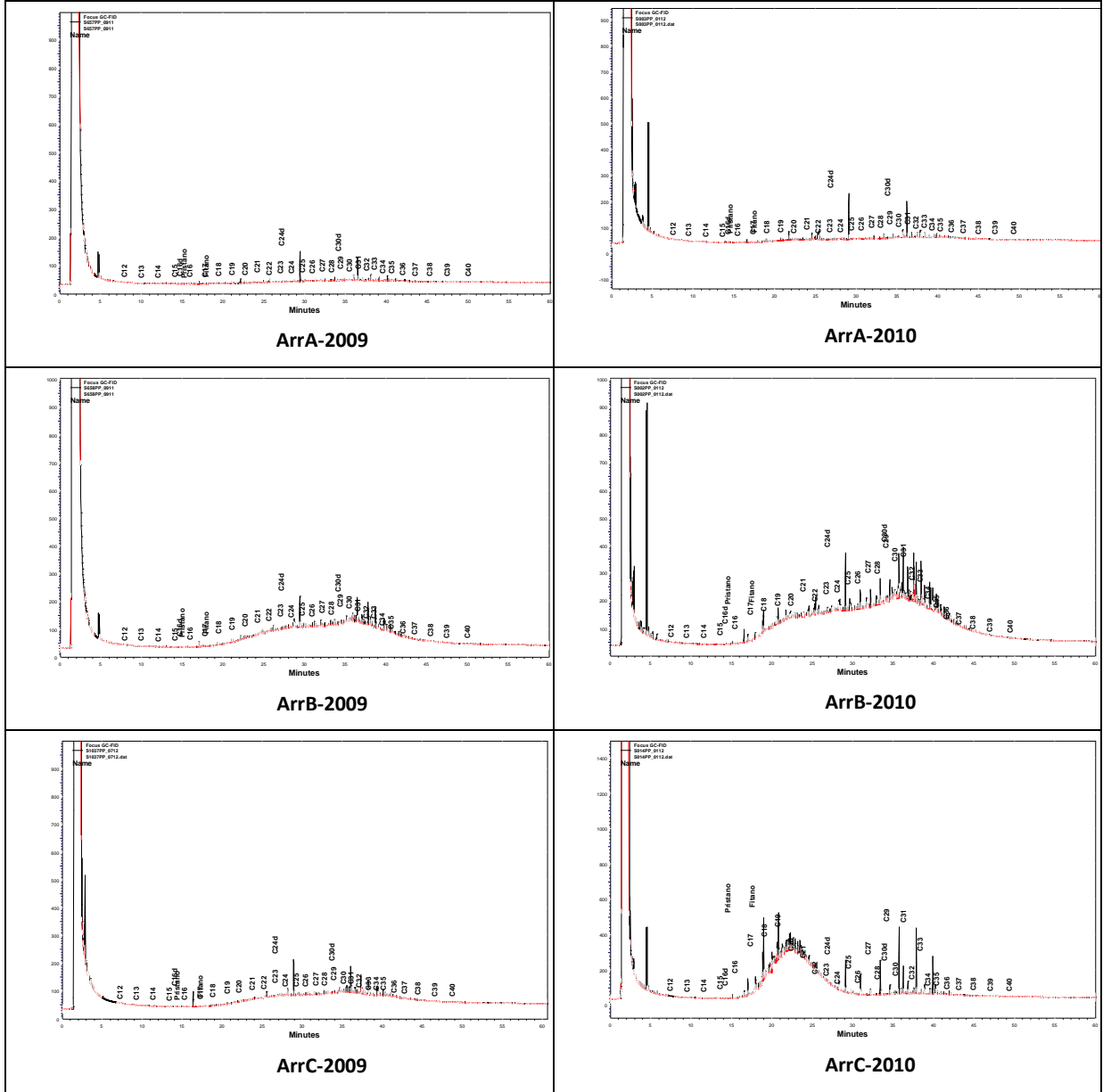
APÊNDICE K - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2009).



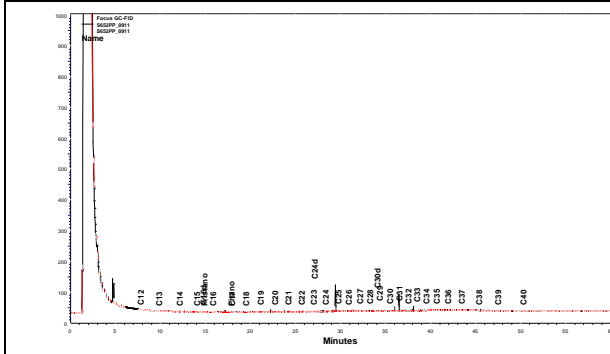
APÊNDICE L - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto do Rio de Janeiro-RJ (campanha 2010).



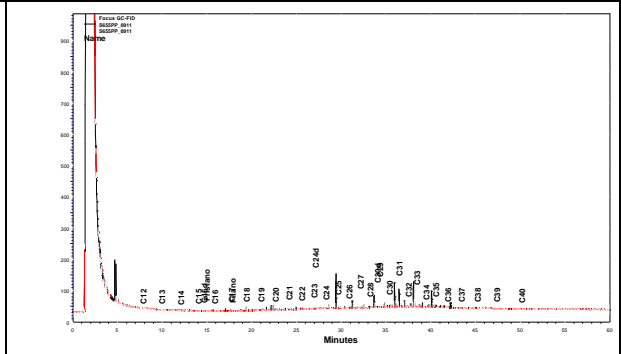
APÊNDICE M - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Arraial do Cabo-RJ (campanhas 2009 e 2010).



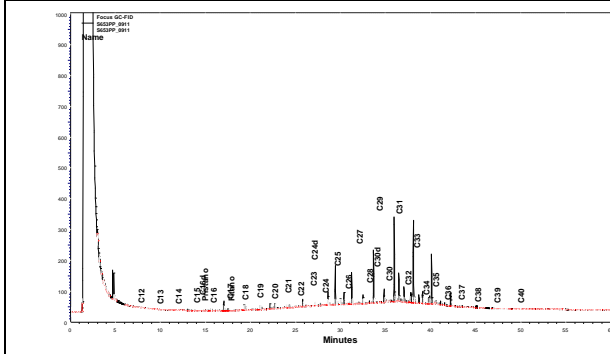
APÊNDICE N - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto Macaé-RJ (campanha 2009).



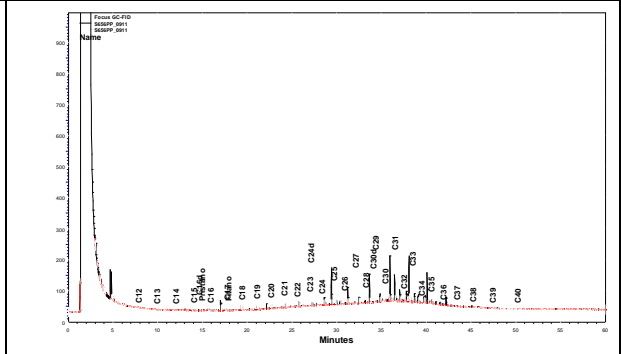
MacA-2009



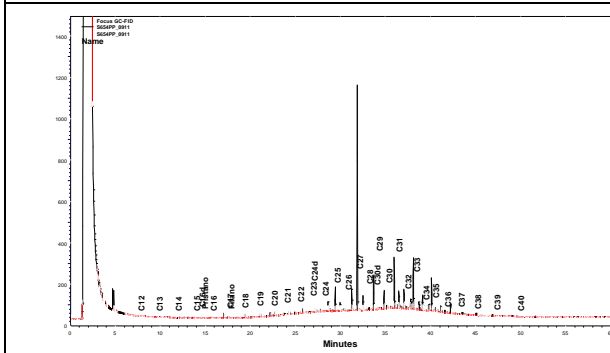
MacD-2009



MacB-2009

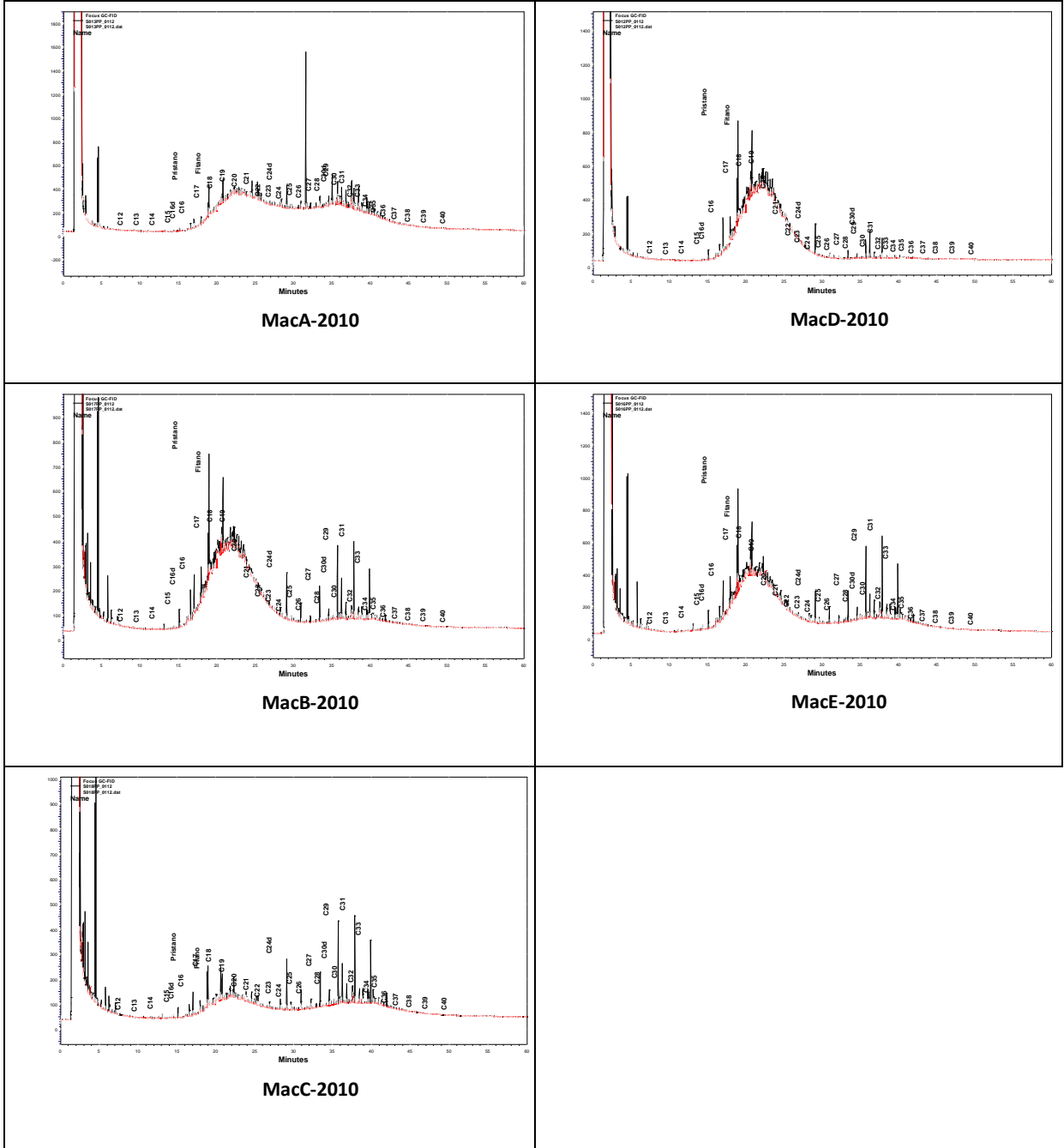


MacE-2009

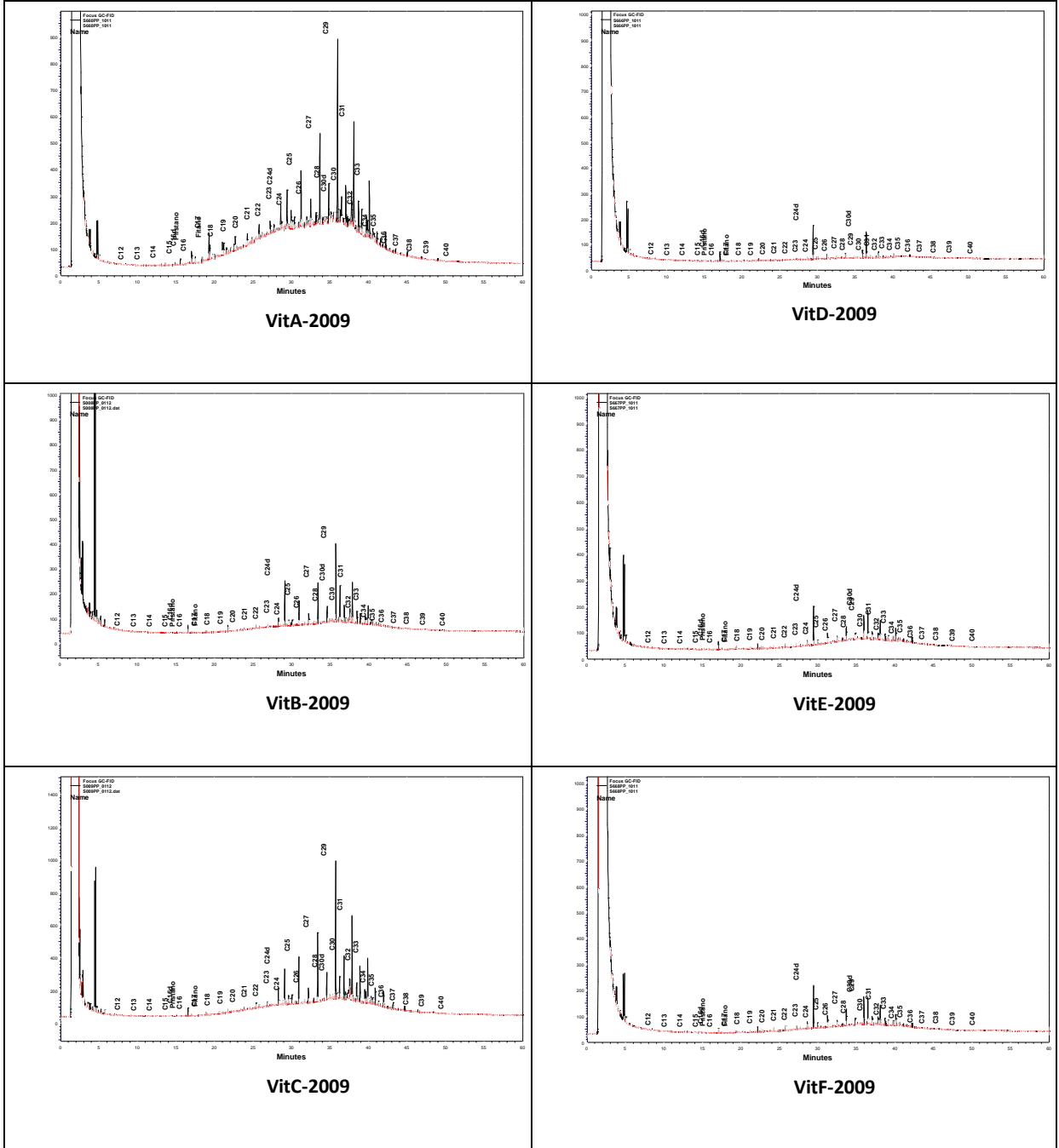


MacC-2009

APÊNDICE O - Cromatogramas dos n-alcanos analisados na região do porto Macaé-RJ (campanha 2010).



APÊNDICE P - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto Vitória-ES (campanha 2009).



APÊNDICE Q - Cromatogramas dos n-alcenos analisados na região do porto de Vitória-ES (campanha 2010).

