



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
CURSO DE OCEANOGRAFIA

CARINE SANTANA SILVA

**HIDROCARBONETOS SATURADOS EM SEDIMENTOS DA
ZONA INTERMAREAL NA BAÍA DE TODOS SANTOS -
BAHIA**

Salvador
2011

CARINE SANTANA SILVA

**HIDROCARBONETOS SATURADOS EM SEDIMENTOS DA
ZONA INTERMAREAL NA BAÍA DE TODOS SANTOS -
BAHIA**

“Monografia apresentado ao Curso de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.”

Orientador: Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz
Co-orientadora: Prof. Dr^a Karina Santos Garcia

Salvador
Junho de 2011

TERMO DE APROVAÇÃO

CARINE SANTANA SILVA

HIDROCARBONETOS SATURADOS EM SEDIMENTOS DA ZONA INTERMAREAL NA BAÍA DE TODOS SANTOS - BAHIA

Monografia aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Oceanografia, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Antônio Fernando de Souza Queiroz - Orientador

Doutor em Geologia/Geoquímica do Meio Ambiente e Geoquímica de Manguezais pela Université Louis Pasteur de Strasbourg.
Universidade Federal da Bahia

Olívia Maria Cordeiro Oliveira

Doutora em Geoquímica Ambiental pela Universidade Federal Fluminense
Universidade do Federal da Bahia

Jorge Alberto Trigüis

Doutor em Geoquímica Orgânica pela University of Newcastle Upon Tyne
Universidade Estadual do Norte Fluminense

Salvador, 14 de julho de 2011

Dedico esse trabalho a meu pai, por despertar em mim, ainda criança, um olhar curioso e fascinado sobre o mundo. E a minha mãe, por cuidar de todos nós com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

Como dizia meu querido poetinha Vinícius, “a vida é a arte do encontro, embora haja tantos desencontros”... Em tempos em que a maioria das pessoas pouco se interessa pelos outros, só mesmo agradecendo àqueles que percebem nossas indecisões, desejos, sonhos e compartilham um pouco do seu tempo e conhecimento conosco.

A minha família, os Flintstones! Por sonhar junto, pela paciência, compreensão e apoio.

Aos meus orientadores Antônio Fernando e Karina Garcia, pelo apoio, colaboração e confiança.

Aos professores da UFBA que realmente se dedicam ao ensino da oceanografia e que servem de inspiração acadêmica: Guilherme Lessa, Clemente Tanajura, Vanessa Hatje, Paulo Mafalda, Cláudio Sampaio (Buia), Ernande Melo, Hebe Queiroz.

A toda equipe do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA): Sarah, Marcos, Gisele (uh uh), Cícero, Isabel, Célia, Paulinho, Paulinha, Robson, Pedro, Everton Fias, Everton, Danúsia, Rafael, Henrique, Eduardo (Dudu), Cíntia Martins, Lauro, Lucas, Antônio Jorge, Sizenando, Roberto, Thiara, Mariana, Ana, Marcelo e Gilmar pela convivência, aprendizado e colaboração. Em especial, a Jorge Mario Gomes, Jorginho, nosso técnico polivalente, pelo prazer em ensinar, pelas decisões rápidas e acertadas e pelo carinho.

Aos mestres e mestrandos em Geoquímica do Petróleo e Meio Ambiente: Rosenaaaaaaide de Jesus, Brunno Falcão, Tainã Mamede e Consuelo Andrade. Obrigada pela acolhida, cumplicidade e entusiasmo! A química Cláudia Reyes, uma descoberta preciosa no ramo do petróleo. A Elisângela Santos, minha dupla na granulometria! E em especial, ao Msc Ícaro Thiago A. Moreira, pela amizade, orientação, empolgação contagiante, curiosidade científica e senso crítico compartilhados. A partir de hoje eu não ‘só tenho o ensino médio’!

Aos meus amigos de curso pelas divagações oceanográficas (ou não), estudos em grupo, caronas, congressos e momentos de descontração dentro e fora da universidade: Bruno Pianna, Baloo, Antônio Dórea, Maria Clara, Xenna Maria, Leonardo Lopes, Carol Felidae, Lucas Maltez, Felipe Orge, Camila Brasil, Catiléa, Mariana, Rafael Lima, Marihane Tavares, Banderas, Marcéu Tainá, Adães, Ricardito, Marcelo Caetano, Yuri, Jonny, Paulinho, Dalma, Marina, Tiagão, Aboim. Em especial uma galerinha que levarei vida a fora: Narayana Escobar

(Nara), Manuel Cesar (Pumbeira), Joaquim Lessa (Quinzinho), Gabriel Cotrim, Hortência Pires (Horti), Ramon Mendes (Paide).

Aos amigos que tem a delicadeza de sempre se fazerem presentes em cada momento da minha vida, Gil Alves, Thaís Ornelas e Paulo Vitor Guimarães.

Aos membros da banca examinadora Dr. Jorge Alberto Trigüis e Dr^a. Olívia Maria C. Oliveira pelas correções e sugestões valiosas incorporadas a versão final desta monografia.

A Gabriel Oliveira pela confecção dos mapas.

Aos Laboratórios de Oceanografia Química (LOQ), Física Nuclear Aplicada (LFNA) e Engenharia de Petróleo e Exploração (LENEP), pelas análises realizadas.

À FAPESB pela bolsa de iniciação científica concedida.

Cumplicemente,
as folhas contam-te um segredo
velho como o mundo:

Olha! A vida é nova...
A vida é nova e anda nua
- vestida apenas com o teu desejo!

Mario Quintana

RESUMO

A determinação da fonte, transporte e destino de matéria orgânica em ambientes aquáticos frequentemente tem sido vinculada a parâmetros de correlação geoquímica que comparam a abundância relativa de compostos que podem ser associados a fontes naturais ou antrópicas. A existência de diversos sistemas estuarinos na Baía de Todos os Santos (BTS) com regimes hidrológicos e sedimentares próprios, a variabilidade de ecossistemas encontrados e a série de empreendimentos que envolvem a BTS determinam uma possibilidade múltipla de fontes de matéria orgânica. Assim, o objetivo deste estudo foi utilizar hidrocarbonetos saturados alifáticos (alcanos normais e isoprenóides) para identificar e avaliar a distribuição da contaminação de origem petrolífera na zona intermareal da BTS, caracterizando do ponto de vista sedimentológico e físico-químico a área de estudo e, com base nesses aspectos, promover a discussão dos fatores que contribuem para modificação da distribuição e concentração desses compostos. Foram coletadas ao longo de estações (SFC, MA, MD, FA, CA e IG), 32 amostras de sedimento superficial na zona intermareal da BTS, sendo Iguape (IG) considerada como a estação controle. A identificação e quantificação dos hidrocarbonetos saturados alifáticos foi feita por cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chama (GC-FID). A análise granulométrica mostrou a predominância de sedimentos finos em Iguape (IG) associada também aos maiores percentuais de carbono e nitrogênio orgânico. A natureza do nitrogênio presente no substrato se mostrou predominantemente orgânica, havendo, todavia, regiões como aquelas das estações SFC e CA onde são detectados resíduos de nitrogênio inorgânico resultante de aporte de efluentes domésticos. Embora tenha sido detectada a presença de n-alcanos de fontes antrópicas, a introdução biogênica, representados pelas cadeias de carbono ímpares n-C27, n-C29, n-C31 e n-C33 e, em alguns casos, por n-C17 (algas), permanece como um importante componente nas concentrações de n-alcanos totais na área de estudo. Essas contribuições estão associadas à presença de manguezais e a contribuição difusa de diversos rios e canais. Foi possível também com base em uma série de parâmetros geoquímicos identificar áreas pontuais nas estações MD, MA, SFC, FA e CA com presença de aporte de hidrocarbonetos associados a fontes petrogênicas, por vezes associada a uma degradação significativa desses compostos. A estação controle IG foi a área mais preservada, onde os aportes de hidrocarbonetos naturais, sobretudo de origem continental, são mais significativos.

Palavras chaves: Alcanos normais, isoprenóides, petróleo, hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Determining the source, transport and fate of organic matter in aquatic environments has been associated to geochemical correlation parameters which compare the relative abundance of compounds that can be associated to natural or anthropogenic sources. The existence of many estuarine systems at Todos os Santos Bay (BTS) with typical hydrological and sedimentary regimes, the variety of ecosystems found and the quantity of enterprises around BTS determines the numerous possibilities of organic matter sources. The objective of this study was to use saturated aliphatic hydrocarbons (n- alkanes and isoprenoid) to identify and value the oil contamination at the intertidal zone, characterizing the area through a sedimentological and physical-chemical point of view.

A number of 32 samples of superficial sediment at the intertidal zone of BTS was collected through some stations (SFC, MA, MD, FA, CA, IG), among which Iguape (IG) is considered the control station. To identify and quantify the saturated aliphatic hydrocarbons it was used a gas chromatograph coupled with a flame ionization detector (GC-FID). Particle size analysis showed the predominance of fine sediments at Iguape (IG), also associated to the biggest percentage of carbon and nitrogen. The nature of nitrogen at the substrate seemed predominantly organic, however there are regions like SFC and CA stations, in which were detected inorganic nitrogen residue from domestic effluent dumping. Although n-alkanes from anthropogenic sources has been detected, the biogenic input, represented by the odd carbon chains n-C27, n-C29, n-C31, n-C33 and, in some cases, by n-C17 (algae), remains as an important compound at the total n-alkanes concentrations, at the studied area. These contributions are associated to the presence of mangrove and to the diffuse contribution of many rivers and channels. It was also possible to identify, based in a series of geochemical parameters, punctual areas at the MD, MA, SFC and CA stations with the presence of dumping of hydrocarbons associated to oil sources, sometimes associated to significant degradation of these compounds. The control station IG was the most preserved area, where the natural hydrocarbon dumping, especially those of continental origin, are more significant.

Key words: normal alkanes, isoprenoid, petroleum, hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- DIAGRAMA TERNÁRIO ILUSTRANDO AS PORCENTAGENS DE HIDROCARBONETOS SATURADOS, AROMÁTICOS E COMPOSTOS NOS EM AMOSTRAS DE 636 DIFERENTES TIPOS DE ÓLEO.....	3
FIGURA 2 - ESTRUTURA QUÍMICA BÁSICA DOS N-ALCANOS.....	4
FIGURA 3 - ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO.....	4
FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ALCANOS ISOPRENÓIDES PRISTANO E FITANO.....	5
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO DA MCNR EM UM CROMATOGRAMA DE SEDIMENTO CONTAMINADO POR ÓLEO FORTEMENTE INTEMPERIZADO.....	7
FIGURA 6 - EVOLUÇÃO TEMPORAL DOS PROCESSOS DE INTEMPERISMO DO PETRÓLEO NO AMBIENTE.	9
FIGURA 7 - DISTRIBUIÇÃO DAS FÁCIES TEXTURAIS NA BTS.....	12
FIGURA 8 - CAMPOS DE VELOCIDADES RESIDUAIS EULERIANAS (VERMELHO) E LAGRANGEANAS (AZUL) AO FINAL DE 2 CICLOS DE MARÉ. EM DESTAQUE ÁREAS DE REDUÇÃO DE VELOCIDADE.....	14
FIGURA 9 - TEMPO DE RESIDÊNCIA DAS PARTÍCULAS NA BAÍA DE TODOS OS SANTOS	14
FIGURA 10 - LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS DE COLETA DE SEDIMENTO NA REGIÃO INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	19
FIGURA 10 - CONTINUAÇÃO. RLAM = REFINARIA LANDULPHO ALVES.....	20
FIGURA 11 - LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA E CARACTERÍSTICAS DAS ESTAÇÕES AMOSTRAIS.....	21
FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DO MÉTODO UTILIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.....	24
FIGURA 13 - DISTRIBUIÇÃO DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICA EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	26
FIGURA 14 – VALORES MÉDIOS E DESVIOS DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA ÁREA DE ESTUDO.....	27
FIGURA 15 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE EH EM SEDIMENTOS NA ZONA INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	27
FIGURA 16 - VALORES MÉDIOS EM PORCENTAGEM E DOS CONTEÚDOS DE CARBONO ORGÂNICO, NITROGÊNIO TOTAL E MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS DA ZONA INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS	29
FIGURA 17 - GRÁFICOS DE CORRELAÇÃO LINEAR PARA OS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO E NITROGÊNIO TOTAL AO LONGO DA ÁREA DE ESTUDO INVESTIGADA (ESTAÇÕES MA, CA, SFC, MD, FA) E DA ÁREA CONTROLE (ESTAÇÃO IG). EM SEPARADO, O MESMO GRÁFICO É DEMONSTRADO PARA AS ESTAÇÕES SFC E CA .	30

FIGURA 18 - DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DOS HIDROCARBONETOS DE ORIGEM MARINHA (Σ N-C15 + N-C17 + N-C19) E DE ORIGEM CONTINENTAL (Σ N-C27 + N-C29 + N-C31) EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA REGIÃO INTERMAREAL DA BTS	33
FIGURA 19 - A DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE ALCANOS NORMAIS (N-C10 - N-C40), NO SEDIMENTO SUPERFICIAL DA REGIÃO INTERMAREAL DA BTS NAS SEIS ESTAÇÕES	35
FIGURA 20 - CROMATOGRAMA DE HIDROCARBONETOS SATURADOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA ZONA INTERMAREAL DA BTS – ESTAÇÕES CA E MA.....	37
FIGURA 21 - CROMATOGRAMA DE HIDROCARBONETOS SATURADOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA ZONA INTERMAREAL DA BTS – ESTAÇÕES SFC E FA	38
FIGURA 22 - CROMATOGRAMA DE HIDROCARBONETOS SATURADOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DA ZONA INTERMAREAL DA BTS – ESTAÇÕES MD E IG.....	39
FIGURA 23 - CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DOS ALCANOS NORMAIS NA COMPOSIÇÃO DOS HRP E HTP EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	40
FIGURA 24 - GRÁFICO DE DISPERSÃO DAS RAZÕES PR/N-C17 E FT/N-C18 EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	43
FIGURA 25 - COMPARAÇÃO DA MCNR EM CROMATOGRAMAS DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO COLETADAS NAS ESTAÇÕES MA, MD E IG	44
FIGURA 26 - PROPORÇÃO MÉDIA ENTRE MCNR E HRP EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA ZONA INTERMAREAL DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS.....	45
FIGURA 27 - MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DO EXTRATO TOTAL DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA ZONA INTERMAREAL DA BTS E CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DE QUALIDADE DOS SEDIMENTOS DO DIAGNÓSTICO DO CRA (2004).....	48
FIGURA 27 - CONTINUAÇÃO	49
FIGURA 28 - ANÁLISE DE ORDENAÇÃO POR COMPONENTES PRINCIPAIS PARA INTEGRAÇÃO DOS DADOS AMBIENTAIS OBTIDOS A PARTIR DE AMOSTRAS DE SEDIMENTO DA REGIÃO INTERMAREAL DA BTS	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Constituintes da matéria orgânica (porcentagem de nitrogênio total, carbono orgânico e matéria orgânica).....	29
TABELA 2 - Parâmetros de identificação de fonte de matéria orgânica: ICP (índice preferencial de carbono) e razão C/N.....	32
TABELA 3 - Concentração em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de hidrocarbonetos totais e resolvidos de petróleo, mistura complexa não-resolvida e dos isoprenóides pristano e fitano em amostras de sedimento da zona intermareal da BTS.....	42
TABELA 4 - Coeficiente de correlação (r) de Person entre as variáveis ambientais em sedimentos da zona intermareal da BTS. valores estatisticamente significativos ($\alpha \leq 0,05$) encontram-se destacados em azul.....	46

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO	2
1.1.1 <i>n</i> -ALCANOS	3
1.1.2 HIDROCARBONETOS ISOPRENÓIDES	5
1.1.3 MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR)	6
1.2 COMPORTAMENTO DO PETRÓLEO NO AMBIENTE	7
2. OBJETIVOS	11
2.1 OBJETIVO GERAL	11
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
3. AREA DE ESTUDO	11
3.1. CARACTERÍSTICAS FISIOGRAFICAS	11
3.2 HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÃO	15
4. METODOLOGIA	17
4.1 DEFINIÇÃO DO PLANO DE AMOSTRAGEM	17
4.2 AMOSTRAGEM	18
4.3 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS	22
4.3.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	22
4.3.2 DETERMINAÇÃO DO CARBONO TOTAL (COT) e NITROGÊNIO TOTAL (Nt)	22
4.3.3 DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS	23
4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	25
5.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA	28
5.3 FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NA ÁREA DE ESTUDO	31
5.4 ORIGEM ANTRÓPICA DOS HIDROCARBONETOS	34
5.5 CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO	45
6. CONCLUSÕES	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

O uso do petróleo como base da matriz energética mundial cujos processos de exploração, produção, refino e transporte comumente envolvem o ambiente marinho tornou os hidrocarbonetos derivados de petróleo contaminantes ubíquos dos oceanos, seja através de fontes pontuais de derrames ou associada a uma liberação contínua em descargas operacionais. Estima-se que entre 1970 e 2009 cerca de 5,65 milhões de toneladas de petróleo tenham sido lançados nos oceanos em função de acidentes com petroleiros (ITOPF, 2009).

As consequências desses derrames são intensificadas quando o óleo atinge a região costeira, podendo resultar em efeitos deletérios para ecossistemas sensíveis e afetar uma série de atividades econômicas importantes. A extensão e gravidade do impacto, no entanto, está vinculada a uma série de processos que envolvem as características do óleo derramado (*e.g.* volume e composição), da área afetada (*e.g.* hidrodinâmica, habitat atingido) e a eficiência dos métodos de limpeza empregados (FARIAS *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2007).

Diversos estudos têm sido conduzidos nos últimos anos em laboratório e através de modelagem numérica para avaliar o destino do petróleo no ambiente marinho (HARAYAMA *et al.*, 1999; PAYNE e DRISKELL, 2003; MCCAY *et al.*, 2006). Em adição, o conhecimento sobre o intemperismo do petróleo sob condições naturais marinhas frequentemente é obtido a partir de estudos realizados após acidentes envolvendo petroleiros como Arrow, Amoco Cadiz, Exxon Valdez e Prestige (WANG *et al.*, 1994; BENICE *et al.*, 1996). Já a compreensão do risco inerente ao ambiente marinho por meio de liberações crônicas de petróleo e, especialmente, os efeitos cumulativos de petróleo relacionados com os compostos tóxicos ainda são limitados.

A determinação da fonte, transporte e destino de matéria orgânica em ambientes aquáticos frequentemente tem sido vinculada a parâmetros de correlação geoquímica que comparam a abundância relativa de compostos que podem ser 'associados a fontes naturais ou antrópicas. Nesse escopo, os compostos orgânicos mais estudados na identificação de origem e fonte de contaminação petrolífera, bem como na quantificação dos níveis de contaminação, são os alcanos normais e os alcanos isoprenóides (JAFFÉ *et al.*, 2001; BARAKAT *et al.*, 2002; MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a e b; ASIA *et al.*, 2009). Através da identificação de compostos saturados individuais pode ser feito o diagnóstico de origem dos hidrocarbonetos (READMAN *et al.*, 2002). Pela quantificação, além de se estabelecer níveis para controle da qualidade ambiental, podem ser usadas diversas relações e calculados índices/parâmetros de diagnóstico para a possível identificação das diferentes fontes.

Assim, aplicação desses compostos no diagnóstico ambiental proporciona uma melhor identificação e caracterização dos óleos derramados, o monitoramento de ecossistemas afetados por derrames, a avaliação do passivo ambiental envolvido, a capacidade de mitigação do meio, a determinação do destino do óleo no ambiente e, subseqüentemente, auxilia na avaliação do dano ambiental. Em função de tais possibilidades, os hidrocarbonetos saturados alifáticos têm sido empregados em inúmeros estudos (NISHIGIMA *et al.*, 2001; YUNKER *et al.*, 2002; READMAN *et al.*, 2002; MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a e b; MARTINS, 2005; SOUZA e TRIGUIS, 2006; KAYUKOVA *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2006; GARCIA *et al.*, 2007; GAO *et al.*, 2008; CELINO *et al.*, 2008; ASIA *et al.*, 2009; TAROZO *et al.*, 2010).

1.1 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo é um combustível fóssil formado pela decomposição e transformação da matéria orgânica de microrganismos e vegetais acumulada e soterrada em bacias sedimentares, sob o efeito combinado da temperatura e pressão, ao longo de milhões de anos (TISSOT E WELTE, 1984).

Quimicamente, constitui uma mistura complexa de hidrocarbonetos (50% a 98%), nitrogênio (0% a 0,5%), enxofre (0% a 6%), oxigênio (0% a 3,5%) e alguns metais em nível traço (*e.g.* níquel, vanádio, cromo e ferro) (API, 1999).

Os principais componentes do petróleo agrupam-se em três classes distintas: hidrocarbonetos saturados (alvo deste estudo), hidrocarbonetos aromáticos e compostos NOS (Fig. 1). Os hidrocarbonetos saturados predominam e estão classificados em *n*-alcanos, isoalcanos e cicloalcanos (READMAN *et al.*, 2002).

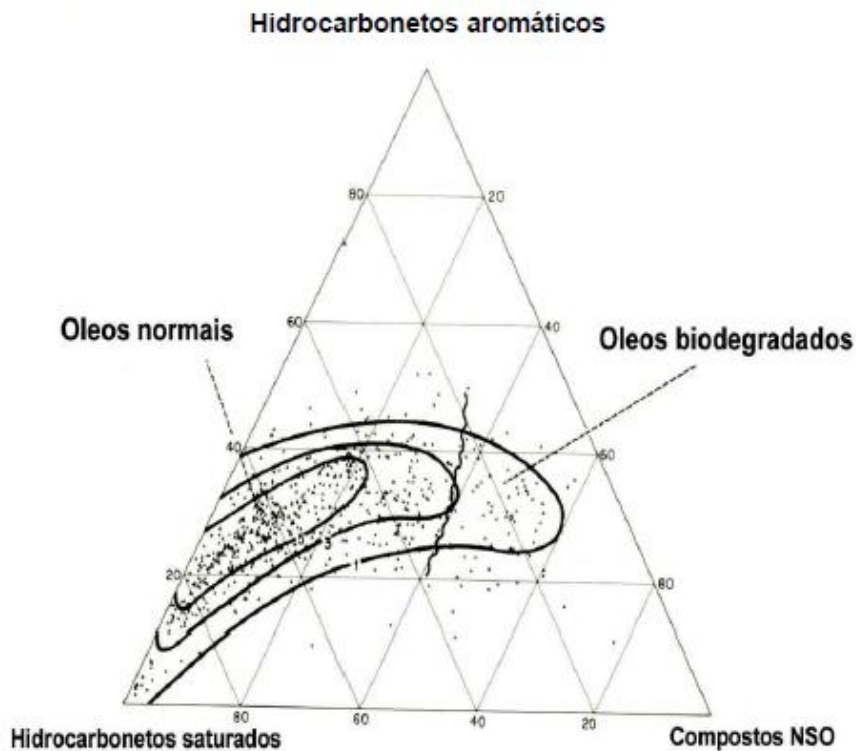


Figura 1 - Diagrama ternário ilustrando as porcentagens de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos NOS em amostras de 636 diferentes tipos de óleo. Fonte: TISSOT & WELTE, 1984.

1.1.1 *n*-ALCANOS

Os *n*-alcanos, também conhecidos como parafinas, alcanos normais ou *n*-parafinas, são hidrocarbonetos saturados, formados por cadeias lineares (Fig. 2). Tais compostos podem ser gerados em processos biológicos (sintetizados por organismos terrestres ou marinhos), ou durante a diagênese (NISHIGIMA *et al.*, 2001).

Os *n*-alcanos de origem fóssil ocorrem no petróleo bruto e em seus derivados numa proporção que está atrelada a natureza da matéria orgânica original, as condições físico-químicas durante sua formação e ao ambiente deposicional (MARTINS, 2005). Óleos derivados de matéria orgânica terrestre normalmente contêm uma abundância maior de *n*-alcanos de alto peso molecular ($> nC_{20}$), enquanto que aqueles derivados de matéria orgânica marinha são mais ricos em compostos cíclicos e em *n*-alcanos de baixo peso molecular ($< nC_{20}$) (TISSOT e WELTE, 1984). No petróleo a distribuição desses alcanos normais ocorre de maneira uniforme, não sendo identificado normalmente o predomínio de cadeias com número par ou ímpar de átomos de carbono (SIMONEIT, 1993).



n-C₁₃

Figura 2 - Estrutura química básica dos n-alcanos. Fonte: MARTINS (2001).

A predominância de *n*-alcanos com número de cadeias ímpares de carbono pode indicar uma fonte biogênica. Cadeias curtas de alcanos (maior abundância relativa de *n*-C₁₅, *n*-C₁₇, *n*-C₁₈, *n*-C₁₉) são provenientes de macro e microalgas. Já cadeias longas podem indicar contribuição de plantas superiores vasculares terrestres ou arqueobactérias (alcanos de *n*-C₂₃ a *n*-C₃₃, com um máximo em *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ ou *n*-C₃₁) (YUNKER *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2006; ASIA *et al.*, 2009).

Alcanos normais são frequentemente empregados para monitorar as variações químicas do óleo e assim determinar seu grau de intemperismo, bem como com a finalidade de se avaliar a contribuição natural de hidrocarbonetos para o ambiente marinho (BARAKAT *et al.*, 2002; MEDEIROS e BÍCEGO, 2004a e b; SOUZA e TRIGÜIS, 2006; CELINO *et al.*, 2008; ASIA *et al.*, 2009).

Para caracterizar a predominância da contribuição biogênica ou petrogênica na matéria orgânica depositada, comumente utiliza-se o índice preferencial de carbono (ICP) onde a soma dos alcanos ímpares é dividida pelo somatório dos alcanos pares, segundo a fórmula abaixo (GAO *et al.*, 2008; ASIA *et al.*, 2009).

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

Figura 3. Índice preferencial de carbono (ICP).

Assim, valores de ICP próximos a 1 podem refletir uma contribuição preferencialmente antrópica enquanto que valores superiores indicam predominância de *input* de matéria orgânica continental ou um óleo pouco evoluído termicamente (TAROZO *et al.*, 2010).

1.1.3 MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA (MCNR)

A mistura complexa não resolvida (MCNR ou UCM - *unresolved complex mixture*) representa um conjunto de compostos que não pode ser resolvido pelos métodos cromatográficos atuais, pois é formada por isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não podem ser identificados e quantificados de maneira individual (READMAN *et al.*, 2002; MARTINS, 2005). Tais moléculas são resistentes à biodegradação e assim se acumulam no ambiente, sendo, portanto, diretamente relacionadas à contaminação crônica por hidrocarbonetos de petróleo.

A presença da MCNR nos cromatogramas é indicada pela elevação abrupta da linha de base do mesmo (Fig. 5) e sugere uma degradação dos componentes do petróleo (READMAN *et al.*, 2002). Quando a MCNR é unimodal, localizada entre n-C₁₈ e n-C₃₅, indica a presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos (BOULOUBASSI, 1990). Já a configuração bimodal, com uma segunda elevação entre n-C₁₆ e n-C₂₂, está relacionada à degradação bacteriana da matéria orgânica (VENKATESAN e KAPLAN, 1982).

Diversos autores utilizam a concentração da MCNR como critério para determinar fonte de contaminação petrogênica (JAFFÉ, *et al* 2001; READMAN *et al.*, 2002; MEDEIROS E BÍCEGO, 2004a e b; FARIAS *et al.*, 2008; ASIA *et al.*, 2009; TAROZO *et al.*, 2010). É possível, no entanto, que uma baixa concentração de MCNR em sedimentos distantes de fontes de contaminação petrolífera (< 10 µg.g⁻¹) ocorra em função da degradação bacteriana sobre a matéria orgânica natural (TOLOSA *et al.*, 2004).

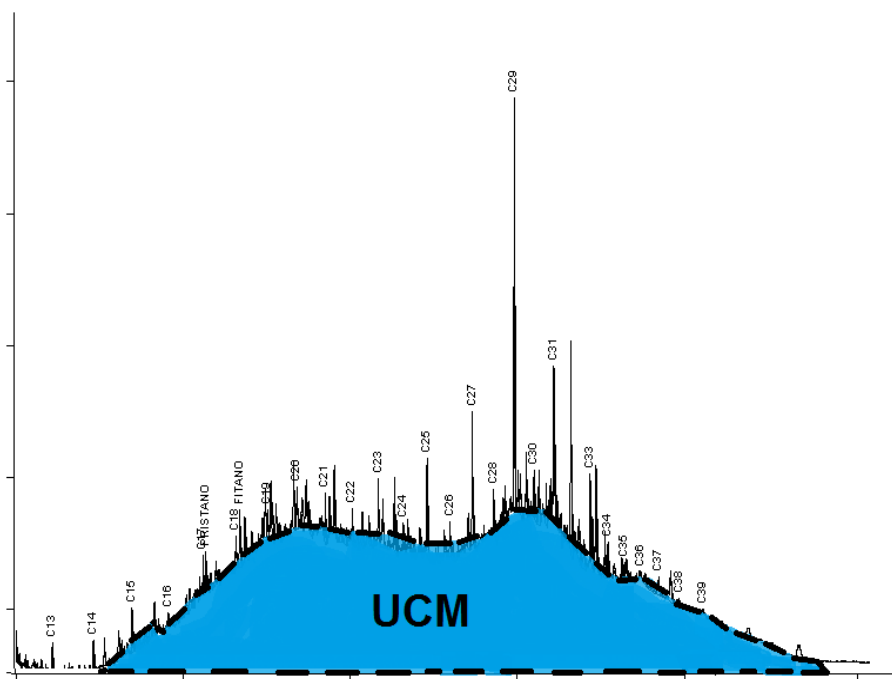


Figura 5. Representação da MCNR em um cromatograma de sedimento contaminado por óleo fortemente intemperizado.

1.2 COMPORTAMENTO DO PETRÓLEO NO AMBIENTE

Os efeitos de derrames de petróleo em ecossistemas aquáticos estão associados à quantidade e composição do óleo liberado no ambiente. Quando não persistentes, ou seja, mais leves, tendem a desaparecer rapidamente da superfície do mar, enquanto que os óleos persistentes, mais pesados, como óleos crus e resíduos de refino, dissipam-se mais vagorosamente (ITOPF, 2001). Somam-se as características próprias dos óleos como determinantes dos impactos, os fatores ambientais que determinam sua velocidade de degradação e persistência no meio. Esses processos são guiados por aspectos como a hidrodinâmica local, irradiação solar, temperatura, tipo de sedimento de fundo, profundidade, a comunidade microbiana presente, disponibilidade de nutrientes, entre outros (COLOMBO *et al.*, 2005; FARIAS *et al.*, 2008), que atuam com diferentes intensidades no sistema e que nele interagem modificando a eficiência da limpeza do óleo.

A resposta do óleo aos processos intempéricos envolve a evaporação dos compostos mais leves, foto-oxidação, biodegradação, emulsificação, dispersão, dissolução, sedimentação e interações entre o óleo, o sedimento e a água (Fig. 6). Grande parte destes processos promove o desaparecimento natural do óleo da

superfície do mar (e.g. evaporação, foto-oxidação); outros, em contraste, induzem a sua persistência (e.g. emulsificação) ou apenas determinam em primeira instância uma mudança de compartimento ambiental (e.g. sedimentação) (ITOPF, 1999). Embora seja uma ação simultânea, cada fator influencia em grau diferenciado as diversas frações de hidrocarbonetos e assim, a composição relativa do petróleo pode mudar drasticamente após sua liberação no ambiente.

O **espalhamento** inicia-se imediatamente após o derrame e está relacionado com a viscosidade do óleo, bem como forçantes ambientais como ventos e correntes marítimas que direcionam e intensificam a dispersão da mancha (ITOPF, 2001). Com o aumento da área da mancha e conseqüente diminuição da sua espessura, o processo de espalhamento determina uma maior eficiência da evaporação e foto-oxidação.

Adicionalmente, o aumento da mancha pode ajudar na **dispersão** do óleo, onde gotículas de 1 a 50 microns são formadas (FINGAS, 1998). Esta atinge seu máximo em aproximadamente dez horas e continua por muitas semanas participando da redução do volume da mancha. A dispersão natural do óleo é dependente da intensidade da mistura gerada pela turbulência associada às ondas e/ou vento e de características da mancha (e.g. viscosidade, espessura, tensão superficial óleo/água) (ITOPF, 2003).

A **evaporação**, intensificada em climas quentes e mares agitados, é responsável por reduzir através da perda das frações de hidrocarbonetos mais voláteis o volume do óleo derramado. Aumenta-se, todavia, a concentração relativa das moléculas mais pesadas no óleo residual. Essa mudança implica na alteração da viscosidade do óleo e determina uma redução do processo de espalhamento, em geral, ao fim de uma semana (ITOPF, 2001).

A **emulsificação** aumenta de duas a três vezes o volume total de óleo remanescente no ambiente através da do aumento da porcentagem de água (API, 1999). O surfactante formado apresenta elevada viscosidade e uma densidade próxima a da água do mar e pode ter como produto final pelotas de óleo ou *tar balls*. A emulsificação dificulta a eficiência dos outros processos de intemperismo (ITOPF, 2003).

Apenas cerca de 2% a 5% do óleo sofre **dissolução** uma vez que os componentes mais solúveis do óleo são também os mais voláteis e se evaporam com facilidade. Não obstante, frações extremamente tóxicas como hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular podem ser dissolvidas e se tornarem biodisponíveis (WANG e FINGAS, 1994). Os compostos uma vez dissolvidos podem

ser removidos por outros processos como evaporação, biodegradação ou foto-oxidação.

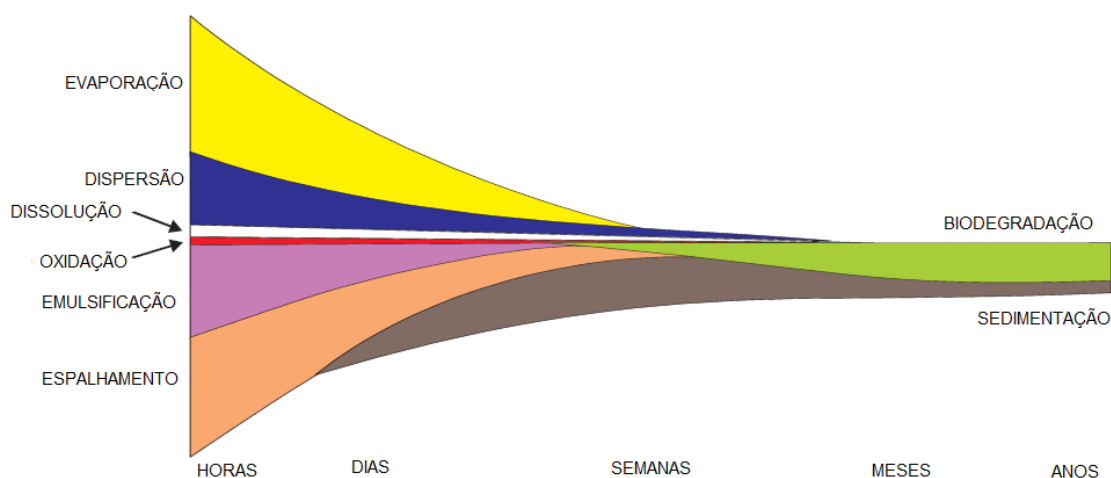


Figura 6. Evolução temporal dos processos de intemperismo do petróleo no ambiente. FONTE: modificado de ITOPF, 2002.

A **foto-oxidação** é a uma reação de oxidação que ocorre na presença da irradiação solar. É um processo mais lento, de significância secundária no intemperismo do óleo (ITOPF, 2003) e que não atua em compostos sem grande sensibilidade a radiação ultravioleta como os hidrocarbonetos saturados (GARRET *et al.*, 1998).

A **sedimentação** é iniciada após o aumento da densidade do petróleo decorrente dos outros processos de intemperismo e tende a alcançar seu máximo nas primeiras semanas após o derrame. O mecanismo de sedimentação pode envolver a adsorção a partículas em suspensão, deposição sob forma de pelotas fecais após a assimilação pelo zooplâncton ou por afundamento direto. Assim, a sedimentação é dependente da densidade específica e do grau de dispersão do óleo, e dos sólidos em suspensão na água. Quanto maior a densidade específica, menos material particulado em suspensão é necessário para que o óleo sedimente (ITOPF, 2001).

A importância desse processo é amplificada em regiões costeiras, especialmente próximo à zona de surf, onde o elevado hidrodinamismo favorece a concentração de partículas em suspensão na coluna d'água (ITOPF, 2001). As principais frações de hidrocarbonetos envolvidos na sedimentação são as resinas e os asfaltenos, pois resistem aos demais processos de intemperismo (FINGAS, 1998). Uma vez sedimentado, aumenta-se a residência do óleo no ambiente, tornando-o uma fonte de contaminação em processos de ressuspensão.

Em condições apropriadas, todos os hidrocarbonetos podem ser degradados por bactérias e outros microorganismos que os utilizam como fonte de carbono e energia para o seu metabolismo (PRINCE e WALTERS, 2007). A taxa de **biodegradação** está intimamente associada às condições ambientais. No ambiente marinho, fatores limitantes como os nutrientes fósforo e nitrogênio em locais de alta energia (e.g. praias arenosas expostas ou costões rochosos) ou o baixo teor de oxigênio em locais de hidrodinâmica reduzida (e.g. manguezais) podem dificultar a degradação bacteriana (ATLAS *et al.*, 1995). Além disso, condições de temperatura, salinidade, composição do óleo e claro, a presença de bactérias hidrocarbonoclásticas também são importantes aspectos para a biodegradação (PETERS *et al.*, 2005).

A complexidade do composto, resultando na remoção seletiva dos compostos também dita a taxa de biodegradação. É possível estabelecer assim, uma sequência de degradação associada à susceptibilidade do óleo ao ataque microbiano em ordem decrescente: n-alcanos > alcanos isoprenóides > aromáticos de baixo peso molecular > alcanos cíclicos > aromáticos de alto peso molecular > resinas e asfaltenos (PETERS e MOLDOWAN, 1993). A degradação seletiva também é presenciada dentro de séries homólogas e entre formas isoméricas (PETERS *et al.*, 1996).

Dados esses processos intempéricos, com o decorrer do tempo, as características iniciais do óleo derramado são alteradas naturalmente, resultando, usualmente, num produto menos tóxico, mais denso, mais viscoso e logo, mais persistente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar hidrocarbonetos saturados (alcanos normais e isoprenóides) para identificar e avaliar a distribuição da contaminação de origem petrolífera em sedimentos superficiais na zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Analisar a utilização dos hidrocarbonetos saturados (alcanos normais e isoprenóides) como uma ferramenta para identificar a presença do óleo derramado;
- ii. Avaliar a distribuição espacial dos hidrocarbonetos saturados (alcanos normais e isoprenóides);
- iii. Aquilatar o grau de degradação do óleo no sedimento através da utilização de parâmetros envolvendo hidrocarbonetos saturados (alcanos normais e isoprenóides);
- iv. Identificar a fonte, transformação e destino da matéria orgânica sedimentar;
- v. Caracterizar do ponto de vista sedimentológico e físico-químico a área de estudo e, com base nesses aspectos, promover a discussão dos fatores que contribuem para a distribuição e concentração dos hidrocarbonetos saturados.

3. AREA DE ESTUDO

3.1. CARACTERÍSTICAS FISIAGRÁFICAS

A Baía de Todos os Santos (BTS), localizada no Estado da Bahia (12°50' S - 38°38' W), é a segunda maior baía navegável do Brasil, com uma área máxima (preamar de sizígia) de aproximadamente 1.270 km² de espelho d'água (LIMA & LESSA, 2002). Sua formação geológica se inicia com a quebra do Gondwana durante a separação dos continentes Sul-Americano e Africano e está associada a uma série de eventos de aumento e rebaixamento do nível do mar, constituindo numa escala geológica uma feição transitória (DOMINGUES & BITTENCOURT, 2009).

A região apresenta um clima tropical-úmido, com médias anuais de temperatura de 25 °C e precipitação de 2.100 mm na entrada da BTS (LESSA *et al.*,

2009). No entanto, esses aspectos climatológicos apresentam grandes variações ao longo da baía (CIRANO & LESSA, 2007) e esta é marcada por duas estações bem definidas ao longo do ano, uma estação chuvosa (março à julho) e outra seca englobando os outros meses.

De um modo geral a batimetria da BTS é rasa, com profundidade média de 6 m e máxima de 70 m no paleovale do rio Paraguaçu (HATJE & ANDRADE, 2009). Em termos de sedimento de fundo LESSA e DIAS (2009) identificaram 11 fácies texturais, com argila prevalecendo na metade norte da baía em função da drenagem de sedimentos finos das rochas sedimentares e da hidrodinâmica local (Fig. 7).

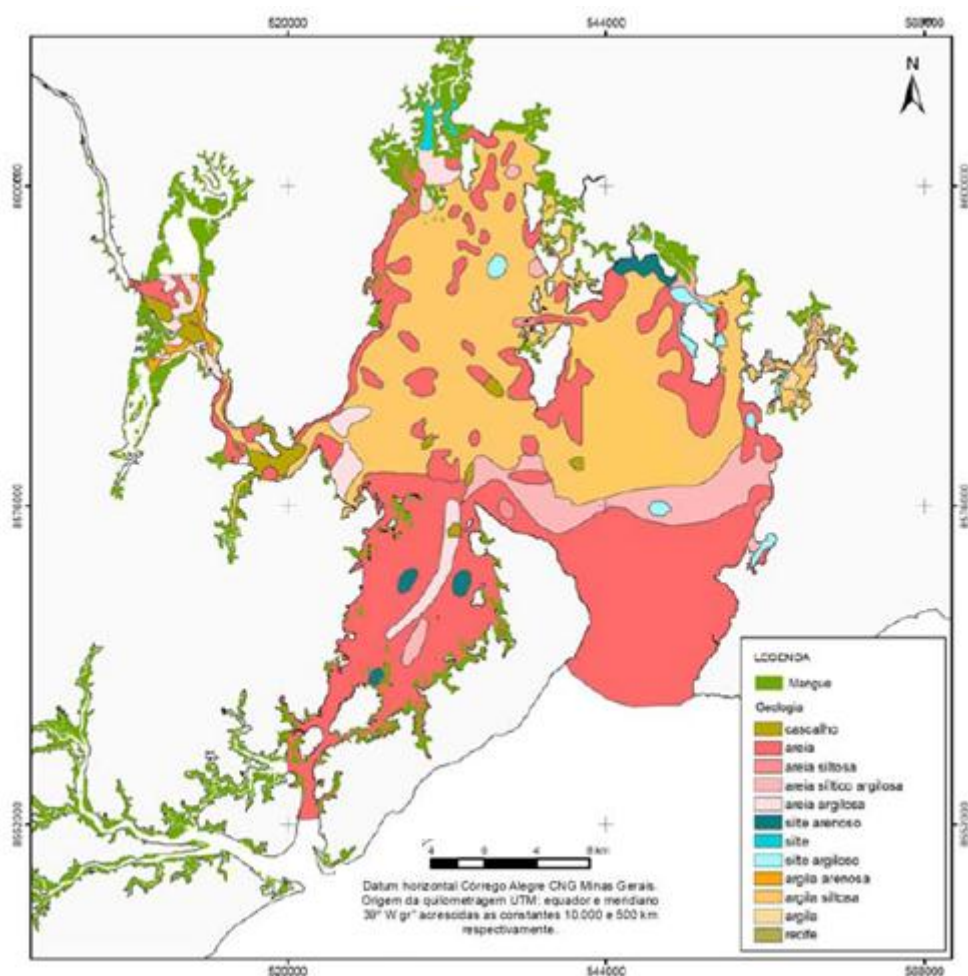


Figura 7 - Distribuição das fácies texturais na BTS. Fonte: LESSA & DIAS (2009).

Ocorrem no seu entorno florestas de Mata Atlântica e restingas (CRA, 2004), e na zona intermareal, que responde por 327 km² da área da baía (CIRANO & LESSA, 2007) são encontradas ainda praias, recifes de corais e manguezais (CRA, 2004). Estes últimos compreendem 152 km² da região inundável (CIRANO & LESSA, 2007)

sendo constituídos majoritariamente pelas espécies: *Avicennia schaueriana*, *Rizophora mangle* L. e *Laguncularia racemosa* R. (CRA, 2004).

A BTS representa um sistema estuarino típico, condicionada por forçantes associadas às variações do nível do mar (e.g. marés), gradientes de densidade e tensão de cisalhamento do vento (LESSA *et al.*, 2009). Abriga três importantes tributários: Paraguaçu, Jaguaripe e Subaé, havendo, no entanto, outras 91 pequenas bacias. Ainda assim, trata-se de uma baía com fortes características marinhas, com salinidade variando entre 28 e 36 (LEÃO & DOMINGUEZ, 2000) e sendo considerada uma baía de maré.

A distribuição difusa da descarga fluvial associada às variações pluviométricas sazonais determina a existência de regiões com características distintas de circulação (LESSA *et al.*, 2009). Nesse sentido, uma contribuição valiosa foi dada por Xavier (2002) através de uma simulação de três meses com um modelo barotrópico de circulação (SisBAHIA). O estudo avaliou a circulação residual da BTS e o tempo de renovação do corpo d'água, fatores esses que exercem papel fundamental na distribuição de sedimentos, nutrientes, contaminantes etc. Foi sugerido que a BTS apresenta um escoamento preferencial de vazante para toda a coluna d'água na maior parte da baía (Fig. 8) ressaltando, no entanto, áreas extremamente favoráveis ao acúmulo de contaminantes persistentes (e.g. Baía de Itapagipe e Iguape, Mataripe e Madre de Deus, foz do rio São Paulo, e a região do rio Subaé). Nesses locais, é observada uma redução da intensidade da circulação residual determinando áreas de deposição preferencial do material particulado em suspensão (MPS) e, assim, de contaminantes associados a estes. Essa conclusão é corroborada pelos tempos de residência de 10 dias toda a margem interna da BTS e de valores extremos para Iguape (15 a 30 dias) obtidos na simulação (Fig. 9). Tais informações são fundamentais quando se trata da análise de hidrocarbonetos derivados de petróleo, pois se tratam de compostos apolares que apresentam um curto tempo de residência na coluna d'água, numa escala de dias a semanas e que está dentro do intervalo de tempo de residência apontado por XAVIER (2002). Assim, espera-se que as fontes pontuais de contaminação (refinaria, terminais de descarga, estaleiro, poços de petróleo etc.) tenham uma pluma de dispersão restrita e os maiores impactos sejam registrados próximos a essa região.

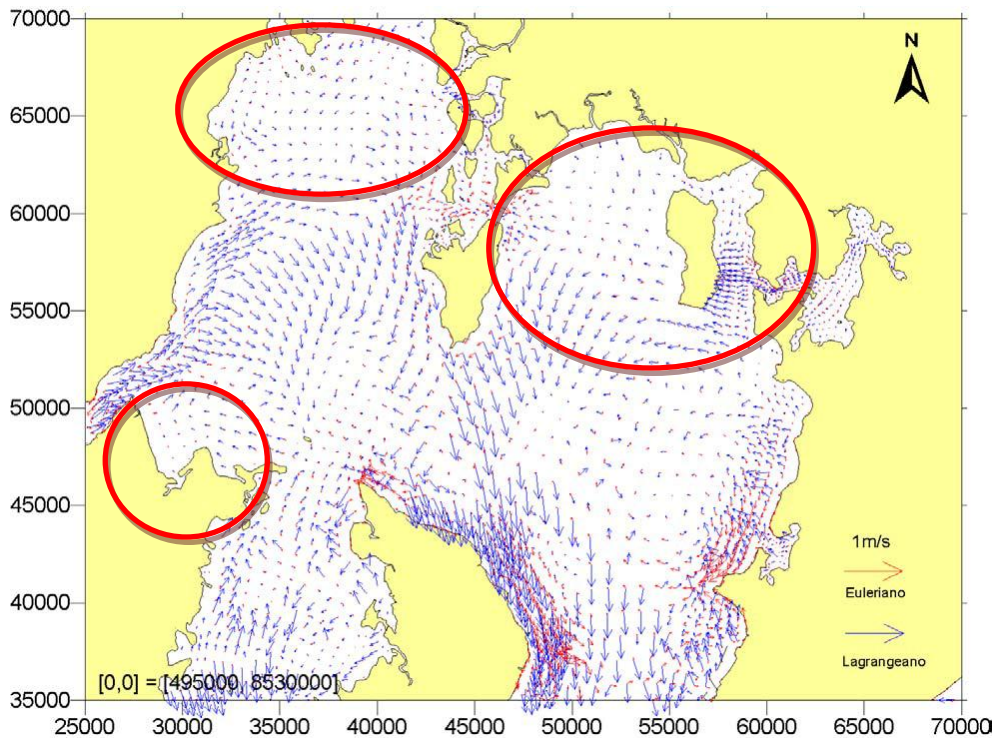


Figura 8 - Campos de velocidades residuais eulerianas (vermelho) e lagrangeanas (azul) ao final de 2 ciclos de maré. Em destaque áreas de redução de velocidade. Fonte: Modificado de XAVIER, 2002.

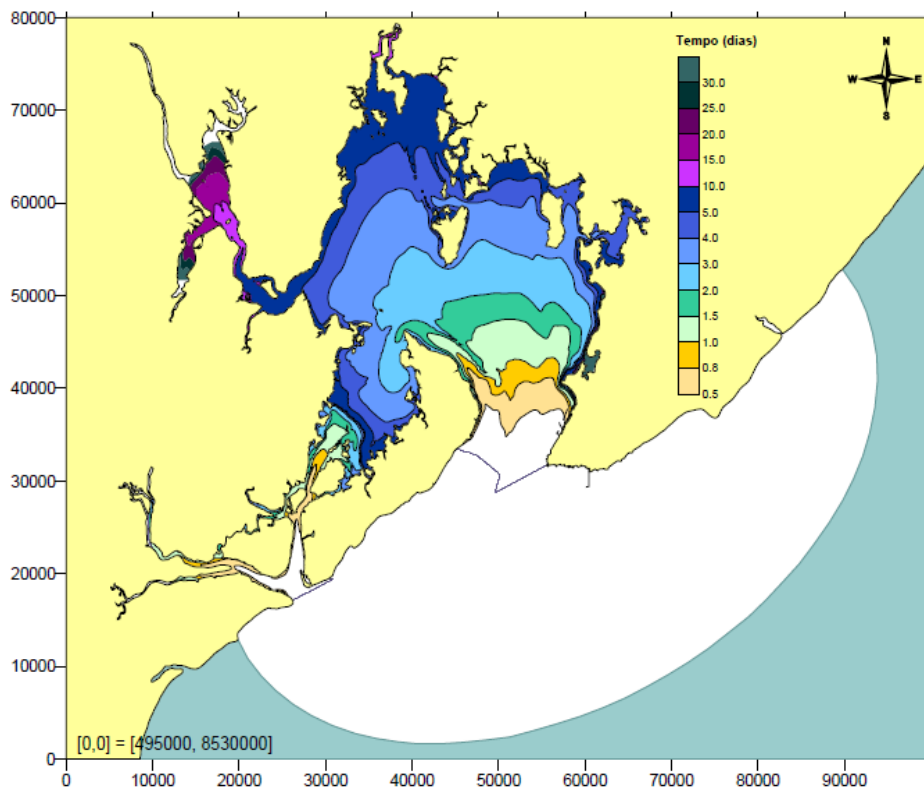


Figura 9 - Tempo de residência das partículas na Baía de Todos os Santos. Fonte: XAVIER, 2002.

3.2 HISTÓRICO DE CONTAMINAÇÃO

Diversas baías, estuários e sistemas lagunares localizados na costa brasileira mostram-se fortemente impactados pelo uso desordenado de seus espelhos d'água e com a Baía de Todos os Santos (BTS) não é diferente. A BTS ao longo dos anos foi exposta a uma significativa pressão antrópica, com atividades no seu entorno envolvendo indústrias químicas, petroquímicas, metalúrgicas, de produtos alimentícios e fertilizantes (CRA, 2004). Além disso, 80% dos portos do Estado estão localizados na baía (HATJE & ANDRADE, 2009). Este cenário determinou grandes transformações ambientais, acarretando na sua contaminação química por hidrocarbonetos e metais (VEIGA, 2003; HATJE & ANDRADE, 2009).

O Norte e Nordeste da BTS são as áreas mais comprometidas (CRA, 2001). Concentram as principais indústrias petrolíferas do Estado com atividades que envolvem exploração, produção, transporte, refino e distribuição. A consolidação do desenvolvimento petroquímico a partir da década de 50 com a instalação da primeira refinaria brasileira, Refinaria Landulpho Alves - Mataripe (RLAM), induziu a região a uma transformação socioeconômica, cultural e principalmente ambiental (HATJE & ANDRADE, 2009).

Uma série de pesquisas e estudos têm sido conduzidos sobre os impactos ambientais dos hidrocarbonetos antrópicos na Baía de Todos os Santos. Veiga em 2003 avaliou a origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais no norte da BTS. No que se refere às concentrações de HTP apenas a área de Produção apresentou valores elevados sugerindo poluição ambiental. As concentrações da MCNR nas áreas identificadas como de produção, refino e portuária apresentaram um grau de contaminação que sugeriram uma poluição crônica por hidrocarbonetos derivados do petróleo.

O CRA (2004) desenvolveu uma avaliação global da BTS no intuito de identificar áreas críticas à contaminação de metais e hidrocarbonetos. Foi demonstrado que os sedimentos das áreas leste (Porto de Aratu) e norte (adjacente a Mataripe) foram os mais contaminados em relação aos hidrocarbonetos. Os valores de HPAs totais variaram de abaixo do limite de detecção a 2.226 ng.g^{-1} , evidenciando que existem áreas da BTS (e.g. Itapagipe, Aratu, Mataripe, São Francisco do Conde) cujas concentrações de hidrocarbonetos são superiores ao valor guia da NOAA (1999) que indica que é possível que existam efeitos adversos a biota ($\text{TEL} = 1.684,06 \text{ ng g}^{-1}$).

Venturini e colaboradores (2004) analisaram a distribuição espacial de hidrocarbonetos em sedimentos da porção nordeste a BTS sobre influência da RLAM.

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais variaram entre 1,56 e 247 $\mu\text{g. g}^{-1}$ de sedimento seco. A MCNR variou de abaixo do limite de detecção a 189 $\mu\text{g. g}^{-1}$, e apenas três amostras não apresentaram a elevação da linha de base do cromatograma. A MCNR representou entre 60 e 90% dos hidrocarbonetos alifáticos totais, indicando um alto grau de contribuição antrópica e a presença de resíduos de petróleo degradado.

Evangelista e colaboradores (2005) através de um estudo de toxicidade utilizando amostras de sedimentos coletados no norte da BTS, em quatro áreas nas proximidades da RLAM e em duas estações controle ao sul da baía indicaram uma contaminação moderada na região com concentrações inferiores aos níveis TEL e PEL.

Em 2008, Celino e colaboradores avaliaram o impacto ambiental crônico induzido pelos 50 anos de exposição à indústria de petróleo no norte da BTS. O estudo determinou as fontes de hidrocarbonetos e sugeriu uma origem mista relacionada a vegetais superiores (manguezal), derrames de óleos (presença de biomarcadores saturados cíclicos) e lançamentos de esgotos domésticos e industriais.

Mais recentemente, Moreira e colaboradores (2010; 2011) confirmaram a contaminação por hidrocarbonetos totais derivados do petróleo e metais pesados em sedimentos superficiais na região Norte da BTS. Além disso, o estudo demonstrou que espécies de vegetação de manguezal, sobretudo *Avicennia schaueriana* e *Rizophora mangle* têm a capacidade de remover estes poluentes do meio, evidenciando a adaptação destas espécies frente ao estresse ambiental.

4. METODOLOGIA

4.1 DEFINIÇÃO DO PLANO DE AMOSTRAGEM

O plano de amostragem foi determinado em função da:

- i) Compreensão da dinâmica da circulação e da capacidade de renovação das águas no interior da baía entendendo estes como fatores que determinam em última instância o transporte de substâncias associadas ao material particulado em suspensão.
- ii) Predominância de sedimentos finos nas fácies sedimentares uma vez que são locais de acumulação preferencial desses sedimentos que na forma de material particulado em suspensão se associam com compostos hidrofóbicos como os hidrocarbonetos derivados do petróleo. Dentro desse contexto, os manguezais merecem uma atenção especial uma vez que sua vegetação funciona como uma barreira que reduz a velocidade das correntes de maré contribuindo para aumentar a taxa de sedimentação (WANG *et al.*, 2002).
- iii) Estudos geoquímicos anteriores nos compartimentos bióticos e abióticos (ORGE (2000), VEIGA (2003), VENTURINI *et al.*, (2004), CRA (2004), GARCIA *et al.*, (2007), CELINO *et al.*, (2008)).
- iv) Fontes pontuais de contaminação.

Seguindo esses pressupostos foi possível estabelecer a região de amostragem como a zona intermareal que engloba porções norte, nordeste e noroeste da Baía de Todos os Santos. Para fins de comparação dos dados analíticos obtidos foi estabelecida com área referência Santiago de Iguape (Baía de Iguape - IG), local com características fisiográficas, oceanográficas e ecológicas semelhantes à região de estudo, contudo sem a interferência de atividades petrolíferas nas suas proximidades.

4.2 AMOSTRAGEM

As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas entre janeiro e abril de 2010, durante a maré baixa, em seis estações localizadas na zona intermareal (Fig. 10), totalizando 32 amostras. As estações foram denominadas Madre de Deus (MD), Fábrica de Asfalto (FA), Mataripe (MA), São Francisco do Conde (SFC), Caípe (CA) e Santiago de Iguape (IG). A figura 11 fornece a localização das estações de coleta bem como algumas características ambientais das mesmas.

Em cada estação definida foram coletadas amostras compostas de sedimentos superficiais, com auxílio de uma colher de aço inox e colocados em frascos de vidro previamente descontaminados e identificados. Os parâmetros físico-químicos Eh e pH foram medidos no sedimento e os demais parâmetros mensurados em água (próximo ao local de coleta), através dos medidores portáteis listados abaixo.

- pH e Eh obtidos com pH-metro Handylab LF1, com precisão de 0,01 unidade de pH e mV;
- Condutividade determinada através do condutímetro Handylab LF1 com precisão de 0,05 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$;
- Temperatura, com um termômetro acoplado ao condutímetro anterior, com precisão de $\pm 0,5$ °C;
- Oxigênio dissolvido determinado com medidor de O.D. micro processado, portátil, com precisão de $\pm 0,05\%$;
- Salinidade mensurada com o salinômetro (Hand Refractometer ATAGO modelo S/Mill-E) com precisão de $\pm 0,5$.

No intervalo entre cada coleta as ferramentas de amostragem, bem como os equipamentos citados foram ambientados no local. Ao fim da coleta os frascos foram acondicionados em caixas de isopor com gelo e enviados aos laboratórios, onde foram congelados e mantidos sob refrigeração até a análise.

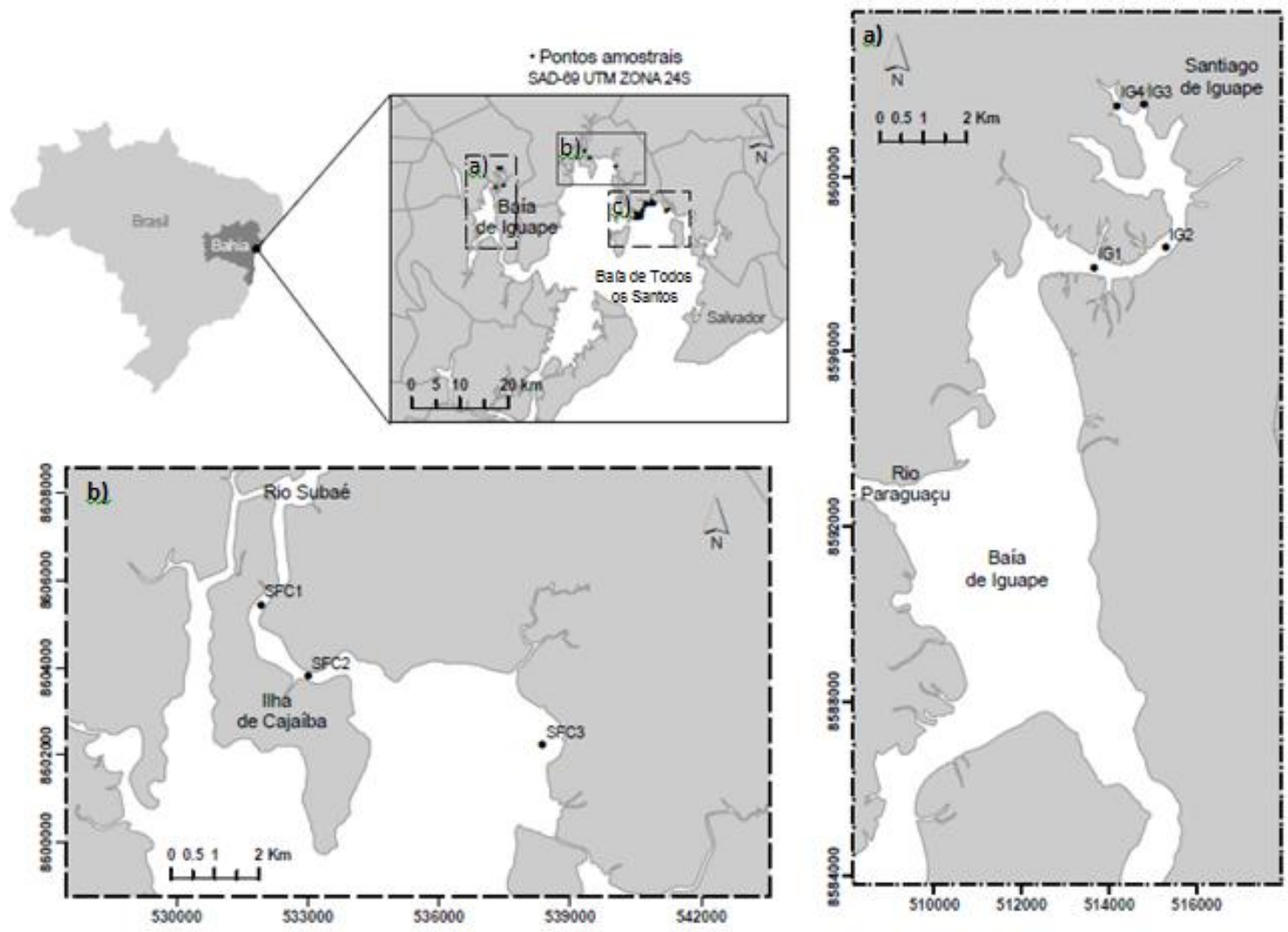


Figura 10 - Localização dos pontos de coleta de sedimento na região intermareal da Baía de Todos os Santos.

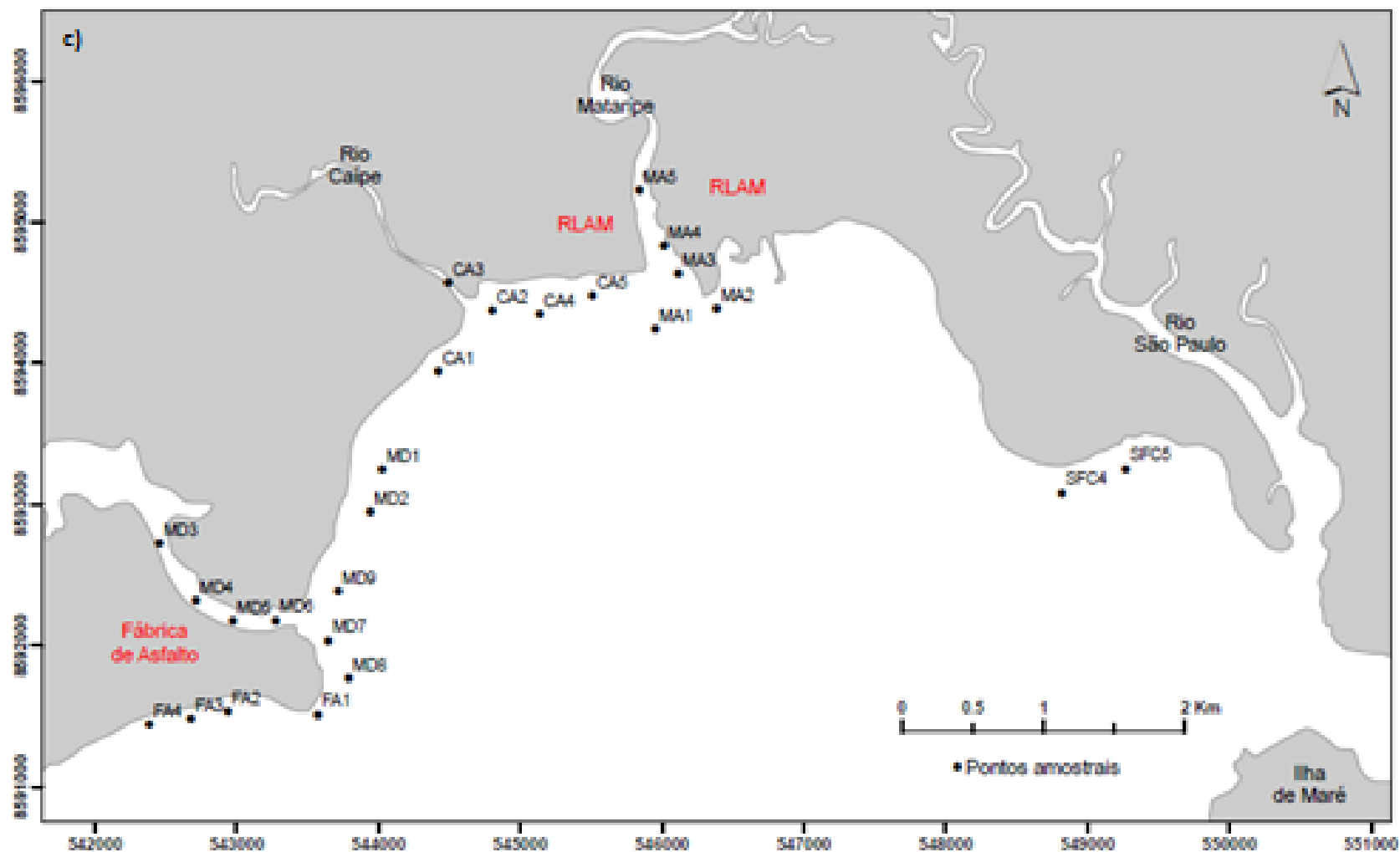


Figura 10 – Continuação. Localização dos pontos de coleta de sedimento na região intermareal da Baía de Todos os Santos. RLAM = Refinaria Landulpho Alves – Mataripe.

<p>Estação: Santiago de Iguape (IG)</p> <p>Coordenadas: 0515202 - 8597838</p> <p>Características: Utilizada como região controle. Está localizada na Baía de Iguape e apresenta extensas áreas de manguezal preservado, pouca declividade e zona intermareal extensa. A ocupação humana é ainda inconsolidada. Na área é realizada mariscagem, pesca e maricultura comunitária.</p>	
<p>Estação: Madre de Deus (MD)</p> <p>Coordenadas: 542701 - 8592289</p> <p>Características: Ocupação humana consolidada, manguezal bastante impactado, mas com áreas de crescimento. A região abriga o Terminal Almirante Alves Câmara (TEMADRE) que recebe em média 45 petroleiros por mês (ANP, 2000) e adjacente, uma Fábrica de Asfalto. A região é área de mariscagem e pesca para a comunidade local.</p>	
<p>Estação: Caípe (CA)</p> <p>Coordenadas: 05444494 - 8594561</p> <p>Características: Faz parte do município de São Francisco do Conde. É atravessada por dutos que interligam a refinaria ao terminal portuário. O manguezal é de pequena estatura e degradado, um pequeno rio homônimo desagua no local. Apresenta uma praia arenosa extensa e plana, determinando uma zona intermareal ampla.</p>	 <p style="text-align: right; font-size: small;">Veiga (2003)</p>
<p>Estação: Mataripe (MA)</p> <p>Coordenadas: 0546115 – 8594624</p> <p>Características: A região pertencente ao município de S. Francisco do Conde abriga a Refinaria Landulpho Alves - Mataripe (RLAM), em funcionamento desde 1950, representando uma área de influencia direta da mesma. Nessa área desagua o rio Mataripe e associado a este um manguezal bastante impactado.</p>	
<p>Estação: São Francisco do Conde (SFC)</p> <p>Coordenadas: 0532964 – 8605920</p> <p>Características: De uma maneira geral, a região encontra-se bastante descaracterizada e impactada, com dutos superficiais e em subsuperfície atravessando diversas áreas. O manguezal é bastante antropizado, com sinais de stress da vegetação.</p>	
<p>Estação: Fábrica de Asfalto (FA)</p> <p>Coordenadas: 543650 - 8591282</p> <p>Características: Instalada no município de Madre de Deus, a área adjacente às instalações apresenta sinais de degradação ambiental, com pontos de erosão em encostas e aterros sobre o manguezal.</p>	 <p style="text-align: right; font-size: small;">Veiga (2003)</p>

Figura 11 - Localização geográfica e algumas características ambientais das estações amostrais.

4.3 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

O controle de qualidade analítico em amostras ambientais é importante para garantir a confiabilidade de resultados que muitas vezes se apresentam numa escala de micrograma de analíto por grama de sedimento. Desta forma, todo procedimento de descontaminação foi feito criteriosamente e a metodologia testada através do uso de padrões sub-rogados, brancos analíticos, recuperação dos *surrogates* e comparação entre replicatas.

Todo o material utilizado foi descontaminado em banho de imersão numa solução de detergente alcalino Extran © por pelo menos 24 horas, seguido de enxágue com água corrente e água destilada. Para as vidrarias utilizadas em análises orgânicas após esse processo estas foram descontaminadas com acetona com a finalidade de remover quaisquer compostos orgânicos e, por fim, secas em estufa (100 °C). Para as vidraria das demais análises seguiu-se um banho com ácido clorídrico 10% por pelo menos 24 h, seguido de enxágue com água destilada e secagem em temperatura ambiente.

Os adsorventes utilizados na extração e *clean up* dos compostos orgânicos (e.g. sílica) foram aquecidos em mufla a 400 °C por 4 horas e posteriormente, no intuito de evitar a absorção de água e possíveis interferentes orgânicos, foram armazenados em dessecadores até o momento do uso.

4.3.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Realizada em analisador de partículas com difração a Laser Modelo Cilas 1064 no Laboratório de Estudos do Petróleo do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA/IGEO/UFBA). O método consiste num pré-tratamento da amostra com peróxido de hidrogênio para degradar a matéria orgânica. Após essa etapa, é adicionado hexametáfosfato de sódio (dispersante), e as amostras ficam em agitação durante 24 horas para evitar floculação. A classificação das frações granulométricas foi realizada com software GRADISTAT V 5.0®.

4.3.2 DETERMINAÇÃO DO CARBONO TOTAL (COT) e NITROGÊNIO TOTAL (Nt)

Para preparo da amostra foi realizada a cominuição do sedimento através de um moinho de bolas, usando vial e bolas de carbeto de tungstênio (Moinho modelo

SPEX 8000M) no Laboratório de Oceanografia Química (IQ-UFBA). Este procedimento foi realizado para promover a redução da granulometria, desagregação e homogeneização completa da amostra. As amostras desagregadas foram então divididas em duas porções. Para a determinação do percentual do carbono orgânico as amostras foram submetidas a um processo de descarbonatação com 10 mL de HCL 1M no intuito de eliminar a fração inorgânica. Já as amostras destinadas a determinação do carbono total (COT) e Nitrogênio total não sofreram tal procedimento. Em ambos os tratamentos foram pesadas entre 8 - 10mg de amostra em cápsulas de estanho.

A determinação dos teores de Carbono total, carbono orgânico e nitrogênio total foram realizados no Analisador elementar CHNS-O (modelo ECS 4010) do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (Instituto de Física Nuclear – UFBA). A amostra foi oxidada a 925° C em uma coluna de combustão temporariamente enriquecida de O₂ (ultra-puro). Os produtos da combustão, uma mistura de CO₂, NO_x e H₂O, são carregados com Hélio ultra-puro para uma coluna de redução mantida a 640°C. Em outro compartimento, os constituintes da mistura de gases são separados através de uma coluna cromatográfica e detectados em função da termo-condutividade. O carbono e o nitrogênio total foram determinados na amostra sem tratamento. A sub-alíquota da amostra tratada com ácido foi utilizada para a determinação do carbono orgânico.

4.3.3 DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

A determinação dos compostos orgânicos foi realizada com extração em cromatografia líquida e posterior análise em GC/FID e GC/MS, no Laboratório de Estudos do Petróleo do Núcleo de Estudos Ambientais (NEA/IGEO/UFBA). A figura 12 resume as etapas realizadas durante a análise.

Inicialmente uma massa de 10g da amostra de sedimento, sem tratamento prévio, foi extraída com diclorometano (DCM) num sistema de *Soxhlet* por 4 horas. Aproximadamente 0,04g do extrato orgânico resultante foi pesado e homogeneizado com alumina, sendo em seguida separado em coluna *clean-up* com sílica ativada. O fracionamento se deu através da eluição com: hexano ultra puro para a separação da fração de hidrocarbonetos saturados (F1); hexano e diclorometano (1:1 v/v) para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos (F2); os compostos NSO (F3) foram obtidos por diferença (Fig. 12). Todas as frações foram determinadas por gravimetria.

A fração eluída com hexano (F1) foi injetada diretamente, sem divisão de fluxo, em uma coluna de fase estacionária 30m DB-5 instalada em um cromatógrafo a gás Varian modelo CP 3800 equipado com coluna capilar DB-5 (30 m de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno, 0,25 μ m de espessura de filme) e detector de ionização de chama (FID).

As condições cromatográficas foram: temperatura do injetor de 300 °C, temperatura inicial do forno a 40 °C; 40 °C (por 2 minutos) numa rampa de 10°C min⁻¹ até 300°C por 12 minutos. O Hélio foi usado como gás carreador a uma vazão de 1,0 ml min⁻¹ e uma razão de separação de 10:1.

A detecção dos hidrocarbonetos alifáticos individuais (n-C₁₂ a n-C₃₆, pristano e fitano) e quantificação foi feita em relação à área do respectivo padrão externo, seguindo calibração com compostos autênticos e correspondente padrão sub-rogado, conforme método EPA 8015.

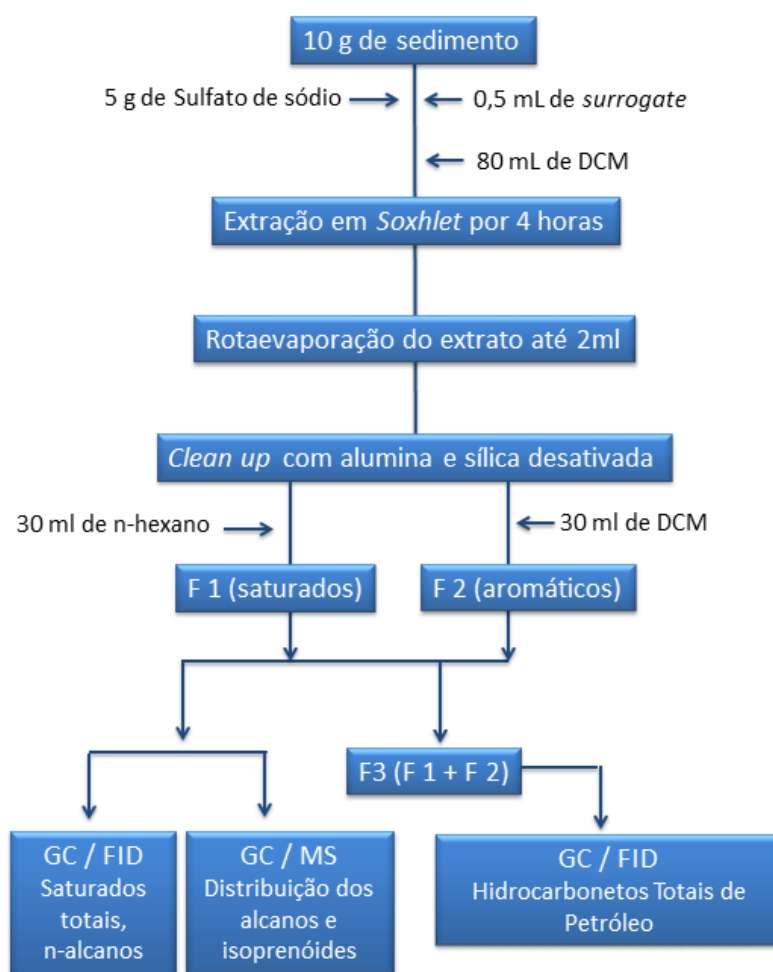


Figura 12 - Fluxograma do método utilizado para a determinação dos hidrocarbonetos.

4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

As diferenças entre as estações de amostragem para os teores de carbono orgânico total, nitrogênio total, hidrocarbonetos totais de petróleo, hidrocarbonetos resolvidos de petróleo, mistura complexa não resolvida e parâmetros físico-químicos foram testadas por meio de Análise de Variância. O teste Kolmogorov-Smirnov foi utilizado para verificar a normalidade dos dados, sendo os mesmos considerados normais após serem padronizados com a transformação dos valores em raiz quadrada.

Para ordenar o grau de relação entre as variáveis e assim determinar o nível de associação entre as mesmas foi realizada uma matriz de correlação de Pearson. A partir desta análise foram selecionadas as variáveis utilizadas na análise de componentes principais (PCA), realizada com o intuito de identificar algum padrão significativo de ordenação das amostras com base nos parâmetros que melhor definem a variabilidade ambiental da área. Para análise e descrição dos dados amostrais foi realizada uma estatística descritiva apresentada sob a forma de tabelas e gráficos.

As análises estatísticas foram realizadas em software Excel 2010 e nos pacotes STATISTICA 7 e INSTAT.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

A distribuição das frações sedimentares, apresentada na figura 13, demonstra um predomínio da fração areia na maior parte da área amostrada, à exceção das Estações IG e SFC. Estes locais apresentaram uma deposição preferencial de sedimentos finos e uma baixa seleção, características comuns em ambientes de baixa energia, sugerindo a inexistência de um mecanismo de transporte eficiente. São áreas cujos sedimentos apresentam grande capacidade adsortiva e que assim, tendem a registrar também altos teores de matéria orgânica.

Nas Estações CA e MA, diretamente associado à desembocadura dos rios Caípe e Mataripe, assim como na Estação MD com amostras coletadas em um canal, fácies arenosas são comuns. Nestes trechos, a hidrodinâmica tende a ser elevada,

dificultando a deposição de partículas finas. Venturini e colaboradores (2004) encontraram resultados semelhantes para essa região.

Os valores médios dos parâmetros físico-químicos e seus respectivos desvios para cada estação são mostrados na figura 14. Os dados de Eh são apresentados em separado na figura 15.

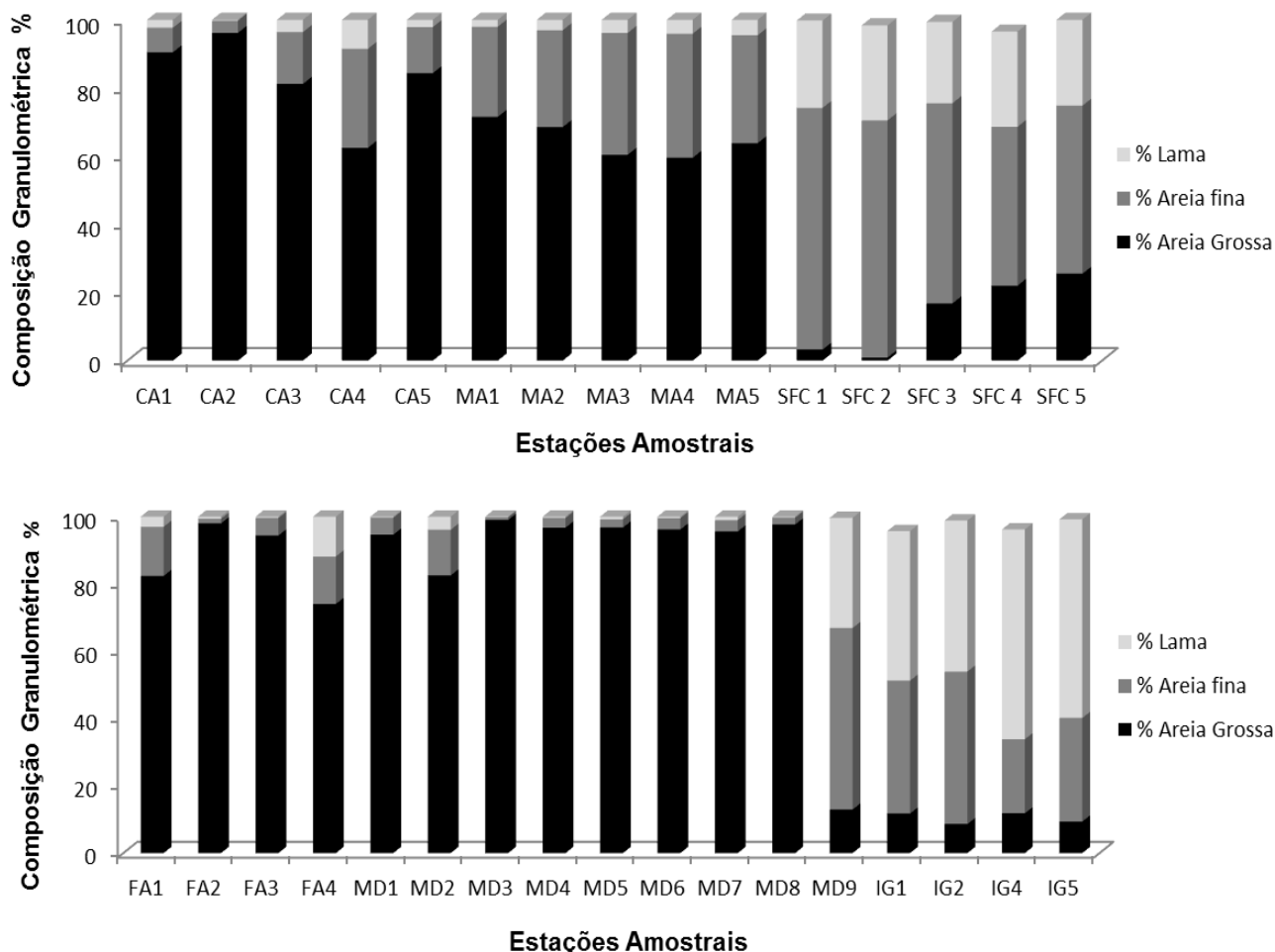


Figura 13 - Distribuição das frações granulométrica em amostras de sedimentos superficiais da zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

Em grande parte das estações observou-se um ambiente redutor, que propicia uma maior preservação da matéria orgânica estocada nos sedimentos, com valores variando entre -90 e 13mV. As exceções a esse comportamento foram SFC e IG que apresentaram condições óxicas. O pH variou de 6,60 à 8,62, sendo estes valores tipicamente encontrados em regiões de manguezal inseridas em ambientes com influência tanto de águas doces como marinhas. A estação controle IG, que apresenta um denso manguezal conservado, alcançou os menores valores de pH. A

temperatura variou de 28,2 à 37 °C e fatores relacionados com este parâmetro como salinidade e oxigênio dissolvido variaram de 19 à 35 e 3,0 à 10,2 ml/L, respectivamente.

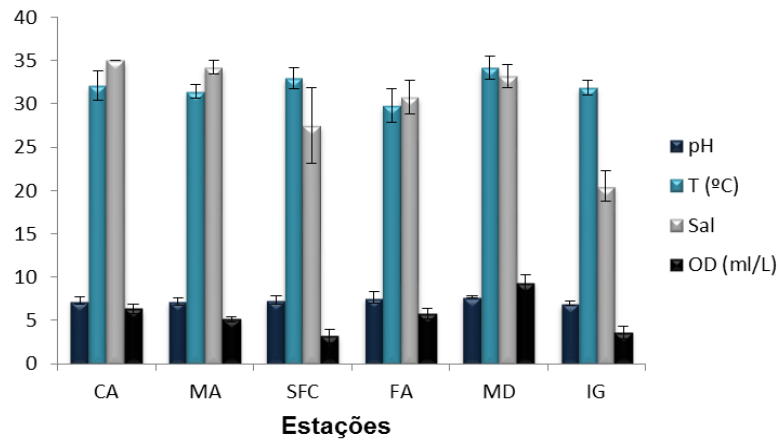


Figura 14 – Valores médios e desvios dos parâmetros físico-químicos na área de estudo.



Figura 15 – Distribuição dos valores de Eh em sedimentos na zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

5.2 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA MATÉRIA ORGÂNICA

Os elementos constituintes da matéria orgânica analisados foram o carbono na forma orgânica e o nitrogênio e são apresentados na tabela 2. O conteúdo de M.O., determinado de maneira indireta, foi obtido através da multiplicação da concentração do carbono orgânico pelo fator de conversão de Van Bemmelem (relativo ao percentual médio de carbono orgânico na M.O.), conforme fórmula abaixo (ONOFRE *et al.*, 2008).

$$\%MO = \% Corg \times 1,724$$

Os teores de carbono orgânico total variaram de 0,33 a 6,94 %. O maior valor foi registrado na estação MA 4, localizado na desembocadura do rio São Paulo, adjacente a RLAM. A amostra localizada na porção mais interna do rio também apresentou um valor elevado (MA 5 = 4,72%), ao contrário das amostras mais externas dessa estação, sugerindo uma tendência de maior percentual de COT rio adentro.

Os teores de nitrogênio total foram relativamente baixos, variando de 0,03 a 0,38 %, estando próximos aos reportados pelo CRA (2004) numa análise de áreas críticas de contaminação na BTS (0,06 a 0,45%). A disponibilidade deste elemento depende do estado de decomposição da matéria orgânica presente no substrato (HOLTVOETH *et al.*, 2003).

Os valores médios de carbono orgânico, nitrogênio total e matéria orgânica nos sedimentos são mostrados na figura 16 e demonstram uma associação entre essas distribuições. Os maiores teores de matéria orgânica, carbono orgânico e nitrogênio total foram encontrados na estação IG. Sua morfologia abrigada, a baixa hidrodinâmica e a presença de extensas áreas de manguezal conservado favorecem essas concentrações mais elevadas, pois estão associadas à porcentagem de sedimentos finos e a atuação da vegetação de manguezal como importante fonte de matéria orgânica. De maneira contrária, nas estações CA e FA, as interações propiciadas pela granulometria do sedimento (discutidos no tópico 4.1) condicionam os teores de C e N reduzidos.

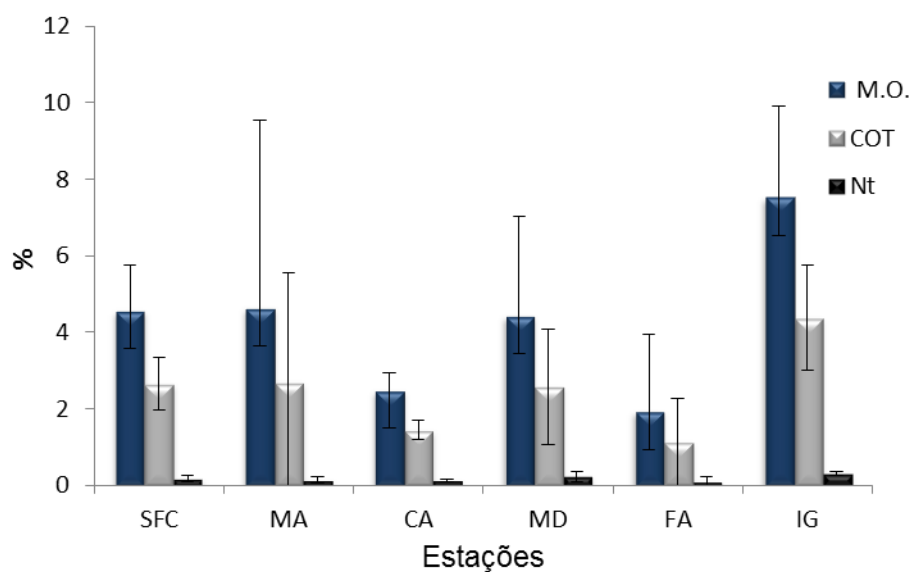


Figura 16 - Valores médios em porcentagem e dos conteúdos de carbono orgânico, nitrogênio total e matéria orgânica nos sedimentos da zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

Tabela 1 – Constituintes da matéria orgânica (porcentagem de nitrogênio total, carbono orgânico e matéria orgânica).

Amostra	Nt	COT	M.O.	Amostra	Nt	COT	M.O.
CA1	0,09	1,58	2,72	FA1	0,04	0,89	1,53
CA2	0,14	1,41	2,43	FA2	0,05	0,48	0,82
CA3	0,14	1,66	2,86	FA3	0,04	0,48	0,83
CA4	0,13	1,54	2,65	FA4	0,30	2,89	4,98
CA5	0,08	1,00	1,72	MD1	0,03	0,33	0,57
MA1	0,11	1,09	1,88	MD2	0,04	0,63	1,08
MA2	0,08	0,90	1,55	MD3	0,16	2,95	5,09
MA3	0,07	0,54	0,93	MD4	0,11	1,14	1,96
MA4	0,16	6,94	11,97	MD5	0,15	1,61	2,78
MA5	0,26	4,72	8,13	MD6	0,38	4,22	7,27
SFC1	0,32	3,21	5,53	MD7	0,10	0,92	1,58
SFC2	0,11	1,96	3,38	MD8	0,38	4,04	6,97
SFC3	0,11	1,91	3,30	MD9	0,37	3,96	6,82
SFC4	0,13	2,11	3,64	IG1	0,27	3,57	6,15
SFC5	0,12	3,31	5,71	IG2	0,38	6,12	10,55
				IG3	0,30	4,74	8,18
				IG4	0,29	3,03	5,23

Nt = Nitrogênio Total; COT = Carbono Orgânico Total; M.O. = Matéria Orgânica.

Uma estimativa da natureza orgânica ou inorgânica do nitrogênio pode ser obtida através do coeficiente de correlação linear da curva de regressão entre os teores de carbono orgânico e nitrogênio total (HOLTVOETH *et al.*, 2003). A análise

indicou (Fig. 17) que de uma maneira geral, tanto para área de estudo investigada (estações MA, CA, SFC, MD, FA), quanto para área controle (estação IG) são obtidos coeficientes de correlação lineares (r^2) que indicam uma forte correlação, 0,779 e 0,826, respectivamente. Tais resultados sugerem que não há um aporte significativo de nitrogênio proveniente de efluentes domésticos. No entanto, a análise particular de cada estação identificou baixas correlações em SFC ($r^2 = 0,358$) e CA ($r^2 = 0,364$), as demais mantiveram uma correlação elevada: MD ($r^2 = 0,923$), FA ($r^2 = 0,962$) e MA ($r^2 = 0,962$) Essa correlação linear reduzida, para SFC e CA, sugere a presença de nitrogênio residual de natureza inorgânica para essas áreas (HOLTVOETH *et al.*, 2003).

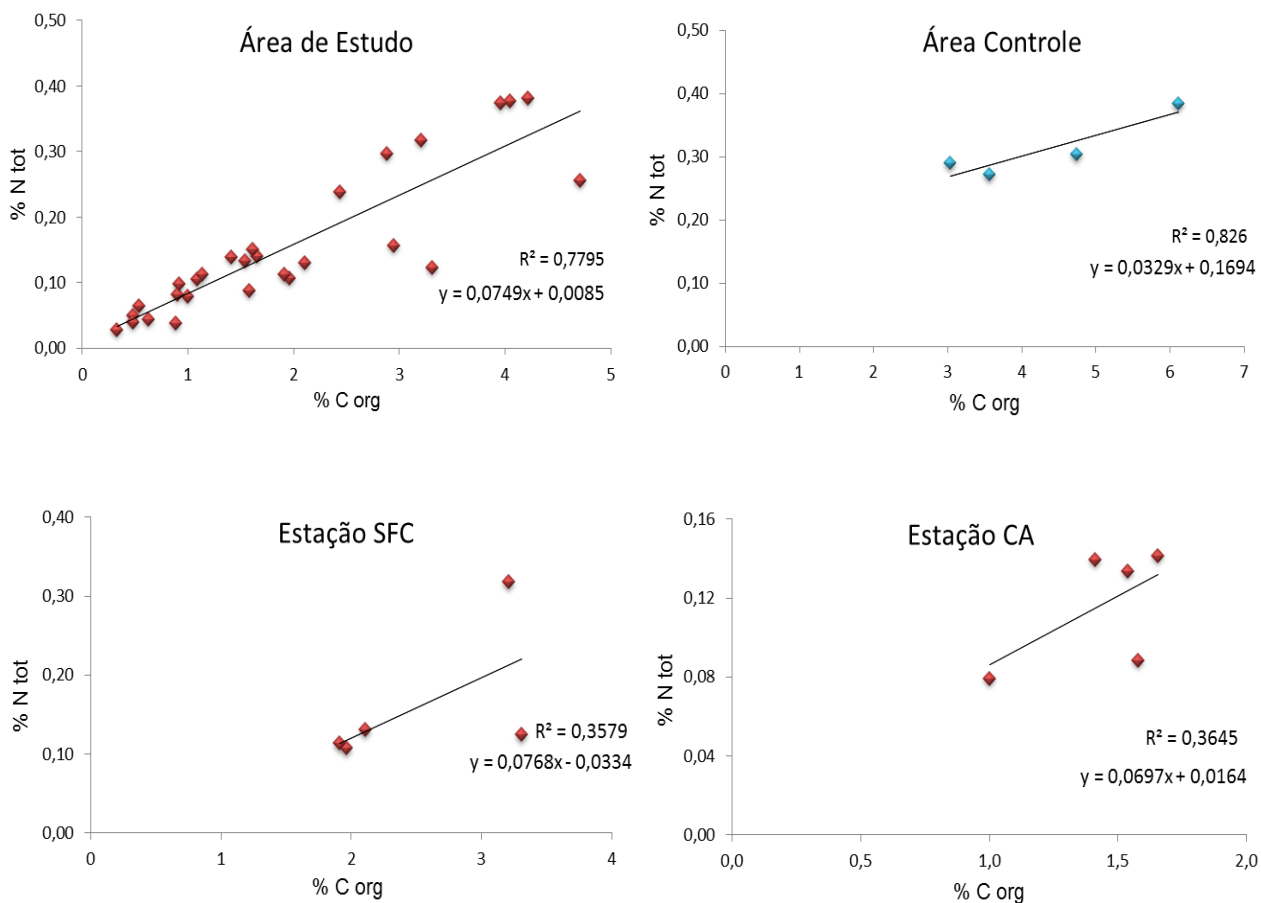


Figura 17. Gráficos de correlação linear para os teores de carbono orgânico e nitrogênio total ao longo da Área de Estudo investigada (estações MA, CA, SFC, MD, FA) e da Área Controle (Estação IG). Em separado, o mesmo gráfico é demonstrado para as estações SFC e CA.

5.3 FONTE DA MATÉRIA ORGÂNICA SEDIMENTAR NA ÁREA DE ESTUDO

A existência de diversos sistemas estuarinos na área de estudo com regimes hidrológicos e sedimentares próprios, a variabilidade de ecossistemas encontrada e a série de empreendimentos que envolvem a BTS determinam uma possibilidade múltipla de fontes de matéria orgânica (VEIGA, 2003). Neste caso, é provável que haja uma variabilidade espacial relativa a fontes pontuais predominantes, bem como em função de diferentes reatividades da matéria orgânica e da ação também fatores ambientais locais sobre a mesma.

A determinação da fonte, transporte e destino de matéria orgânica em ambientes aquáticos frequentemente tem sido vinculada a parâmetros de correlação geoquímica que comparam a abundância relativa de compostos que podem ser associados a fontes naturais ou antrópicas (READMAN *et al.*, 2002).

O cálculo do Índice Preferencial de Carbono (ICP) oferece uma análise comparativa entre as cadeias carbônicas ímpares e pares dos alcanos normais de maior peso molecular, indicando uma predominância no aporte de hidrocarbonetos com origem biogênica continental ou antrópica desses compostos (ASIA *et al.*, 2009). De uma maneira geral, considera-se que em sedimentos marinhos os valores de ICP próximos a 1 indicam contaminação petrogênica (TAROZO *et al.*, 2010). A tabela 3 apresenta os valores de ICP para a área de estudo.

Para a região adotada como controle (IG) o ICP médio foi de $4,31 \pm 4,69$. Em tais amostras esse parâmetro indicou predomínio do componente biogênico na matéria orgânica sedimentar.

O valor médio do ICP calculado para a área investigada (estações SFC, MD, CA, MA e FA) foi de $3,05 \pm 1,60$, sendo um pouco superior que a média global em sedimentos do infralitoral reportados pelo CRA (2004). Venturini e colaboradores (2004) encontraram valores entre 0,19 e 11,45, também em sedimentos do infralitoral. Nessas estações em 25,9 % das amostras o ICP calculado foi inferior a 2, sendo as mesmas registradas nas estações CA, SFC e MD. Vale ressaltar que a estação MD responde pela maior parte destas amostras com resíduos de fonte petrogênica. O uso do ICP, todavia, não indicou a presença de resíduos petrolíferos na estação MA (2,6 - 5,3), adjacente a RLAM e apontada em outros estudos (VEIGA, 2003; CRA, 2004; VENTURINI *et al.*, 2004; CELINO *et al.*, 2008) como uma região contaminada.

Tabela 2 – Parâmetros de identificação de fonte de matéria orgânica: ICP (Índice Preferencial de carbono) e razão C/N.

Amostra	ICP	C/N	Amostra	ICP	C/N
CA1	1,4	18	FA1	2,7	23
CA2	5,6	10	FA2	2,0	9
CA3	2,2	12	FA3	1,8	12
CA4	2,9	12	FA4	6,4	10
CA5	4,0	13	MD1	0,9	12
MA1	4,3	10	MD2	3,7	14
MA2	2,6	11	MD3	2,1	19
MA3	3,7	8	MD4	1,7	10
MA4	3,6	43	MD5	2,0	11
MA5	5,3	18	MD6	1,1	11
SFC1	4,8	10	MD7	3,9	9
SFC2	1,9	18	MD8	4,7	11
SFC3	2,1	17	MD9	5,4	11
SFC4	0,0	16	IG1	11,0	13
SFC5	2,6	27	IG2	0,0	16
			IG3	3,4	16
			IG4	2,9	10

ICP = Índice Preferencial de Carbono; C/N = razão carbono/nitrogênio.

É possível, todavia, que em locais com intenso e contínuo aporte de matéria orgânica continental (alcanos de maior peso molecular), como na região de estudo, este grande *input* natural terrestre mascare a contaminação petrogênica, uma vez que o cálculo do ICP na faixa n-C₂₄ - n-C₃₄ envolve cadeias que também caracterizam a contribuição de matéria orgânica originada de vegetais superiores (n-C₂₇, n-C₂₉, n-C₃₁) (MARTINS, 2005). Essa sobreposição revela que valores de ICP superiores, nesses casos, não excluem a possibilidade de um aporte antrópico.

Faz-se necessário, analisar também de forma isolada as frações predominantes que determinam o aporte marinho e terrestre:

Σ (n-C₁₅ + n-C₁₇ + n-C₁₉): somatório dos n-alcanos ímpares de cadeia curta provenientes de macro e microalgas (aporte biogênico marinho).

Σ (n-C₂₇ + n-C₂₉ + n-C₃₁): somatório dos n-alcanos ímpares de cadeia longa provenientes, de plantas superiores vasculares terrestres (aporte biogênico continental).

A análise do aporte biogênico marinho e terrestre sugere que há uma contribuição muito superior do *input* continental em todas as amostras (Fig. 18). Outros estudos (VEIGA, 2003; CRA, 2004) também verificaram uma tendência reduzida de

hidrocarbonetos sintetizados por organismos marinhos. Isso pode ser reflexo da condição mais lábil da matéria orgânica marinha, facilmente degradada ao longo da coluna d'água e de difícil conservação no sedimento (CRA, 2004).

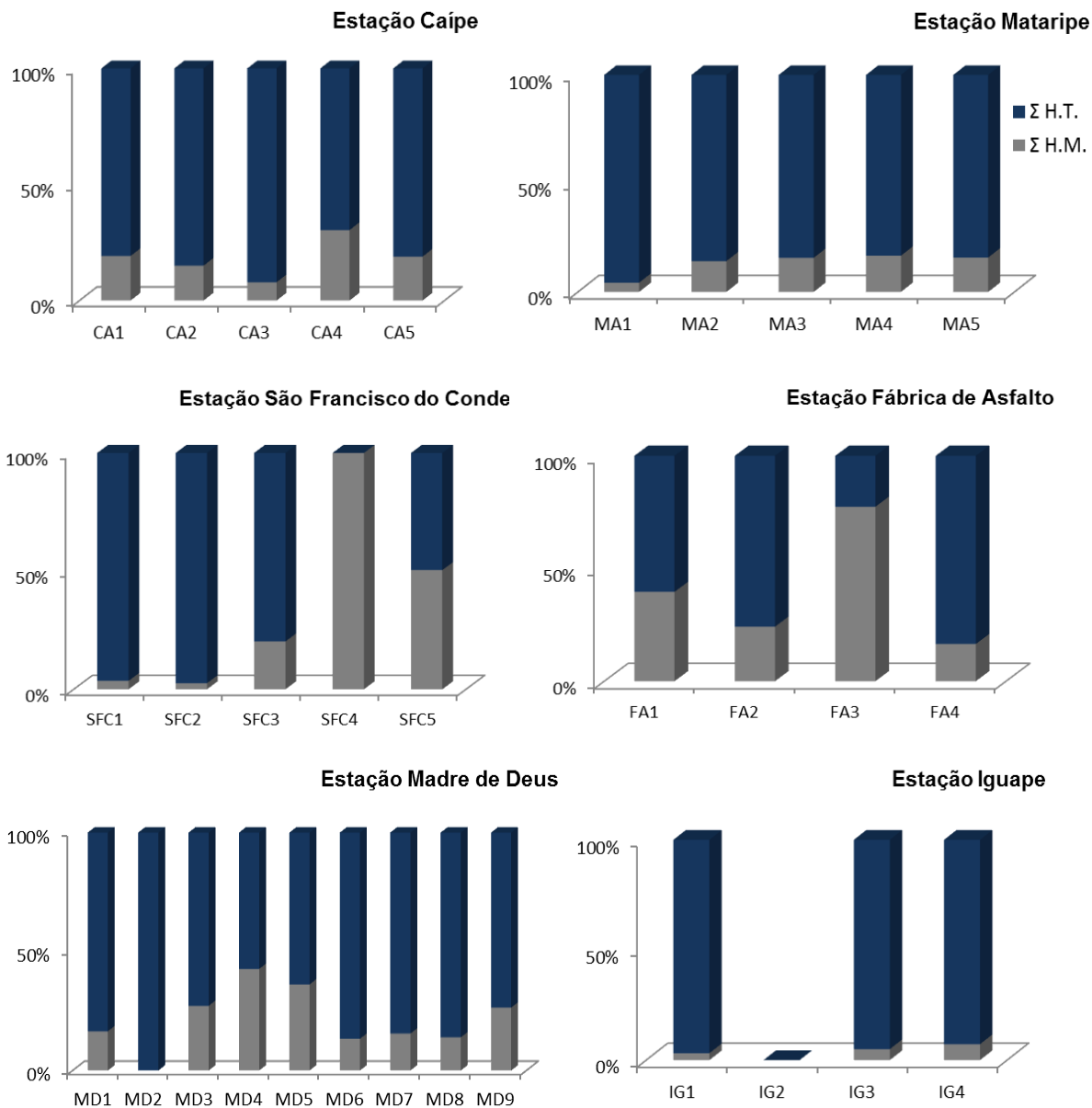


Figura 18 - Distribuição percentual dos hidrocarbonetos de origem marinha ($\Sigma n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}$) e de origem continental ($\Sigma n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31}$) em amostras de sedimento da região intermareal da BTS.

De maneira complementar, outro parâmetro bastante utilizado na distinção da matéria orgânica marinha e continental é a razão elementar entre o carbono orgânico

e o nitrogênio total, que reflete as diferenças proporções no conteúdo protéico dos organismos. Nesse sentido, a razão C/N de organismos planctônicos comumente varia entre 4 e 7 (próxima à razão de Redfield), enquanto que para vegetais superiores essa razão é superior a 15 (WAKEHAM, 2002). Os valores da razão C/N para os sedimentos superficiais da zona intermareal da BTS foram apresentados na tabela 3.

O valor da relação C/N variou de 8 a 43 na área de estudo, sendo que predominam valores mais elevados. Na amostra MA 4 foi registrada a razão mais elevada, associada também ao maior percentual de COT (6,94 %), indicando escassez do nutriente para que os microorganismos possam decompor a elevada matéria orgânica presente no ambiente. A mesma estação, no entanto, apresenta amostras com baixa razão C/N, comportamento este observado nos demais locais estudo.

Infere-se, desta forma, que a matéria orgânica sedimentar presente na região intermareal da BTS seja composta por material essencialmente terrestre, havendo, no entanto, áreas de deposição preferencial de matéria orgânica marinha e regiões subordinadas a uma influência antrópica. Esses resultados são compatíveis com outros estudos realizados na região (VEIGA, 2003; CRA, 2004; VENTURINI *et al.*, 2004; CELINO *et al.*, 2008).

5.4 ORIGEM ANTRÓPICA DOS HIDROCARBONETOS

A distribuição relativa de *n*-alcanos entre os homólogos de diferentes pesos moleculares fornece *insights* sobre as prováveis fontes que contribuem para a matéria orgânica sedimentar no ambiente (READMAN, 2002).

A série de alcanos normais detectada nas amostras de sedimento na zona intermareal da BTS envolveu compostos *n*-C₁₀ até *n*-C₄₀. O somatório da concentração dos *n*-alcanos variou entre 0,071 e 10,53 µg.g⁻¹, sendo este último registrado na amostra MD 6, com concentração bastante superior as demais amostras da estação. Esses valores são inferiores aos encontrados por Venturini e colaboradores (2004) em sedimentos do infralitoral da porção nordeste da BTS (0,86 – 39,94 µg.g⁻¹).

A distribuição desses picos de concentração de carbonos para os alcanos normais é apresentada de forma suavizada com valores médios na figura 19. Sobressaem-se em quase todas as médias os *n*-alcanos ímpares de cadeia carbônica longa *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁, indicando uma assinatura de plantas terrestres superiores

(READMAN *et al.*, 2002) no sistema, anteriormente apontada pela razão C/N e a análise das frações de alcanos normais (Tópico 4.3).



Figura 19 – A distribuição média de alcanos normais (n-C10 - n-C40), no sedimento superficial da região intermareal da BTS nas seis estações.

As figuras 20 - 22 exemplificam alguns cromatogramas referentes às distribuições dos hidrocarbonetos saturados para cada estação discriminada, sendo mantido um padrão na resolução dos cromatogramas (10 mVolts) que permite a comparação entre os mesmos.

Os cromatogramas das estações CA e MA (Fig. 20) apresentam uma série de alcanos normais de n-C14 a n-C40, com predominância, no entanto de alcanos de alto peso molecular e depleção de alcanos leves. Em MA as concentrações dos alcanos ímpares são sempre maiores que as dos alcanos pares consecutivos. A presença da MCNR foi detectada em ambas as estações, sobressaindo-se, todavia, a feição elevada apresentada em MA, com comportamento bimodal, indicando a presença de compostos de difícil degradação no ambiente e input de matéria orgânica continental e marinha.

Os perfis cromatográficos obtidos para as estações SFC e FA (Fig. 21) apresentam algumas diferenças. Em SFC a série de alcanos normais é constituída por compostos de n-C14 – n-C40. Em contraste, em FA a distribuição dos n-alcanos é menos uniforme e incompleta, com compostos sendo detectados de n-C15 a n-C37, havendo ainda ausência de alguns compostos nesse intervalo. Nessas estações foram detectadas também a presença de MCNR, sendo em FA uma feição mais discreta que em SFC.

As estações MD e IG apresentaram perfis de hidrocarbonetos saturados numa série de n-C14 a n-C39 e n-C14 a n-C 39, respectivamente. Em IG foram observadas pequenas concentrações de alcanos normais, que se apresentaram de maneira uniforme, exceto pelo pico do carbono n-C29 (Fig. 22). O cromatograma da estação IG apresenta uma MCNR pouco significativa. Em MD são detectadas concentrações mais elevadas nos carbonos n-C25 – n-C31, embora carbonos de baixo peso molecular sejam também registrados. Nessa amostra, nota-se que n-C17 sobressai ao pristano indicando contribuições de algas. A partir do carbono n-C25, observa-se que os carbonos ímpares são maiores que os pares consecutivos. Evidencia-se também nesse cromatograma a existência de compostos de origem petrolífera degradados, ilustrados pela MCNR proeminente.

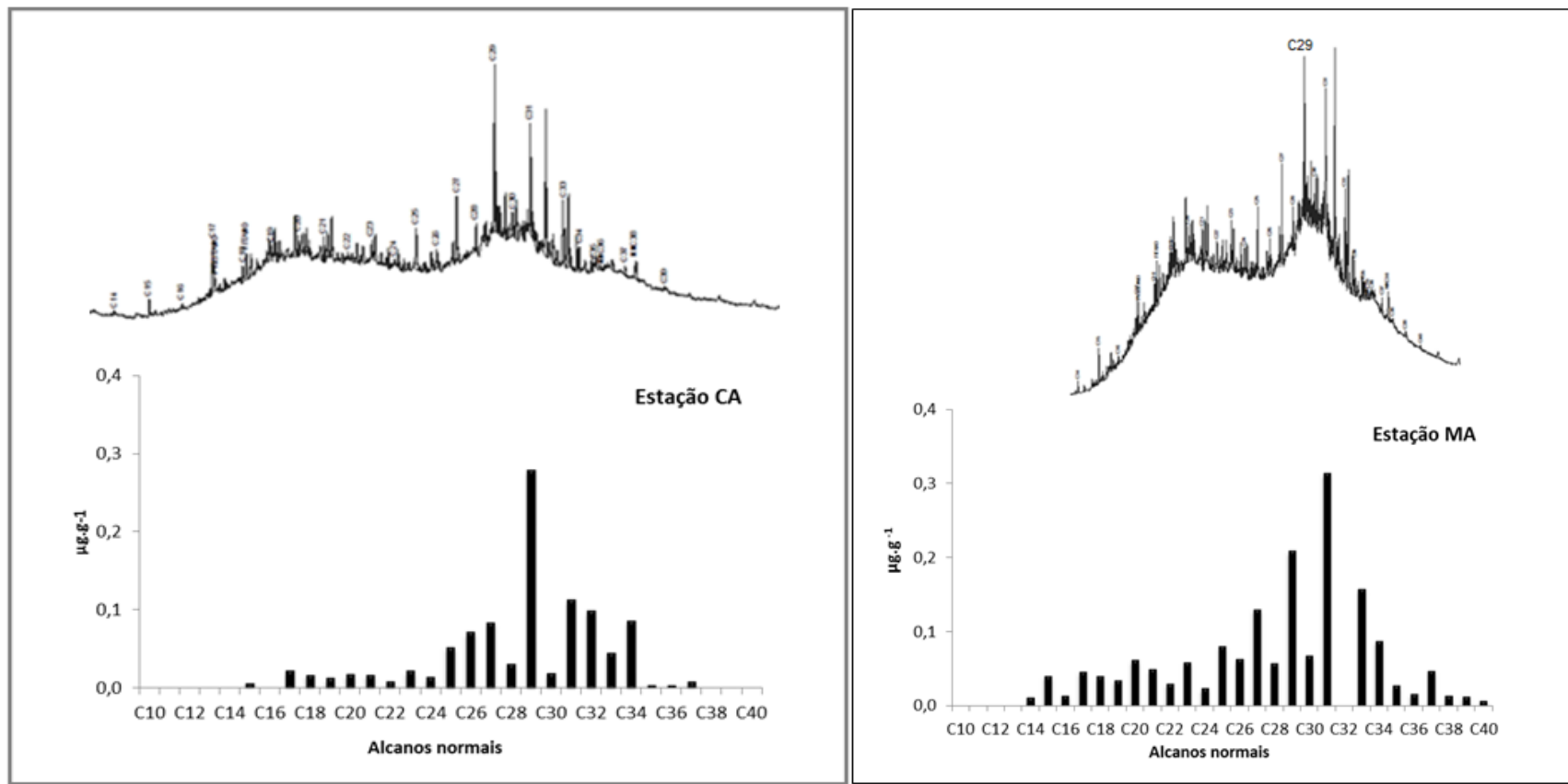


Figura 20 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados em amostras de sedimentos da zona intermareal da BTS – Estações CA e MA.

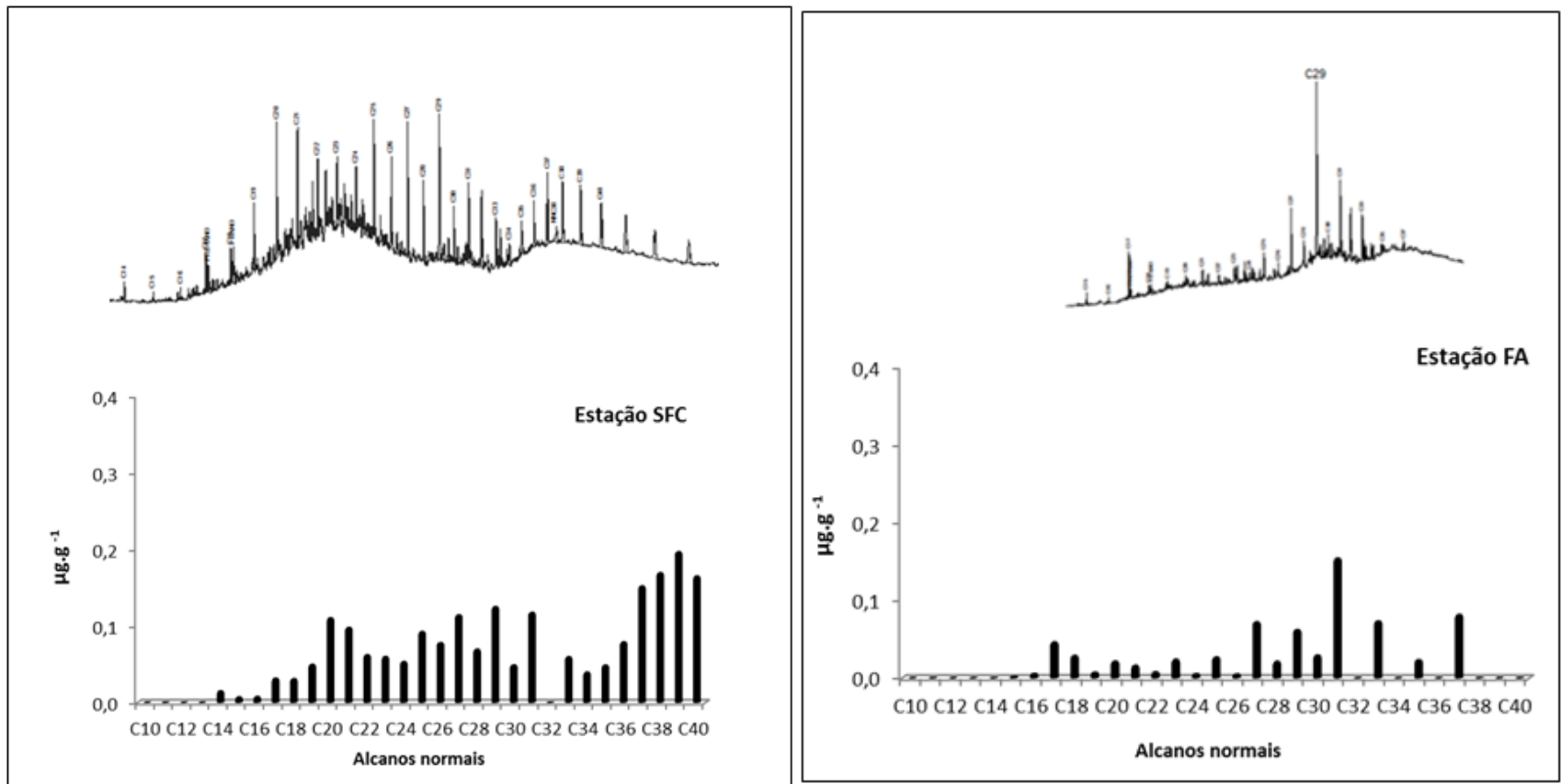


Figura 21 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados em amostras de sedimentos da zona intermareal da BTS – Estações SFC e FA.

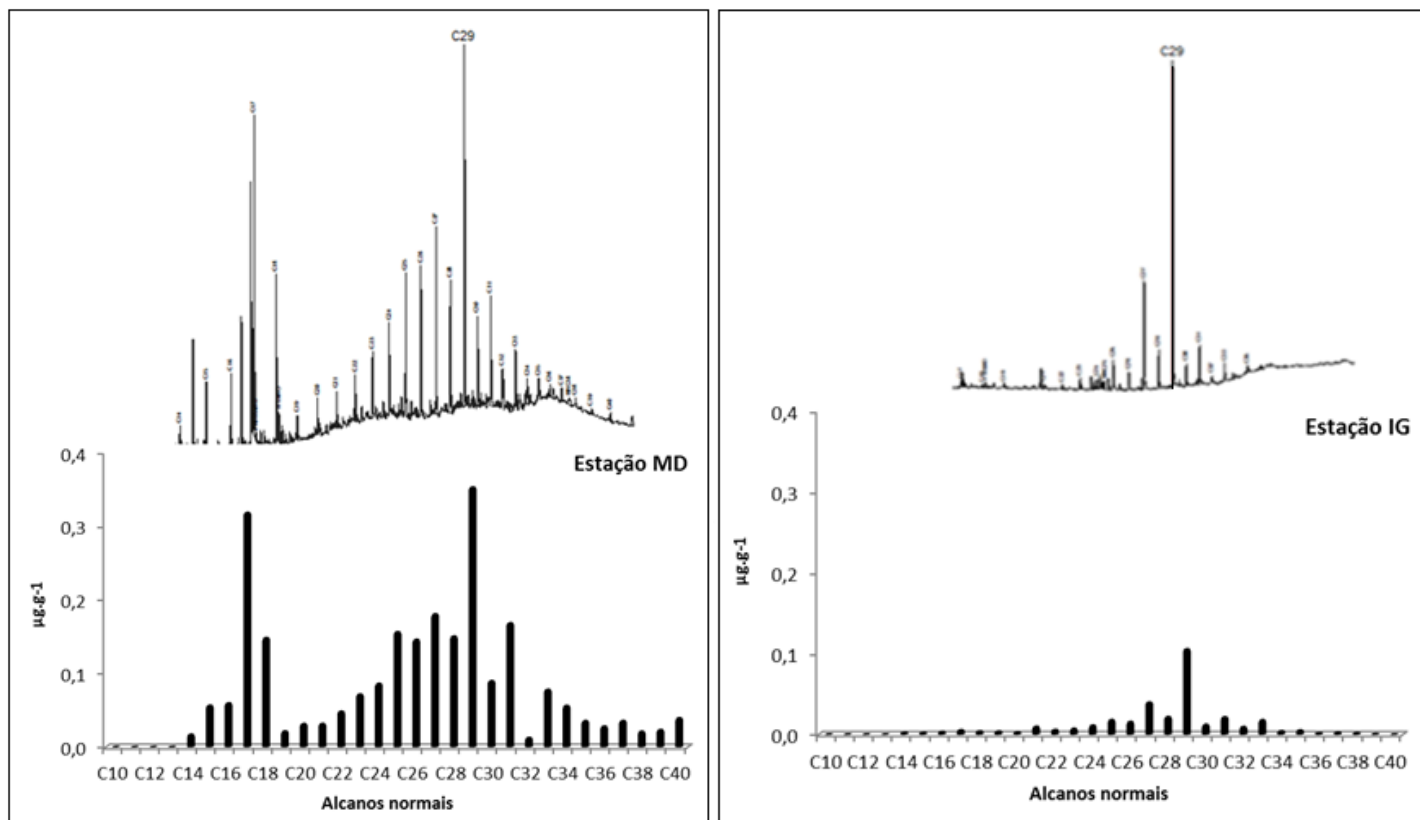


Figura 22 – Cromatograma de hidrocarbonetos saturados em amostras de sedimentos da zona intermareal da BTS – Estações MD e IG.

Os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) variaram de 0,32 à 22, 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Sedimentos da zona intermareal, descritos como não poluídos, comumente apresentam concentrações inferiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (VOLKMAN *et al.*, 1992; READMAN *et al.*, 2002). Concentrações superiores a 10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ foram detectadas apenas nas amostras da estação MA e em uma amostra de MD, sugerindo, em concordância com os parâmetros de ICP e razão P/F, que há uma contribuição petrogênica nesses locais. Os valores médios de HTP encontrados foram 2,33 (SFC), 2,67 (FA), 4,50 (IG), 5,03 (MD), 6,55 (CA) e 16,87 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (MA). Esses valores são um pouco superiores aos encontrados por VEIGA (2003) para a região (0,036 - 0,285 $\mu\text{g.g}^{-1}$), mas bastante inferiores ao encontrado por Venturini e colaboradores em sedimentos do infralitoral (1,56 - 246,91 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

A proporção relativa dos alcanos normais sobre os hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) e a mistura complexa não resolvida (MCNR) também foi avaliada (Fig. 23). Essas relações comportam informações acerca da presença de compostos petrogênicos degradados no ambiente. Os alcanos normais representam menos de 40 % dos hidrocarbonetos totais, com os maiores valores sendo registrados em MD e SFC. O decréscimo das concentrações de n-alcanos, associado a um aumento relativo da MCNR, pode indicar uma diminuição do aporte recente de hidrocarbonetos para a área de estudo. A estação com maior proporção relativa de alcanos normais é MD.

A razão entre as concentrações dos isoprenóides pristano (Pr) e fitano (Ft) constitui um índice que caracteriza a presença ou não de hidrocarbonetos de petróleo no ambiente. É embasado pela consideração de que em sedimentos estuarinos predomina a formação de pristano e que no petróleo ambos são formados numa proporção semelhante (DEL ROSSO, 2005). Valores superiores a 1, comumente indicam sedimentos não contaminados e inferiores, indicam provável contaminação petrogênica (MARTINS, 2005).

Os valores de pristano e fitano encontrados variaram entre $< \text{L.D} - 0,09$ e $< \text{L.D} - 0,11$, respectivamente. Em algumas amostras, sobretudo na estação MD, esses compostos não foram detectados. A razão entre os isoprenóides variou de 0,00 a 2,9. Para a área controle (IG) estes foram sempre superiores a 1 indicando ausência de input antrópico. As demais estações, inclusive MA, apresentaram valores inferiores a 1 para a razão pristano/fitano em algumas amostras (Tab. 4), sugerindo indícios de contaminação petrogênica nessas áreas.

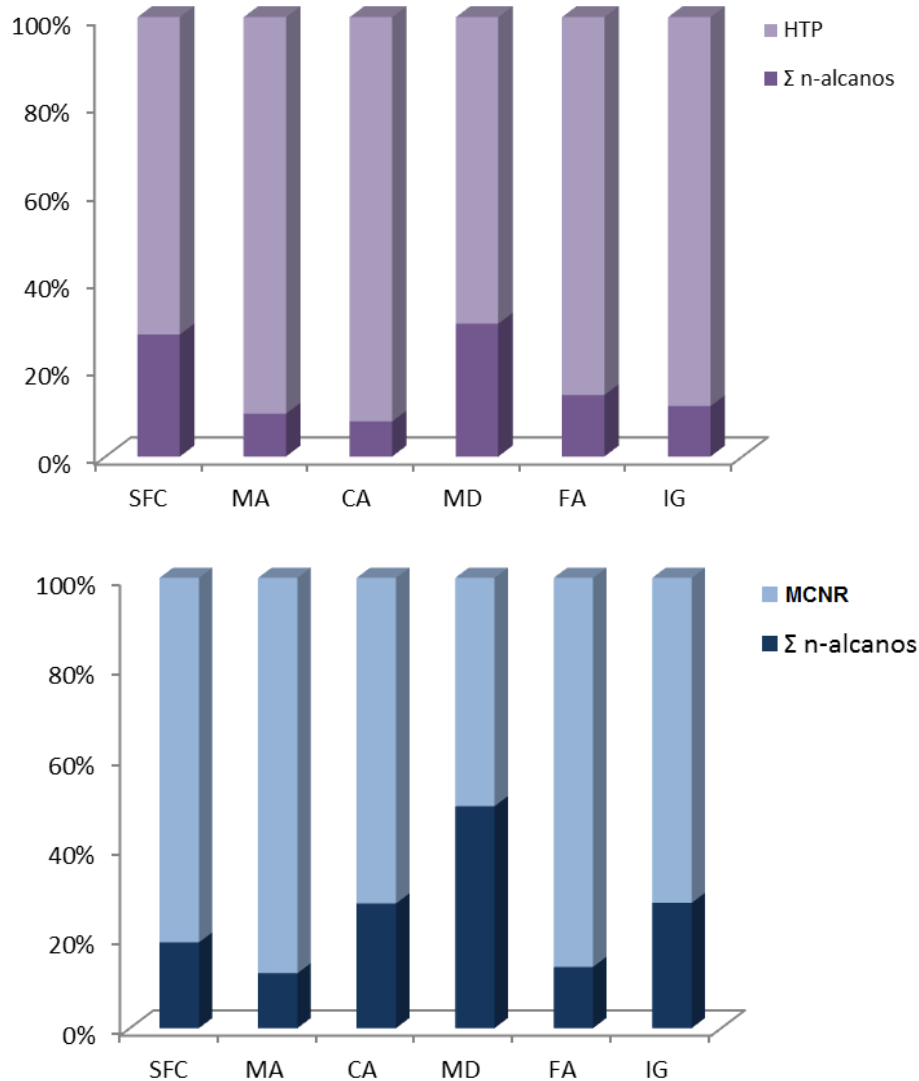


Figura 23 – Contribuição relativa dos alcanos normais na composição dos HRP e HTP em sedimentos superficiais da zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

As razões Pr/nC_{17} e Ft/nC_{18} devem ser aplicadas uma vez confirmada a contaminação petrolífera no ambiente. Essas razões caracterizam o processo de biodegradação de óleos no meio ambiente em função da maior facilidade de degradação dos n-alcenos frente aos isoprenóides (BARAKAT *et al.*, 2002; ASIA *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2006). Valores superiores a 2 sugerem a presença de óleo residual degradado, o contrário indica contaminação recente (MARTINS, 2005).

As razões Pr/nC_{17} e Ft/nC_{18} foram calculadas para todas as estações, exceto IG que não apresentou contaminação (Tab. 4). Apenas em duas amostras esses índices indicaram contaminação recente MA 4 (adjacente a RLAM) e SFC 2 (próximo a desembocadura do rio Subaé). Assim, de uma maneira geral estes apontam para a presença de resíduo de óleo degradado em SFC, CA, MA, MD e FA.

Tabela 3 – Concentração em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de hidrocarbonetos totais e resolvidos de petróleo, mistura complexa não-resolvida e dos isoprenóides pristano e fitano em amostras de sedimento da zona intermareal da BTS.

	Pristano	Fitano	P/F	Pr/n-C17	Ft/n-C18	HTP	MCNR	HRP
CA1	0,001	0,001	0,817	0,891	0,682	2,247	2,166	0,010
CA2	0,012	0,022	0,528	0,337	1,387	2,941	1,731	0,495
CA3	0,009	0,019	0,444	0,391	1,159	13,092	7,978	1,031
CA4	0,002	0,002	0,821	0,418	0,992	4,792	4,672	0,031
CA5	0,010	0,014	0,695	0,876	1,000	3,146	2,473	0,258
MA1	0,009	0,020	0,468	0,720	1,895	16,283	13,652	1,411
MA2	0,024	0,043	0,548	0,741	1,477	22,097	15,765	4,843
MA3	0,040	0,073	0,547	0,863	1,833	20,753	17,259	1,793
MA4	0,087	0,113	0,770	1,953	2,026	21,953	16,253	1,602
MA5	0,010	0,017	0,591	1,163	1,693	3,245	2,608	0,030
SFC1	0,002	0,001	1,366	1,048	0,690	3,375	3,028	0,075
SFC2	0,023	0,027	0,857	4,206	3,395	2,414	0,578	0,351
SFC3	0,022	0,035	0,628	0,678	1,100	4,741	1,847	0,790
SFC4	< 0,01	0,003	n.c.	n.c.	0,303	0,891	0,379	0,003
SFC5	0,004	0,003	1,588	0,674	0,565	0,220	0,110	0,007
FA1	0,005	0,006	0,765	0,417	0,937	3,410	3,250	0,010
FA2	< 0,01	0,006	n.c.	n.c.	0,563	3,585	3,021	0,090
FA3	0,003	0,003	0,835	0,078	0,775	1,023	0,898	0,006
FA4	0,011	0,011	1,036	0,244	0,371	2,653	1,812	0,109
MD1	< 0,01	< 0,01	n.c.	n.c.	n.c.	2,218	0,770	1,104
MD2	< 0,01	< 0,01	n.c.	n.c.	n.c.	0,317	0,183	0,000
MD3	0,021	0,029	0,706	0,084	0,202	12,680	9,021	0,804
MD4	< 0,01	0,015	n.c.	0,000	0,119	5,885	3,572	0,254
MD5	0,007	0,025	0,273	0,022	0,168	7,965	5,071	0,401
MD6	0,005	0,011	0,444	0,036	0,111	13,054	2,504	0,016
MD7	< 0,01	0,007	n.c.	n.c.	0,858	1,957	1,229	0,021
MD8	< 0,01	0,003	n.c.	n.c.	0,848	0,458	0,289	0,034
MD9	0,006	0,004	1,562	1,151	0,582	0,767	0,310	0,194
IG1	0,030	0,029	1,024	0,518	0,447	12,727	4,724	4,977
IG2	< 0,01	< 0,01	n.c.	n.c.	n.c.	3,042	0,002	0,273
IG3	0,001	0,001	1,644	0,941	0,829	0,822	0,649	0,052
IG4	0,006	0,002	2,907	0,984	0,452	1,406	0,966	0,083

n.c.: não calculado.

L.D.(Limite de detecção) = $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Pr: Pristano; Ft: Fitano; HTP: Hidrocarbonetos Totais de Petróleo; HRP: Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo; MCNR: Mistura complexa não resolvida.

O comportamento apresentado pelo diagrama de dispersão das amostras (Fig. 24) a partir dos valores das razões Pr/nC_{17} e Ft/nC_{18} representa uma tendência única numa correlação forte ($0,9 > R > 0,6$) para a estação CA, bem como uma correlação muito forte ($1,0 > R > 0,9$) para a estação MA e SFC. As estações FA e MD apresentaram correlação nula e regular, respectivamente (CALLEGARI-JACQUES, 2003). Óleos originados de uma mesma fonte orgânica apresentam uma mesma

tendência e, assim, uma forte correlação (XIONG *et al.*, 2003). Desta forma, é provável uma fonte mais uniforme de matéria orgânica para as estações CA, SFC e MA e em contraponto, padrões complexos na origem da matéria orgânica em FA e MD.

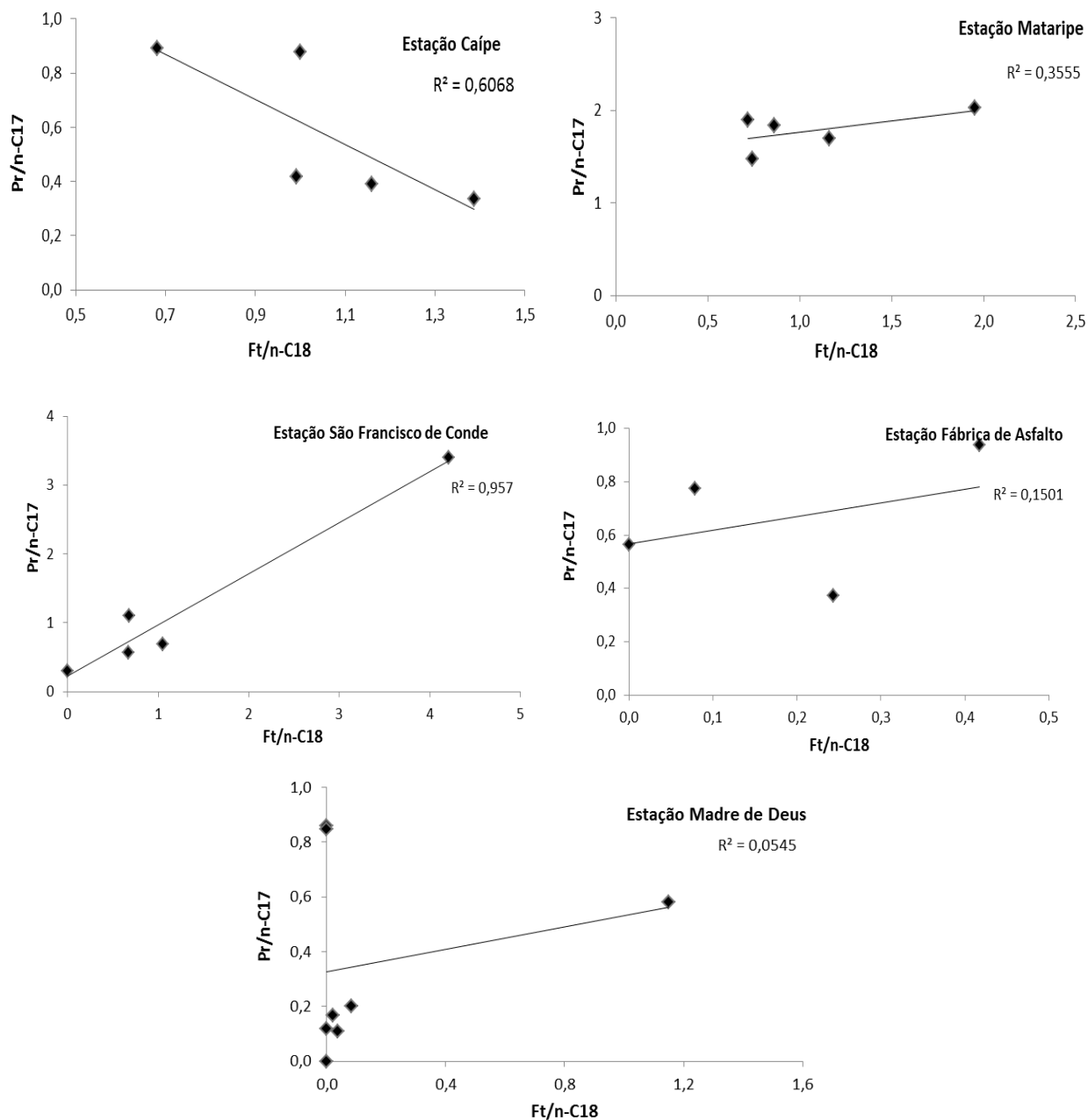


Figura 24 – Gráfico de dispersão das razões Pr/n-C17 e Ft/n-C18 em amostras de sedimentos superficiais da zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

A mistura complexa não resolvida (MCNR) se refere a um conjunto de hidrocarbonetos que não consegue ser identificado e quantificado de maneira individual pelas técnicas cromatográficas atuais. Esses compostos se acumulam no

ambiente e são diretamente relacionados com a contaminação crônica por hidrocarbonetos de petróleo (READMAN *et al.*, 2002). Em fontes distantes de contaminação petrolífera, baixos teores de MCNR ($< 10 \mu\text{g.g}^{-1}$) estão associados a degradação da matéria orgânica natural pela ação bacteriana (GOGOU *et al.*, 2000; TOLOSA *et al.*, 2004).

A MCNR não foi observada em apenas uma amostra, localizada na estação controle IG. Nas demais amostras a MCNR variou de 0,11 à $17,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Tab. 4; figuras 20 – 22). A figura 25 compara os cromatogramas de três amostras nas estações MA, MD e IG. Os valores mais elevados foram registrados em MA, adjacente a RLAM, sugerindo resíduos de contaminação petrogênica com elevada degradação. Nesta região, uma série de estudos na BTS também encontraram valores elevados de MCNR e HTP (VENTURINI *et al.*, 2004; VEIGA, 2003; TAVARES (1996)). A avaliação da qualidade dos sedimentos do CRA (2004) classificou a região do entorno da RLAM como degradada.

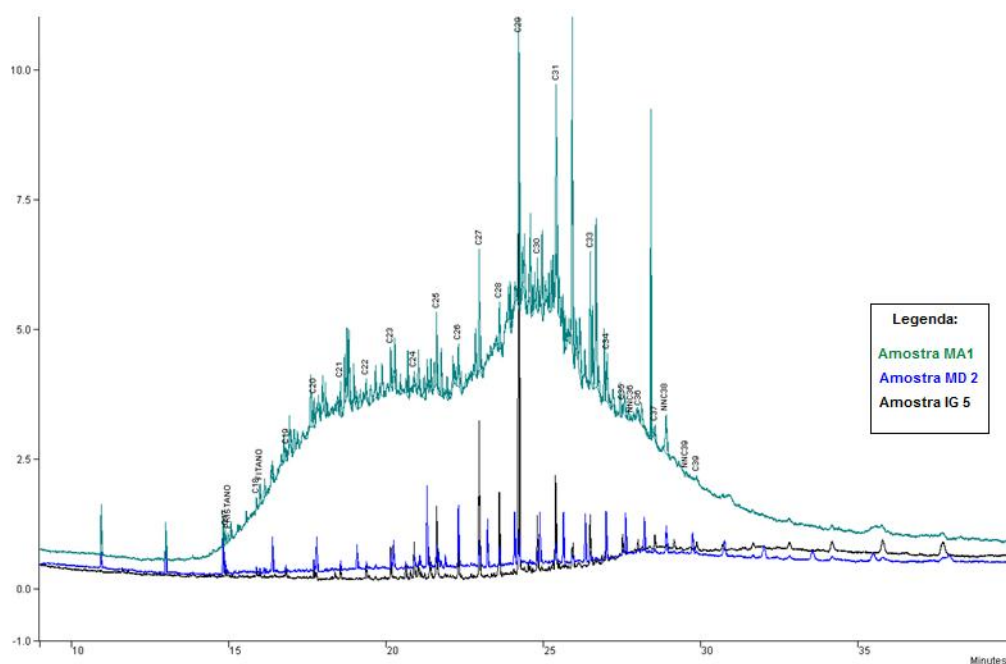


Figura 25 - Comparação da MCNR em cromatogramas de amostras de sedimento coletadas nas estações MA, MD e IG.

A relação entre MCNR e o HRP (Hidrocarbonetos Resolvidos de Petróleo) permite avaliar a presença de contaminação petrogênica associada a processos de degradação por intemperismo (Fig.26). O predomínio da componente não resolvida

(MCNR) sobre a fração resolvida (HRP) indica uma degradação substancial de compostos complexos no ambiente (READMAN *et al.*, 2002; FARIAS *et al.*, 2006). Apenas na estação controle IG, foi verificada um equilíbrio na proporção das frações resolvida e não – resolvida.

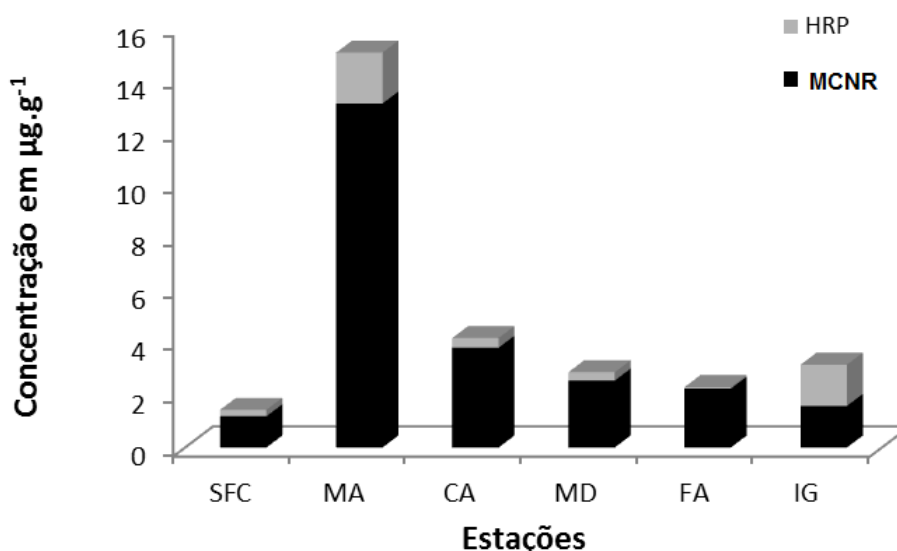


Figura 26 – Proporção média entre MCNR e HRP em sedimentos superficiais da zona intermareal da Baía de Todos os Santos.

5.5 CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA DE ESTUDO

Os tópicos anteriores foram apresentados como uma contextualização separada de uma série de parâmetros em função da variedade e complexidade dos mecanismos geoquímicos estudados. Segue-se agora a integração desses dados.

A matriz de correlação (r) de Pearson (Tab. 5) permitiu avaliar os níveis de associação entre os parâmetros estudados. O padrão de distribuição semelhante do nitrogênio total e carbono orgânico total na área de estudo, já discutido no tópico 4.2 (Fig. 16), foi corroborado pela forte correlação positiva entre esses descritores ($r = 0,86$). Venturini e colaboradores (2004) encontram resultados semelhantes para sedimentos do infralitoral no nordeste da BTS. Esse comportamento já era esperado uma vez que são compostos constituintes importantes da matéria orgânica. Vale ressaltar, todavia que a presença de nitrogênio inorgânico no ambiente que não é diretamente relacionado com a matéria orgânica pode alterar essa correlação. De fato,

nas estações CA e SFC onde foi detectado o aporte significativo de nitrogênio inorgânico (tópico 4.2) essa correlação foi menor ($r = 0,6$). Ambos, carbono orgânico total e nitrogênio total, também apresentaram correlação positiva com o percentual de lama, explicada pelas características peculiares do material orgânico em sua superfície.

Tabela 4 – Coeficiente de correlação (r) de Person entre as variáveis ambientais em sedimentos da zona intermareal da BTS. Valores estatisticamente significativos ($p < 0,05$) encontram-se destacados em azul.

	pH	T	Sal	OD	COT	Nt	A. Grossa	A. Fina	Lama	MCNR	HRP	HTP
pH	1,00											
T	0,17	1,00										
Sal	0,54	0,05	1,00									
OD	0,71	0,29	0,67	1,00								
COT	0,64	-0,16	0,86	0,85	1,00							
NT	-0,60	0,18	-0,50	-0,85	0,86	1,00						
A. Grossa	-0,62	0,14	-0,96	-0,73	-0,95	0,66	1,00					
A. Fina	-0,36	0,52	-0,70	-0,12	-0,58	0,26	0,72	1,00				
Lama	-0,61	0,42	-0,70	-0,41	0,75	0,60	0,77	0,89	1,00			
MCNR	-0,29	-0,03	0,45	0,16	0,29	0,04	-0,40	-0,10	0,15	1,00		
HRP	-0,68	-0,02	-0,04	-0,21	-0,17	0,35	0,10	0,26	0,56	0,73	1,00	
HTP	-0,33	-0,14	0,43	0,10	0,28	0,50	-0,39	-0,15	0,51	0,97	0,87	1,00

Legenda: T = temperatura (°C); Sal = Salinidade; OD = oxigênio dissolvido; COT = carbono orgânico total; Nt = nitrogênio total; A. Grossa = areia grossa (%); A.Fina = areia fina (%); Lama = silte + argila; MCNR = mistura complexa não-resolvida ($\mu\text{g.g}^{-1}$); HRP = Hidrocarbonetos resolvidos de petróleo; HTP = hidrocarbonetos totais de petróleo ($\mu\text{g.g}^{-1}$).

O descritor HTP apresentou uma correlação positiva elevada com o MCNR ($r = 0,97$) e com o HRP ($r = 0,87$) indicando, de uma maneira geral, uma origem comum (VEIGA, 2003). O HTP apresentou também uma correlação positiva com o nitrogênio total e o percentual de lama no sedimento.

Percebe-se, desta forma, que a granulometria dos sedimentos é um parâmetro que também pode ser usado na avaliação da vulnerabilidade ambiental à contaminação por compostos orgânicos, uma vez que a fixação desses poluentes pode ser condicionada, entre outros fatores, à presença de sedimentos finos. Assim sendo, pode-se esperar um comportamento diferenciado diante da presença do petróleo e derivados para cada área estudada, onde as localidades com predominância de sedimentos finos são mais susceptíveis à poluição orgânica, que as demais com predomínio de sedimentos mais arenosos.

Para sintetizar e ilustrar os níveis de contaminação o mapa abaixo (Fig. 27) apresenta uma proporção entre as estações com base no extrato total obtido em cada

amostra de sedimento (Apêndice). Esse resultado compõe todas as frações do petróleo, não apenas a fração dos saturados (F1) discutida com ênfase nesse estudo. Para comparação, no mesmo mapa foram acrescentadas informações da integração dos resultados da tríade de qualidade de sedimentos e o diagnóstico obtido em função da mesma, do relatório do CRA (2004). Percebe-se, nos locais onde as malhas amostrais se aproximam, uma relação direta entre a concentração do extrato total e o nível de degradação do ambiente.

Sob o ponto de vista dos contaminantes orgânicos e em relação às demais estações, IG, assumida neste estudo como controle, é a área mais conservada, onde os aportes de hidrocarbonetos naturais, sobretudo de origem continental, são mais significativos. Esse resultado justifica-se pelos valores do ICP, razão P/F, concentração de MCNR e razão MCNR/HRP.

Em contraste, a estação MA, sob influência do rio Mataripe e da RLAM, apresentou elevadas concentrações de HTP, MCNR e razões entre os isoprenóides que apontam para uma característica mais petrogênica da assembléia de hidrocarbonetos presentes no sedimento, muito embora os dados de ICP não corroborem com isso. No entanto, este índice provavelmente foi afetado pela degradação extensiva na fração dos alcanos normais (MCNR significativa), tornando-se muito difícil prever acuradamente com base apenas nesse parâmetro informações acerca de contaminação petrolífera, neste caso. Além disso, os dados dos isoprenóides indicaram presença de óleo degradado na região.

As estações SFC, CA, MD e FA apresentam matéria orgânica com um forte componente biogênico, porém com áreas pontuais de contaminação sugeridas pelos índices geoquímicos avaliados. Foi verificada ainda, nas estações CA e SFC, concentração de nitrogênio inorgânico por *input* provável de efluentes domésticos.

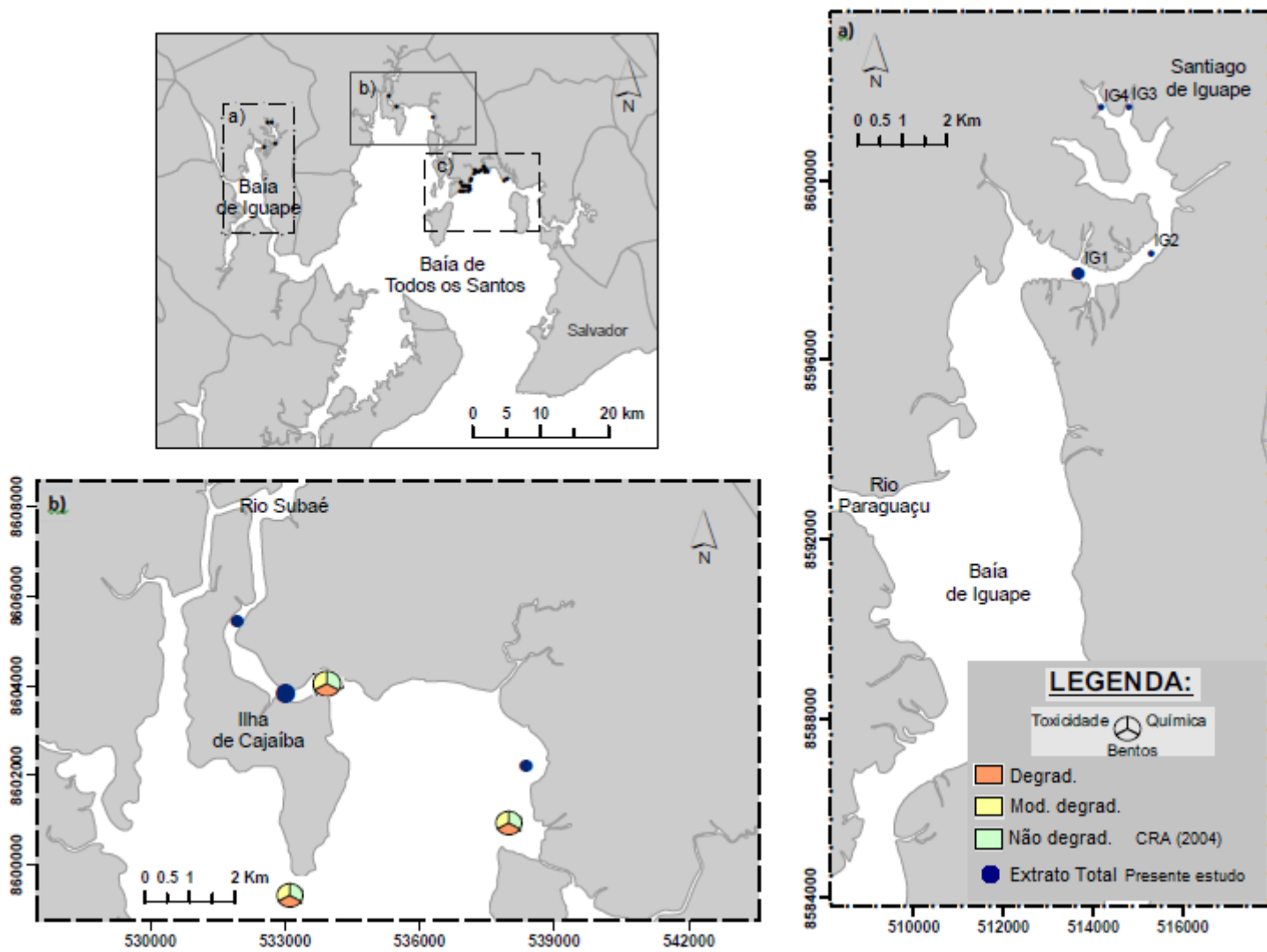


Figura 27 – Mapa de distribuição do extrato total de amostras de sedimento da zona intermareal da BTS e critérios de avaliação de qualidade dos sedimentos do diagnóstico do CRA (2004).

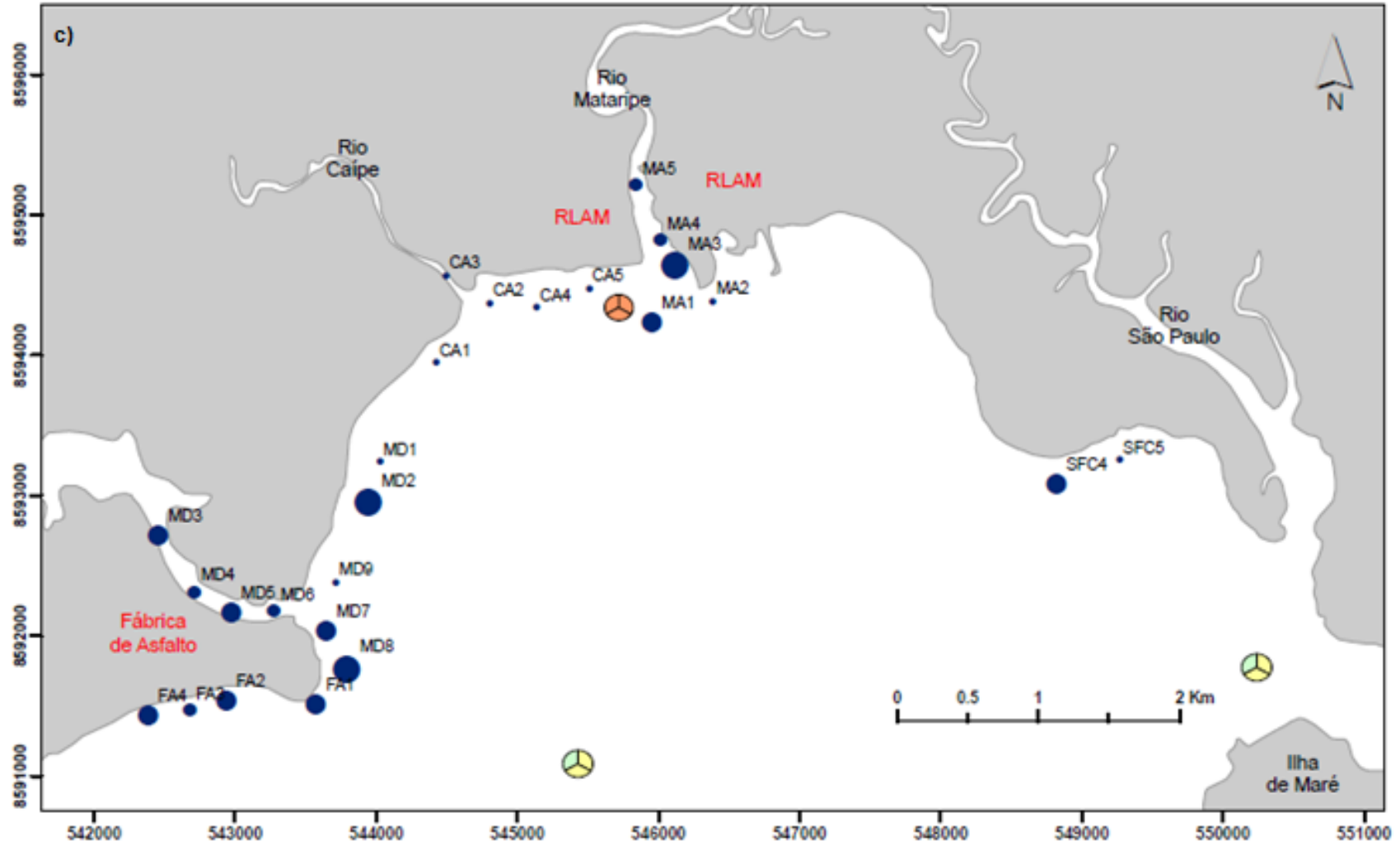


Figura 27 – Continuação. Mapa de distribuição do extrato total de amostras de sedimento da zona intermareal da BTS e critérios de avaliação de qualidade dos sedimentos do diagnóstico do CRA (2004).

Os parâmetros envolvidos na análise de ordenação dos componentes principais (PCA) foram: temperatura, pH, oxigênio dissolvido, salinidade, granulometria (areia grossa, areia fina, lama), constituintes da matéria orgânica (carbono orgânico total; nitrogênio total), hidrocarbonetos resolvidos e totais de petróleo e mistura complexa não-resolvida.

A análise de componentes principais permitiu agrupar as estações de acordo com a similaridade entre as características ambientais associadas a estas (Fig. 28). A soma dos dois fatores explicou aproximadamente 75% da variabilidade dos dados. É possível identificar a formação de três grupos, bem como avaliar os componentes que influenciaram a formação dessas relações espaciais:

Grupo 1: Constituído pelas estações MD, CA e FA. Formado em função principalmente dos parâmetros físico-químicos (salinidade, oxigênio dissolvido, pH), sendo a salinidade o parâmetro melhor representado, e da porcentagem de areia grossa. De fato, essas estações apresentam áreas de extensas praias arenosas e são contíguas, sendo natural apresentarem condições semelhantes.

Grupo 2: Formado pelas estações IG e SFC, agrupadas com base em parâmetros que se relacionam com a constituição da matéria orgânica sedimentar (COT e Nt) ou que influenciam os maiores teores da mesma, como a porcentagem de finos. Os dados de Eh, não utilizados no PCA em função dos valores negativos, também corroboram para essa análise.

Grupo 3: Formado apenas pela estação MA, sendo que os fatores que a isolou das demais foram HTP, MCNR e HRP, evidenciando a presença diferenciada de *input* petrogênico na região.

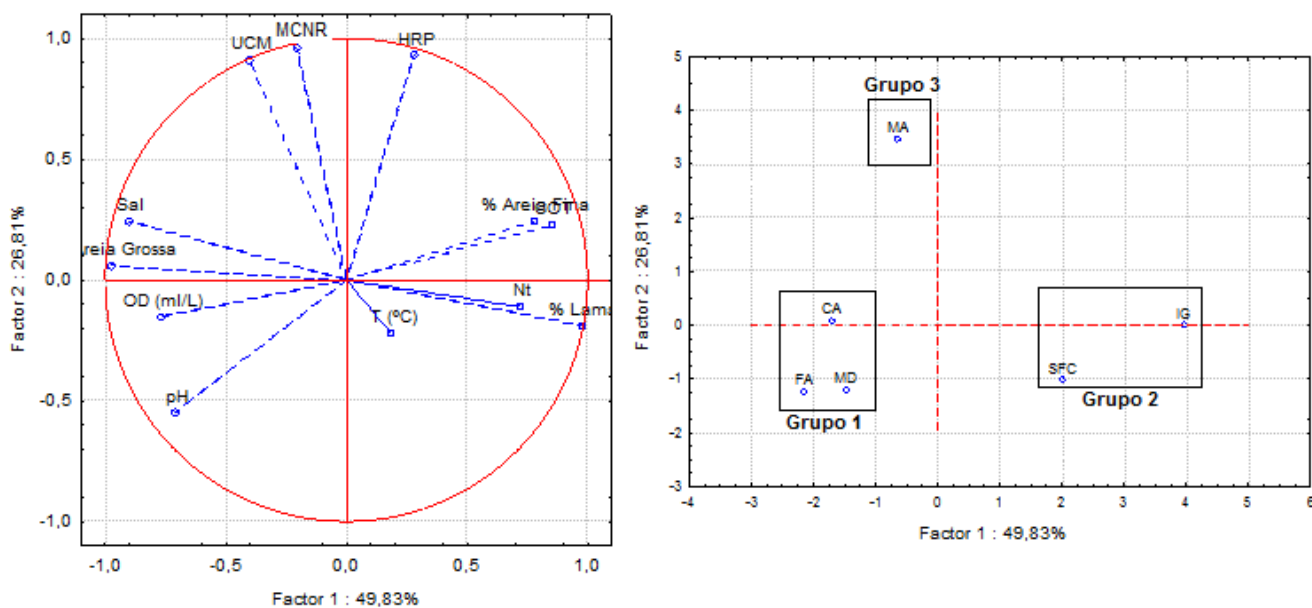


Figura 28 – Análise de ordenação por componentes principais para integração dos dados ambientais obtidos a partir de amostras de sedimento da região intermareal da BTS.

6. CONCLUSÕES

A investigação geoquímica do sedimento da região intermareal da BTS através da determinação de hidrocarbonetos saturados alifáticos, conteúdo de carbono orgânico, nitrogênio total, granulometria e parâmetros físicos químicos em sedimentos superficiais da região intermareal da Baía de Todos os Santos, permitiu a análise da proveniência da matéria orgânica e avaliação do estado de comprometimento ambiental da região.

Verificou-se que:

- Em termos de constituição da matéria orgânica, os valores das razões C/N e da análise dos alcanos normais de cadeia longa e de número ímpar de carbonos indicou uma matéria orgânica mista, com predominância de matéria orgânica continental em toda área estudada. Essas contribuições estão associadas à presença de manguezais e a contribuição difusa de diversos rios e canais.

- Os teores mais elevados de carbono orgânico total e nitrogênio total são encontrados na estação IG, associados a sua morfologia mais abrigada, a circulação restrita e o elevado grau de conservação do manguezal da região. Em contrapartida, áreas com extensas praias arenosas expostas, como CA e FA, registram menores teores.

- A natureza do nitrogênio presente no substrato é predominantemente orgânica, havendo, todavia, regiões como as estações SFC e CA onde são detectados resíduos de nitrogênio inorgânico resultante de aporte de efluentes domésticos.

- Embora tenha sido detectada a presença de n-alcanos de fontes antrópicas, a introdução biogênica, representados pelas cadeias de carbono ímpares n-C27, n-C29, n-C31 e n-C33 e, em alguns casos, por n-C17 (algas), permanece como um importante componente nas concentrações de n-alcanos totais na área de estudo.

- O índice preferencial de carbono foi um indicativo importante do aporte de hidrocarbonetos associados a fontes petrogênicas. O ICP indicou a presença de resíduos de petróleo em áreas pontuais nas estações SFC, CA e MD, em concordância com a razão entre os isoprenóides pristano e fitano, exceto pela estação MA. Nessa estação, a presença de resíduos de óleo em estágio avançado de degradação fez com que a capacidade de análise do ICP para corresponder à fonte original também declinasse. Assim, fica claro, que aplicação desses índices deve ser feita em conjunto de maneira a diminuir as interferências causadas pelo intemperismo.

- Nas estações com áreas pontuais de contaminação a razão entre os isoprenóides pristano e fitano e alcano normal de peso molecular mais próximo indicaram também a presença de material que sofreu processos de degradação oxidativa e/ou biológica, corroborando com a análise da MCNR e sugerindo também uma origem fóssil.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-KASSIM, T.A.T.; SIMONEIT, B. R. T. 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons: characterization and sources. *Marine Chemistry, USA*, v. 54, p.135-158.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). 1999. Fate of spilled oil in marine waters: Where does it go? What does it do? How do dispersants affect it? In: API Publication Number 4691, USA.

ASIA, L.; MAZOUZ, S.; GUILIANO, M.; DOUMENQ, P.; MILLE, G. 2009. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). *Marine Pollution Bulletin* 58, 424-455.

ATLAS, R.M. 1995. Petroleum Biodegradation and Oil Spill Bioremediation. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 31, N^os 4-12, pp. 178-182.

BARAKAT, A. O.; MOSTAFA, A. R.; QIAN, Y.; KENNICUTT, M. C. 2002. Application of Petroleum Hydrocarbon Chemical Fingerprinting in Oil Spill Investigations—Gulf of Suez, Egypt. *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 7, Nos. 5–6, pp. 229–239.

BENCE, A. E., KVENVOLDEN K. A., KENNICUTT, M. C.. 1996. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill--a review. *Org. Geochem.* Vol. 24, N^o. 1, pp. 7-42.

BOULOUBASSI, I. (1990). Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, 344 p.

BURNS, K. A.; CODI, S.; DUKE, N. C. 2000. Gladstone, Australia Field Studies: Weathering and Degradation of Hydrocarbons in Oiled Mangrove and Salt Marsh Sediments With and Without the Application of an Experimental Bioremediation Protocol. *Marine Pollution Bulletin* Vol. 41, Nos. 7-12, pp. 392-402.

CALLEGARI-JACQUES, S.M. Bioestatística: princípios e aplicações. Ed: Arned. Porto Alegre. 2003. 255 p.

CELINO, J.J.; VEIGA, I.G.; TRIGÜIS, J.A.; QUEIROZ, A.F.S. 2008. Fonte e Distribuição de Hidrocarbonetos do Petróleo nos Sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. Braz. J. Aquat. Sci. Technol., n. 12, p. 31-38.

CIRANO, M.; LESSA, G. C. 2007. Oceanographic characteristics of Baía de Todos os Santos, Brazil. Revista Brasileira de Geofísica. 25, 10-23.

CRA (2001). Bacias hidrográficas do Recôncavo Norte. Boletim técnico. CRA, Salvador. p. 147-292.

CRA (2004). Diagnóstico ambiental do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos. CRA, Salvador. 394p.

COLOMBO, J.C., BARREDA, A., BILOS, C., CAPPELLETTI, N., MIGOYA, M.C., SKORUPKA, C. 2005. Oil spill in the Rio de la Plata Estuary, Argentina: 2. Hydrocarbon disappearance rates in sediments and soils. Environmental Pollution 134, 267–276.

DEL ROSSO, C. 2005. AVALIAÇÃO DOS APORTES DE HIDROCARBONETOS À LAGOA DOS PATOS (RS - BRASIL). Dissertação. Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (RS).

DOMINGUEZ, J. M. L., BITTENCOURT, A. C. S. P. 2009. Geologia. In: HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de (Organizadores) (2009). Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos. EDUFBA. 306 p. Salvador – Bahia.

EVANGELISTA A. J. A.; NASCIMENTO, I. A.; PEREIRA, S. A.; LOPES M. B. N.L.; MARTINS, L. K. P.; FILLMANN, G. 2005. Assessing the potential toxicity of marine sediments found in petroleum industry área: a new approach base don responses of post larval shrimp. Ciencias Marinas, v. 31, p. 43-55.

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

FINGAS, M.F. (1998) The chemistry and physics of oil behaviour at sea: Weathering and incorporation into spill models. Australian U.N. Workshop, 22p.

GARCIA, K.S.; OLIVEIRA, O. M. C.; QUEIROZ, A. F. S.; ARAÚJO, B. R. N.; CARVALHO, R. M. W. N. 2007. Geoquímica de Sedimentos de Manguezal em São Francisco do Conde e Madre de Deus BA. *Geochimica Brasiliensis*, n. 21, p. 164-176.

GARRETT, R.M., PICKERING, I.J., HAITH, C.E., PRINCE, R.C.1998. Photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils. *Proceedings of 21th Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*, p.99-114.

GAO, X., CHEN, S., LONG, A., 2008. Composition and sources of organic matter and its solvent extractable components in surface sediments of a bay under serious anthropogenic influences: Daya Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1066-1075.

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

HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de (Organizadores) (2009). *Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos*. EDUFBA. 306 p. Salvador – Bahia.

HARAYAMA, S., KISHIRA, H., KASAI, Y., SHUTSUBO, K., 1999. Petroleum biodegradation in marine environments. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 1, 63–70.

HOLTVOETH, J.; WAGNER, T. e SCHUBERT, C.J.,2003. Organic matter in river influenced continental margin sediments: The land-ocean and climate linkage at the Late Quaternary Congo fan (ODP site 1075). *Geochemistry Geophysics Geosystems*. Vol.4, n.12, pp.1-27.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 1999. *New Directions in Marine Pollution Control*. Disponível em:< <http://www.itopf.com> >. Acesso em Janeiro de 2011.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2001. A review of the problems posed by spill of heavy fuel oils. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso em março de 2011.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2001. Persistent vs non-persistent oils: what you need to know. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso em abril de 2011.

ITOPF, International Tanker Owners Pollution Federation. 2009. Weighing up the risks and cost. Disponível em: < <http://www.itopf.com> >. Acesso em maio de 2011.

JAFFÉ, R.; MEAD, R.; HERNANDEZ, M. E.; PERALBA, M. C.; DIGUIDA, O.A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry* (32) 507-526.

LEÃO, Z.M.A.N.; DOMINGUEZ, J.M.L. 2000. Tropical coast of Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 41, 112 – 122.

LESSA, G. C.; CIRANO, M.; GENZ, F.; TANAJURA, C.A.S.; SILVA, R.R. 2009. Oceanografia física. In: HATJE, V.; ANDRADE, J. B. de (Organizadores) (2009). *Baía de Todos os Santos: Aspectos Oceanográficos*. EDUFBA. 306 p. Salvador – Bahia.

LESSA, G. C.; DIAS, K. 2009. Distribuição espacial das litofácies de fundo da Baía de Todos os Santos *Quaternary and Environmental Geosciences* 01(2):84-97

LIMA, G.M.P., LESSA, G.C. 2002. The fresh-water discharge in Todos os Santos Bay (BA) and its significance to the general water circulation. *Revista Pesquisas*, 28(2), 85-98.

LU, X.; ZHAI, S. 2006. Distributions and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, China. *Continental Shelf Research* (26) 1–14.

MCCAY, D. F.; WHITTIER, N.; WARD, M.; SANTOS, C. 2006. Spill hazard evaluation for chemicals shipped in bulk using modeling. *Environmental Modelling & Software* 21 (156–169).

MARTINS, C. C. 2001. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP. 116p.

MARTINS, C. C. 2005. Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do sistema estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP. 215p.

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

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M.C. 2004b. Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP—Brazil. *Marine Pollution Bulletin* (49) 892–899.

MOREIRA, I.T.A.; MARTINS, C. M. S.; OLIVEIRA, M. C.; OLIVEIRA, O.M.C; TRIGUIS, J.A. 2010. Detailed and confirmatory investigation in an area with contaminated sediment, in order for the application of phytoremediation. In: XII Workshop and Congress Geochemistry Organic American Latin Association (ALAGO).

MOREIRA, I.T.A. 2010b. Avaliação da Eficiência de Técnicas de Remediação em Áreas Impactadas por Atividades Petrolíferas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, BA.

MOREIRA, I.T.A., OLIVEIRA, O.M.C., TRIGUIS, J. A.; SANTOS, A.M.P., QUEIROZ, A.F.S., MARTINS, C.M.S, SILVA, C. S., JESUS, R. S. 2011. Phytoremediation using *Rizophora mangle* L. in mangrove sediments contaminated by persistent total petroleum hydrocarbons (TPH's). *Microchem. J.* (2011), doi:10.1016/j.microc.2011.06.011.

ONOFRE, C.R.E; ARGOLO, J. L., CELINO, J.J., QUEIROZ, A. F. S.; NANO, R.M.W. 2008. Sulfetos voláteis acidificados (SVA) e metais extraídos simultâneos (MES) em

sedimentos de manguezais da Baía de Todos os Santos. In: QUEIROZ e CELINO (Org). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. Cap.7, pp.134–148.

ORGE, M.D.R.; PORSCHÉ, I.J.; COSTA, M. C.; LIMA, J.S.; SOARES, S.E.D.; JUSTINO, R. 2000. Assessment of oil refinery waste on *Rhizophora mangle* L. seedling growth in mangroves of Todos os Santos Bay, Bahia, Brazil. *Aquatic Ecosystem Health and Management* 3 (471 - 477).

PAYNE, J. R.; DRISKELL, W. B. 2003. The importance of distinguishing dissolved versus oil-droplet phases in assessing the fate, transport, and toxic effects of marine oil pollution. In: *International Oil Spill Conference*.

PETERS, K. E., MODOWAN, J. M. 1993. *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; MCCAFFREY, M.A.; FAGO, F. J. 1996, Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics. *Organic Geochemistry* , v. 24, pp. 765-783.

PETERS, K. E., WALTERS, C. C., MOLDOWAN, J. M., 2003. *The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, 2^o ed., volume 2, Cambridge University Press.

PRINCE, R. C.; WALTERS, C. C. 2007. Biodegradation of Oil Hydrocarbons and Its Implications for Sources Identification. In: *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*, cap.11, p.349-379.

QUEIROZ, A.F.S; CELINO, J.J. (Org.). Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: Aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos. 1^a ed. Salvador: EDUFBa, 2008, n. 1, 298 p., cap. 11, p. 213-232.

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

SIMONEIT, B.R.T. 1993. Hydrothermal alteration of organic matter in marine and terrestrial systems. In: Organic Geochemistry – Principles and Applications (M. H. Engel and S. A. Macko, eds), Topics in Geobiology 11, Plenum Press, New York. P. 397-418.

SIMONEIT, B.R.T. 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* (33) 1255–1261.

SOUZA, E. S.; TRIGÜIS, J. A. 2006. Avaliação da degradação de um óleo leve em ambiente marinho costeiro - simulação em mesoescala. *Geochemica Brasiliensis*, 20(1)026-037.

TAVARES, T. M. (1996). Programa de Monitoramento dos Ecossistemas ao Norte da Baía de Todos os Santos. In: CRA (2004). Diagnóstico do grau de contaminação da Baía de Todos os Santos por metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo a partir da análise das suas concentrações nos sedimentos de fundo e na biota associada. Volume I. Salvador, Bahia.

TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIRA, L. A. S. 2010. Geochemical Markers as a Tool to Assess Sedimentary Organic Matter Sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal Braz. Chem. Soc.*, Vol. 21, No. 12, 2308-2318.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. 1984. Petroleum formation and occurrence. Second revised and enlarged edition. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, p. 699.

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

VEIGA, I. G. 2003. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos, Bahia. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ. 205p.

VENTURINI, N.; TOMMASI, L.R.; BÍCEGO, M.C.; MARTINS, C.C. 2004. Characterization of the benthic environment of a coastal area Adjacent to an oil

refinery, todos os santos bay (ne-brazil). Brazilian journal of oceanography, 52(2):123-134.

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

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

XAVIER, A. G. 2002. Análise da hidrodinâmica da baía de todos os santos – BA. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 221p.

XIONG, Y.; GENG, A.; WANG, C.; SHENG, G.; FU, J. 2003. The origin of crude oil from the Shuguang-Huanxiling Buried Hills in the Liaohe Basin, China: evidence from chemical and isotopic compositions – *Applied Geochemistry* 18, 445 – 456.

YUNKER, M.B., BACKUS, S.M., GRAF PANNATIER, E., JEFFRIES, D.S. & MACDONALD, R.W. 2002. Sources and Significance of Alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55, 1-31.

WANG, Z.; YANG, C.; FINGAS, M.; HOLLEBONE, B.; YIM, U. H.; OH, J.R. 2007. Petroleum Biomarker Fingerprinting for Oil Spill Characterization and source Identification. In: *Oil spill environmental forensics: fingerprinting and source identification*, cap. 3, p. 74- 146.

WANG, Z.; FINGAS, M.; SERGY, G. 1994. Study of 22-Year-Old Arrow Oil Samples Using Biomarker Compounds by GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1733- 1746.

WANG, Z.; FINGAS, M. 1994. Study of the effects of weathering on the chemical composition of a light crude oil. *Proceedings of 17th Arctic and Marine Oilspill Program Technical Seminar*. 1, p.133-171.

WANG, Z.; FINGAS, M.; SIGOUIN, L. 2002. Using multiple criteria for fingerprinting unknown oil samples having very similar chemical composition. In: Proceedings of the Twenty-fifth Arctic and Marine Oilspill Program (AMOP) Technical Seminar, Canada, 639-659.

WAKEHAM, S., 2002, Diagenesis of organic matter at the water-sediment interface, in Gianguzza, A., Pelizzetti, E., Sammartano, S. Chemistry of marine water and sediments. Springer pp.147-164.

APÊNDICE

Tabela 1 - Concentração de n-alcenos, alcanos isoprenóides (pristano e fitano) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco, para amostras da região intermareal da BTS.

Compostos	SFC1	SFC2	SFC3	SFC4	SFC5	MA1	MA2	MA3	MA4	MA5
n-C10	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	0,004	0,000	0,900	0,067
n-C11	0,000	0,006	0,000	0,243	0,000	0,000	0,024	0,000	1,049	0,155
n-C12	0,000	0,006	0,000	0,122	0,001	0,000	0,020	0,000	0,164	0,035
n-C13	0,000	0,003	0,000	0,024	0,002	0,000	0,003	0,000	0,015	0,006
n-C14	0,003	0,008	0,016	0,019	0,009	0,000	0,007	0,011	0,021	0,006
n-C15	0,002	0,004	0,008	0,015	0,007	0,000	0,028	0,041	0,049	0,011
n-C16	0,001	0,004	0,009	0,011	0,005	0,000	0,019	0,014	0,014	0,002
n-C17	0,002	0,006	0,032	0,012	0,007	0,013	0,032	0,046	0,045	0,009
Pristano	0,002	0,023	0,022	0,000	0,004	0,009	0,024	0,040	0,087	0,010
n-C18	0,002	0,008	0,032	0,010	0,005	0,010	0,029	0,040	0,056	0,010
Fitano	0,001	0,027	0,035	0,003	0,003	0,020	0,043	0,073	0,113	0,017
n-C19	0,002	0,004	0,051	0,006	0,003	0,012	0,022	0,035	0,041	0,007
n-C20	0,003	0,013	0,111	0,007	0,003	0,031	0,031	0,062	0,087	0,012
n-C21	0,003	0,011	0,099	0,005	0,003	0,028	0,027	0,050	0,067	0,010
n-C22	0,004	0,013	0,063	0,007	0,002	0,020	0,023	0,030	0,049	0,006
n-C23	0,005	0,020	0,061	0,009	0,003	0,026	0,020	0,059	0,075	0,013
n-C24	0,008	0,027	0,054	0,000	0,003	0,012	0,007	0,024	0,047	0,003
n-C25	0,016	0,042	0,093	0,003	0,005	0,053	0,042	0,081	0,144	0,025
n-C26	0,009	0,036	0,079	0,000	0,002	0,044	0,127	0,063	0,081	0,009
n-C27	0,033	0,105	0,115	0,000	0,006	0,117	0,063	0,130	0,161	0,029
n-C28	0,015	0,089	0,070	0,000	0,003	0,048	0,034	0,057	0,090	0,011
n-C29	0,106	0,318	0,126	0,000	0,006	0,251	0,110	0,209	0,290	0,081
n-C30	0,009	0,077	0,050	0,000	0,002	0,045	0,032	0,067	0,078	0,009
n-C31	0,022	0,105	0,118	0,000	0,005	0,197	0,323	0,314	0,218	0,034
n-C32	0,001	0,095	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C33	0,012	0,071	0,060	0,003	0,002	0,160	0,161	0,158	0,163	0,024
n-C34	0,005	0,057	0,041	0,000	0,002	0,086	0,216	0,088	0,000	0,014
n-C35	0,005	0,059	0,050	0,003	0,002	0,012	0,010	0,027	0,031	0,004
n-C36	0,001	0,053	0,080	0,003	0,002	0,016	0,000	0,016	0,006	0,001
n-C37	0,003	0,056	0,153	0,000	0,003	0,034	0,060	0,047	0,069	0,009
n-C38	0,001	0,069	0,170	0,000	0,005	0,000	0,005	0,014	0,035	0,002
n-C39	0,001	0,072	0,197	0,000	0,005	0,004	0,010	0,013	0,023	0,003
n-C40	0,000	0,047	0,166	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,031	0,000

Tabela 1 -Continuação. Concentração de n-alcenos, alcanos isoprenóides (pristano e fitano) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco, para amostras da região intermareal da BTS.

Compostos	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	MD1	MD2	MD3	MD4	MD5	MD6	MD7	MD8	MD9
n-C10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C11	0,000	0,000	0,000	0,002	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C14	0,000	0,004	0,000	0,001	0,005	0,000	0,000	0,006	0,001	0,018	0,000	0,012	0,000	0,000
n-C15	0,001	0,013	0,006	0,002	0,007	0,000	0,000	0,057	0,053	0,057	0,016	0,041	0,000	0,005
n-C16	0,000	0,003	0,000	0,001	0,010	0,000	0,000	0,069	0,051	0,061	0,043	0,017	0,000	0,000
n-C17	0,001	0,035	0,022	0,005	0,011	0,011	0,000	0,246	0,318	0,319	0,137	0,199	0,037	0,005
Pristano	0,001	0,012	0,009	0,002	0,010	0,000	0,000	0,021	0,000	0,007	0,005	0,000	0,000	0,006
n-C18	0,002	0,016	0,017	0,002	0,014	0,005	0,000	0,144	0,124	0,149	0,099	0,008	0,004	0,006
Fitano	0,001	0,022	0,019	0,002	0,014	0,000	0,000	0,029	0,015	0,025	0,011	0,007	0,003	0,004
n-C19	0,002	0,011	0,013	0,002	0,011	0,005	0,000	0,039	0,024	0,023	0,056	0,010	0,004	0,008
n-C20	0,003	0,020	0,018	0,003	0,016	0,008	0,000	0,059	0,034	0,033	0,285	0,009	0,005	0,005
n-C21	0,003	0,017	0,017	0,002	0,013	0,007	0,000	0,061	0,038	0,033	0,392	0,011	0,005	0,000
n-C22	0,003	0,005	0,009	0,001	0,007	0,009	0,000	0,083	0,055	0,049	0,406	0,005	0,000	0,000
n-C23	0,004	0,012	0,022	0,002	0,013	0,011	0,000	0,109	0,072	0,073	0,394	0,016	0,000	0,004
n-C24	0,005	0,002	0,014	0,002	0,005	0,015	0,000	0,138	0,097	0,087	0,376	0,006	0,000	0,000
n-C25	0,007	0,048	0,052	0,004	0,016	0,018	0,017	0,183	0,126	0,157	0,386	0,025	0,011	0,015
n-C26	0,006	0,021	0,072	0,002	0,009	0,054	0,013	0,177	0,131	0,147	0,394	0,009	0,005	0,022
n-C27	0,007	0,059	0,084	0,006	0,019	0,024	0,020	0,227	0,157	0,181	0,408	0,047	0,012	0,030
n-C28	0,005	0,023	0,031	0,003	0,018	0,022	0,010	0,178	0,131	0,151	0,399	0,015	0,007	0,014
n-C29	0,005	0,142	0,279	0,002	0,033	0,033	0,047	0,490	0,267	0,353	0,496	0,130	0,015	0,114
n-C30	0,003	0,020	0,019	0,002	0,010	0,010	0,006	0,099	0,073	0,091	0,408	0,016	0,002	0,000
n-C31	0,005	0,134	0,113	0,013	0,073	0,025	0,014	0,199	0,108	0,169	0,460	0,077	0,021	0,030
n-C32	0,000	0,000	0,099	0,000	0,000	0,002	0,000	0,006	0,013	0,014	0,450	0,031	0,000	0,000
n-C33	0,002	0,061	0,045	0,006	0,033	0,010	0,007	0,087	0,049	0,079	0,483	0,017	0,009	0,007
n-C34	0,003	0,036	0,086	0,004	0,019	0,070	0,000	0,065	0,045	0,057	0,520	0,006	0,000	0,000
n-C35	0,001	0,006	0,004	0,001	0,003	0,004	0,000	0,038	0,030	0,037	0,566	0,015	0,000	0,000
n-C36	0,001	0,000	0,003	0,000	0,003	0,000	0,000	0,030	0,024	0,029	0,603	0,000	0,000	0,000
n-C37	0,002	0,022	0,008	0,000	0,010	0,000	0,000	0,040	0,028	0,037	0,650	0,000	0,000	0,000
n-C38	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018	0,096	0,022	0,678	0,000	0,000	0,000
n-C39	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,025	0,703	0,000	0,000	0,000

n-C40 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,006 0,000 0,040 0,726 0,000 0,000 0,000

Tabela 1 -Continuação. Concentração de n-alcenos, alcenos isoprenóides (pristano e fitano) em $\mu\text{g.g}^{-1}$ de sedimento seco, para amostras da região intermareal da BTS.

Compostos	FA1	FA2	FA3	FA4	IG1	IG2	IG3	IG4
n-C10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-C14	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003
n-C15	0,003	0,000	0,013	0,002	0,000	0,000	0,001	0,003
n-C16	0,002	0,000	0,003	0,006	0,003	0,000	0,000	0,004
n-C17	0,011	0,007	0,033	0,047	0,058	0,000	0,002	0,006
Pristano	0,005	0,000	0,003	0,011	0,030	0,000	0,001	0,006
n-C18	0,006	0,011	0,004	0,030	0,066	0,000	0,001	0,005
Fitano	0,006	0,006	0,003	0,011	0,029	0,000	0,001	0,002
n-C19	0,007	0,027	0,004	0,008	0,017	0,000	0,001	0,004
n-C20	0,011	0,043	0,006	0,023	0,018	0,000	0,002	0,003
n-C21	0,010	0,055	0,006	0,017	0,022	0,000	0,002	0,011
n-C22	0,010	0,035	0,005	0,009	0,021	0,000	0,002	0,007
n-C23	0,089	0,024	0,005	0,025	0,032	0,000	0,003	0,008
n-C24	0,005	0,013	0,003	0,006	0,000	0,000	0,009	0,012
n-C25	0,006	0,016	0,004	0,028	0,063	0,000	0,006	0,019
n-C26	0,005	0,027	0,004	0,006	0,064	0,000	0,007	0,017
n-C27	0,007	0,021	0,004	0,073	0,377	0,000	0,014	0,041
n-C28	0,004	0,015	0,003	0,022	0,065	0,000	0,008	0,023
n-C29	0,015	0,030	0,005	0,063	1,756	0,000	0,046	0,107
n-C30	0,003	0,014	0,002	0,030	0,078	0,000	0,004	0,013
n-C31	0,009	0,054	0,006	0,155	0,198	0,000	0,009	0,023
n-C32	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,011
n-C33	0,004	0,029	0,003	0,074	0,092	0,000	0,004	0,019
n-C34	0,003	0,022	0,002	0,000	0,033	0,000	0,003	0,005
n-C35	0,002	0,063	0,001	0,024	0,030	0,000	0,001	0,006
n-C36	0,002	0,016	0,001	0,000	0,006	0,000	0,000	0,002

