



Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de pós-graduação em Química
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Grupo de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica

DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES E COMPOSTOS
ORGANOESTÂNICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DE TRÊS REGIÕES PORTUÁRIAS DO ESTADO
DE SANTA CATARINA, BRASIL

Cristiane Rossi de Oliveira

Florianópolis-SC
2010

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

O48d Oliveira, Cristiane Rossi de
Determinação de biomarcadores e compostos
Organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de
três regiões portuárias do estado de Santa Catarina, Brasil
[tese] / Cristiane Rossi de Oliveira ; orientador, Luiz
Augusto dos Santos Madureira. - Florianópolis, SC, 2010.
150 p.: il., grafs., tabs., mapas

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Compostos organoestânicos. 3. Sedimentos
(Geologia). 4. Marcadores biológicos. 5. Portos - Santa
Catarina. I. Madureira, Luiz Augusto dos Santos. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Universidade Federal de Santa Catarina
Curso de pós-graduação em Química
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Grupo de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica

DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES E COMPOSTOS
ORGANOESTÂNICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DE TRÊS REGIÕES PORTUÁRIAS DO ESTADO
DE SANTA CATARINA, BRASIL

Trabalho apresentado ao Curso
de Pós-Graduação em Química do
Centro de Ciências Físicas e
Matemáticas da Universidade Federal
de Santa Catarina como requisito
parcial para obtenção do título de
Doutor em Química, área de Química
Analítica

Aluna:
Cristiane Rossi de Oliveira

Orientador:
Prof. Dr. Luiz Augusto dos
Santos Madureira

Florianópolis
2010

Cristiane Rossi de Oliveira

**DETERMINAÇÃO DE BIOMARCADORES E COMPOSTOS
ORGANOESTÂNICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DE TRÊS REGIÕES POTUÁRIAS DO ESTADO
DE SANTA CATARINA, BRASIL**

Esta tese foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Doutor em
Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 16 de abril de 2010

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz A.S. Madureira
Orientador

Prof^a. Dra. Débora A. Azevedo
(IQ-UFRJ)

Prof^a. Dra. Mary R.R. Marchi
(IQ-UNESP)

Prof^a. Dra. Maria M.S. Sierra

Prof^a. Dra. Vera L.F. Bascuñan

Prof^a. Dra. Vilma E.F. Heinzen

*“Feliz aquele que transfere o que sabe
e aprende o que ensina.”*
Cora Coralina (1889-1985)

Agradecimentos

A minha família, em especial meus pais, Zaira R. de Oliveira e Cesar M. de Oliveira, pelo incondicional apoio durante esta jornada,

A meu Orientador, prof. Dr. Luiz A. S. Madureira, a quem admiro e respeito como um verdadeiro mestre, por toda confiança e paciência durante esses oito anos de convivência e amizade no LQAGO,

Ao GRESCO e prof^ª. Dra. Mary R.R. Marchi da UNESP pela oportunidade de trabalho e Dayana dos Santos e Joyce Cristale, pela ajuda durante as análises de compostos organoestânicos,

Ao LAGOA/LADETEC e prof^ª. Dra. Débora A. Azevedo e ao técnico Marco Aurélio pelas análises de composição de isotópica,

Aos colegas do laboratório: Josi Fontana, Morgana Frena, Isadora D. Vecchia, Vanessa Zanotto, Eduardo Pinheiro, Luiz Otávio e a muitos colegas que já se foram e que contribuíram para o meu desenvolvimento com longas discussões científicas,

À ANVISA pelas autorizações fornecidas viabilizando a efetivação das coletas,

À capitania dos portos de Itajaí e a prof^ª. Dra. Therezinha M.N. Oliveira da UNIVILLE pela imensa ajuda nas coletas, fornecendo o barcos para tais fins,

Ao, Renato Estrelau e Cesar A. Silva pela infinita ajuda com o CG/EM,

À Banca examinadora,

À UFSC pela estrutura,

À Capes e PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

Sumário

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xii
Abreviações	xiv
Resumo	xvii
Abstract	xix
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
CAPÍTULO 1	5
ÁREA DE ESTUDO	5
1. Foz do rio Itajaí-Açu e a região portuária de Itajaí-Navegantes	5
2. Estuário da Baía da Babitonga e região portuária de São Francisco do Sul	6
3. Ponta de Imbituba e região portuária de Imbituba	8
CAPÍTULO 2	10
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1. Matéria orgânica sedimentar	10
2. Biomarcadores Geoquímicos	11
Terpenoides	13
Esteróis	15
3. Biomarcadores Ambientais	16
Hidrocarbonetos Alifáticos	16
<i>n</i> -Alcanos	16
<i>n</i> -Alcoóis e Ácidos graxos lineares	17
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	18
4. Indicadores de Poluição	19
Alquilbenzenos lineares	19
Compostos Organoestânicos	19
5. Outros Marcadores	23
Isótopos Estáveis de Carbono	23
Nutrientes	24

Granulometria	26
Parâmetros hidrogeológicos.....	27
CAPÍTULO 3.....	29
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
1. Coleta das amostras.....	29
2. Limpeza da vidraria.....	31
3. Solventes, padrões, adsorventes e reagentes.....	32
4. Instrumentação.....	32
5. Parâmetros hidrogeológicos	33
6. Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS)	33
7. Ativação do cobre	33
8. Extração da fração lipídica.....	34
9. Separação por cromatografia líquida	34
10. Silanização	35
11. Condições cromatográficas de análise dos compostos	36
12. Análise de Isótopos Estáveis de Carbono.....	37
13. Identificação e quantificação de hidrocarbonetos.....	37
14. Identificação e quantificação de esteróis e <i>n</i> -alcoóis..	40
15. Controle de qualidade do método cromatográfico.....	40
16. Análise Granulométrica	43
17. Procedimento analítico para Fósforo	44
Método	44
Preparo das soluções utilizadas na determinação de fósforo	45
Extração de Fósforo Total (PT) e Inorgânico (PI).....	45
Determinação da Concentração de Ortofosfato.....	46
18. Procedimento Experimental para Compostos	
Organoestânicos.....	46
Controle de Qualidade do Método	48
Análise de Cluster	49
CAPÍTULO 4.....	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
1. Parâmetros hidrogeológicos	50
2. Granulometria e determinação dos nutrientes e suas razões.....	51

3. Fração dos Hidrocarbonetos Alifáticos	55
<i>n</i> -Alcanos e Alcanos Isoprenóides	55
Hopanoides	61
Esteranos	65
Análise Isotópica dos <i>n</i> -alcanos individuais por CG/C/EMRI	65
4. Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos	69
5. Fração dos alcoóis alifáticos e esteróis	82
Alcoóis Alifáticos.....	83
Esteróis	87
6. Poluentes	94
Alquilbenzenos Lineares	94
Compostos Organoestânicos	95
Análise de Cluster	99
CONCLUSÕES	102
CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICES.....	127

Índice de Figuras

Figura 1.1. Foto aérea do Porto de Itajaí (Disponível em: http://www.portoitajai.com.br/img/banco_imagens/comercial/panoramica.jpg . Acesso em: 09 fev. 2010).....	06
Figura 1.2. Foto aérea do Porto de Navegantes (Disponível em: http://www.portonave.com.br/index.php . Acesso em: 09 fev. 2010).....	06
Figura 1.3. Foto aérea no Porto de São Francisco do Sul (Disponível em: http://www.vacaria.net/img/porto_saofrancisco.jpg Acesso em: 09 fev. 2010).....	08
Figura 1.4. Foto aérea dos berços do Porto de Imbituba (Disponível em: http://www.cdiport.com.br/images/porto/fotos/foto2.jpg . Acesso em: 09 fev. 2010).....	09
Figura 2.1. Estrutura química da clorofila a e seus derivados em sedimentos: (1) clorofila a encontrada em plantas; (2) vanadil porfirina DPEP encontrada em óleos de mesmo núcleo tetrapirrolítico; (3) alteração da clorofila em sedimentos pela ruptura do fitol formando hidrocarbonetos isoprenoides (Durand, 2003).....	13
Figura 2.2. Estruturas de compostos triterpenoides pentacíclicos comumente encontrados em plantas terrestres (Schulz e Zabel, 2006).....	15
Figura 2.3. Estruturas do campesterol (A; $C_{28}\Delta^5$), β -sitosterol (B; $C_{29}\Delta^5$) e estigmasterol (C; $C_{29}\Delta^{5,22}$).....	16
Figura 2.4. Alquilbenzeno linear onde $(x + y) = 7-13$ e $x = 0-6$...	19
Figura 2.5. Estruturas do óxido de tributilestanho e trifenilestanho.....	20
Figura 2.6. Composição dos Isótopos Estáveis de Carbono de organismos autotróficos marinhos e terrestres em comparação a variação observada em compostos inorgânicos e constituintes orgânicos. (Schulz e Zabel, 2006).....	24
Figura 3.1. Mapa com os pontos de amostragem coletados nas regiões portuárias de São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba.....	30
Figura 3.2. Diagrama de extração de amostras de sedimento com as diferentes frações lipídicas.....	35

Figura 3.3. Complexo fosfomolibdico.....	45
Figura 4.1. Distribuição de fósforo orgânico (PO) e inorgânico (PI) para as amostras de sedimentos superficiais das regiões portuárias estudados.....	54
Figura 4.2. Cromatograma (CG-DIC) representativo da fração alifática (ponto Ita6). Números indicam número de carbono dos <i>n</i> -alcanos; <i>n</i> -C _{16-d} foi utilizado como padrão interno de quantificação e <i>n</i> -C _{20-d} , <i>n</i> -C _{24-d} e <i>n</i> -C _{30-d} foram usados como padrões internos.....	59
Figura 4.3. Gráficos: (a) soma $nC_{16}+nC_{18} / \Sigma n\text{-alk} (nC_{14}\text{-}nC_{38})$ vs. soma $nC_{29}+nC_{31} / \Sigma n\text{-alk} (nC_{14}\text{-}nC_{38})$ e (b) distribuição de grãos finos (%) versus soma $nC_{29}+nC_{31} (\mu\text{g g}^{-1})$ para os sedimentos das três regiões.....	61
Figura 4.4. Cromatograma de íons extraídos <i>m/z</i> 191 (hopanos) da fração não aromática de sedimentos superficiais do ponto Bab1. 1-5: terpanos tricíclicos C ₂₀ -C ₂₄ ; 6: (?); 7: C ₂₆ terpano tricíclico; 8: 17β(H)-22,29,30-Trisnorhopano (Ts); 9: 22, 29, 30-trisnorhop-17(21)-eno; 10: 17α(H),18α(H),21β(H)-28,30-Bisnorhopano; 11: 17α(H)-22,29,30-Trisnorhopano (Tm); 12: 17α(H),21β(H)-30-Norhopano; 13: 17β(H), 21β(H)-30-Bisnorhopano; 14: 17β(H),18α(H),21α(H)-28,30-Bisnormoretano; 15: 17α(H),21β(H)-Hopane; 16: Hop-21-eno; 17: 17β(H),21β(H)-30-Norhopano; 18: 17α(H),21β(H)-Homohopano (S); 19: 17α(H),21β(H)-Homohopano (R); 20: 17β(H),21β(H)-Hopano; 21: 17(β),21α(H)-30-Norhopano; 22: Hop-22(29)-eno; 23: 17α(H),21β(H)-Bishomopano (S); 24: 17α(H),21β(H)-Bishomopano (R); 25: 17α(H),21β(H)-Trishomohopano (S); 26: 17α(H),21β(H)-Trishomohopano (R); 27: 17α(H),21β(H)-Tetrakishomohopano (S); 28: 17α(H),21β(H)-Tetrakishomohopano (R); 29: 17α(H),21β(H)-Pentakishomohopano (S); 30: 17α(H),21β(H)-Pentakishomohopano (R).....	63
Figura 2.5. Perfil de distribuição da composição isotópica individual de <i>n</i> -alcanos vs. número de carbonos.....	68
Figura 4.6. Gráfico da concentração de perileno e porcentagem relativa em relação aos isômeros pentaromáticos para os pontos estudados.....	73
Figura 4.7. Distribuição de fenantreno e seus homólogos alquilados nos sedimentos superficiais estudados.....	75
Figura 4.8. Diagrama cruzado de BzA/Σ228 vs. Fl/Σ202 para	77

sedimentos superficiais das regiões portuárias de Santa Catarina...	
Figura 4.9. Diagrama cruzado para a razão de HPA IndP/Σ276 vs. Fl/Σ202 para sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu.....	78
Figura 4.10. Razão de fontes de materiais de referência selecionados (fuligem de madeira, exaustão de automóvel, emissões de fundições, carvão, SRM1650 material particulado de diesel, e SRM1597 alcatrão de carvão) relativo às médias das razões para sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e foz do rio Itajaí-Açu.....	80
Figura 4.11. Distribuição de <i>n</i> -alcoóis em sedimentos superficiais das regiões portuárias estudadas.....	87
Figura 4.12. Porcentagens de contribuição de esteróis com 27, 28 e 30 átomos de carbono.....	91
Figura 4.13. Cromatograma de íons extraídos <i>m/z</i> 91+105 representativo dos alquilbenzenos lineares na fração de hidrocarbonetos não aromáticos de sedimento superficial para o ponto de amostragem Bab3.....	95
Figura 4.14. Distribuição de compostos butliestânicos encontrados nas regiões portuárias de Santa Catarina.....	99
Figura 4.15. Dendograma da análise hierárquica de cluster para concentrações de compostos butilestânicos e BDI em sedimentos superficiais dos portos ao longo da costa catarinense.....	101

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Escala granulométrica de Wentworth (Suguio, 1973).	27
Tabela 3.1. Estações de amostragem e seus respectivos pontos georeferenciados.....	31
Tabela 3.2. Condições cromatográficas para as amostras analisadas no CG/EM.....	36
Tabela 3.3. Lista de HPA individuais, seus íons de quantificação e padrões deuterados utilizados para quantificação neste estudo....	39
Tabela 3.4. Parâmetros analíticos para <i>n</i> -alcanos e HPA.....	41
Tabela 3.5. Tempos, profundidade e granulações para análise pelo método da pipetagem.....	44
Tabela 3.6. Concentração dos compostos butilestânicos no material de referência (n=3) expresso em $\mu\text{g Sn g}^{-1}$	49
Tabela 4.1. Medidas dos parâmetros hidrogeológicos e características relevantes para cada ponto amostrado nos sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu.....	50
Tabela 4.2. Nutrientes e razões para pontos coletados na Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu.....	52
Tabela 4.3. Dados analíticos para os <i>n</i> -alcanos e alcanos isoprenoides.....	57
Tabela 4.4. Razão dos biomarcadores hopanos usados para verificação de contaminação por óleo.....	64
Tabela 4.5. Dados da análise isotópica dos <i>n</i> -alcanos individuais em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu, Santa Catarina, Brasil.....	66
Tabela 4.6. Concentrações (ng g^{-1} sed.) de HPA determinada por CG/EM nas regiões estudadas.....	71
Tabela 4.7. Razões diagnósticas de HPA em amostras coletadas nas regiões portuárias de Santa Catarina.....	76
Tabela 4.8. Razões diagnósticas de materiais que podem contribuir com HPA de alta massa molar para sedimentos costeiros marinhos (Hartmann <i>et al.</i> , 2004).....	79
Tabela 4.9. Classificação dos sedimentos amostrados nas três regiões portuárias de Santa Catarina.....	81
Tabela 4.10. Parâmetros analíticos para padrões de <i>n</i> -alcoóis e esteróis.....	83
Tabela 4.11. Alcoóis alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}/\text{COT}$) e razões geoquímicas encontradas para alcoóis e alcanos alifáticos	

nas amostras de sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu.....	85
Tabela 4.12. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de esteróis, estanonas, β -amirina e porfirina encontradas na terceira fração dos sedimentos superficiais das três maiores regiões portuárias de Santa Catarina.	89
Tabela 4.13. Razões de determinados esteróis em amostras de sedimentos superficiais (0-10 cm) para as amostras que contêm coprostanol.....	94
Tabela 4.14. Média das concentrações de compostos butilestânicos (n=3) em amostras de sedimentos superficiais das regiões portuárias de Santa Catarina.....	96

Abreviações

A – analito
Ac - Acenafteno
AHC – Análise Hierárquica de Cluster
Ace - Acenaftileno
An – Antraceno
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BaP – Benzo(a)pireno
BDI– Índice de Degradação do Butilestanho
BeP – Benzo(e)pireno
BPer – Benzo(g,h,i)perileno
BTs – Composto Butilestânicos
BVQI – “*Bureau Veritas Certification*”
BzA – Benzo(a)antraceno
Bz(b)Fl – Benzo(b)fluoranteno
Bz(k)Fl – Benzo(k)fluoranteno
CAM – Metabolismo do Ácido Crassuláceo (do inglês “*Crassulacean Acid Metabolism*”)
CG/C/EMRI – Cromatografia Gasosa/Combustão/Espectrometria de Massas por Razão Isotópica
CG-DIC – Cromatografia Gasosa com Detecção por Ionização em Chama
CG/EM – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
CG-DFCP – Cromatografia Gasosa com Detecção Fotométrica de Chama Pulsada
Chry – Criseno
CIE – Cromatograma de Íons Extraídos
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
CV – Coeficiente de Variação
DBT – Dibutilestanho
DbzA – Dibenzo(a,h)antraceno
DBzT – Dibenzotiofeno
DP – Desvio Padrão
DPEP - Porfirinas
ERL – Efeito de Baixo Alcance (do inglês “*Effects Range-low*”)
Fl – Fluoranteno
Flu – Fluoreno
GRESO – Grupo de Estudos em Saúde Ambiental e Contaminantes Orgânicos

GPS – Sistema de Posicionamento Global (do inglês “*Global Position System*”)
HAR – Hidrocarbonetos Alifáticos Resolvidos
HAT – Hidrocarbonetos Alifáticos Totais
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IPC – Índice Preferencial de Carbono
IndP – Indeno(1,2,3-cd)pireno
LAB – Alquilbenzeno linear
LADETEC – Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico
LAGOA – Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental
LAS – Alquilbenzeno Linear Sulfonado
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
LQAGO – Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica
MBT – Monobutilestano
MI - Matéria Inorgânica
MCNR – Mistura Complexa Não Resolvida
MO - Matéria Orgânica
 nC_{16-d} – Hexadecano deuterado
 nC_{20-d} – Icosano deuterado
 nC_{30-d} – Triacontano deuterado
Naph – Naftaleno
NT – Nitrogênio Total
OD – Oxigênio Dissolvido
OMI – Organização Marítima Internacional
OTC – Compostos Organoestênicos
P – Padrão interno de quantificação
PEL – Provável Nível de Efeito (do inglês “*Probable Effects-level*”)
Per - Perileno
Ph – Fitano
Phe – Fenantreno
PI – Fósforo Inorgânico
Pi – Padrão Interno
PO – Fósforo Orgânico
Pr – Pristano
PT – Fósforo Total
Py - Pireno
r - Coeficiente de Correlação
Ret - Reteno
RTA -Razão Terrestre/Aquático
SIM – Monitoramento de íon seletivo (do inglês “*Single Ion*”)

Monitoring”)

SQGs - Guia de Qualidade dos Sedimentos

TBT - Tributilestanho

TECONVI S/A - Terminal de Contêineres do Vale do Itajaí

TMS - Trimetilsilil

TPhT - Trifenilestanho

TPrT - Tripropilestanho

USEPA – “*United States Environmental Protection Agency*”

VPDB - Vienna-Pee Dee Belemnitella

Resumo

Oliveira, Cristiane Rossi. Determinação de Biomarcadores e Compostos Organoestânicos em Amostras de Sedimentos Superficiais de três Regiões Portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil. Florianópolis, 2010. Tese (doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, **Universidade Federal de Santa Catarina.**

Pela primeira vez, a distribuição de biomarcadores lipídicos e compostos organoestânicos foi determinada em sedimentos superficiais dos portos de São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba, estado de Santa Catarina, Brasil. O estudo das regiões portuárias é de fundamental importância pois são considerados locais de entrada de substâncias químicas tóxicas podendo afetar os ecossistemas marinhos. O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar o extrato orgânico sedimentar e aplicar parâmetros geoquímicos à dinâmica na interface sedimento-água, bem como avaliar possíveis contribuições das áreas portuárias. Dezesete amostras de sedimentos superficiais (0-10 cm) foram coletadas e analisadas, após fracionamento e derivatização quando necessário, por cromatografia à gás com detector por ionização em chama (CG-DIC), cromatografia à gás acoplado a espectrometria de massas (CG/EM), cromatografia à gás/combustão/espectrometria de massas de razão isotópica (CG/C/EMRI) e cromatografia à gás com detector fotométrico de chama pulsada (CG-DFCP). Por meio deste estudo seis classes de biomarcadores (ambientais e geoquímicos) foram identificadas nos sedimentos das três principais regiões portuárias do estado de Santa Catarina: *n*-alcanos, hopanoides, esteranos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, *n*-alcoóis e esteroides. Alquilbenzeno lineares (LABs) e compostos organoestânicos também foram detectados nas amostras de sedimentos. Os *n*-alcanos variaram de nC_{14} a nC_{37} , com concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais na faixa de 4,5 a 105,3 $\mu\text{g g}^{-1}$, com valores de Índice Preferencial de Carbono (IPC) para nC_{22} - nC_{32} entre 1,5 a 10,9 e razão terrestre/aquático (RTA) de 0,8 a 83,7. Os alcoóis alifáticos variaram de C_{12} a C_{32} , com concentração total, IPC e RTA variando de 4,4 a 54,5 $\mu\text{g g}^{-1}$, 4,4 a 12,9 e 0,4 a 4,1, respectivamente. As razões C:P e C:N variaram entre 70,7 a 612,1 e 5,4 a 11,0, respectivamente. Estes parâmetros indicam origem mista (terrestre e aquática) para a matéria orgânica (MO) sedimentar. Os valores $\delta^{13}\text{C}$ individuais de *n*-alcanos na faixa de 14-37 carbonos variaram entre -13,8 a -41,8‰. Os pontos Imb1, Imb4, Ita1, Ita2 e Ita4 sugerem mesma composição isotópica de carbono observada para algas

lacustres. Os pontos Bab1, Bab2, Imb3 e Ita6 não mostraram variação de fontes de *n*-alcanos ímpares/pares e indicam a mesma origem para estes compostos, possivelmente provenientes de derivados de petróleo. A distribuição de hopanos mostra origem petrogênica enquanto que os esteróis identificados revelam que a MO sedimentar é constituída de uma mistura de origens, de plantas vascularizadas a detritos de bactérias e algas. Por outro lado, a contribuição de esgoto doméstico foi detectada na região de Itajaí pela análise de razões diagnósticas baseadas na concentração relativa de coprostanol. A identificação dos LABs, provenientes de detergentes, e a alta porcentagem de fósforo inorgânico em relação ao orgânico indicam contaminação de efluentes domésticos e industriais em alguns pontos de amostragem. A concentração total de HPA variou de 35,2 (Imb1) a 1074,4 ng g⁻¹ (Imb4). Para o ponto Imb3, elevada concentração (6021,6 ng g⁻¹) foi encontrada classificando-o como altamente poluído. As razões diagnósticas para HPA apontam predominância de origem pirolítica para a Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu e possível mistura de origens (combustão/petrogênica) para Imbituba. A concentração (ng (Sn) g⁻¹) dos compostos butilestânicos (BTs) variou de n.d. a 1136.6 para tributilestanho (TBT), n.d. a 394.4 para dibutilestanho (DBT) e n.d. a 312.2 para monobutilestanho (MBT). As maiores concentrações de BTs foram encontradas na área portuária do rio Itajaí-Açu, indicando intensa entrada de tinta anti-incrustante no meio ambiente.

Abstract

Oliveira, Cristiane Rossi. Assessment of biomarkers and organotin compounds in surface sediment samples of three harbor regions in Santa Catarina State, Brazil. Florianópolis, 2010. Thesis (PhD in Analytical Chemistry) – Chemistry Department, **Federal University of Santa Catarina.**

This investigation is the first extensive study of biomarker distribution and organotin compounds in surface sediment samples from São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes and Imbituba Harbors, Santa Catarina State, Brazil. Studies on the environmental aspects of harbors are important since these environments are recipients of toxic chemical inputs from a wide variety of pollution sources and they can affect marine coastal ecosystems. The aim of this work was to assess the sediment organic extract and apply geochemical parameters related to the interface sediment-water dynamics and evaluate possible contributions deriving from harbor areas. Seventeen surface sediment samples (0-10 cm) were collected, extracted and analyzed, after fractionation and derivatization, when necessary, by GC-FID, GC/MS, GC/C/IRMS and GC-PFPD. In the present study six biomarker classes were identified: *n*-alkanes, hopanoids, steranes, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), *n*-alcohols and steroids. Linear alkylbenzenes (LABs) and organotin compounds (OTC) were also detected in sediment samples. *n*-Alkanes varied from nC_{14} to nC_{37} , with total aliphatic hydrocarbon concentration ranging from 4.5 to 105.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ sediment dry weight (dw). The Carbon Preference Index (CPI) for nC_{22} - nC_{32} varied from 1.5 to 10.9 and Terrigenous/Aquatic Ratio (TAR) from 0.8 to 83.7. The aliphatic alcohols extended from C_{12} to C_{32} , with total concentration, CPI and TAR ranging from 4.4 to 54.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ dw, 4.4 to 12.9 and 0.4 to 4.1, respectively. The ratios of C:P and C:N ranged from 70.7 to 612.1 and from 5.4 to 11.0, respectively. These parameters suggest that higher plants and aquatic organisms are the two main sources of hydrocarbons to the sediment organic matter (OM). The $\delta^{13}\text{C}$ values of individual *n*-alkanes with 14-37 carbons ranged between -13.8 and -41.8‰ and suggest that the sites Imb1, Imb4, Ita1, Ita2 and Ita4 have the same isotopic composition found in lacustrine algae. The sites Bab1, Bab2, Imb3 and Ita6 did not show distinct sources of odd/even *n*-alkanes and indicate the same source to these compounds, possibly from petroleum derivatives. The hopanoid distribution confirm the presence of petroleum hydrocarbons in the sediments, while the identified

steroids revealed sediment OM constituted by a mixture of sources: terrigenous vascular plants, bacterial detritus and algae. On the other hand, the sewage sludge contribution was detected at the Itajaí-Açu stations by diagnostic ratios based on the relative concentration of coprostanol. The LABs identification added to the high inorganic phosphorous percentage in sediments demonstrated the presence of domestic and industrial discharge at some sites. The total PAH concentration ranged from 35.2 (Imb1) to 1074.4 ng g⁻¹dw (Imb4). The high concentration (6021.6 ng g⁻¹ dw) detected for Imb3 classify this site as highly polluted. The PAH diagnostic ratios point mainly to pyrolytic source for Babitonga Bay and Itajaí-Açu River and a possible mixture of sources (combustion/petrogenic) for Imbituba. The concentration of BT derivatives (ng (Sn) g⁻¹ dw) ranged from n.d. to 1136.6 for tributyltin (TBT), n.d. to 394.4 for dibutyltin (DBT) and n.d. to 312.2 for monobutyltin (MBT). The highest concentration of total BT was found at the Itajaí-Açu River dockyard, indicating intense inputs of antifouling paints to this environment.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o estudo do ambiente aquático passou a ser considerado fundamental devido ao aumento das atividades humanas e consequentemente dos níveis de poluição. A geoquímica é uma ciência que envolve o estudo da composição química da Terra, processos químicos e reações que governam a composição de rochas, solos, corpos d'água continentais e oceânicos, e dos ciclos de matéria e energia que transportam os componentes químicos da Terra pelo tempo e espaço (Killops e Killops, 2005). Um importante campo da geoquímica é a geoquímica orgânica, a qual é fundamentada em questões relacionadas à origem do petróleo bem como sua exploração. Entretanto, após os anos sessenta, tornou-se uma ciência que inclui estudos de sedimentos recentes para desenvolver a compreensão do ciclo de carbono, mudanças climáticas e processos oceânicos. Estudos de sedimentos antigos e rochas ajudam a entender a origem e fontes de petróleo e a bioquímica de vidas anteriores (Schultz e Zabel, 2006).

Rios e ventos transportam grande quantidade de material orgânico proveniente de plantas vascularizadas para os oceanos (Birgel *et al.*, 2004). Entretanto, só uma pequena quantidade de material orgânico permanece preservada em ambientes marinhos (Pancost e Boot, 2004). Ambientes costeiros como baías, estuários e lagunas são importantes fontes de nutrientes para os ecossistemas costeiros (Esteves, 1998).

Hidrocarbonetos são largamente encontrados no meio ambiente como uma mistura complexa proveniente de diversas fontes, i.e. plantas terrestres e/ou aquática, bactérias, fungos, zooplâncton, etc (Yunker *et al.*, 2002; Commendatore e Esteves, 2004; Volkamn, 2005). A distinção entre origem biogênica e antropogênica, assim como o reconhecimento de sua fonte (petrogênica, pirogênica ou esgoto doméstico), requer o uso de vários biomarcadores geoquímicos (Jaffé *et al.*, 2001; Simoneit, 2004; Al-Mutlaq *et al.*, 2008, Freese *et al.*, 2008).

As regiões portuárias são consideradas locais de entrada de substâncias químicas tóxicas e podem afetar os ecossistemas marinhos costeiros pela dragagem de sedimento, difusão dessas substâncias em colunas de água ou pelo transporte de sedimento. A principal vantagem da utilização da via marítima em detrimento a terrestre é a possibilidade de transportar grande quantidade de carga por longas distâncias com um custo relativamente baixo (Saraceni, 2006). Em detrimento, uma desvantagem é a probabilidade de acidentes, sendo estes os principais agentes causadores de desastres ambientais. Além deste, observa-se que

a ruptura ou vazamento em oleodutos subaéreos costeiros também geram graves danos ambientais (Lopes *et al.*, 2001).

As regiões estudadas, Baía da Babitonga, Ponta de Imbituba e foz do rio Itajaí-Açu, estão localizadas no estado de Santa Catarina, sul do Brasil. Estas regiões se destacam pela grande diversidade ambiental e cultural, e pela importância dos recursos pesqueiros. O porto de São Francisco do Sul, localizado na Baía da Babitonga, é a última grande formação de manguezais da América (Cremer *et al.*, 2006). O porto de Imbituba, localizado na costa sul do estado, é uma área de águas claras e calmas. Devido a isto, a região é utilizada como berçário para a baleia Franca entre os meses de julho a novembro. Os portos de Itajaí e Navegantes estão localizados nas cidades homônimas às margens direita e esquerda da foz do rio Itajaí-Açu, respectivamente, sendo esta a maior região portuária do estado. Levando tudo isso em consideração, é importante avaliar como as regiões portuárias podem estar impactando estes ambientes costeiros.

Existem poucos estudos sobre a caracterização de extratos orgânicos em sedimentos da costa de Santa Catarina (Mahiques *et al.*, 1999; Filho *et al.*, 2003; Mater *et al.*, 2004; Alexandre *et al.*, 2006; Silva *et al.*, 2008a). Em níveis moleculares, pouco é conhecido sobre os tipos de hidrocarbonetos que podem ser encontrados em sedimentos da Baía da Babitonga, Foz do rio Itajaí-Açu e Imbituba. De acordo com isso, é importante verificar quais os tipos e a quantidade de compostos orgânicos que podem ser consideradas como níveis normais nestes ambientes. Isso, visando a remediação em caso de algum grande impacto ambiental.

Devido à importância das zonas costeiras, não somente do ponto de vista ambiental, mas também econômico, neste trabalho foi realizado um estudo envolvendo parâmetros geoquímicos e relacionados à dinâmica na interface sedimento-água, bem como, caracterização dos sedimentos por meio das análises dos compostos orgânicos denominados biomarcadores geoquímicos.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi caracterizar o extrato orgânico nos sedimentos superficiais das regiões portuárias de São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba, além de avaliar potenciais indicadores de poluição, origem da matéria orgânica majoritária e variação espacial de compostos organoestânicos provenientes de tintas anti-incrustantes.

Como objetivos específicos podem ser listados:

a. Quantificar os marcadores orgânicos moleculares em sedimentos superficiais coletados nas três maiores regiões portuárias do estado de Santa Catarina (São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba). Destacando-se:

- ✓ *n*-Alcanos,
- ✓ *n*-Alcoóis,
- ✓ Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos,
- ✓ Terpenoides, salientando-se as classes de alcanos isoprenoides e esteróis;

b. Identificar as variações no tipo de matéria orgânica depositada nos ambientes costeiros estudados;

c. Obter índices e razões entre os compostos orgânicos presentes nos sedimentos objetivando determinar aportes de matéria orgânica: terrestre, aquática ou de origem antropogênica;

d. Determinar $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos na fração de hidrocarbonetos alifáticos de forma a complementar os resultados de caracterização da matéria orgânica;

e. Avaliar o grau de contaminação por detergentes e derivados de petróleo através da distribuição de alquilbenzenos lineares e biomarcadores (hopanos e esteranos), respectivamente;

f. Correlacionar o grau de contaminação por compostos butilestânicos com os possíveis focos de entrada destas nos ambientes costeiros;

g. Caracterizar quimicamente e quantificar as diferentes formas de fósforo e nutrientes presentes na interface sedimento-água e relacioná-las a possíveis fontes;

h. Estudar a granulometria da região para avaliar o comportamento da matéria orgânica quando esta é incorporada ao sedimento e verificar possíveis efeitos associados aos processos de dragagem.

i. Avaliar a concentração, especiação e variação espacial dos compostos butilestânicos (BTs) nas amostras de sedimentos

superficiais e avaliar possíveis focos de entrada destas substâncias.

CAPÍTULO 1

ÁREA DE ESTUDO

1. Foz do rio Itajaí-Açu e a região portuária de Itajaí-Navegantes

O rio Itajaí-Açu está localizado no litoral central de Santa Catarina e é o mais importante rio do estado, isto devido à atividade pesqueira da região ser considerada uma das maiores do Brasil (Andrade, 1998). Ele possui uma bacia de drenagem de aproximadamente 15.500 km² e recebe seu principal afluente, o rio Itajaí-Mirim, em sua margem direita a 8 km de sua foz (Vivan *et al.*, 2009). Os primeiros 3,5 km do estuário são continuamente dragados desde 1999 com uma draga de injeção de água, que mantém o canal de navegação com 10 m de profundidade (Schettini *et al.*, 2006). Ele abrange 47 municípios incluindo a maior área industrial do sudeste catarinense (Urban *et al.*, 2010).

Os portos de Itajaí e de Navegantes estão localizados em cidades homônimas, à margem direita e esquerda da foz do rio Itajaí-Açu, respectivamente (26°54'2''S e 48°39'4''WO). Eles caracterizam-se por serem essencialmente exportadores, onde 78% da movimentação correspondem à exportação. Os dados coletados em 2008 apresentam movimentação de 7 milhões de toneladas destacando-se a exportação de frango congelado.

O porto de Itajaí é o principal porto de Santa Catarina, sendo o terceiro maior do Brasil em movimentação de contêineres e o primeiro do país em carga refrigerada em contêineres. O porto propriamente dito foi iniciado em 1938 com a construção do primeiro armazém. E em junho de 2000, através da Lei Municipal 3.513, ele foi concedido ao Município de Itajaí e passou a ser chamado de Superintendência do Porto de Itajaí (Superintendência do porto de Itajaí, Disponível em: <http://www.portoitajai.com.br/institucional/historico.php>. Acesso em: 09 fev. 2010). Hoje o porto de Itajaí possui quatro berços de atracação com profundidade média de 9,7 m em um canal de acesso de 3,2 km (Figura 1.1). Em agosto de 2003, a Superintendência do Porto de Itajaí foi certificada pelo BVQI na ISO-9001-2002, conferindo a primeira certificação a uma autoridade portuária no Brasil.

O Porto de Navegantes, Portonave, foi inaugurado em outubro de 2007. Ele é um porto privado e caracteriza-se por movimentar cargas frigoríficas. Sua movimentação está atrelada ao porto de Itajaí

(Portonave, Disponível em: <http://www.portonave.com.br/index.php>. Acesso em: 09 fev. 2010). O Porto de Navegantes possui 4 berços de atracação em um calado de 900 m de extensão com profundidade média de 9,7 m (Figura 1.2).



Figura 1.1. Foto aérea do Porto de Itajaí (Superintendência do Porto de Itajaí, Disponível em: http://www.portoitajaí.com.br/img/banco_imagens/comercial/panoramica.jpg. Acesso em: 09 fev. 2010).



Figura 1.2. Foto aérea do Porto de Navegantes (Portonave, Disponível em: <http://www.portonave.com.br/index.php>. Acesso em: 09 fev. 2010).

2. Estuário da Baía da Babitonga e região portuária de São Francisco do Sul

O sistema estuarino da Baía da Babitonga possui uma área de 1.400 km², incluindo o último poderoso ecossistema de manguezal do hemisfério sul (130 km²) (Grace *et al.*, 2008). O complexo é localizado

a nordeste da cidade de Joinville, a cidade mais populosa e urbanizada de Santa Catarina. A Bacia de drenagem da Baía forma um meio ambiente amplo, onde agricultura e maricultura, bem como um extenso setor industrial, como indústrias têxteis, metal mecânico, fundições, etc., coexistem no mesmo espaço. É composto por 4 bacias hidrográficas: Cachoeira, Palmital, Cubatão e Parati. O rio Cachoeira está localizado na área urbana da cidade de Joinville. A qualidade da água é baixa devido à poluição por efluentes industriais e domésticos. Somente 16% do esgoto doméstico recebem tratamento parcial das águas. Entretanto, a maior poluição química encontrada no rio Cachoeira é atribuída ao despejo industrial não tratado (Grace *et al.*, 2008). A bacia do rio Palmital é praticamente toda cercada por florestas de manguezal já a do rio Parati é parcialmente preservada, sendo também ocupada pela agricultura (Grace *et al.*, 2008). A bacia do rio Cubatão ocupa a maior área da Baía da Babitonga (484 km²) e sua nascente está localizada na Serra do Mar. Uma grande porcentagem do suprimento de água para a indústria e uso doméstico é proveniente deste rio (Grace *et al.*, 2008).

O Porto de São Francisco do Sul está situado na região leste da Baía da Babitonga, costa nordeste do Estado de Santa Catarina, sendo um dos principais pontos de entrada e saída de mercadorias do sul do Brasil e MERCOSUL. Ele localiza-se na Ilha de São Francisco do Sul, a 215 km da capital Florianópolis. O porto de São Francisco do Sul é uma autarquia do Governo do Estado de Santa Catarina, que tem concessão para explorá-lo até o ano 2011 (Porto de São Francisco do Sul, Disponível em: <http://www.apsfs.sc.gov.br/index.php>. Acesso em: 09 fev. 2010).

A inauguração do Porto de São Francisco do Sul se deu em Julho de 1955, com a construção de dois cais com 550 m de extensão e 2 armazéns com 4.000 m² cada. Hoje, o porto possui cinco berços de atracação. As profundidades variam de 8 a 12 m e 11 m no canal de navegação que tem 9,3 km de extensão (Figura 1.3). As principais cargas movimentadas neste porto são soja, farelo de soja e óleo de soja.

Ele é o quinto maior porto brasileiro em movimentação de contêineres e é considerado o melhor porto natural do Sul do país colocando-o como opção ideal para a entrada e saída de mercadorias (Porto de São Francisco do Sul, Disponível em: <http://www.apsfs.sc.gov.br/index.php>. Acesso em: 09 fev. 2010).



Figura 1.3. Foto aérea no Porto de São Francisco do Sul (Disponível em: http://www.vacaria.net/img/porto_saofrancisco.jpg. Acesso em: 09 fev. 2010).

3. Ponta de Imbituba e região portuária de Imbituba

O Porto de Imbituba está localizado no litoral sul catarinense em uma enseada aberta, junto à ponta de Imbituba, no município homônimo, a 90 km da capital Florianópolis. Está ligado a BR-101, que se encontra em estado de duplicação, por dois acessos, um ao norte e outro ao sul, permitindo o deslocamento acessível a todas as regiões do Brasil e países do MERCOSUL. O porto é controlado atualmente pela Companhia Docas de Imbituba S/A, cujas ações estão listadas na BOVESPA.

Com a descoberta das jazidas de carvão no sul do estado no século XIX, a construção de um porto de escoamento desse mineral seria necessária. A implantação das instalações portuárias teve início no decorrer do ano de 1919. O porto não possui barra de entrada nem canal de acesso. A tranquilidade das águas é obtida por um molhe de abrigo com 845 m de comprimento, sendo a profundidade mínima na área de 10,5 m. Além disso, devido ao baixo índice de assoreamento boas condições de calado são mantidas por longos períodos de tempo, sem a necessidade de dragagens periódicas. O porto caracteriza-se por ser importador, sendo o trigo o principal produto importado (Docas de Imbituba, Disponível em: <http://www.cdiport.com.br/>. Acesso em: 09 fev. 2010).

Atualmente o porto conta com quatro berços de atracação com 9,5 m de calado cada um (Figura 1.4).



Figura 1.4. Foto aérea dos berços do Porto de Imbituba (Docas de Imbituba, Disponível em: <http://www.cdiport.com.br/images/porto/fotos/foto2.jpg>. Acesso em: 09 fev. 2010).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Matéria orgânica sedimentar

O carbono pode aparecer de três formas em rochas sedimentares. Como carbono elementar, que ocorre sob a forma de detritos granulares de diamante ou grafita, na forma de carbonatos, onde se encontra a maior parte do carbono sedimentar, ou ocorrendo também em várias misturas de compostos orgânicos, i.e. hidrocarbonetos, proteínas, carboidratos.

Os compostos de carbono provenientes de microrganismos não são muito estáveis. Quando expostos ao oxigênio, mesmo os mais resistentes, se decompõem num período curto em termos geológicos, retornando a atmosfera como CO₂. Quando mantidos em ambientes pobres em oxigênio, como em águas estagnadas ou aterramentos, os compostos orgânicos não se decompõem completamente e acabam originando compostos de cadeias mais simples e mais estáveis que os progenitores (Harvey, 2006). A fotossíntese realizada pelas plantas clorofiladas é a fonte primordial de todo o material orgânico presente nos sedimentos.

A matéria orgânica (MO) sedimentar consiste principalmente de macromoléculas insolúveis em água, derivadas diretamente de organismos ou geradas por polimerização ou condensação de moléculas orgânicas menores (Killops e Killops, 2005). A camada de sedimento superficial representa a zona de transição onde matéria orgânica biológica é transformada em matéria orgânica fossilizada (Peters e Moldowan, 1993).

Sedimentos costeiros apresentam características de vegetação terrestre e biota marinha, que são estreitamente correlacionadas com parâmetros climáticos e processos oceanográficos, bem como influências antropogênicas. Em sedimentos costeiros ou sedimentos próximos a sistemas fluviais são assumidos que os mecanismos fluviais são os dominantes da origem de material proveniente de origem alóctone (Leeuw *et al.*, 1995). Porém, o entendimento dos mecanismos de transporte de biomarcadores e preservação da MO durante o percurso fluvial são pouco conhecidos podendo variar desde o transporte direto da MO suspensa e/ou dissolvida ou associada ao material particulado (Venkatesan e Kaplan, 1982; Jaffé *et al.*, 2001; Birgel *et al.*, 2004).

Sedimentos marinhos apresentam material orgânico de fontes autóctones através do processo de ressurgência das colunas de água (principalmente plâncton). Os principais produtores de MO marítimos são as comunidades de algas microscópicas e unicelulares que ocorrem nas águas superficiais de todos os oceanos (Volkman *et al.*, 1998). Altamente diversificado, o fitoplâncton é clorofilado e participa juntamente com as plantas superiores aquáticas e terrestres na produção de MO (Schultz e Zabel, 2006). Tais sedimentos podem então conter uma mistura de matéria orgânica de origem terrestre e marinha.

Uma variedade de parâmetros é utilizada na avaliação das fontes de matéria orgânica. Parâmetros físicos têm a vantagem de serem representativos da MO total enquanto parâmetros moleculares dirigem-se somente a parte da matéria orgânica extraível, representando uma pequena porção da MO total. Por este motivo é recomendada a utilização de mais de um parâmetro na avaliação de ambientes costeiros obtendo-se informações complementares (Pancost e Boot, 2004).

O termo diagênese em geoquímica orgânica refere-se às modificações que afetam os produtos da produção primária durante os primeiros estágios de deposição, excluindo alteração superficial e metamorfismo (que ocorre em condições de temperatura e pressão mais elevadas). Agentes biológicos são os principais responsáveis pelas transformações diagenéticas, embora algumas transformações sejam frequentemente catalisadas pelas superfícies de argilominerais (Killops e Killops, 2005). A diagênese nos sedimentos pode ser medida comparando-se as taxas de degradação de várias classes de compostos. A resistência à degradação de grupos de lipídios em sedimentos anóxicos pode ser mostrada na seguinte ordem decrescente: alcanos, 2-alcanona, esteróis, ácido graxos, alcoóis, ácidos carboxílicos monoinsaturados (Neto e Madureira, 2000).

A catagênese é o processo em que com o aumento da pressão o querogênio, parte insolúvel da matéria orgânica, se altera e a maior parte do petróleo é formada. Durante essa fase as moléculas maiores irão se dividir em moléculas menores e mais simples por craqueamento (Cranwell, 1981).

2. Biomarcadores Geoquímicos

A composição química dos organismos na biosfera pode ser confirmada por um limitado número de classes de compostos, i.e. proteínas, carboidratos, lipídios. Classes de compostos podem ser representadas pela MO fossilizada, porém não nas mesmas proporções

em que estas ocorrem na biosfera. Este fato é devido aos diferentes potenciais de preservação e modificação da estrutura original durante os processos de sedimentação, diagênese e catagênese (Peters *et al.*, 2005). Como uma regra geral, compostos orgânicos solúveis em água ou macromoléculas orgânicas que são facilmente hidrolisadas para monômeros solúveis em água, tem um baixo potencial de preservação. Compostos com baixa solubilidade em água, como os lipídios e macromoléculas resistentes a hidrólise, são seletivamente adicionados na matéria orgânica sedimentar (Schultz e Zabel, 2006; Volkaman, 2006).

Uma pequena porção da MO sedimentar (<10%) é solúvel em solventes orgânicos e contém compostos lipídicos derivados diretamente de organismos precursores ou produtos da hidrólise de unidades celulares grandes, como as paredes celulares ou membranas (Peters *et al.*, 2005). As classes de compostos encontrados na MO sedimentar em geral são constituídas por séries homólogas. A maior parte delas provém de lipídios polares funcionalizados que sofreram descarboxilação (ácidos orgânicos) e reações de desidratação (alcoóis) para produzir hidrocarbonetos saturados e olefínicos (Killops e Killops, 2005). Alternativamente, hidrocarbonetos aromáticos são formados pela perda de hidrogênio. Se esses hidrocarbonetos apresentam essencialmente o mesmo esqueleto e configuração estérica que seus precursores biogênicos, eles são chamados de biomarcadores. Ácidos graxos são particularmente sensíveis à degradação enquanto que esteróis e hidrocarbonetos têm uma alta chance de serem encontrados em sedimentos (Killops e Killops, 2005).

Podemos resumir biomarcadores geoquímicos como um grupo de compostos orgânicos de origem biológica conhecida e que se apresentam bem preservados nos sedimentos. Os biomarcadores geoquímicos tornaram-se uma ferramenta comum para a reconstrução histórica das condições geológicas, biológicas, climáticas e ambientais e são largamente utilizados em estudos de sedimentos marinhos (Jeng *et al.*, 2003; Medeiros e Bicego, 2004b; Pancost e Boot, 2004; Peters *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2006; Azevedo *et al.*, 2007).

Alguns biomarcadores como a porfirina, revelada por A. Treibs em 1934, foi descoberta em observações entre as similaridades estruturais com a clorofila a (Figura 2.1) (Durand, 2003). As porfirinas são moléculas orgânicas encontradas em petróleo e sedimentos e possuem uma longa cadeia hidrocarboneto alifática derivada das ceras epicuticulares de plantas superiores, de ácidos graxos marinhos ou plâncton lacustre. Os isoprenoides pristano e fitano são derivados da

cadeia alifática da clorofila. Os lipídios, esteróis e triterpenoides são derivados de membranas celulares de microrganismos, e os carotenoides são derivados de algas e bactérias (Durand, 2003).

Biomarcadores específicos são designados para alguns grupos comuns de microalgas. Estes compostos incluem *n*-alcanonas de cadeias longas (C₃₇-C₃₉), alcanos isoprenoides, *n*-alcadióis de cadeias longas e dinosterol. Eles são encontrados preferencialmente biossintetizados pelas haptófitas, diatomáceas, eustigmatófitas e dinoflagelados, respectivamente (Volkman *et al.*, 1998). Os triterpenoides oxigenados no terceiro carbono são considerados marcadores para matéria orgânica proveniente de plantas terrestres vascularizadas (Schultz e Zabel, 2006).

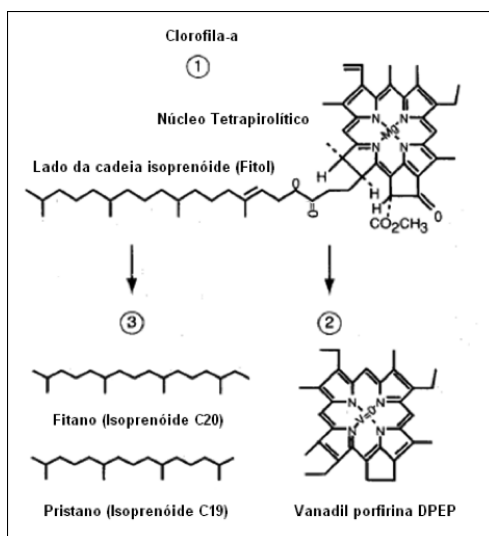


Figura 2.1. Estrutura química da clorofila a e seus derivados em sedimentos: (1) clorofila a encontrada em plantas; (2) vanadil porfirina DPEP encontrada em óleos de mesmo núcleo tetrapirrolítico; (3) alteração da clorofila em sedimentos pela ruptura do fitol formando hidrocarbonetos isoprenoides (Durand, 2003).

Terpenoides

Os terpenoides são uma classe de compostos constituídos a partir de unidades isoprênicas (C₅), e são classificados de acordo com o número dessas unidades em sua estrutura, podendo variar de monoterpênicos (duas unidades) até politerpenoides (várias unidades).

Os carotenoides, pigmentos vermelho e amarelo de algas e plantas terrestres, são o grupo mais representativo dos tetraterpenos (C_{40}). Devido às suas extensas cadeias de ligações duplas conjugadas (β -caroteno) eles são lábeis e amplamente encontrados na maioria dos ambientes, porém em baixa concentração nos sedimentos marinhos (interface) (Schulz e Zabel, 2006). Um segundo grupo de pigmentos com significado geoquímico são as clorofilas e seus derivados, que durante a diagênese são convertidos em porfirinas aromatizadas (Lourenço, 2007).

Os triterpenoides são compostos derivados do esqualeno. Os mais utilizados na geoquímica de petróleo são os da família dos hopanos, caracterizados pelo esqueleto carbônico pentacíclico. Os hopanos são derivados de membranas celulares de organismos procarióticos, bactérias e algas azuis, tendo um papel importante na rigidez, sendo substituídos por esteróis em organismos eucarióticos (Durand, 2003; Peters *et al.*, 2005). Os triterpenos como os diploptanos ocorrem em samambaias, cianobactérias ou outras eubactérias.

Uma variedade de triterpenoides pentacíclicos apresentados na figura 2.2, com estruturas baseadas nos ursanos (A), oleanenos (B) ou lupanos (C) são comuns em plantas superiores. Por sua ambiguidade, tais compostos são utilizados apenas como indicadores gerais de plantas superiores. Informações adicionais são dadas pela presença específica de oleanoides e lupanoides, compostos conhecidos por serem derivados de sementes de angiospermas. O oleaneno, em particular, é encontrado comumente em petróleo e sedimentos antigos e é tipicamente atribuído à alteração diagenética do correspondente composto funcional (ácido oleanoico ou β -amirina) e também a fontes de angiospermas (Schulz e Zabel, 2006).

Outro grupo de triterpenoides pentacíclicos encontrados em sedimentos marinhos são aqueles baseados na cadeia carbônica do 14-taraxereno (D), como o taraxerol. Apesar de esses compostos serem comuns em plantas superiores, eles são abundantes em folhas de mangues. Por serem associados com componentes cuticulares de folhas de mangues, eles são relativamente estáveis diageneticamente e sua abundância em sedimentos marinhos pode ser usada como traçadores de ambientes, tipo manguezais (Farias *et al.*, 2008).

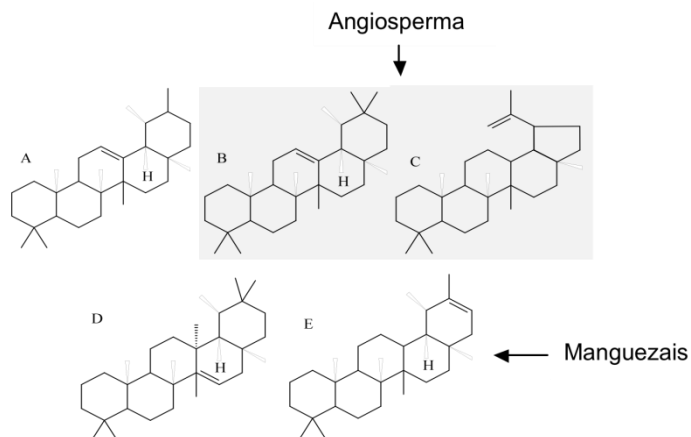


Figura 2.2. Estruturas de compostos triterpenoides pentacíclicos comumente encontrados em plantas terrestres (Schulz e Zabel, 2006).

Esteróis

Esteróis são compostos tetracíclicos derivados quimicamente da oxidação enzimática e ciclização do squaleno mas com perda, em muitos casos, de mais de três grupos metila. O colesterol (5-colesten-3 β -ol, C₂₇ Δ^5) é o mais importante esterol em animais e pode ocorrer em algumas plantas. Plantas superiores freqüentemente contêm esteróis C₂₉ (β -sitosterol, Δ^5 e estigmasterol, $\Delta^{5,22}$) e C₂₈ (campesterol, Δ^5) como os mais abundantes compostos deste grupo. Os plânctons em geral contêm esteróis C₂₇ e C₂₈ (Killops e Killops, 2005).

Esteróis são exemplos típicos de biomarcadores. Eles contêm um alto grau de informação estrutural que é retida no esqueleto hidrocarbônico após a sedimentação. Geralmente uma ligação quimiotaxonômica pode ser feita entre a sedimentação da matéria orgânica e os organismos precursores na biosfera (Volkman *et al.*, 1992).

Os esteróis são comumente encontrados em plantas superiores e são representados pelo campesterol (A), β -sitosterol (B) e estigmasterol (C) (Figura 2.3). Esteranos C₂₉ provenientes de petróleos e sedimentos antigos eram atribuídos a plantas superiores. No entanto, atualmente sabe-se que também são comuns em organismos marinhos, não sendo mais utilizados como indicadores de plantas superiores (Volkman *et al.*, 1998; Pancost e Boot, 2004).

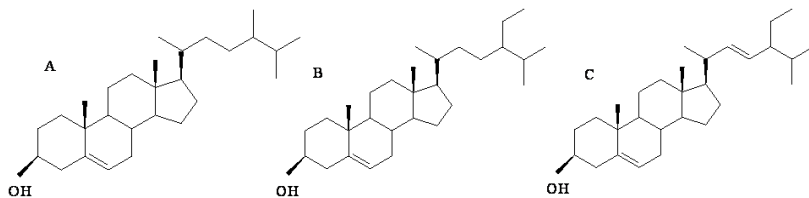


Figura 2.3. Estruturas do campesterol (A; $C_{28}\Delta^5$), β -sitosterol (B; $C_{29}\Delta^5$) e estigmasterol (C; $C_{29}\Delta^{5,22}$).

3. Biomarcadores Ambientais

Hidrocarbonetos Alifáticos

Hidrocarbonetos alifáticos de cadeias longas, incluindo *n*-alcanos, alcoóis, ácidos graxos e ésteres, são os componentes majoritários provenientes das ceras epicuticulares das folhas de plantas vascularizadas. Esses componentes são particularmente resistentes à degradação tornando-os convenientemente adequados para uso como biomarcadores de plantas superiores (Cranwell, 1981; Pancost e Boot, 2004).

Os hidrocarbonetos alifáticos de alta massa molar são relativamente mais resistentes à degradação que homólogos de baixa massa molar e outros componentes alquil. A ordem de estabilidade decresce na ordem: *n*-alcanos, ácidos graxos, alcoóis (Hoefs *et al.*, 2002; Christodoulou *et al.*, 2009).

n-Alcanos

Os *n*-alcanos são encontrados em extratos de folhas de plantas superiores vascularizadas apresentando tipicamente cadeias carbônicas de comprimento entre C_{21} e C_{35} e forte predomínio de homólogos com número ímpar de carbono sobre os pares (os mais comuns encontrados são C_{27} , C_{29} , C_{31} e C_{33}). Em algas os *n*-alcanos mostram predominância de cadeias com números de carbono entre C_{15} e C_{17} (Rieley *et al.*, 1991; Schulz e Zabel, 2006). *n*-Alcanos com 21 a 31 átomos de carbono também podem ser encontrados em insetos, atuando como feromônios (Rebouças *et al.*, 1999).

O grande problema de se utilizar *n*-alcanos como biomarcadores de plantas superiores é que eles podem derivar de outras fontes, como bactérias. Outro problema é a liberação ou formação de *n*-alcanos de outra fonte de carbono orgânico durante a diagênese ou catagênese. O

processo de catagênese resulta em um típico perfil de *n*-alcanos de petróleo onde ocorre uma mudança na relação entre os homólogos de menor número de carbono e não predominância de homólogos de cadeias ímpares (Wang *et al.*, 1999).

Para avaliar a probabilidade dos *n*-alcanos presentes em uma amostra de sedimento ser derivados de plantas superiores ou aquáticas, ou ainda de fontes antropogênicas, trabalhos anteriores (Jaffé *et al.*, 2001; Alexandre *et al.*, 2006; Azevedo *et al.*, 2007; Asia *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2008a) utilizaram alguns índices, como o Índice preferencial de carbono (IPC) e Razão Terrestre Aquático (RTA).

***n*-Alcoóis e Ácidos graxos lineares**

Ácidos graxos livres são raramente abundantes em organismos vivos. Entretanto, eles podem estar presentes em grandes quantidades nos sedimentos devido à rápida hidrólise química ou enzimática dos lipídios polares sendo utilizados com êxito para caracterizar populações de bactérias. Inúmeros ácidos graxos, saturados e insaturados, são lipídios ligados a um glicerol em um éster triglicerídico. Membranas celulares consistem em extensos ácidos graxos triglicerídicos com o terceiro grupo hidroxila da ligação glicerol ligado a um grupo fosfato ou outro grupo hidrofílico (Killops e Killops, 2005).

Em ceras de plantas, os ácidos graxos são esterificados com uma longa cadeia alcoólica ao invés de um glicerol. Ceras contêm hidrocarbonetos saturados de cadeias longas sem ramificação (*n*-alcanos) com predominância de números ímpares de carbono. Em contraste, para ácidos e alcoóis as ceras apresentam predomínio de número par de átomos de carbono refletindo sua biossíntese a partir do grupo acetil (C₂) (Freeman e Colarusso, 2001; Duan e Wang, 2002). Os alcoóis e ácidos graxos ocorrem em plantas superiores como homólogos entre C₁₂-C₃₆ sendo os mais comuns os C₂₂, C₂₄, C₂₆, C₂₈ e C₃₀ (Bourbonniere e Meyers, 1996).

Contaminantes de petróleo geralmente contêm menor quantidade de alcoóis e ácidos graxos de alta massa molar comparados aos *n*-alcanos, porém existe a contribuição em potencial de algas e bactérias. Geralmente alcoóis e ácidos de origem alóctone têm predominância da cadeia alifática com mais de 22 átomos de carbono, enquanto que para derivados de origem autóctone geralmente apresentam menos que 20 átomos de carbono (Jaffé *et al.*, 2001). O índice preferencial de carbono (IPC) e a abundância relativa dos componentes de alta massa molar (RTA) podem também ser utilizados para avaliar a fonte de alcoóis e

ácidos graxos identificando mudanças na contribuição terrestre/aquático em sedimentos (Al-Mutlaq *et al.*, 2008).

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

A distribuição dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) encontrados em sedimentos pode variar conforme as fontes, proximidade de atividades antropogênicas, tipos de poluentes e propriedades do sedimento, incluindo a composição da matéria orgânica e tamanho das partículas (Tam *et al.*, 2001).

A quantidade de HPA oriunda de processos naturais é relativamente baixa quando comparada a de origem antropogênica. As maiores concentrações de HPA no meio ambiente são geralmente associadas a fontes antropogênicas como combustão incompleta de combustíveis fósseis, derrame de óleo, tráfego de navios e efluentes industriais (Chang *et al.*, 2002).

Ao longo dos últimos 20 anos houve aumento no interesse pela contaminação do meio ambiente por HPA, pois devido às suas características lipofílicas são fortemente adsorvidos no sedimento persistindo muitos anos no ambiente. Alguns desses compostos apresentam natureza tóxica, com características mutagênicas e carcinogênicas e de resistência à degradação microbiológica (Wang *et al.*, 2004). Consequentemente, a USEPA tem listado 16 HPA como poluentes prioritários para monitoramento nos diferentes tipos de ambientes (sedimento, água, solo e biota) (Brown e Weiss, 1978).

Hidrocarbonetos de origem pirogênica, provenientes da queima de florestas e de combustíveis fósseis, são caracterizados pela predominância de HPA com 4 e 5 anéis não alquilados. Os compostos de origem petrogênica são caracterizados por possuírem predominantemente hidrocarbonetos de baixa massa molar, três anéis aromáticos ou menos, com alta proporção de homólogos alquilados, sulfurados e heterocíclicos (Wang *et al.*, 1999).

Alguns índices baseados na razão da concentração de determinados HPA podem ser usados para descrever a sua origem. Estes índices devem-se ao fato de que durante processos a baixa temperatura, como os que ocorrem no período de formação de petróleo, a distribuição de HPA é governada por propriedades termodinâmicas. Já para processos a alta temperatura, como os de combustão/pirólise, a distribuição ocorre por processos cinéticos. A distribuição de HPA e a concentração relativa de HPA simétricos ou alquilados são, portanto, dependentes da temperatura e do processo pelo qual estes são gerados

(Baumard *et al.*, 1998; Readman *et al.*, 2002; Scolfield *et al.*, 2002; Simoneit, 2002; Yunker *et al.*, 2002; Medeiros e Bicego, 2004a,b).

4. Indicadores de Poluição

Alquilbenzenos lineares

Sistemas costeiros recebem grande quantidade de surfactantes por diversas vias. O intenso uso destes compostos em produtos de limpeza lidera sua presença nos esgotos domésticos devido à sua forte adsorção em sedimentos lodosos. A habilidade dos alquilbenzenos lineares (LABs) em solubilizar compostos relativamente insolúveis é bem conhecida e utilizada por várias indústrias. Os surfactantes são utilizados na remediação de aquíferos de água subterrânea e de sedimentos contaminados por óleos e hidrocarbonetos, bem como outros poluentes orgânicos. A adsorção de surfactantes na superfície de sedimentos torna necessária uma maior concentração total para a micelização na água intersticial (Haigh, 1996).

Os LABs são um grupo de surfactantes aniônicos usados extensivamente em detergentes e sabões. Os LABs (Figura 2.4) encontrados em sedimentos variam geralmente entre 10 a 16 átomos de carbono. Comber *et al.* (2006) avaliaram a toxicidade destes compostos em organismos bentônicos aquáticos durante exposição em sedimento contaminado indicando que eles possuem um tempo de meia vida de 20 dias em sedimentos aeróbicos e que possuem uma toxicidade relativamente baixa para estes organismos.

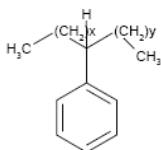


Figura 2.4. Alquilbenzeno linear onde $(x + y) = 7-13$ e $x = 0-6$.

Compostos Organoestânicos

Os compostos organoestânicos (OTC) são caracterizados por apresentarem ao menos uma ligação carbono-estanho, sendo o átomo de estanho tetravalente em todos os compostos produzidos industrialmente. A fórmula geral para estes compostos pode ser expressa como R_nSnX_{4-n} , onde R é um grupo alquil ou aril ligado covalentemente ao átomo metálico, X é uma espécie aniônica, como cloreto, óxido, hidróxido ou outro grupo funcional, e n varia de 1 a 4. Os grupos mais importantes

são os compostos: mono-, di- e tri- substituídos derivados de butila e fenila (Hoch, 2001; Godoi *et al.*, 2003a).

As propriedades dos OTC são dependentes do número de ligações carbono-estanho. Os compostos tetraorganoestânicos R_4Sn não possuem atividade biológica significativa e sua maior aplicação comercial é como precursor para outros compostos organoestânicos. A atividade biológica máxima ocorre na série onde $n=3$, sendo estes utilizados comercialmente como biocidas em várias áreas (Hoch, 2001; Godoi *et al.*, 2003a).

Devido aos substituintes hidrocarbônicos, estes contaminantes possuem características hidrofóbicas nos sistemas aquáticos e são geralmente encontrados predominantemente nos sedimentos (Gadd, 2000).

Alguns compostos organoestânicos são aplicados na agricultura (pesticidas), indústria de madeira (preservativos), indústria do plástico (estabilizante polimérico) e como catalisador em numerosos processos industriais. Porém seu principal uso em ambientes costeiros está relacionado como anti-incrustante em tintas biocidas e como pesticidas agrícolas destacando-se o TBT e TPhT, respectivamente (Figura 2.5) (Morcillo e Porte, 2000; Hoch, 2001; Godoi *et al.*, 2003a).

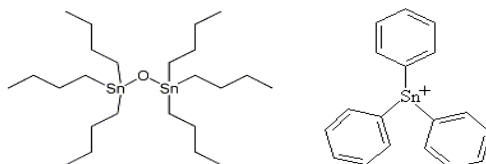


Figura 2.5. Estruturas do óxido de tributilestanho e trifenilestanho.

Normalmente as rochas e conchas de moluscos são cobertos por algas (incrustações moles) e incrustada com crustáceos e diatomáceas (incrustações duras). Como os cascos dos navios estão submersos permanentemente na água durante anos, o crescimento desses mesmos organismos marinhos é inevitável e levará a uma significativa resistência hidrodinâmica na embarcação. Estima-se que isto poderia significar para a indústria da navegação um aumento de 3 bilhões de dólares no custo de combustível adicional, caso o casco não fosse tratado (Rouhi, 1998).

Com a finalidade de inibir a fixação e o desenvolvimento de organismos marinhos, os cascos das embarcações são normalmente tratados com tintas anti-incrustantes. Em particular o óxido de tributilestanho (TBT) é muito efetivo e foi utilizado como anti-

incrustante durante muitos anos. A eficiência do TBT resulta da liberação gradual do biocida no casco, matando os organismos incrustantes que estão na área vizinha. Um dos principais efeitos do uso de tais substâncias é o envenenamento do sistema biológico, principalmente de moluscos e ostras, originando mutações e condenando espécies à extinção (Lau *et al.*, 2007).

Os sedimentos marinhos normalmente são o primeiro alvo de estudo, pois estes compostos sofrem pouca dispersão sendo acumulados muito próximos ao local onde foram lançados (Buggy e Tobin, 2006). Assim, concentrações significativas destes podem ser encontradas em sedimentos marinhos (sorção), havendo uma tendência a bioconcentração onde não é raro que a concentração de compostos organoestânicos nos organismos marinhos seja 10^4 vezes maior do que na água à sua volta (Heinz, 2003). Deste modo, os sedimentos podem atuar como receptor ou fonte destes contaminantes (Cao *et al.*, 2009).

A principal característica do efeito sub letal dos compostos organoestânicos é a disfunção hormonal em gastrópodes, encabeçando a imposição de atributos sexuais masculinos em espécies fêmeas, conhecido como “imposex” ou “pseudohermafroditismo” (Horiguchi *et al.*, 1997; Depledge e Billinghamurst, 1999). O imposex tem sido observado em várias áreas no globo terrestre onde a contaminação por OTC é presente (Limaverde *et al.*, 2007; Mathiessen e Gibbs, 1998).

Os maiores níveis de poluição por organoestânicos são encontrados apenas em áreas de grande atividade náutica, como portos, marinas e estaleiros sendo o composto tributilestanho prioritariamente identificado como substância impactante (Hoch, 2001; Godoi *et al.*, 2003a,b; Díez e Bayona, 2009).

As primeiras ações regulatórias e legislativas de gerenciamento de riscos para o TBT foram adotadas na França em 1982. O Comitê da Organização Marítima Internacional (OMI) em outubro de 2001 preconizou a proibição a partir de 1 de Janeiro de 2003, relativa à aplicação ou reaplicação destes compostos com efeitos biocidas em navios e total proibição em janeiro de 2008 visando à proteção do meio marinho (EU, 2001). No Brasil os limites críticos ainda não estão estabelecidos para sedimento (Santos *et al.*, 2009).

A degradação dos OTC pode ocorrer por processos bióticos ou abióticos. A predominância de compostos precursores (TBT e TPhT) é encontrada quando a contaminação é recente, mas também pode indicar um lento processo de degradação desses em sedimentos sob condições anóxicas. Processos de biodegradação são considerados os mais importantes mecanismos de eliminação de compostos organoestânicos

do sedimento. A desbutilação do TBT a dibutilestanho (DBT) e posteriormente a monobutilestanho (MBT) ocorre por processos de biodegradação aeróbicos. Na coluna de água a degradação microbiológica e fotodegradação por raios UV são os mecanismos predominantes, mas em sedimentos profundos a ausência de oxigênio é responsável pela baixa degradação e somente a biodegradação anaeróbica pode ocorrer (Amouroux *et al.*, 2000).

Algumas razões baseadas no grau de degradação dos OTC podem ser utilizadas para determinar se a contaminação por OTC é recente ou antiga (Díez *et al.*, 2002). Outros cálculos estimativos podem ser efetuados para avaliar a origem e riscos de acordo com a toxicidade dos compostos organoestânicos. Estes cálculos consideram a natureza do grupo hidrocarboneto e o grau de substituição (Montigny *et al.*, 1998).

Durante os últimos 15 anos tem-se feito esforços para desenvolver anti-incrustantes que sejam menos prejudiciais ao ambiente, mas que tenham a mesma eficácia dos organoestânicos. Idealmente, estes compostos devem ter características de serem rapidamente degradados no ambiente e separados do sedimento; biodisponibilidade limitada em concentrações ambientais; serem tóxicos apenas aos organismos a que são dirigidos e resultarem em mínima bioconcentração. Em estudos na área de anti-incrustantes foi desenvolvido em 1996 tintas com princípio ativo a base de isotiazolonas (Morley *et al.*, 1998). Quando os organismos se fixam no casco tratado com estes compostos, as proteínas na região em contato com o casco reagem com a isotiazolona impedindo o uso destas proteínas para outros processos metabólicos, os organismos então se desgrudam e procuram uma superfície mais favorável para o seu desenvolvimento.

Os métodos analíticos atualmente utilizados para determinação de OTC são baseados em separação cromatográfica acoplada a várias técnicas de detecção (Millán e Pawliszyn, 2000; Aguerre *et al.*, 2001; Díez *et al.*, 2002; Tsunoi *et al.*, 2002, Devos *et al.*, 2005). Anteriormente a separação cromatográfica, as espécies organometálicas necessitam ser suficientemente voláteis ou, no caso de espécies organometálicas iônicas, tornarem-se voláteis por derivatização.

Zonas costeiras são importantes não somente do ponto de vista ecológico, mas também econômico. Os três portos estudados: Imbituba, São Francisco do Sul e Itajaí-Navegantes registraram um fluxo de navios no ano de 2008 de 166, 811 e 1015 embarcações, respectivamente.

Foram publicados alguns estudos avaliando o impacto dos OTC na costa brasileira (Godoi *et al.*, 2003b; Fernandez *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2009). Entretanto, este é o primeiro relato de estudos em sedimentos portuários na costa catarinense.

5. Outros Marcadores

Isótopos Estáveis de Carbono

Razões de isótopos de carbono são principalmente usadas para distinguir entre fontes de matéria orgânica marinha e terrestre em sedimentos e para identificar matéria orgânica de diferentes tipos de plantas terrestres. A composição do isótopo estável de carbono na matéria orgânica reflete a composição isotópica das fontes de carbono estáveis como também a discriminação (fracionamento) entre ^{12}C e ^{13}C durante a fixação de CO_2 na fotossíntese (Hayes, 1993).

A medida absoluta da razão isotópica é de difícil acesso e por isso os valores medidos são relativos a um padrão utilizado, referindo-se a diferença entre a amostra e o padrão adotado. O padrão universal utilizado para a composição isotópica de carbono é o VPDB (*Vienna Pee Dee Belemnite*), uma calcita encontrada num fóssil da Formação Pee Dee na Carolina do Sul (Hoefs, 1996).

A maioria das plantas terrestres (85%) incorpora carbono em sua biomassa usando a rota de Calvin (C3) que discrimina o $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ para produzir uma mudança nos valores de cerca de -20‰ de sua razão isotópica de fonte de carbono inorgânico. Plantas que utilizam o ciclo fotossintético C3 reduzem o CO_2 a fosfoglicerato, um composto que contém 3 átomos de carbono, via enzima ribulose bifosfato carboxilase/oxigenase (Collister *et al.*, 1994; Boutton *et al.*, 1998). Algumas plantas (<5%) utilizam a trajetória de Hatch-Slack (C4) que apresentam um isótopo trocado cerca de -7‰ (VPDB). As plantas com metabolismo C4 reduzem o CO_2 a ácido aspártico ou málico via enzima carboxilase fosfoenolpiruvato (PEP) (Collister *et al.*, 1994; Boutton *et al.*, 1998). Matéria orgânica produzida a partir de CO_2 atmosférico ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} \approx -7‰$) por plantas terrestres usando a rota C3 apresentam uma variação no valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ de -32‰ a -22‰ (média, -27‰) e as que utilizam a rota C4 apresentam média em torno de -14‰ (-17‰ a -9‰) (Meyers, 1994).

Algas aquáticas utilizam CO_2 dissolvido, que é geralmente um equilíbrio isotópico com o CO_2 atmosférico. A fonte de carbono inorgânico para algas marinhas é o bicarbonato dissolvido, que apresenta um valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ de $\approx 0‰$. Os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ para

matéria orgânica derivada de origem marítima utilizando a rota C3 assumem valores que variam de -20‰ a -22‰ (Schulz e Zabel, 2006). Este fato é devido à fixação de CO₂ ser dependente da temperatura, dependendo da solubilidade do CO₂ na água. Outras plantas, principalmente suculentas, utilizam a trajetória CAM (Metabolismo do Ácido Crassuláceo, do inglês, *Crassulacean Acid Metabolism*), que produz variações dos valores $\delta^{13}\text{C}$ dependentes do crescimento dinâmico, variando de -28‰ a -10‰ (Hayes, 1993). Um resumo pode ser apresentado pelo esquema da figura 2.6.

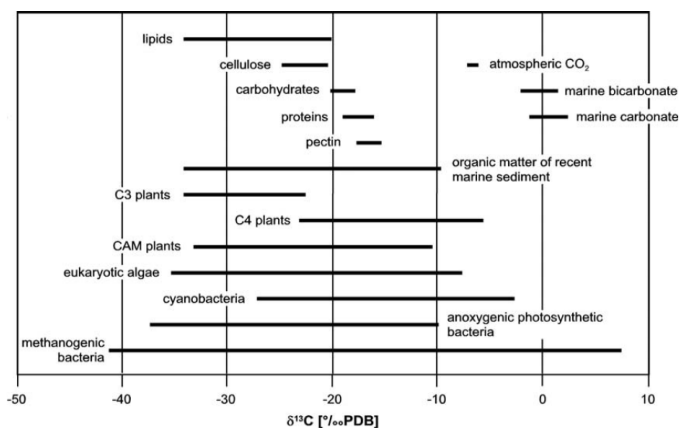


Figura 2.6. Composição dos isótopos estáveis de carbono de organismos autotróficos marinhos e terrestres em comparação à variação observada em compostos inorgânicos e constituintes orgânicos.

Estas diferenças isotópicas naturais permitem que o carbono derivado de cada ciclo fotossintético seja localizado no reservatório da MO sedimentar. Como resultado, o $\delta^{13}\text{C}$ do carbono orgânico em sedimentos pode ser utilizado para documentar a vegetação presente nos sedimentos modernos (Ortiz *et al.*, 2004).

Nutrientes

Os nutrientes podem ser definidos como todos os componentes necessários à manutenção da vida. Os nutrientes elementares podem ocorrer na forma de compostos inorgânicos dissolvidos e na forma de compostos orgânicos (Manahan, 1994). Aproximadamente 1/3 da produção primária global é originada em águas marinhas e costeiras, representando 30-50% da produção oceânica global (Paerl *et al.*, 1995).

A composição média de carbono e nutrientes provenientes da massa planctônica geralmente segue a razão molar proposta por Redfield (1963) de $C_{106}:N_{16}:P_1$. A razão de Redfield foi estendida por Harrison *et al.* (1977) que incorporaram a sílica na proporção de 16. Variações das concentrações desses nutrientes são utilizadas como indicadores limitantes da produção primária. Plantas terrestres são relativamente empobrecidas de P e N, com razões COT/PT características em torno de 800, e COT/NT em torno de 1000 (Silva e Toledo, 1997).

Artigos recentes (Burns *et al.*, 2008; Danielsson *et al.*, 2008) citam o fósforo como um macro nutriente limitante da produção primária. Este fato reflete o despejo de cargas excessivas de esgotos domésticos e industriais que são produzidos nos grandes centros urbanos e atingem diretamente lagos, lagoas e reservatórios causando a aceleração do processo de eutrofização.

O fósforo pode ser encontrado no sedimento como espécie orgânica, na forma de sais complexados com cálcio, ferro ou alumínio ou adsorvido na superfície de minerais. A qualidade e a quantidade de fósforo nos sedimentos e os processos que afetam sua troca entre a água e o fundo são importantes temas para estudo, pois os sedimentos ou comportam-se como fontes ou depósitos de fósforo para a água. As condições ambientais predominantes nos corpos d'água regulam a retenção ou a liberação de fósforo dos sedimentos de fundo. Portanto, é necessária a determinação da relação entre a composição do sedimento e o fosfato a ele ligado, para avaliação do potencial dos sedimentos em liberar fósforo para a fase aquosa (Silva e Toledo, 1997).

A razão carbono/nitrogênio (COT/NT) é baseada no fato de que diferentes grupos de organismos produzem matéria orgânica contendo diferentes quantidades de C e N. Para fitoplâncton e zooplâncton a razão é em torno de 6. Matéria orgânica marinha depositada recentemente é em torno de 10, enquanto que matéria orgânica terrestre tem razão COT/NT igual ou superior a 20 (Meyers, 1997). Esta diferença pode ser atribuída à ausência de celulose em algas e a sua abundância em plantas vascularizadas e ao fato que algas são por sua vez ricas em proteínas.

A degradação seletiva dos componentes da matéria orgânica durante a diagênese tem a tendência de modificar os valores de COT/NT na coluna de água (normalmente aumentar). No entanto, essas razões são algumas vezes suficientemente bem preservadas em sedimentos marinhos pouco profundos permitindo uma avaliação grosseira da contribuição da matéria orgânica terrestre (Prah *et al.*, 1994).

Uma tendência diferente existe entre sedimentos oceânicos profundos com baixo conteúdo de carbono orgânico. O nitrogênio

inorgânico (amônia) é liberado durante a decomposição de matéria orgânica e adsorvido na matriz do mineral, particularmente argilas, sendo este adicionado significativamente ao nitrogênio total. A razão COT/NT cai então para valores menores dos encontrados normalmente para matéria orgânica terrestre/aquática. Este efeito pode ser pequeno em sedimentos contendo mais que 0,3% de carbono orgânico (Meyers, 1997).

Granulometria

Em geoquímica orgânica, a análise sedimentológica tem se restringido à granulometria, que, em termos mais gerais significa medida do tamanho dos grãos. As frações granulométricas geralmente têm boa correlação com a matéria orgânica presente no sedimento, uma vez que possuem propriedades diferenciadas de adsorção. Utiliza-se o coeficiente de correlação de Pearson para examinar a inter-relação entre a concentração de marcadores geoquímicos totais e os parâmetros granulométricos (Medeiros e Bicego, 2004a,b; Silva *et al.*, 2008a).

Somente em alguns casos as amostras coletadas durante perfurações de poços, em afloramentos ou sob corpos de água, podem ser analisadas sem tratamentos prévios. Nos casos de sedimentos soltos, como areia de praia ou rios, apenas a secagem e o quarteamento são normalmente necessários, mas nos casos de sedimentos consolidados são usados processos mais trabalhosos e demorados de tratamento prévio (Suguio, 1973). A determinação da granulometria pode ser feita apenas por peneiramento ou por peneiramento e sedimentação, se necessário. A escala granulométrica para os diferentes tamanhos de grãos é apresentada utilizando a escala granulométrica de Wentworth (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Escala granulométrica de Wentworth (Suguio, 1973)

<u>Diâmetro (mm)</u>	<u>Escala Wentworth (americana)</u>	
1024	Matacão	
256		
64	Bloco	
4	Seixo	
2	Grânulo	
1	Muito Grossa	Areia
½	Grossa	
¼	Média	
1/8	Fina	
1/16	Muito fina	
1/32	Grosso	Silte
1/64	Médio	
1/128	Fino	
1/256	Muito fino	
1/512	Argila	Argila
1/1024		
1/248	Ultra argila	

Parâmetros hidrogeológicos

A análise de parâmetros como oxigênio dissolvido e salinidade, aliados à análise dos compostos orgânicos presentes nos sedimentos, pode dar suporte com informações adicionais sobre as características do ambiente marinho em estudo.

A salinidade é a medida da quantidade de sais presentes em massas de águas naturais. A água dos oceanos da Terra tem uma salinidade média aproximada de 35‰. Considera-se água salobra aquela que tem salinidades entre 0,5 e 30. Desta maneira, a água doce pode ter uma salinidade entre 0 e 0,5; no entanto, esta "salinidade" pode ser devido a compostos químicos muito diferentes dos encontrados em águas marinhas (Paranhos, 1996). Os sais tem um papel importante nos movimentos e na mistura das massas de água, devido ao seu efeito na densidade. Os íons de sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloro, sulfato e bicarbonato são os maiores contribuintes para a salinidade da água (Paranhos, 1996).

A determinação do oxigênio dissolvido (OD) é de fundamental importância para avaliar as condições naturais da água e detectar impactos ambientais como eutrofização e poluição orgânica. A medida

do oxigênio dissolvido é de extrema importância sendo este vital para a maioria dos organismos que habitam o meio aquático. Geralmente o OD se reduz ou desaparece, quando a água recebe grandes quantidades de substâncias orgânicas poluentes. Os resíduos orgânicos despejados nos corpos d'água são decompostos por microorganismos que se utilizam do oxigênio na respiração. Assim, quanto maior a carga de matéria orgânica, maior o número de microorganismos e, conseqüentemente, maior o consumo de oxigênio. A morte de peixes em rios poluídos por resíduos orgânicos se deve, portanto, à ausência de oxigênio e não à presença desses compostos (Manahan, 1994). A temperatura influencia as reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água. Temperaturas muito altas favorecem a diminuição do OD (diminui sua solubilidade).

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Coleta das amostras

Os pontos de coleta nos portos de São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba foram selecionados de maneira a verificar como os portos estão impactando estes ambientes costeiros e, de acordo com o tipo de fundo, tomando-se cuidado para não tomar lugares em que a composição fosse basicamente areia. Uma breve descrição dos pontos de amostragem pode ser encontrada na Tabela 3.1.

Amostras de sedimentos superficiais na Baía da Babitonga, Foz do rio Itajaí-Açu e Imbituba foram coletadas com o auxílio de um amostrador tipo draga (Van Veen) até uma profundidade de 10 cm sobre uma coluna d'água de 2 a 15 m. Em cada ponto foi coletado uma mistura de três lançamentos do amostrador e homogeneizados. As amostras foram transferidas para frascos de vidro previamente limpos com a precaução de envolver as mãos com luvas nitrílicas. Em seguida foram armazenadas em caixa térmica, cobertas com gelo e levadas para o laboratório no mesmo dia.

Após coleta, as amostras de cada ponto foram estocadas longe da luz a - 20°C, liofilizadas (somente para a determinação dos compostos orgânicos), peneiradas, e a fração < 125 µm estocada até análises. A liofilização das amostras foi escolhida porque os compostos orgânicos em sedimento permanecem estáveis. Somente a fração fina foi analisada levando em consideração que as espécies orgânicas são fortemente ligadas a fração de partículas finas do sedimento (Abalos *et al.*, 1997).

Foram feitas as coletas nos meses de outubro de 2007 em São Francisco do Sul, abril de 2008 em Imbituba e julho de 2008 no rio Itajaí-Açu. Os pontos coletados são mostrados no mapa da figura 3.1. Ao total foram recolhidos 17 pontos de amostragem sendo, 5 na Baía da Babitonga, 4 em Imbituba e 8 no rio Itajaí-Açu, como listado na tabela 3.1.

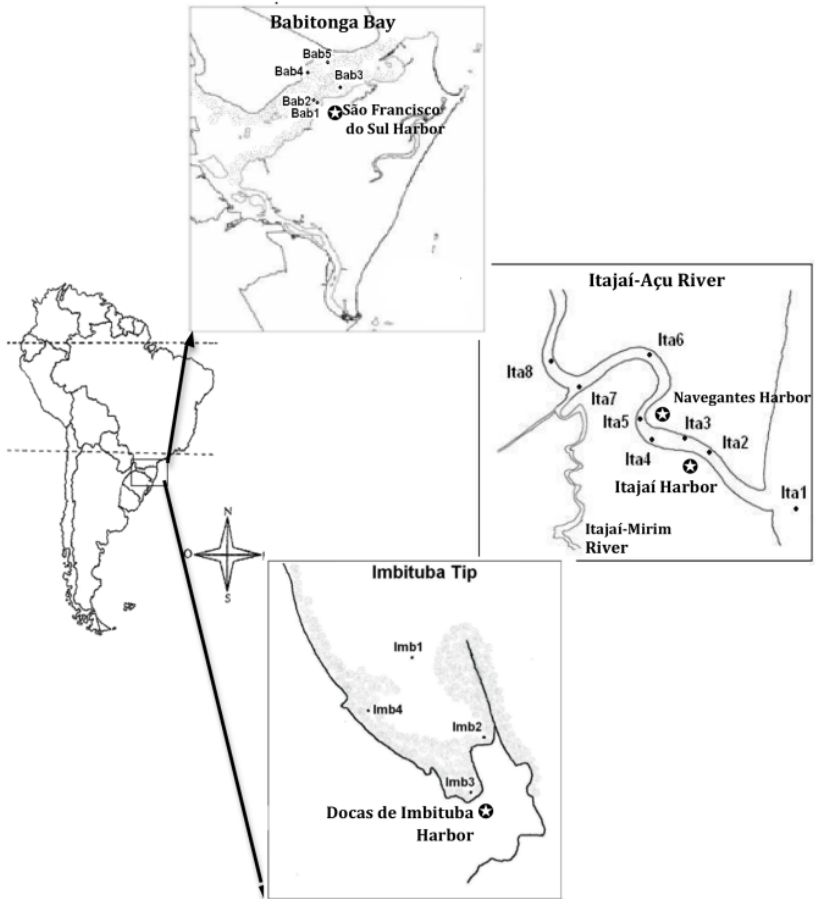


Figura 3.1. Mapa com os pontos de amostragem coletados nas regiões portuárias de São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba.

Tabela 3.1. Estações de amostragem e seus respectivos pontos georeferenciados

Amostra	Descrição	Latitude	Longitude
Bab1	Cais do Porto	48°38'127''WO	26°14'247''S
Bab2	Entrada do Porto	48°38'317''WO	26°14'101''S
Bab3	Maricultura Paulas	48°37'322''WO	26°13'565''S
Bab4	Margem oposta	48°39'803''WO	26°13'287''S
Bab5	Resíduo de dragagem	48°39'948''WO	26°13'355''S
Imb1	Entrada do molhe	48°39'376''WO	28°13'454''S
Imb2	Cais do porto	48°39'121''WO	28°13'639''S
Imb3	Cais próximo a barragem	48°39'106''WO	28°13'847''S
Imb4	Praia do porto	48°39'365''WO	28°13'654''S
Ita1	Alto mar	48°37'880''WO	26°54'896''S
Ita2	Ferryboat	48°39'263''WO	26°54'119''S
Ita3	Porto de Navegantes	48°39'640''WO	26°53'893''S
Ita4	Porto de Itajaí	48°40'153''WO	26°53'884''S
Ita5	Estaleiro	48°40'229''WO	26°53'516''S
Ita6	Curva do Estaleiro	48°39'960''WO	26°53'043''S
Ita7	Foz Itajaí-Mirim	48°40'950''WO	26°53'270''S
Ita8	Estaleiro Nave Ship	48°41'532''WO	26°52'777''S

*Bab: Baía da Babitonga; Imb: Imbituba; Ita: Itajaí.

2. Limpeza da vidraria

A vidraria utilizada, exceto a destinada à análise granulométrica e teor de fósforo, foi lavada com detergente Extran MA 02 5% (v/v), enxaguada com água corrente em abundância e água deionizada. Vidrarias sensíveis à temperatura foram secas a temperatura ambiente. Os seguintes procedimentos particulares foram feitos dependente do tipo de análise.

Análise de biomarcadores: A vidraria foi em seca em mufla a 400°C por 4 horas, para calcinação de qualquer resíduo orgânico. Depois foi acondicionada em local próprio e manuseada somente com o uso de luvas nitrílicas.

Análise de fósforo: A vidraria foi imersa em solução de HNO₃ a 20% (v/v) por 24 horas, para assegurar descontaminação, com posterior enxágüe utilizando água deionizada.

Análise granulométrica: A vidraria foi lavada com água destilada e seca a temperatura ambiente.

3. Solventes, padrões, adsorventes e reagentes

Os solventes utilizados foram previamente analisados, sendo a pureza constatada pela injeção de um volume de 1,0 μL do solvente no CG/EM. Os reagentes utilizados nesse trabalho foram de alto grau de pureza para assegurar a não contaminação das amostras, qualidade e confiabilidade dos resultados. As soluções e os reagentes foram armazenados em frascos de vidro âmbar e frascos de polietileno conforme cada tipo de solução.

4. Instrumentação

A localização do ponto de amostragem foi feita utilizando um GPS da marca Etrex Legend-Garmin.

Para determinar a temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido da água foi utilizado o oxímetro portátil da Schott, modelo Handylab OX1 e para medidas de salinidade foi utilizado um refratômetro portátil.

Os sedimentos foram liofilizados utilizando o liofilizador Edwards micromodulyo 15k acoplado à bomba de vácuo Edwards - E2M2.

A calcinação das amostras e da vidraria foi realizada em mufla da marca Quimis-modelo Q31824. Duas estufas foram usadas: Fanem-modelo 315SE e Quimis-modelo Q317B242.

Para as medições de massa foi utilizada uma balança analítica Bel Engineering Mark - 210A (precisão $\pm 0,0005$).

Os equipamentos utilizados para extrações foram: ultrassom Unique-USC 1450 (25 kHz), agitador de tubos tipo vortex Phoenix-AP56, centrífuga Fanen-Excelsa baby II-206R, agitador tipo shaker de bancada Novatecnica-NT712 e rotavaporizador Fisaton 802 com banho termostatizado 550D (1200W).

Para a análise de carbono orgânico total, enxofre e nitrogênio foi utilizado um Analisador Elementar CHNS da Carlo Erba-EA1110.

A determinação espectrofotométrica de fósforo foi realizada em um espectrofotômetro da Biospectro-Spectrumlab 22.

As análises cromatográficas com detecção por ionização em chama (CG-DIC) foram conduzidas em um cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo GC 2014. Também foi utilizado um cromatógrafo a

gás da ThermoFinnigan, modelo Trace GC Ultra acoplado ao espectrômetro de massas Finnigan – Polares Q.

Para medidas de composição isotópica de ^{13}C para *n*-alcanos individuais foi utilizado um espectrômetro de massas Thermo Finnigan Trace GC modelo K8880100 acoplado a um forno de combustão GC/CIII, Modelo Delta/MAT 252, acoplado a um espectrômetro de massas com detecção por razão isotópica modelo Delta Plus Advantage obtidos da Thermo Finnigan (Bremen, Alemanha) equipado com injetor automático.

Para as análises dos compostos organoestânicos um cromatógrafo a gás Varian 3800 (Walnut Creek, USA) equipado com detector fotométrico de chama pulsada (CG-DFCP), utilizando filtro de estanho (390 nm) foi utilizado.

Em todos os cromatógrafos o gás de arraste foi fornecido pela White Martins, Brasil.

5. Parâmetros hidrogeológicos

As medições dos parâmetros hidrogeológicos foram realizadas “*in situ*” para temperatura e oxigênio dissolvido. As medições foram feitas o mais próximo possível da interface sedimento-água. A salinidade foi medida através da água intersticial contida nas amostras dos sedimentos.

6. Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS)

Foram pesados aproximadamente 0,5 g de cada amostra seca. Em seguida adicionou-se 0,5 mL de HCl a 0,1 mol L⁻¹ para decarbonatação, com posterior secagem a temperatura branda em chapa de aquecimento a 60°C. Esse procedimento foi repetido e as amostras foram então lavadas com água deionizada retirando-se o excesso de ácido. As amostras foram encaminhadas para o amostrador elementar na Central de Análises no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

7. Ativação do cobre

Detectou-se nas amostras de sedimentos a presença de enxofre e, portanto, efetuou-se a retirada do enxofre molecular com o uso de cobre metálico (2 g), previamente ativado com HCl concentrado e limpo em

três etapas com CH_3OH , $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) e CH_2Cl_2 , respectivamente.

8. Extração da fração lipídica

Para verificação da eficiência de extração foram adicionados os padrões internos $n\text{C}_{20}d$ e $n\text{C}_{30}d$ para os hidrocarbonetos alifáticos ($0,2 \mu\text{g g}^{-1}$) e p -terfenil- d_{14} (10 ng g^{-1}) para os aromáticos em 10 g de amostra de sedimento peneirado. Para extração foi adicionado 20 mL de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1). Esta foi agitada no vortex e em seguida colocada no ultrassom por 30 minutos ($v = 25 \text{ kHz}$). Após a extração, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante retirado com uma pipeta de Pasteur e transferido para um balão de fundo redondo de 250 mL. O mesmo procedimento foi realizado mais duas vezes utilizando somente CH_2Cl_2 como solvente de extração. Os sobrenadantes foram combinados no mesmo balão e concentrados a um volume conveniente (1 mL) no rotavaporizador (temperatura do banho 50°C).

9. Separação por cromatografia líquida

O extrato foi eluído em coluna de vidro (30 cm x 1,3 cm de diâmetro) empacotada com 10 g de sílica, calcinada a $150^\circ\text{C} / 12\text{h}$, na parte inferior e 1 g de alumina, calcinada a $450^\circ\text{C} / 4\text{h}$, ambas 2% desativadas (m/m), sobre lã de vidro previamente calcinada. Anteriormente a eluição do extrato, a coluna foi empacotada com a utilização do primeiro eluente para evitar a retenção de bolhas. O extrato é adicionado quando o mesmo estiver a 1 cm da coluna, não se deixando diminuir este volume durante toda a eluição. A cada fração o balão é lavado por 3 vezes com 1 mL do eluente. A obtenção das quatro frações correspondentes foi realizada de acordo o figura 3.2. As frações obtidas foram coletadas em balões de fundo redondo de 250 mL, completando o volume para aproximadamente 1 mL em rotavaporizador e transferidas para um frasco de 2 mL onde foram armazenadas em freezer a -15°C até análise por CG/EM e ou CG-DIC. A metodologia de extração e fracionamento utilizada é a EPA 3540c modificada por Massone (2004). Para controle de qualidade do método, as frações foram analisadas por CG/EM e não foram identificados compostos de interesse em outras frações.

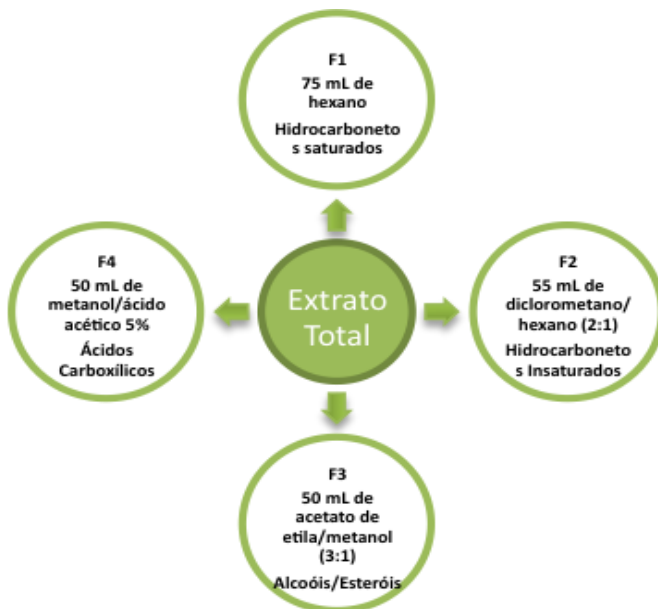


Figura 3.2. Diagrama de extração de amostras de sedimento com as diferentes frações lipídicas.

10. Silanização

Inicialmente foi verificada a necessidade de se realizar a silanização dos compostos polares (Brooks *et al.*, 1968). Para isso foram utilizados padrões de sete esteróis: androstanol, coprostanol, colesterol, colestanol, ergosterol, estigmasterol e β -sitosterol, além de dois alcoóis alifáticos: C₁₉ e C₂₀.

Para avaliar a qualidade do método foi realizada uma extração em triplicata utilizando sulfato de sódio (Na₂SO₄) fortificado com a mistura dos padrões de esteróis e *n*-alcoóis (1 $\mu\text{g g}^{-1}$ cada). O sulfato fortificado foi extraído em ultrassom durante 30 min. por 3 vezes com etanol (10 mL) (Kawakami e Montone, 2002). A quantificação foi feita através de curva de calibração interna com 5 pontos usando a área dos picos. A curva foi realizada em triplicata com os padrões em sua forma derivatizada e não derivatizada, na faixa de 0,5a 40,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. O composto 5 α -colestano foi usado como padrão interno de quantificação. As análises foram realizadas por CG-DIC.

Para silanização, tanto da matriz fortificada como para as amostras de sedimentos da terceira fração, os solventes foram

completamente secos sob fluxo de nitrogênio e adicionou-se 100 µL do reagente BSTFA sobre o sólido de cada frasco sendo estes fechados e colocados na estufa a 60°C por 1h para converter alcoóis e esteróis em trimetil-silil ésteres. Após o reagente em excesso foi seco sob fluxo de nitrogênio e os sólidos foram solubilizados em hexano.

11. Condições cromatográficas de análise dos compostos

A análise de *n*-alcanos na primeira fração (F1) e a matriz fortificada com esteróis e *n*-alcoóis foram realizadas em um CG-DIC modelo GC 2014 Shimadzu. A coluna utilizada foi a RTX®-5MS (30 m x 0,32 mm d.i. x 0,25 µm espessura do filme) e hidrogênio como gás carreador. As condições cromatográficas para a F1 foram: sem divisão de fluxo (“*splitless*” de 1 min), programa de temperatura de 60 a 300°C a 6°C min⁻¹ com isoterma em 300°C por 20 min, injetor a 250°C e detector a 310°C. E para a matriz fortificada com esteróis e *n*-alcoóis as condições foram de: 60 a 300°C a 12°C min⁻¹ e a 300°C por 10 min, injetor e detector a 250 e 310°C, respectivamente.

Todas as frações foram injetadas em um cromatógrafo a gás da ThermoFinnigan, com amostrador automático e acoplado ao espectrômetro de massas Finnigan – Polares Q em modo de varredura de íons totais (“*full scan*” de 50 a 500 u). Foi utilizada uma coluna capilar RTX®-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm espessura do filme), Hélio como gás carreador e modo de injeção sem divisão de fluxo (“*splitless*” de 1 min). As condições de análise foram dependentes de cada fração e estão listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Condições cromatográficas para as amostras analisadas no CG/EM

Condições	F1	F2	F3	F4
Início (°C)	50	50	50	50
Tempo (min)		2	5	5
Rampa1 (°C min ⁻¹)	10	10	5	5
Temperatura 1(°C)	80	80	300	300
Isoterma (min)		0,5	10	20
Rampa 2 (°C min ⁻¹)	5	5		
Temperatura 2 (°C)	300	300		
Isoterma (min)	30	30		
Linha de transferência (°C)	280	250	250	280
Fonte de íons (°C)	250	175	175	175
Eletro ionização (eV)	70	30	30	7

12. Análise de Isótopos Estáveis de Carbono

Para a primeira fração (F1) foram também realizadas análises de isótopos de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) pela técnica de Cromatografia a Gás/Combustão/Espectrometria de Massas de Razão Isotópica (CG/C/EMRI). As análises foram realizadas no LAGOA - Laboratório de Geoquímica Orgânica Molecular e Ambiental do LADETEC (Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico – UFRJ/Rio de Janeiro, RJ). Hélio foi utilizado como gás carreador a 1 mL min^{-1} e coluna DB-5 (20 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 μm espessura do filme). O modo de injeção foi de sem divisão de fluxo (“*splitless*” de 1 min), fluxo de 50 mL min^{-1} e temperatura do injetor em 300°C . A programação de temperatura foi: 40°C a 120°C com rampa de $12^\circ\text{C min}^{-1}$ e até 300°C com rampa de 3°C min^{-1} com isoterma de 14 min. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ são relativos ao padrão primário VPDB (Vienna-Pee Dee Belemnite) e calibrado com pulsos de CO_2 . A calibração do instrumento foi feita utilizando uma mistura de padrões de *n*-alcanos entre C_{16} a C_{30} (padrão secundário). Os *n*-alcanos foram separados por CG e em seguida cada composto foi individualmente convertido a CO_2 e H_2O em um reator de oxidação a 940°C . O CO_2 gerado passou ao espectrômetro de massas operado a 70 eV. Desta maneira foi obtido o $\delta^{13}\text{C}$ de cada *n*-alcanos das frações de hidrocarbonetos estudadas.

13. Identificação e quantificação de hidrocarbonetos

A identificação dos compostos por CG/EM foi baseada no tempo de eluição de cada analito comparado com um composto de referência. O analito de referência (geralmente um padrão) pode ser uma solução injetada separadamente nas mesmas condições da amostra. Neste trabalho os hidrocarbonetos foram identificados através dos tempos de retenção com seus padrões autênticos, perfil de fragmentação, espectros de massas obtidos através de padrões autênticos dos compostos e com auxílio do software NIST/EPA/NIH *Mass Spectra Library* versão 2.0d (2005).

Os *n*-alcanos geram uma série homóloga. Nesse trabalho foram identificados *n*-alcanos com cadeias carbônicas entre 10 e 40 átomos de carbono, além de pristano e fitano, por CG-DIC. Para quantificação foram feitas curvas de calibração para todos os *n*-alcanos, além de pristano e fitano e foi utilizado como padrão interno de quantificação o *n*-hexadecano deuterado ($n\text{C}_{16-d}$, $10 \mu\text{g mL}^{-1}$). As concentrações dos

pontos da curva foram de 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0 e 50,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo esta feita em triplicata (coeficiente de variação menor 5%).

A detecção de hopanos, esteranos e alquilbenzenos lineares foi realizada por meio dos cromatogramas de íons extraídos (CIE) das razões massa/carga (m/z) 191, 217 e 91 ou 105, respectivamente, no CG/EM. A identificação também foi feita monitoramento de íons totais e comparando nossos resultados com os publicados por Philp (1985) e revistas periódicas indexadas.

Os HPA foram analisados por CG/EM e os íons de quantificação dos analitos estão listados na Tabela 3.3. Cada HPA foi confirmado pelo tempo de retenção e a abundância do íon de quantificação em relação aos padrões autênticos. A quantificação foi feita por padronização interna, com curvas realizadas em triplicata, nas concentrações de 10,0; 20,0; 40,0; 100,0 e 200,0 ng g^{-1} por monitoramento de íons totais (coeficiente de variação menor 5%).

Tabela 3.3. Lista de HPA individuais, seus íons de quantificação e padrões deuterados utilizados para quantificação neste estudo

n° anéis	Tipo*	HPA	Íon de quantificação	Padrão de quantificação
2	A	Naftaleno	128	Naftaleno <i>d</i> ₋₈
	A	1- e 2-metil naftaleno	141+142	Naftaleno <i>d</i> ₋₈
	A	C ₂ naftalenos	156	Naftaleno <i>d</i> ₋₈
	A	C ₃ naftalenos	170	Naftaleno <i>d</i> ₋₈
	A	C ₄ naftalenos	184	Naftaleno <i>d</i> ₋₈
3	A	Acenaftileno	152	Acenafteno <i>d</i> ₋₁₀
	A	Acenafteno	153+154	Acenafteno <i>d</i> ₋₁₀
	A	Fluoreno	165+166	Acenafteno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₁ fluorenos	180	Acenafteno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₂ fluorenos	194	Acenafteno <i>d</i> ₋₁₀
	A	Fenantreno	178	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	Dibenzotiofeno	184	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₁ dibenzotiofenos	198	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₂ dibenzotiofenos	212	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₃ dibenzotiofenos	226	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₁ fenantrenos	192	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₂ fenantrenos	206	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	C ₃ fenantrenos	220	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
4	A	Antraceno	178	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	Fluoranteno	202	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀
	A	Pireno	202	Criseno <i>d</i> ₋₁₂
	A	C ₁ e C ₂ pirenos	216	Criseno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Benzo(a)antraceno	228	Criseno <i>d</i> ₋₁₂
5	A	Criseno	228	Criseno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Benzo(b)fluoranteno	252+253	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Benzo(k)fluoranteno	252+253	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Benzo(e)pireno	252+253	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Benzo(a)pireno	252+253	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Perileno	252	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
6	A	Dibenzo(a,h)antraceno	278+279	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Indeno(1,2,3-cd)pireno	238+276	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	A	Benzo(ghi)perileno	276+277	Perileno <i>d</i> ₋₁₂
	Pi	<i>p</i> -terfenil- <i>d</i> ₋₁₄	244	Criseno <i>d</i> ₋₁₂
2	P	Naftaleno <i>d</i> ₋₈	136	
3	P	Acenafteno <i>d</i> ₋₁₀	162+164	
3	P	Fenantreno <i>d</i> ₋₁₀	188	
4	P	Criseno <i>d</i> ₋₁₂	236+240	
5	P	Perileno <i>d</i> ₋₁₂	260+264	

*A=Analito; Pi=Padrão interno; P=Padrão interno de quantificação

14. Identificação e quantificação de esteróis e *n*-alcoóis

A identificação dos compostos polares na terceira fração (F3) foi realizada utilizando as razões *m/z* de fragmentos característicos e os espectros de massas com auxílio do banco de dados. Para os *n*-alcoóis foi feita apenas uma quantificação relativa utilizando as áreas dos picos cromatográficos normalizados em função da área do pico do padrão interno de quantificação (5 α -colestano para *n*-alcoóis).

Os esteróis foram identificados por meio dos espectros de massas de padrões autênticos, tempo de retenção, perfil de fragmentação, comparação com trabalhos publicados e com auxílio do software NIST/EPA/NIH *Mass Spectra Library* versão 2.0d (2005). A quantificação foi realizada através de curva de calibração como explicitado no item 2.10. Na ausência de todos os padrões autênticos a quantificação foi feita utilizando a curva do composto mais similar.

Para verificação da necessidade de derivatização, curvas de calibração de dois *n*-alcoóis (C₁₉ e C₂₀) e sete esteróis (androstanol, coprostanol, colesterol, colestano, ergosterol, estigmasterol e β -sitosterol) em sua forma derivatizada e não derivatizada com concentrações de 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram obtidas em triplicata e os resultados serão apresentados no item 3.5.

15. Controle de qualidade do método cromatográfico

Limite de detecção (LD) pode ser definido como a menor concentração da substância em questão que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, por um determinado procedimento analítico com um nível de confiança especificado. Uma das formas de se calcular o LD do instrumento é por meio de parâmetros da curva analítica (Ribani *et al.*, 2004).

Sua determinação é feita pela equação 2.1:

$$\text{LD} = 3,3 \times s/S \quad \text{Equação 2.1}$$

Onde, *s* é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação e *S* é o coeficiente angular da curva analítica.

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser medida com uma exatidão e precisão especificada. Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a proporção 10:1.

Na tabela 3.4 são apresentados os coeficientes de correlação (“r”), coeficiente de regressão angular (“a”), coeficiente regressão linear (“b”), LD e LQ expressos em $\mu\text{g mL}^{-1}$ para hidrocarbonetos (HC) alifáticos e em mL^{-1} para HPA.

Tabela 3.4. Parâmetros analíticos para *n*-alcanos e HPA

HC Alifáticos	r	a	b	LD*	LQ*
<i>n</i> C ₁₀	0,9908	12028,3	-25982,9	0,31	0,94
<i>n</i> C ₁₁	0,9906	12451,9	-26003,9	0,20	0,61
<i>n</i> C ₁₂	0,9902	12878,8	-26338,2	0,12	0,37
<i>n</i> C ₁₃	0,9905	12926,7	-25166,1	0,03	0,08
<i>n</i> C ₁₄	0,9909	13014,7	-25794,0	0,11	0,34
<i>n</i> C ₁₅	0,9910	13067,9	-25635,2	0,25	0,76
<i>n</i> C ₁₆	0,9915	12747,3	-24662,2	0,20	0,62
<i>n</i> C ₁₇	0,9912	12590,0	-26479,8	0,03	0,08
Pr	0,9913	13110,5	-25593,8	0,01	0,04
<i>n</i> C ₁₈	0,9912	12228,3	-25863,3	0,05	0,15
Ph	0,9911	12244,1	-24772,1	0,06	0,17
<i>n</i> C ₁₉	0,9908	11648,9	-25222,0	0,01	0,04
<i>n</i> C ₂₀	0,9904	11144,5	-24632,7	0,08	0,23
<i>n</i> C ₂₁	0,9895	10827,1	-24192,6	0,15	0,44
<i>n</i> C ₂₂	0,9895	12494,1	-21745,2	0,19	0,59
<i>n</i> C ₂₃	0,9896	9671,3	-21270,8	0,16	0,50
<i>n</i> C ₂₄	0,9897	9235,1	-20108,8	0,10	0,31
<i>n</i> C ₂₅	0,9899	8815,8	-18951,8	0,01	0,02
<i>n</i> C ₂₆	0,9904	8707,2	-18742,9	0,06	0,18
<i>n</i> C ₂₇	0,9911	8489,2	-18105,5	0,13	0,40
<i>n</i> C ₂₈	0,9911	8255,8	-18164,4	0,15	0,47
<i>n</i> C ₂₉	0,9913	8336,8	-18712,8	0,23	0,69
<i>n</i> C ₃₀	0,9905	8133,4	-19268,0	0,26	0,79
<i>n</i> C ₃₁	0,9910	8089,3	-19550,9	0,28	0,85
<i>n</i> C ₃₂	0,9904	9649,8	-19781,9	0,27	0,82
<i>n</i> C ₃₃	0,9899	8037,4	-20714,8	0,26	0,78
<i>n</i> C ₃₄	0,9893	8138,3	-21422,4	0,23	0,69
<i>n</i> C ₃₅	0,9889	7857,1	-20028,6	0,24	0,73
<i>n</i> C ₃₆	0,9887	8037,1	-21701,2	0,16	0,49
<i>n</i> C ₃₇	0,9887	7918,0	-21345,0	0,10	0,31
<i>n</i> C ₃₈	0,9877	8016,3	-21742,5	0,06	0,17
<i>n</i> C ₃₉	0,9892	9503,5	-19740,4	0,07	0,21
<i>n</i> C ₄₀	0,9891	7749,4	-21606,0	0,04	0,13

HPA	r	b	a	LD**	LQ**
Naph	0,998	0,008	0,027	8,0	24,1
Dimetil-Naph	0,905	0,007	-0,218	2,5	7,5
Ace	0,995	0,006	-0,004	11,7	35,5
Ac	0,998	0,008	0,012	3,2	9,6
Flu	0,989	0,008	-0,024	7,3	22,1
Phe	0,998	0,008	-0,006	4,7	14,2
DBzT	0,999	0,006	-0,012	4,7	14,4
An	0,998	0,011	0,134	10,1	30,7
Fl	0,999	0,010	0,014	4,7	14,3
Py	0,999	0,019	0,101	5,2	15,8
BzA	0,993	0,007	-0,075	13,4	40,5
Chry	0,999	0,010	0,086	8,9	26,9
Bz(b)Fl	0,993	0,010	-0,066	12,5	37,8
Bz(k)Fl	0,998	0,017	0,009	0,2	0,5
BaP	0,991	0,010	-0,038	13,9	42,3
IndP	0,997	0,005	0,023	11,9	36,2
DbzA	0,916	0,032	-1,316	2,7	8,3
BPer	0,912	0,045	-1,338	1,2	3,7

* $\mu\text{g mL}^{-1}$; ** ng mL^{-1} ; Pr: Pristano; Ph: Fitano; Naph: Naftaleno; Ace: Acenaftileno; Ac: Acenafteno; Flu: Fluoreno; Phe: Fenantreno; DBzT: Dibenzotiofeno; An: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; BzA: Benzo(a)antraceno; Chry: Criseno; Bz(b)Fl: Benzo(b)fluoranteno; Bz(k)Fl: Benzo(k)fluoranteno; BaP: Benzo(a)pireno; IndP: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbzA: Dibenzo(a,h)antraceno; BPer: Benzo(g,h,i)perileno

Para verificação da eficiência da extração foram utilizados padrões internos e suas porcentagens de recuperação. Para os *n*-alcanos a recuperação foi na faixa de 35 a 90% para o C_{20d} , com média $61 \pm 21\%$ ($n=19$) e de 12-80% para o C_{30d} , com média $30 \pm 17\%$ ($n=19$). Para a segunda fração (F2) a recuperação média do *p*-terfenil- d_{14} foi de 56 a 130%, com média $94 \pm 21\%$ ($n=19$).

Pela dificuldade de obtenção das amostras, a precisão do método foi verificada pela análise em triplicata apenas para o ponto Ita-8. A faixa de coeficiente de variação (CV) foi de 2-34%, média 13% ($n=3$), para os *n*-alcanos, de 1-53% média 33% ($n=3$), para HPA, 8-51% média 35% ($n=3$) para *n*-alcoóis, 1-13%, média 11% ($n=3$) para esteróis e estenonas.

16. Análise Granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de sedimentologia do Departamento de Geociências da UFSC. Cerca de 10g de amostra foram secas e lavadas com água destilada em papel filtro para a retirada dos sais presentes na amostra. Estes sais devem ser removidos quando se pretende realizar análises químicas ou análises granulométricas (Suguio, 1973).

Após a retirada dos sais, a amostra foi levada para secagem em estufa a 60°C. Como, nesse caso, a quantidade retirada para a análise é considerada uma porção representativa da amostra, após secagem na estufa ela já estava pronta para a análise.

A separação do material em diferentes intervalos de tamanhos de grãos é realizada utilizando dois métodos: peneiramento e pipetagem.

No método do peneiramento o limite 1/6 mm (0,062 mm) é normalmente escolhido como diâmetro conveniente para distinguir entre sedimentos grosseiros e finos. O método do peneiramento é utilizado para separar a amostra neste limite de tamanho de grãos. No caso específico deste trabalho, a separação do tamanho de grão foi feita apenas entre areia, silte e argila, não havendo distinção entre subclasses de cada fração. Assim, o método do peneiramento será utilizado apenas para separar a fração areia do material.

O método da pipetagem é baseado nas mudanças de concentração de partículas em uma suspensão originalmente uniforme, contida em uma proveta de 1 L, pela tomada de várias alíquotas de 20 mL com uma pipeta em intervalos de tempos definidos (Tabela 2.6) e em profundidades que correspondem a do material que acabara de sedimentar naquele momento. A determinação é feita pela pesagem do resíduo seco da pipetagem (Suguio, 1973).

Tabela 3.5. Tempos, profundidade e granulações para análise pelo método da pipetagem

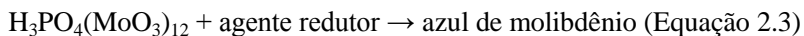
Tamanho (mm)	Profundidade (cm)	Horas	Minutos	Segundos
0,062	20	0	0	58
0,031	10	0	3	52
0,016	10	0	7	44
0,008	10	0	31	0
0,004	10	2	3	0
0,002	10	8	10	0
0,001	5	16	21	0
0,0005	5	65	25	0

17. Procedimento analítico para Fósforo

Método

As determinações de fósforo foram efetuadas conforme a método apresentada por Murphy e Riley (1962) que se baseia no método espectrofotométrico azul de molibdênio. Este método é indicado para baixas concentrações de fosfato, sendo também um dos mais utilizados (Menezes, 2006).

O método consiste na formação do ácido molibdofosfórico e sua subsequente redução com ácido ascórbico, resultando no complexo de fosfomolibdênio de cor azul. Primeiro é formado o complexo ácido de cor amarela (Equação 2.2). Com a adição do ácido ascórbico, ocorre a redução (Equação 2.3). Devido à reação de redução com ácido ascórbico ser relativamente lenta, foi utilizado antimonil tartarato de potássio como catalisador. O complexo fosfomolibdico formado pode ser representado na figura 2.8. A intensidade da cor é proporcional à quantidade de fosfato inicialmente incorporada ao heteropoliácido (Parry e McClelland, 1955). O complexo possui absorvância máxima em 884 nm.



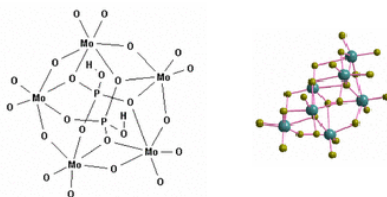


Figura 3.3. Complexo fosfomolibdico.

Preparo das soluções utilizadas na determinação de fósforo

Solução de ácido ascórbico: 2,0 g de ácido ascórbico, diluído em 10,0 mL de água deionizada.

Solução de mix (molibdato de amônia e tartarato de potássio): 1) 5,0 g de molibdato de amônia dissolvido em 50 mL de água deionizada. Adicionar 140,0 mL da solução de ácido sulfúrico e homogeneizar. 2) 0,25 g de tartarato de antimônio e potássio e dissolvido em 10 mL de água deionizada. Misturar esta à primeira solução.

Solução estoque de fosfato (P-PO_4^{3-} 10 mmol L^{-1}): aproximadamente 0,135 g de fosfato de potássio monobásico (seco em estufa a 120°C por 2 horas) foi dissolvido em água deionizada contendo 0,2 mL de solução de ácido sulfúrico e diluído para 100 mL de água deionizada.

Solução padrão de fosfato: pipetou-se 1 mL da solução estoque de fosfato e diluiu-se para 100 mL com água deionizada. A partir dessa solução foram feitas as diluições para preparar soluções com concentrações de fósforo variando entre 1 μmolL^{-1} e 50 μmolL^{-1} .

Solução oxidante de persulfato de potássio: adicionou-se 1,25 mL de ácido sulfúrico a 1,25 g de persulfato de potássio e posteriormente diluído para 25 mL de água.

Solução de cloreto de cálcio a 0,001 mol L^{-1} : aproximadamente 1,109 g de cloreto de cálcio diluído em 1 L de água deionizada.

Solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol L^{-1} : 4,0 g de hidróxido de sódio diluído em 1 L de água deionizada.

Extração de Fósforo Total (PT) e Inorgânico (PI)

Para a determinação do PT 0,2 g de sedimento foi calcinado a 500°C por 1 hora. Em seguida, a amostra foi transferida para um tubo de centrífuga ao qual foi adicionado 10 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} . A agitação foi realizada com o auxílio de um agitador de tubos do tipo vortex, em velocidade alta, por 6 vezes de 15 s com intervalos de 15 s entre cada agitação e, em seguida, o sobrenadante foi separado por centrifugação

(10 min, 5000 rpm). O processo de extração foi repetido novamente. A combinação dos sobrenadantes resultantes das duas extrações foi transferida para digestores de teflon.

Realizada a extração, as amostras foram digeridas durante 4 horas em sistema fechado e a uma temperatura de 80°C, para a liberação do fósforo na forma de ortofosfato, com adição de 1,6 mL da solução de persulfato de potássio. Em seguida, o volume final das amostras foi completado a 50 mL com água deionizada em um balão volumétrico. Para determinar o PI a amostra recebeu o mesmo tratamento, exceto a etapa de calcinação (Ruttenberg *et al.*, 2009).

A avaliação dos resultados obtidos para o PT nos sedimentos, sob a forma de ortofosfato, foi feita pela determinação do teor de PT em material certificado de uma amostra de sedimento marinho, CRM PACS-2, e fluvial, CRM RS-3. Os resultados obtidos para recuperação do PT apresentaram valores de CV de 0,2 e 5,7% (n=3), respectivamente, e não foram significativamente diferentes dos valores certificados para PT ($0,96 \pm 0,04 \text{ mg g}^{-1}$ para CRM PACS-2 e $3,82 \pm 0,07 \text{ mg g}^{-1}$ para CRM RS-3; t-Teste de Student, $P < 0,05$, n=5). Todas as análises de fósforo foram realizadas em triplicata e um CV menor que $\pm 5\%$ foi observado para todas as amostras.

Determinação da Concentração de Ortofosfato

Realizada a extração, transferiu-se uma alíquota de 10 mL da solução para tubos de ensaio. A cada tubo, adicionou-se 0,4 mL da solução de ácido ascórbico e 0,4 mL da solução mix de molibdato e tartarato. Após a homogeneização e repouso por 30 minutos, foi feita a leitura da absorbância em comprimento de onda de 884 nm, utilizando uma cubeta de 1 cm de caminho ótico. As análises foram realizadas em triplicata. A quantificação foi feita por meio da curva analítica construída com 7 pontos a partir da solução estoque de fosfato em concentrações de 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 mmol L⁻¹ de P-PO₄⁻³. O CV obtido foi menor que 10%. As diferenças entre os valores da concentração para PT e PI fornecem os valores de PO (Mater *et al.*, 2001).

18. Procedimento Experimental para Compostos Organoestânicos

As determinações dos compostos organoestânicos foram efetuadas segundo método otimizado e validado por Godoi *et al.* (2003a).

2g de sedimento liofilizado e peneirado (125 µm) foram pesados e adicionado o padrão interno tripropilestanho (TPrT, 300 ng g⁻¹) como e deixado na geladeira por 24 horas.

A extração foi realizada em frascos de 50 mL com 4 mL de ácido acético e 10 mL de tolueno em vortex por 1 min e ultrassom por 5 min. As amostras foram centrifugadas a 2000 rpm durante 5 min. O procedimento foi realizado por 3 vezes e os extratos foram combinados em funil de separação.

Ao funil de separação foram adicionados 10 mL de solução de APDC 0,1% para melhorar a eficiência de extração. O extrato foi lavado com 10 mL de água Milli-Q por 2x, seco com sulfato de sódio anidro e transferido para um balão em forma de pêra. Este foi concentrado para aproximadamente 2 mL e adicionado 3 mL de Grignard comercial para derivatização dos BTs. Após 20 min. a reação foi interrompida pela adição de 20 mL de água Milli-Q sob banho de gelo. Adicionou-se 30 gotas de ácido sulfúrico concentrado para solubilizar o precipitado branco formado e o extrato foi transferido para um funil de separação sendo esse lavado por 2 vezes com água Milli-Q. Transferiu-se o extrato para um balão e concentrou-se em rotaevaporador até aproximadamente 1 mL.

A remoção dos interferentes foi realizada em uma coluna preparada com 2 g de alumina (pré ativada por 24h a 105°C) e sulfato de sódio (pré-ativado por 1h a 105°C) sobre lã de vidro previamente limpa. A alumina foi ativada com 3 mL de hexano, posteriormente foi introduzida a amostra, lavando-se o balão 3 vezes com 1 mL de hexano, e eluindo com 3 alíquotas de 1 mL de hexano. O extrato foi concentrado sob fluxo de N₂ até 1 mL e adicionado 100 µL do padrão interno tetrabutilestanho (TeBT, 1000 ng g⁻¹) e transferido para frasco de 2 mL.

Os extratos foram analisados em um cromatógrafo a gás Varian 3800 (Walnut Creek, USA) equipado com detector fotométrico de chama pulsada (CG-DFCP), utilizando filtro de estanho (390 nm) e coluna DB5 (5% phenyl-methylpolysiloxan) com programa de temperatura: 130°C (1 min), 130 - 280°C (10°C min⁻¹), 280°C (4 min); modo de injeção: sem divisão de fluxo (*splitless* de 1 min); volume de injeção: 2 µL; temperatura do detector: 300°C; temperatura do injetor: 250°C; hidrogênio como gás carreador com fluxo constante de 1,7 mL min⁻¹. A determinação dos derivados fenílicos, que também são tóxicos,

não foram determinados neste estudo por estarem abaixo do limite do método.

Controle de Qualidade do Método

O controle de qualidade para as análises dos BTs foi baseado na análise de brancos, amostras fortificadas, TeBT como padrão interno de quantificação e TPrT como padrão interno para avaliação da recuperação. A exatidão e precisão do método foram checadas utilizando sedimento marinho como material de referência certificado - CRM PACS-2 (National Research Council of Canada, Ottawa, Canada). Os resultados ficaram em concordância com os valores certificados (Tabela 3.6) e com as recomendações analíticas de validação (EURACHEN, 1998; IUPAC, 2002), i.e., recuperação entre 70-120% e CV abaixo de 20%.

Tabela 3.6. Concentração dos compostos butilestânicos no material de referência (n=3) expresso em $\mu\text{g Sn g}^{-1}$

BTs	CRM-PACS-2	Recuperação
MBT	(0,6) ^a	0,620 ± 0,130
DBT	1,047±0,064	1,030 ± 0,265
TBT	0,890 ± 0,105	0,986 ± 0,057

^avalor único, sem desvio padrão, BTs: compostos butilestânicos, MBT: monobutilestanho, DBT: dibutilestanho, TBT: tributilestanho, CRM-PACS-2: material de referência certificado para sedimento marinho (National Research Council of Canada, Ottawa, Canada).

A quantificação foi efetuada pelo método de curva de calibração interna. Um mix de 5 padrões contendo 80 a 1000 ng mL⁻¹ de MBT, 100 a 1200 ng mL⁻¹ de DBT, 20 a 800 ng mL⁻¹ de TBT, 80 a 1000 ng mL⁻¹ de TPrT e 1000 ng mL⁻¹ de TeBT foi empregado. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do sistema analítico foram obtidos pela linearidade da curva de acordo com o teste de Hubber (Ribani *et al.*, 2004). O primeiro valor fora do intervalo linear foi considerado o limite de detecção e o primeiro valor dentro deste intervalo o limite de quantificação. Os valores do LD e LQ (ng Sn mL⁻¹) obtidos foram respectivamente, 7 e 13 para TBT, 16 e 25 para DBT, e 25 e 33 para MBT.

Análise de Cluster

Para análise de cluster o software Statistica versão 6.0 da Statsoft (2007) foi utilizado.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Parâmetros hidrogeológicos

Os valores dos parâmetros hidrogeológicos para cada ponto amostrado nas regiões portuárias estão apresentados na Tabela 4.1. A salinidade medida da água intersticial na região da Baía da Babitonga variou de 20 a 28‰, sendo o mínimo para o ponto Bab5 e máximo para o ponto Bab2. Para a região de Imbituba variou de 18 (Imb3) a 40‰ (Imb1) e para a região de Itajaí-Navegantes variou de 10 (Ita7) a 25‰ (Ita1). Observam-se valores menores que o esperado para sistemas costeiros marítimos ($\approx 35‰$) devido à mistura de águas provenientes da vazão dos rios das regiões, caracterizando ambientes estuarinos. Levando em consideração a salinidade, somente o ponto de coleta Imb1 pode ser caracterizado como ambiente marinho, estando este de fato localizado em uma enseada aberta. Cremer *et al.* (2006) observaram para a Baía da Babitonga valores próximos ao reportado para pontos de amostragem semelhantes aos estudados, observando um decréscimo no gradiente de salinidade em direção a área mais interna da Baía. Essa característica de decréscimo da salinidade na medida em que os pontos vão se aproximando da parte mais interna dos ambientes costeiros pode ser observada para as três regiões estudadas.

Tabela 4.1. Medidas dos parâmetros hidrogeológicos e características relevantes para cada ponto amostrado nos sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu

Amostra	Prof. (m)	OD ^a (mg L ⁻¹)	Salinidade ^b (‰)	Teor de umidade (%)
Bab1	10	8,0	26	67
Bab2	14	8,2	28	60
Bab3	2	7,8	25	42
Bab4	3	8,3	22	58
Bab5	3	8,3	20	50
Imb1	9	9,0	40	32
Imb2	13	9,1	22	52
Imb3	12	8,3	18	51
Imb4	10	8,2	25	53
Ita1	9	2,2	25	43

Ita2	5	3,7	22	51
Ita3	11	1,8	19	52
Ita4	10	2,3	11	61
Ita5	4	2,1	11	59
Ita6	5	2,1	11	60
Ita7	5	1,8	10	62
Ita8	5	1,8	12	57

^aOxigênio Dissolvido medido próximo a interface sedimento-água;

^bSalinidade medida da água intersticial em partes por mil (g kg^{-1})

Os valores de oxigênio dissolvido (OD) medidos próximos a interface sedimento/água variaram de 7,8 a 8,3 mg L^{-1} com extremos nos pontos Bab3 e Bab4, respectivamente, para a Baía da Babitonga, de 8,2 (Imb4) a 9,1 (Imb2) mg L^{-1} para Imbituba e de 1,8 (Ita3, Ita7 e Ita8) a 3,7 (Ita2) mg L^{-1} para a foz do rio Itajaí-Açu. O valor limite estabelecido pelo CONAMA 357/05 é de 4 mg L^{-1} para águas estuarinas. Os valores encontrados para a região da Babitonga e Imbituba podem ser considerados normais levando em consideração a profundidade, ocorrendo então à falta de atividade fotossintética e diminuição do teor de oxigênio dissolvido. Cremer *et al.*, (2006) encontraram valores semelhantes divergindo um pouco dos valores encontrados por Alexandre *et al.* (2006) para medidas em menor profundidade. Para as amostras da região de Itajaí-Navegantes os baixos valores de OD encontrados se devem, provavelmente, à alta atividade industrial e despejo de efluentes domésticos.

2. Granulometria e determinação dos nutrientes e suas razões

A composição elementar da interface sedimento-água e razões molares para os pontos de amostragem estão listados na Tabela 4.2. A distribuição do tamanho dos grãos é um bom indicador da natureza do meio ambiente sedimentar (por exemplo, sedimentos deposicionais são geralmente indicados pela alta proporção silte:argila associada a altos valores de COT). Variações entre a quantidade de areia, silte e argila são altamente dependentes do transporte fluvial das partículas finas. Na região do rio Itajaí-Açu observa-se elevadas quantidades de partículas finas (56,9-85,1% de silte), que são trazidas pelo rio.

Tabela 4.2. Nutrientes e razões para pontos coletados na Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu

Amostra	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	COT ^a	NT ^a	PT ^b	PO ^b	PI ^b	C:N ^a	C:P ^a	N:P ^a	C:S ^a
Bab1	26,9	70,6	2,4	1,74	0,20	258,5	8,2	250,3	8,7	209,3	21,1	2,5
Bab2	49,5	43,2	7,3	2,64	0,24	302,2	120,7	181,5	11,0	272,2	24,7	3,1
Bab3	65,2	32,7	2,1	1,14	0,16	228,8	39,1	189,7	7,1	156,2	21,9	2,4
Bab4	35,0	60,7	4,3	2,04	0,22	235,1	97,0	138,1	9,3	268,4	28,9	2,7
Bab5	68,7	27,2	4,1	1,06	0,18	464,3	251,6	212,7	5,9	70,7	12,0	1,6
Imb1	82,0	16,8	1,1	0,43	0,08	82,4	13,9	68,5	5,4	161,7	2,7	n.d. ^c
Imb2	64,6	28,3	7,0	1,05	0,18	133,6	39,6	93,9	5,8	243,2	41,7	n.d.
Imb3	55,8	40,0	4,2	2,98	0,21	150,8	48,5	102,3	14,5	612,1	43,1	n.d.
Imb4	52,4	44,3	3,3	1,41	0,20	185,9	57,2	128,7	7,1	234,9	33,3	3,9
Ita1	16,6	56,9	26,5	0,89	0,11	148,5	35,8	112,7	8,1	185,8	22,9	1,0
Ita2	25,4	67,3	7,3	1,06	0,15	301,2	3,7	297,5	7,1	109,0	15,4	2,5
Ita3	17,6	72,7	9,7	1,45	0,19	127,1	44,1	76,9	7,6	353,4	46,3	3,0
Ita4	6,3	76,5	17,2	1,46	0,19	219,3	28,1	191,2	7,7	206,2	26,8	3,7
Ita5	14,3	75,4	10,3	1,51	0,20	331,7	54,6	277,1	7,5	140,9	18,7	3,4
Ita6	1,2	85,1	13,7	1,58	0,20	339,4	54,8	284,6	7,9	144,2	18,2	3,2
Ita7	33,3	59,3	7,4	1,79	0,19	322,5	64,7	257,8	9,4	171,9	18,3	4,1
Ita8	19,5	70,6	10,0	1,56	0,21	412,6	55,0	357,6	7,1	117,1	16,5	2,4

^a mmol g⁻¹; ^b µg g⁻¹; ^c n.d. = enxofre abaixo do limite de detecção; *análises realizadas em triplicata, CV_{máx} ± 5 %

Valores de COT permanecem praticamente inalterados dos pontos Ita3 ao Ita7 (1,45-1,79 mmol g⁻¹), mas é próximo de 1,00 mmol g⁻¹ nos pontos Ita1 e Ita2. A maior concentração de COT entre as amostras de Itajaí-Navegantes foi encontrada no ponto Ita7 (1,79 mmol g⁻¹), que é o ponto com maior porcentagem de areia (33,3%). Assim como para sedimentos do rio Itajaí-Açu, nenhuma relação foi observada entre as partículas finas e a concentração de COT nas outras duas regiões. Entretanto, é importante mencionar que a concentração de COT encontrada para esses sedimentos (variando de 0,43 mmol g⁻¹ para Imb1 a 2,98 mmol g⁻¹ para Imb3) são compatíveis com teores encontrados em regiões de alta produtividade primária ou MO originária de material terrestre (Esteves, 1998). Diversos estudos indicam que sedimentos finamente granulados são mais suscetíveis a acumulação e preservação da matéria orgânica além de nutrientes (i.e. Burns *et al.*, 2001; Mater *et al.*, 2004).

A concentração de fósforo total variou de 228,8 µg g⁻¹ (Bab3) a 464,3 µg g⁻¹ (Bab5) em sedimentos da Baía da Babitonga, de 82,4 (Imb1) a 185,9 µg g⁻¹ (Imb4) na região portuária de Imbituba e de 127,1 (Ita3) a 412,6 µg g⁻¹ (Ita8) nas amostras do rio Itajaí-Açu. Em geral, observa-se uma alta concentração de PT nos sedimentos da Baía da Babitonga e Itajaí-Açu. Em média, valores encontrados para essas duas regiões estão abaixo dos reportados por outros autores que também trabalharam com sedimentos estuarinos (Guangwei *et al.*, 2006; Okbah, 2006).

O ciclo e a biodisponibilidade do fósforo em estuários é dependente da especiação do P. Conseqüentemente, o PT é dividido em duas frações (Bianchi, 2007). A maior parte da fração de fósforo inorgânico (PI) em sedimentos está ligada aos minérios de Fe e Ca, enquanto que o fósforo orgânico (PO) pode ser encontrado nas formas de ácidos nucléicos e substâncias húmicas (Guangwei *et al.*, 2006; Bianchi, 2007 e referências citadas). A Tabela 4.2 mostra as concentrações de fósforo orgânico e inorgânico nas três regiões. Em geral, as maiores concentrações de fósforo foram encontradas sob a forma inorgânica. PI contribui consideravelmente para o PT em sedimentos do rio Itajaí-Açu quando comparado as outras duas regiões, onde a salinidade observada foi relativamente maior (Tabela 4.1). Somente um ponto de amostragem (Bab5) na Baía da Babitonga apresentou concentração de PO (251,6 µg g⁻¹) maior que a de PI (212,7 µg g⁻¹) (Figura 4.1). Trabalhos anteriores indicam que a proporção de PO:PI pode ser afetada pelas fontes de fósforo e mostram que PI é geralmente responsável por 60% do PT em sedimentos isentos de fontes

antropogênicas (Mater *et al.*, 2004; Silva *et al.*, 2008a).

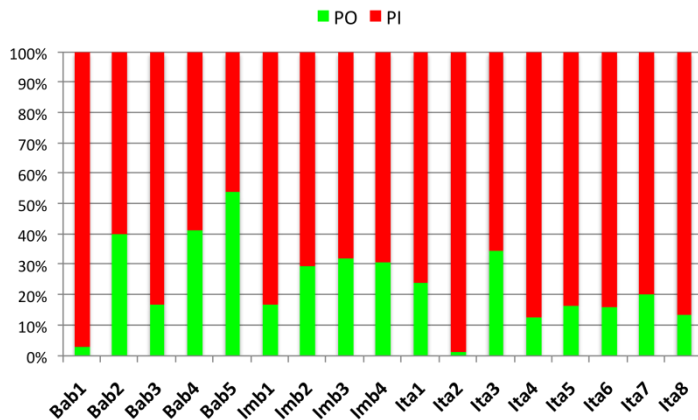


Figura 4.1. Distribuição de fósforo orgânico (PO) e inorgânico (PI) para as amostras de sedimentos superficiais das regiões portuárias estudadas.

As duas principais fontes de MO para sedimentos marinhos são a produção primária local e material terrestre trazido pela corrente dos rios, cada uma apresentando razões C:N:P distintas. A respeito das limitações em usar a razão C:N como indicador da fonte de MO, ela pode fornecer resultados iniciais para determinar informações sobre sua origem (Bianchi, 2007). Plâncton marinho geralmente exibe razão molar C:P de 106:1 e C:N 6,6:1 (Redfield *et al.*, 1963; Stumm e Morgan, 1996). Alternativamente, plantas superiores são relativamente deficientes em P e N, com razões C:P e C:N variando de 300 a 1300 e de 10 a 100, respectivamente (Ruttenberg e Goñi, 1997).

A razão C:P para as amostras estudadas estão acima da razão de Redfield, com valores entre 109,0 (Ita2) e 612,1 (Imb3). A única exceção foi encontrada no ponto Bab5 (70,7). De acordo com Ruttenberg e Goñi (1997) razões C:P acima de 106 sugerem enriquecimento de material proveniente de plantas superiores. Essa informação indica que os sedimentos são incorporados de matéria orgânica de origem terrestre, exceto pela amostra Bab5, onde a concentração de COT foi baixa e o maior valor para PT foi determinado ($464,3 \mu\text{g g}^{-1}$). Entretanto, os resultados obtidos pela razão C:N não indicam aporte significativo de material terrestre. Os valores encontrados foram, na sua maioria, menores que 12 e representam MO majoritária de origem marinha, algas e bactérias com exceção do ponto

Imb3 (Emerson e Hedges, 1988; Gao *et al.*, 2008).

Estudos realizados em sedimentos nos portos de Boston (EUA) e da Baía de Jiaozhou (China) mostraram que a razão molar C:N pode alcançar valores bastante elevados (maiores que 86,5) devido a influência antropogênica e contaminação por petróleo (Wang *et al.*, 2001 e 2006).

A razão C:S é utilizada como uma aproximação para inferir o potencial de oxidação-redução no meio ambiente. Valores abaixo de 3,0 indicam condições redutoras e acima, oxidantes (Borrego *et al.*, 1998). Na maior parte dos casos, as amostras de sedimentos apresentaram características redutoras, com exceção de alguns pontos que mostraram valores ligeiramente maiores que 3,0 (Imb4 e Ita4) (Tabela 4.2).

3. Fração dos Hidrocarbonetos Alifáticos

n-Alcanos e Alcanos Isoprenóides

Hidrocarbonetos alifáticos sedimentares consistem em uma série de compostos resolvidos (principalmente *n*-alcanos e alguns alcanos cíclicos, ramificados e insaturados) e uma mistura complexa não resolvida (MCNR, do inglês UCM-*Unresolved Complex Mixture*). Concentrações de hidrocarbonetos totais e algumas razões são mostradas na Tabela 4.3.

Hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (HAR) podem ser definidos como a soma de todos os compostos resolvidos obtidos na primeira fração. As concentrações de HAR variaram de 3,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ de sedimento seco para Bab5 a 25,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ita6. As concentrações de HAR em sedimentos da Baía da Babitonga e Imbituba apresentam um leve acréscimo próximo às margens. Esta característica pode estar associada à entrada de MO de fontes costeiras. Para sedimentos do rio Itajaí-Açu observa-se que altas concentrações foram encontradas em 5 pontos (Ita1, Ita5, Ita6, Ita7 e Ita8), entre 20,5 e 25,9 $\mu\text{g g}^{-1}$. As quantidades de hidrocarbonetos foram maiores próximas aos estaleiros (Ita6-Ita8) e a foz do rio (Ita1), e menores próximas aos portos (Ita2, Ita3 e Ita4). Esta variação pode ser explicada levando em consideração o processo de dragagem ocorrido na semana anterior à coleta das amostras. Com base nos dados existentes, as concentrações encontradas para os hidrocarbonetos de fontes biogênicas são predominantes, excedendo as fontes antropogênicas. É comum encontrar estudos na literatura em que sedimentos marinhos ricos em MO contenham mais de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ de hidrocarbonetos alifáticos totais. Valores maiores que este nível pode

ser um indicativo de contaminação por petróleo (Venkatesan *et al.*, 1986; Volkman *et al.*, 1992; Asia *et al.*, 2009).

A MCNR aparece em algumas amostras como uma rampa bimodal (Figura 2.10) entre os *n*-alcanos nC_{14} a nC_{36} centralizado em nC_{18} - nC_{19} e nC_{29} - nC_{30} . Esta característica bimodal é assumida como resíduos leves e pesados de petróleo intemperizado, respectivamente (Jacquot *et al.*, 1999). A MCNR é geralmente considerada como uma mistura de estruturas complexas de isômeros e homólogos de hidrocarbonetos cíclicos e ramificados que não podem ser resolvidos por CG de colunas capilares. Entretanto, uma MCNR eluindo entre nC_{16} e nC_{22} é atribuída a degradação microbiológica de matéria orgânica biogênica, como detritos de algas (Venkatesan e Kaplan, 1982). Nas regiões estudadas a concentração de MCNR variou de $3,1 \mu\text{g g}^{-1}$ para o ponto Bab5 a $79,4 \mu\text{g g}^{-1}$ para Ita6 e foi praticamente ausente nas amostras Imb1, Imb2, Imb4 e Ita1 (Tabela 4.3).

A concentração de MCNR absoluta ou relativa, expressa como razão de compostos não-resolvidos sobre resolvidos (MCNR/HAR) é frequentemente utilizada como critério para distinguir fontes de entrada de poluentes (Readman *et al.*, 2002; Zaghden *et al.*, 2007; Asia *et al.*, 2009). Valores calculados usando a razão MCNR/HAR variaram de 0,3 a 3,4 nas amostras de sedimentos para as três regiões. Consideram-se valores de MCNR/HAR maiores que 4 um indicativo de mistura de hidrocarbonetos com significativa contribuição de produtos de petróleo degradado (Readman *et al.*, 2002). Levando em consideração esta informação, os resultados apresentados na Tabela 4.3 aparentemente não indicam contaminação por resíduos de óleo degradado. Estes resultados estão de acordo com a distribuição de *n*-alcanos discutidas anteriormente.

Tabela 4.3. Dados analíticos para os *n*-alcanos e alcanos isoprenoides

Ponto	HAR ^a	MCNR ^a	HAT ^a	MCNR/ HAR	Σn - alk	Σn -alk (COT) ^a	nC_{\max}	IPC ^b 22-32	LMW/ HMW ^c	LMW/ HMW ^d	RTA	Pr/Ph	$nC_{17}/$ Pr	$nC_{18}/$ Ph
Bab1	9,0	28,1	37,1	3,1	4,35	1500	C ₂₉	8,8	0,05	0,05	23,9	1,93	0,96	2,24
Bab2	9,3	9,9	19,2	1,1	5,11	1607	C ₂₉	7,3	0,03	0,03	48,4	0,65	0,73	0,30
Bab3	8,5	4,1	12,6	0,5	3,05	2220	C ₂₉	9,8	0,05	0,05	26,8	2,35	1,14	2,92
Bab4	8,4	5,9	14,4	0,7	5,57	2268	C ₂₉	10,9	0,02	0,02	83,7	2,46	1,06	2,43
Bab5	3,0	3,1	6,1	1,0	1,22	961	C ₂₉	5,9	0,04	0,04	31,7	0,98	0,83	0,99
Imb1	3,6	n.c. ^e	3,6	n.c.	0,53	1038	C ₃₁	1,7	0,32	0,43	4,6	0,90	1,02	2,29
Imb2	4,5	n.c.	4,5	n.c.	1,08	853	C ₃₁	2,4	0,17	0,20	8,9	1,02	1,06	2,57
Imb3	13,6	15,4	28,6	1,2	6,81	1902	C ₁₆	1,5	0,81	1,38	0,8	2,75	1,38	4,02
Imb4	7,0	n.c.	7,0	n.c.	2,40	1419	C ₃₁	2,2	0,34	0,42	3,8	1,71	1,45	2,93
Ita1	25,8	n.c.	25,8	n.c.	18,14	16950	C ₃₁	9,7	0,03	0,03	38,5	0,51	0,98	0,66
Ita2	6,5	12,0	18,5	1,8	3,32	2618	C ₃₁	7,6	0,06	0,07	20,7	0,90	1,49	1,30
Ita3	9,8	30,1	39,9	3,1	4,74	2724	C ₃₁	7,5	0,06	0,07	16,7	1,06	1,49	1,74
Ita4	10,5	35,4	45,9	3,4	4,47	2557	C ₂₉	5,7	0,10	0,12	8,4	1,66	1,89	2,06
Ita5	22,2	48,5	70,7	2,2	12,92	7136	C ₃₁	8,4	0,10	0,11	8,5	1,99	1,90	2,40
Ita6	25,9	79,4	105,3	3,1	10,34	5442	C ₃₁	5,3	0,37	0,45	1,9	1,76	1,21	1,20
Ita7	21,8	38,9	60,7	1,8	9,84	4576	C ₂₉	6,7	0,19	0,23	4,6	1,02	1,44	1,11
Ita8	20,5	67,8	88,3	0,3	9,76	5222	C ₃₁	7,4	0,13	0,15	6,0	1,94	2,03	1,93

HAR: Hidrocarbonetos alifáticos resolvidos; MCNR: mistura complexa não resolvida; HAT = HAR + MCNR; Σn -alk = nC_{14} - nC_{38} ; Σn -alk(COT) = $(nC_{14}$ - $nC_{38})/COT$; nC_{\max} : maior pico baseado na concentração; ^a $\mu g\ g^{-1}$; ^b IPC (Índice Preferencial de Carbono) = $2(nC_{23}+nC_{25}+nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/[(nC_{22}+nC_{24}+nC_{26}+nC_{28}+nC_{30})+(nC_{24}+nC_{26}+nC_{28}+nC_{30}+nC_{32})]$; ^c LMW/HMW = $(\Sigma nC_{13-20})/(\Sigma nC_{21-33})$; ^d LMW/HMW = $(\Sigma nC_{13-20})/(\Sigma nC_{25-33})$; RTA (Razão Terrestre/Aquático) = $(nC_{27}+nC_{29}+nC_{31})/(nC_{15}+nC_{17}+nC_{19})$; Pr= Pristano; Ph= Fitano; ^e n.c.: não calculado.

Concentrações de *n*-alcanos totais ($\Sigma n\text{-alk}$, $nC_{14}\text{-}nC_{38}$) variaram de 0,53 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Imb1) a 18,14 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Ita1). Correspondendo de 15 a 70% dos Hidrocarbonetos Alifáticos Totais (HAT). A variação na concentração do somatório de *n*-alcanos ($\Sigma n\text{-alk}$) foi similar a observada para HAT. A concentração de hidrocarbonetos totais foi normalizada para COT para eliminar o efeito de granulometria. Os valores de $\Sigma n\text{-alk}$ variaram de 853 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT (Imb2) a 16950 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT (Ita1). Esta grande diferença pode ser explicada em função da localização dos pontos de coleta. O ponto Imb2 está localizado ao lado do molhe de abrigo do porto, onde ocorre uma menor entrada de material proveniente do continente. Por outro lado, o ponto Ita1, localizado na foz do rio Itajaí-Açu, recebe maiores quantidades de hidrocarbonetos trazidos pelo rio. As concentrações calculadas nas regiões estudadas foram maiores que as observadas para sedimentos coletados em ambientes estuarinos, como no sudeste de Okinawa Trough (3,0-9,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT; Jeng, 2007), Yellow River (920-2740 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT; Zhang *et al.*, 2008a), nordeste de Taiwan (96,4-445,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT; Jeng *et al.*, 2003), e na Ilha Grande e Baía de Sepetiba (0,07-0,60 $\mu\text{g g}^{-1}$ COT; Figueiredo *et al.*, 2008).

Uma forte tendência bimodal é observada nos cromatogramas da primeira fração para as amostras do rio Itajaí-Açu (Figura 4.2), não sendo tão intensas nas demais regiões. *n*-Alcanos resolvidos variaram de nC_{14} a nC_{38} e apresentaram predominância dos *n*-alcanos lineares de cadeia ímpar, exceto para o ponto Imb3 (Apêndice I). O Índice preferencial de carbono, IPC, um índice que indica a presença de *n*-alcanos sintetizados biologicamente (e.g. Simoneit *et al.*, 1991; Duan *et al.*, 2008), pode ser calculado para indicar a relativa contribuição de *n*-alcanos ($>nC_{23}$) de origem terrestre (IPC>1) comparado aos de origem antropogênica (petróleo e MO degradada; IPC \approx 1). Os valores médios para IPC calculados para a Baía da Babitonga (8,5) e rio Itajaí-Açu (7,3) foram muito maiores que os valores médios de IPC obtidos para os sedimentos de Imbituba (1,9). O menor valor de IPC foi encontrado no ponto Imb3 (1,5), e sugere contribuição de *n*-alcanos de outras fontes. Além disso, os *n*-alcanos predominantes ($C_{\text{máx}}$) foram nC_{29} e nC_{31} para os pontos de amostragem, com exceção do ponto Imb3 (Apêndice I) e representam a presença de MO biogênica derivada de ceras de plantas superiores. Valores de IPC próximos a 1 e $C_{\text{máx}}$ em nC_{16} como os encontrados para o ponto Imb3 pode ser atribuído a alta atividade bacteriológica (Qiu *et al.*, 1991) e pelo fato do ponto estar localizado no interior dos berços do porto de Imbituba onde a contribuição por derivados de petróleo pode ser alta.

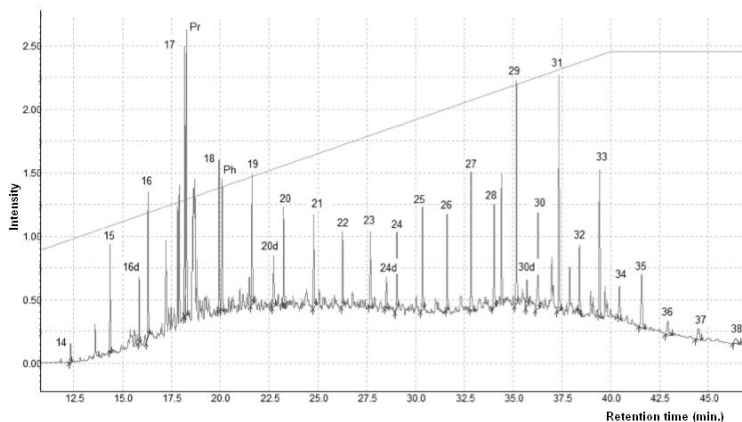


Figura 4.2. Cromatograma (CG-DIC) representativo da fração alifática (ponto Ita6). Números indicam número de carbono dos *n*-alcanos; *n*C_{16-d} foi utilizado como padrão interno de quantificação e *n*-C_{20-d}, *n*-C_{24-d} e *n*-C_{30-d} foram usados como padrões internos.

A predominância de *n*-alcanos com número ímpar de carbono com máximos em *n*C₂₇, *n*C₂₉ e *n*C₃₁ é característica de contribuição de plantas terrestres (Eglinton e Hamilton, 1967; Rieley *et al.*, 1991) enquanto que o predomínio de *n*-alcanos com *n*C₁₅, *n*C₁₇ e *n*C₁₉ indicam fontes de MO aquáticas (Volkman *et al.*, 1992; Jaffé *et al.*, 2001). A Razão Terrestre/Aquático (RTA) (Bouabonniere e Meyers, 1996) é uma razão entre os *n*-alcanos de cadeia longa sobre os de cadeia curta e avalia a importância da entrada de material terrestre e aquático. Somente no ponto Imb3 a RTA ficou abaixo de 1, possivelmente devido a alta atividade bacteriológica ou contribuição marinha de *n*-alcanos de cadeia curta (< *n*C₂₃), como sugerido pelo baixo IPC e C_{máx} em *n*C₁₆. Entretanto, contaminação por derivados de petróleo ricos em hidrocarbonetos de baixa massa molar (e.g. óleo diesel) interfere nos resultados desta razão, e esta contaminação deve ser a causa da baixa RTA encontrada para o ponto Imb3. Com intuito de investigar esta possibilidade outro índice, que é baseado na distribuição de HC de alta e baixa massa molar (razão LMW/HMW), foi utilizado para determinar fontes antropogênicas das biogênicas. De acordo com a literatura, razões LMW/HMW menores que 1 geralmente representam *n*-alcanos produzidos por fontes biogênicas (plantas superiores, animais marinhos e bactéria fossilizada), e razões próximas a 1 sugerem *n*-alcanos originários principalmente de petróleo ou plâncton, enquanto valores

maiores que 2 são indicativos de óleo recente em sedimentos (Wang *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2007). Para estimar esta razão Wang *et al.*, (2006) usaram as concentrações de LMW como a soma de *n*-alcanos entre nC_{13} e nC_{20} e para HMW a soma entre nC_{21} e nC_{33} . Como mostrado na tabela 4.3, a razão LMW/HMW calculadas para as amostras dos três portos são todas < 1, representando hidrocarbonetos predominantemente de plantas superiores.

Entretanto, usando a mesma razão para uma amostra extraída de óleo leve da América do Sul (API 42°, comunicação pessoal) um valor de 1,18 foi encontrado. Se o número de hidrocarbonetos empregado na soma mudar para nC_{12} - nC_{20} (LMW) e nC_{25} - nC_{33} (HMW), a razão para o óleo muda para 2,26. Por comparação, os resultados mostrados na tabela 4.3 mostram que para o ponto Imb3 os valores mudam de 0,81 para 1,38, indicando contaminação por petróleo. Também foi feito um gráfico entre a soma de $nC_{16}+nC_{18}/\Sigma n$ -alk vs. a soma de $nC_{29}+nC_{31}/\Sigma n$ -alk. Os resultados obtidos para os sedimentos superficiais dos três portos confirmam contaminação para o ponto Imb3 que no gráfico ficou próximo a amostra de óleo (Figura 4.3a). Considerando a pobre relação entre COT sedimentar e granulometria, a relativa abundância de *n*-alcanos de origem terrestre ($nC_{29}+nC_{31}$) mostrou boa correlação com o material fino nos sedimentos das três áreas estudadas. Como mostrado na figura 4.3b, o aumento na concentração de $nC_{29}+nC_{31}$ foi mostrado nos pontos com alta concentração das frações de silte e argila.

As razões nC_{17}/Pr (nC_{17}/Pr) e nC_{18}/Ph (nC_{18}/Ph) são índices que expressam o processo de biodegradação de óleos crus derramados no meio ambiente (Jacquot *et al.*, 1996). Baixos valores são relacionados com os primeiros estágios de biodegradação, devido à preferência de degradação dos *n*-alcanos em contraste aos isoprenoides (Jacquot *et al.*, 1996). Somente os pontos Bab2, Bab5 e Ita1 apresentaram valores < 1. Estes índices devem ser analisados com cuidado uma vez que pristano (Pr) e fitano (Ph) encontrados em óleos crus também podem provir de fontes naturais (diagenético) (Volkman *et al.*, 1992). A razão Pr/Ph variou de 0,51 (Ita1) a 2,75 (Imb3). Razões para sedimentos não contaminados são tipicamente encontradas entre 3 e 5, enquanto valores próximos ou menores que 1 sugerem contaminação por petróleo. Levando em consideração este critério, sedimentos do ponto Ita1 e Bab2 aparentam estar contaminados. Porém, se levarmos em consideração os outros parâmetros analisados até agora para as amostras dos sedimentos estudadas, estes não estão de acordo com os resultados.

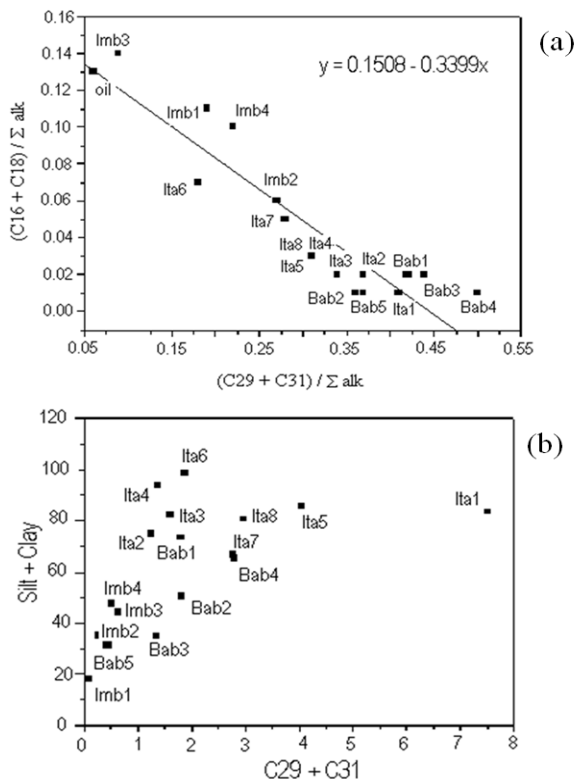


Figura 4.3. Gráficos: (a) soma $nC_{16} + nC_{18} / \Sigma n\text{-alk}$ ($nC_{14} - nC_{38}$) versus soma $nC_{29} + nC_{31} / \Sigma n\text{-alk}$ ($nC_{14} - nC_{38}$) e (b) distribuição de grãos finos (%) versus soma $nC_{29} + nC_{31}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$) para os sedimentos das três regiões.

Hopanoides

Terpenoides tri e pentacíclicos são utilizados como biomarcadores geoquímicos por serem menos vulneráveis a biodegradação que os n -alcanos. Eles englobam moléculas cujo esqueleto hidrocarbônico se mantém inalterado durante os processos de diagênese e maturação térmica de óleos (Venkatesan *et al.*, 1986; Wang *et al.*, 1994; Commendatore e Esteves, 2004; Farias *et al.*, 2008). Entre os alcanos cíclicos, os mais importantes em geoquímica orgânica são os hopanos, isto devido sua distribuição estrutural e isomerização em óleos e MO sedimentar (Seifert e Moldowan, 1980; Tissot e Welte, 1984). Os hopanos existem como estereoisômeros nas configurações α/β e/ou R/S que diferem em sua estabilidade termodinâmica. A estereoquímica

$17\beta(H),21\beta(H)$ pode ser encontrada em organismos vivos e em xistos antigos que sofreram pequeno estresse térmico (Seifert e Moldowan, 1980). Durante o processo de sedimentação, o isômero biogênico $17\beta(H),21\beta(H)$, que é termodinamicamente instável, é gradualmente transformado no isômero $17\alpha(H),21\beta(H)$ que é geologicamente estável, e não ocorre em seres vivos (Lichtfouse e Rullkotter, 1994; Damsté *et al.*, 1995). Hopanos com configuração $17\alpha(H),21\beta(H)$ entre 27 a 35 átomos de carbono são característicos de petróleo devido sua grande estabilidade termodinâmica comparada com seus epímeros (Mackenzie *et al.*, 1980).

A série de hopanos foi detectada em todas as amostras de sedimentos. Seu reconhecimento foi feito pela análise de CG/EM utilizando o cromatograma de íons extraído (CIE) m/z 191. A impressão digital encontrada em sedimentos dos ambientes estudados através da família de hopanos é mostrada na figura 2.12 (ponto Bab1, como exemplo). Em todas as estações, a distribuição de terpanos variou do C_{20} ao C_{35} , com predominância dos hopanos C_{29} e C_{30} , principalmente, identificados com a configuração termodinamicamente mais estável $17\alpha(H),21\beta(H)$ que, em sedimentos recentes, é um indicativo de contaminação por produtos de combustíveis fósseis. Posterior confirmação da dominante origem fóssil dos triterpenos hopanoides foi feita pela presença dos epímeros 22S e 22R, com predomínio do estereoisômero 22S entre C_{31} - C_{35} $17\alpha(H),21\beta(H)$. Um sinal menor de hopanos entre C_{28} a C_{30} com configuração $17\beta(H),21\beta(H)$, que indicam origem microbiológica, também foi detectada. Baixa concentração do hopano C_{31} $17\beta(H),21\alpha(H)$ (moretano) foi encontrada em sedimentos da Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu.

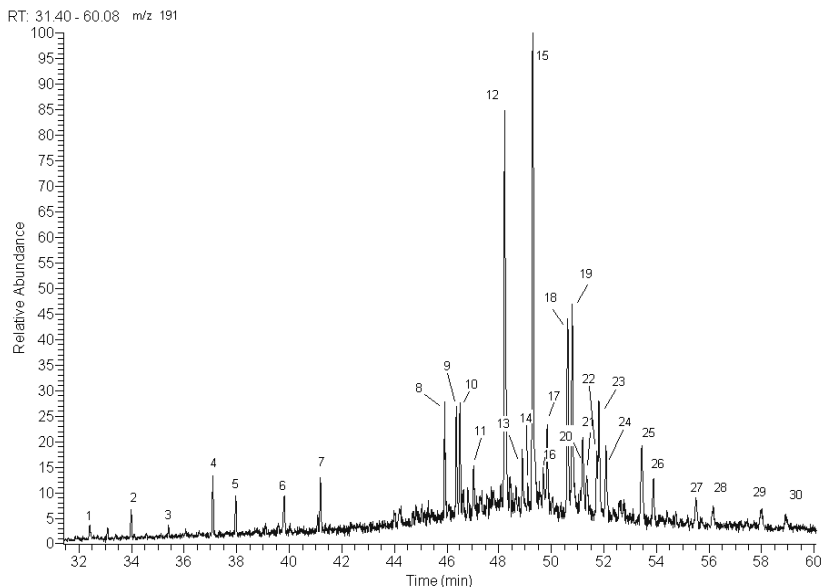


Figura 4.4. Cromatograma de íons extraídos m/z 191 (hopanos) da fração de hidrocarbonetos saturados de sedimentos superficiais do ponto Bab1 pela análise por CG/EM. 1-5: terpanos tricíclicos C_{20} - C_{24} ; 6: (?); 7: C_{26} terpano tricíclico; 8: $17\beta(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Ts); 9: 22, 29, 30-trisnorhop-17(21)-eno; 10: $17\alpha(H)$, $18\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -28,30-bisnorhopano; 11: $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopano (Tm); 12: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopano; 13: $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-bisnorhopano; 14: $17\beta(H)$, $18\alpha(H)$, $21\alpha(H)$ -28,30-bisnormoretano; 15: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopane; 16: hop-21-eno; 17: $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -30-norhopano; 18: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -homohopano (S); 19: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -homohopano (R); 20: $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -hopano; 21: $17(\beta)$, $21\alpha(H)$ -30-norhopano; 22: hop-22(29)-eno; 23: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -bishomopano (S); 24: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -bishomopano (R); 25: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -trishomohopano (S); 26: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -trishomohopano (R); 27: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -tetrakishomohopano (S); 28: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -tetrakishomohopano (R); 29: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -pentakishomohopano (S); 30: $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -pentakishomohopano (R).

Várias razões geoquímicas elaboradas a partir dos hopanos vêm sendo utilizadas para caracterizar resíduos de petróleo. A razão $C_{31} \beta\alpha/\alpha\beta$ diminui com a maturação térmica de valores aproximadamente 0,80 em rochas imaturas para valores menores que 0,15 em rochas

maturas e óleos (Seifert e Moldowan, 1980, Peters *et al.*, 2005). Nos sedimentos das três regiões portuárias, esta razão variou de 0,06 (Ita4) a 0,29 (Ita1) e podem refletir a presença de óleo nesses sedimentos (Tabela 4.4). Em adição, outro índice molecular de maturação inclui estereoisômeros, especificamente a razão entre $C_{27}18\alpha(H)-22,29,30$ -trisorneohopano (Ts) sobre $C_{27}17\alpha(H)-22,29,30$ -trisnorhopano (Tm) e os isômeros S/R $C_{31}-C_{34}17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopanos. Geralmente, estas razões aumentam com o aumento da maturação térmica (Seifert e Moldowan, 1980; Peters e Moldowan, 1993; Lu *et al.*, 2009). A razão Ts/(Ts+Tm) variou de 0,31 (Imb1) a 0,78 (Ita5). Para os isômeros C_{31} e $C_{32}17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopanos a razão $22S/(22R+22S)$ variou de 0,36 (Bab4) a 0,58 (Imb4) e de 0,51 (Bab1 e Ita8) a 0,68 (Bab5), respectivamente. Estes valores de razões e a predominância dos $17\alpha(H),21\beta(H)$ -homohopanos, característico de compostos derivados de petróleo, sugerem a presença de derivados de óleo nas amostras de sedimentos superficiais. Esta contaminação pode ser confirmada pela distribuição de terpanos tricíclicos entre C_{20} e C_{26} , como mostrado na figura 4.4.

Tabela 4.4. Razão dos biomarcadores hopanos usados para verificação de contaminação por óleo

Pontos	m/z 191			
	C_{31} $\beta\alpha/\alpha\beta$	$\alpha\beta C_{31}$ $22S/(22R+22S)$	$\alpha\beta C_{32}$ $22S/(22R+22S)$	Ts/(Ts+Tm)
Bab 1	0,13	0,47	0,57	0,67
Bab2	0,14	0,38	0,64	0,50
Bab3	0,13	0,43	0,66	0,55
Bab4	0,15	0,36	0,65	0,39
Bab5	0,18	0,38	0,68	0,43
Imb 1	n.d. ^a	0,51	0,64	0,31
Imb 2	n.d.	0,52	0,66	0,57
Imb 3	n.d.	0,56	0,58	n.d.
Imb 4	n.d.	0,58	0,62	n.d.
Ita 1	0,29	0,35	n.d.	0,52
Ita2	0,12	0,49	0,61	0,64
Ita3	0,11	0,49	0,67	0,74
Ita4	0,06	0,48	0,63	0,75
Ita5	0,11	0,53	0,64	0,78
Ita6	0,07	0,48	0,61	0,71
Ita7	0,10	0,49	0,64	0,66

Ita8	0,07	0,55	0,57	0,76
Ts:	18 α (H)-22,29,30-trisnorhopano;		Tm:	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano;
	^a n.d.: não detectado (C ₃₁ β α e/ou Ts)			

Esteranos

Como os hopanos, os esteranos sedimentares são também susceptíveis a transformações com o tempo, partindo de sua configuração estérica biológica para a configuração estérica geologicamente mais estável (Mackenzie *et al.*, 1980, 1982; Lichtfouse e Rullkotter, 1994). A abundância relativa dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ em óleos reflete a distribuição em número de carbonos dos esteróis na MO da rocha geradora desses óleos. Em geral, a predominância do esterano C₂₇ sobre C₂₈ e C₂₉ sugere fonte de MO de algas marinhas para os produtos de petróleo que contaminam os sedimentos, enquanto a preeminência do esterano C₂₉ pode indicar produtos de petróleo de fonte terrestre (Peters e Moldowan, 1993; Zaghdien *et al.*, 2007). O cromatograma de íons extraído para os esteranos (*m/z* 217) é complexo e reflete a presença de vários estereoisômeros. A faixa de C₂₇-colestanos, C₂₈-ergostanos e C₂₉-estigmastanos foram fracamente identificadas e não puderam ser quantificadas. A identificação sugere mistura de óleo intemperizado de ambas as origens, marinha e terrestre.

Análise Isotópica dos *n*-alcanos individuais por CG/C/EMRI

A composição isotópica de moléculas individuais depende de um número muito grande de fatores, dentre os quais merecem destaque a própria composição isotópica da fonte e o fracionamento desta durante o processo de diagênese (Ortiz *et al.*, 2004). Sabe-se também que lipídeos de uma mesma fonte apresentam valores de razão isotópica semelhante. Com base nisso, qualquer diferença significativa (> 3%) na composição isotópica de uma classe de lipídios, por exemplo, sugere que estes têm diferentes fontes (Gong e Hollander, 1997). A análise por CG/C/EMRI tem provado ser particularmente útil para identificar a origem da matéria orgânica nos casos onde diversas fontes são possíveis (Meyers, 2003, 2007; Meyers *et al.*, 2006).

Com o objetivo de ajudar a elucidar as reais fontes de contribuição da MO, apenas os pontos em que foram observadas uma grande variedade de fontes foram analisados por CG/C/EMRI (Ita1, Ita2, Ita4, Ita6, Bab1, Bab2, Imb1, Imb3 e Imb4). Os valores do $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais para estes pontos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Dados da análise isotópica dos *n*-alcanos individuais em sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu, Santa Catarina, Brasil

	Bab1	Bab2	Imb1	Imb3	Imb4	Ita1	Ita2	Ita4	Ita6
<i>n</i> C ₁₆	-40,6	-26,4	-23,0	-26,0	-28,1	-24,9	-25,3	-24,5	-26,5
<i>n</i> C ₁₇	-41,8	-34,0	-25,1	-26,1	-25,8	-27,4	-22,3	-27,0	-26,2
<i>n</i> C ₁₈	-26,8	-24,4	-24,6	-26,6	-26,2	-13,8	-26,2	-26,2	-28,9
<i>n</i> C ₁₉	-36,2	-25,0	-24,4	-26,8	-34,7	-24,0	-32,6	-26,4	-28,6
<i>n</i> C ₂₀	-30,0	-30,9	-26,6	-26,7	-25,8	-21,3	-29,0	-29,3	-29,2
<i>n</i> C ₂₁	-26,2	-24,7	-24,6	-26,3	-27,9	-22,2	-25,3	-33,4	-29,5
<i>n</i> C ₂₂	-28,8	-27,8	-26,5	-26,9	-26,5	-25,3	-28,5	-27,9	-29,7
<i>n</i> C ₂₃	-39,6	-29,4	-29,4	-27,2	-31,6	-23,9	-36,9	-31,2	-30,9
<i>n</i> C ₂₄	-30,0	-30,8	-25,1	-27,5	-27,7	-26,9	-29,7	-28,6	-30,9
<i>n</i> C ₂₅	-32,5	-29,4	-28,0	-27,5	-28,5	-30,3	-31,0	-29,6	-31,2
<i>n</i> C ₂₆	-34,5	-31,3	-29,1	-27,8	-29,6	-30,4	-30,8	-31,9	-32,8
<i>n</i> C ₂₇	-29,3	-33,7	-29,3	-28,4	-24,1	-31,3	-28,3	-31,2	-33,7
<i>n</i> C ₂₈	-36,2	-33,7	-29,9	-30,6	-30,5	-27,4	-34,7	-30,5	-32,2
<i>n</i> C ₂₉	-33,1	-37,0	-32,0	-31,5	-33,7	-34,7	-34,5	-34,4	-33,4
<i>n</i> C ₃₀	-33,2	-35,1	-27,7	-31,2	-29,6	-32,4	-34,8	-31,9	-34,5
<i>n</i> C ₃₁	-31,8	-34,7	-29,0	-32,9	-29,3	-35,8	-31,1	-33,7	-34,3
<i>n</i> C ₃₂	-31,2	-33,9	-34,5	-29,6	-27,5	-31,8	-30,0	-32,8	-34,1
<i>n</i> C ₃₃	-31,8	-30,6	-29,0	-26,3	n.d.	-33,5	-29,3	-28,8	-31,2
<i>n</i> C ₃₄	-28,3	-29,2	n.d.	-28,9	n.d.	n.d.	-26,5	-30,3	-31,9

^an.d. = não detectado

Para as amostras analisadas por CG/C/EMRI foram detectados *n*-alcanos variando entre 14 e 37 átomos de carbono. *n*-Alcanos de origem aquática (*n*C₁₅, *n*C₁₇, *n*C₁₉) mostraram valores na faixa de -24,7 a -41,8‰ para Baía da Babitonga, -23,0 a -34,7‰ para Imbituba e -13,8 a -35,6‰ para o rio Itajaí-Açu; enquanto que *n*-alcanos provenientes de plantas vascularizadas (*n*C₂₇, *n*C₂₉, *n*C₃₁) apresentaram valores variando de -29,3 a -37,0‰ para Baía da Babitonga, -24,1‰ a -33,7‰ para Imbituba e -28,3‰ a -35,8‰ para rio Itajaí-Açu. Os resultados indicam que as amostras consistem em diferentes proporções de lipídeos provenientes de ceras de folhas epicuticulares derivadas da rota C3

(Bendle *et al.*, 2006). Para as amostras da Baía da Babitonga (Bab1 e Bab2) os *n*-alcanos de origem aquática apresentaram valores menores de $\delta^{13}\text{C}$, mais enriquecidas de ^{13}C . Augenstein (1999) mostrou que para amostras de petróleo e combustíveis fósseis o $\delta^{13}\text{C}$ é mais enriquecido do isótopo mais leve, podendo variar de -22‰ a valores menos que -50‰.

Na figura 4.5 o padrão “zigue-zague” dos *n*-alcanos em relação ao $\delta^{13}\text{C}$ é observado. Silva *et al.* (2008b) em estudo em sedimentos do Lago Mar Chiquita (Argentina) observaram que os *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono são mais enriquecidos em ^{13}C que os pares e que essa diferença na composição isotópica específica mostra a diferença de origem entre eles. Para os pontos Imb3 e Ita6 este padrão não foi observado indicando a não variação de fontes para os *n*-alcanos detectados. Sabe-se que produtos derivados de petróleo contribuem com *n*-alcanos na faixa estudada (*n*-C₁₄ a *n*-C₃₇) e com valores de $\delta^{13}\text{C}$ menores que -20‰.

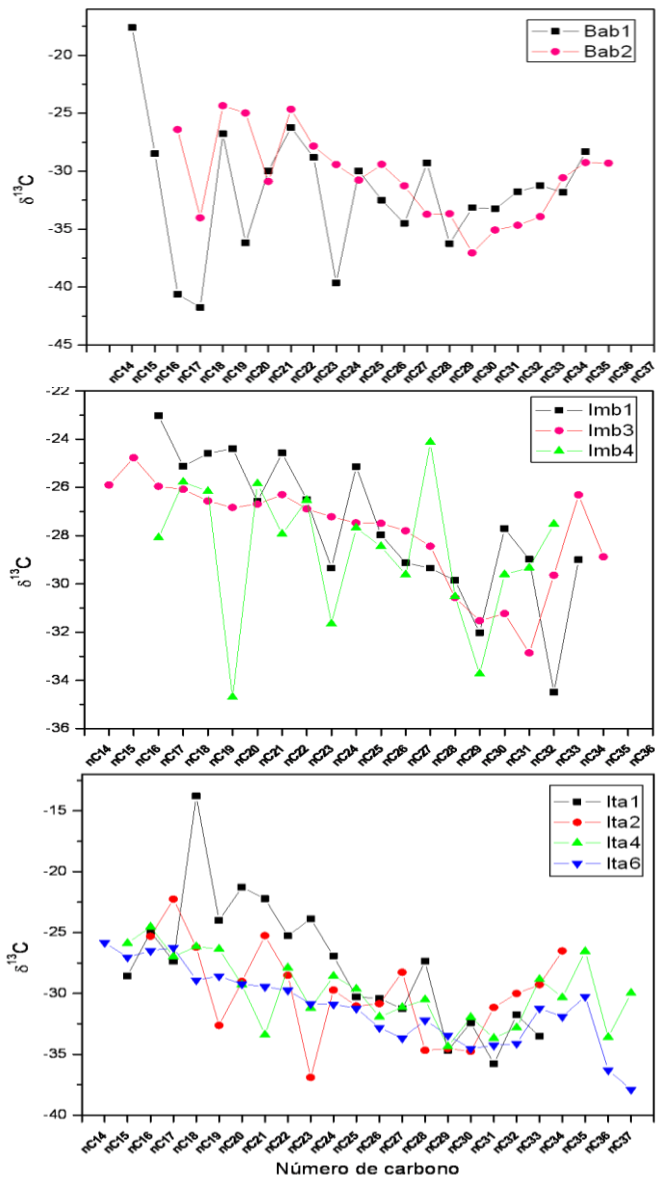


Figura 4.5. Perfil de distribuição da composição isotópica individual de n -alcanos vs. número de carbonos.

4. Fração dos Hidrocarbonetos Aromáticos

Os HPA podem ser introduzidos em ecossistemas marinhos por uma variedade de fontes incluindo derramamento de óleo, despejo de efluentes urbanos e industriais, ar atmosférico e/ou serem provenientes de fonte biogênica e/ou produtos da diagênese (Yunker *et al.*, 2002; Fang *et al.*, 2003; Hartmann *et al.*, 2004; Meneconi, 2007; Medeiros e Simoneit, 2008). A distribuição dos HPA é muito útil para diferenciar as origens, particularmente distinguir hidrocarbonetos petrogênicos dos pirogênicos.

As concentrações dos HPA individuais nas regiões portuárias de Santa Catarina variaram significativamente (ver valores no Apêndice II). Em vários estudos de meio ambiente, relacionados a fontes de HPA, as concentrações são reportadas como a soma dos compostos tri ao hexa aromáticos, i.e. HPA com massa molar 178, 202, 228, 252 e 276 g mol⁻¹. Entretanto, este parâmetro é questionável em áreas onde ocorre uma significativa contribuição por derivados de petróleo, já que ele não leva em consideração os homólogos alquilados e a origem dos hidrocarbonetos. Por esta razão, neste estudo serão utilizados os hidrocarbonetos individuais e a soma de todos os HPA identificados e quantificados (HPA) como mostrado na Tabela 4.6. Em geral, estes constituintes derivam de fontes antropogênicas, com exceção do reteno e perileno.

Concentrações de HPA em sedimentos das regiões da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu variaram de 35,2 ng g⁻¹ (Ita1) a 6021,6 ng g⁻¹ (Imb4). Os pontos Imb2, Imb4, Ita3, Ita5, Ita6, Ita7 e Ita8 apresentaram concentrações maiores que 500 ng g⁻¹, que é um indicativo de amostras altamente poluídas por HPA (Venturini e Tommasi, 2004).

Os maiores valores de HPA, para as três regiões, foram encontrados dentro das áreas portuárias, marinas e estaleiros indicando um aumento no aporte de HPA nestas regiões. As variações espaciais dos HPA também indicam sua subsequente diluição para sedimentos menos poluídos, resultado da diminuição da concentração em direção à alto mar. Para a Baía da Babitonga o alto valor de HPA encontrado para o sítio Bab2 localizado no canal do porto (469,7 ng g⁻¹) em contraste ao ponto Bab1 (233,4 ng g⁻¹) localizado dentro da área portuária pode ser explicado pela ausência de tubo de dragagem neste ponto quando comparado ao ponto Bab1. O mesmo processo de dragagem pode explicar os menores valores encontrados para os pontos Ita2 (341,5 ng g⁻¹) e Ita4 (352,0 ng g⁻¹) paralelos aos portos de Itajaí e Navegantes, respectivamente. Os valores de HPA encontrados foram comparados aos

valores reportados para sedimentos superficiais de ambientes moderado a altamente poluídos por HPA ao redor do mundo (Tolosa *et al.*, 2004 e referências citadas; Fang *et al.*, 2003 e referências citadas) e Brasil. Para os níveis brasileiros a Baía de Guanabara apresentou variação de 91 a 8035 ng g⁻¹ (Meneconi *et al.*, 2002) e 77 a 775 ng g⁻¹ (Silva *et al.*, 2007); para Baía de Todos os Santos, de 8 a 4163 ng g⁻¹ (Venturini e Tommasi, 2004); Lagoa dos Patos, 37,7 a 11779,9 ng g⁻¹ (Medeiros *et al.*, 2005) e Porto de Santos, 80 a 42390 ng g⁻¹ (Nishigima *et al.*, 2001). Os níveis encontrados para as regiões estudadas foram semelhantes ou menores que as concentrações reportadas.

Tabela 4.6. Concentrações (ng g⁻¹ sed.) de HPA determinada por CG/EM nas regiões estudadas

	Bab1	Bab2	Bab3	Bab	Bab	Imb1	Imb2	Imb3	Imb4	Ita1	Ita2	Ita3	Ita4	Ita5	Ita6	Ita7	Ita 8
Naph	0,4	0,2	0,1	n.d.	0,1	0,3	0,1	0,6	0,6	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
Emetil-	^b n.c.	8,7	0,4	n.c.	n.c.	13,3	25,0	387,0	108,5	n.c.	9,1	34,3	7,0	56,7	114,	50,3	25,6
Ace	0,6	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	1,2	12,3	n.d.	3,3	n.d.	n.d.	0,2
Flu	1,4	4,5	n.d.	n.d.	0,5	1,1	1,9	43,4	4,9	n.d.	5,7	22,9	n.d.	13,2	2,5	1,7	0,9
Emetil-Flu	13,6	7,6	5,1	4,4	3,5	10,1	39,3	445,1	44,4	2,2	8,4	19,6	13,5	35,1	76,0	54,0	31,4
Phe	3,5	20,8	1,7	n.d.	0,9	10,9	31,0	363,1	53,4	1,1	13,1	25,0	2,3	33,0	12,4	7,8	6,6
Emetil-Phe	73,6	58,7	23,8	16,	8,9	71,4	255,	2138,	302,0	8,5	46,8	80,1	129,	190,	332,	190,	199,
An	n.d.	6,6	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	1,0	16,1	4,1	n.d.	6,0	13,1	n.d.	12,3	n.d.	n.d.	n.d.
Fl	20,1	33,8	7,3	4,8	2,3	6,1	15,9	115,6	15,9	0,7	17,6	29,9	6,7	41,6	9,6	6,7	11,4
Py	1,6	26,6	1,5	0,2	0,5	8,9	96,1	78,3	27,5	0,5	14,7	22,8	6,4	33,6	9,3	5,9	11,6
Emetil-Py	11,0	25,0	11,9	7,3	5,2	62,8	130,	837,6	175,5	1,8	12,8	15,0	24,9	33,2	37,4	24,0	37,4
BzA	6,9	35,7	7,1	4,6	3,1	9,3	24,9	131,8	46,3	n.d.	22,9	38,7	6,0	42,8	5,2	4,3	7,8
Chry	7,9	30,3	6,8	4,0	2,7	18,9	42,1	207,9	48,7	n.d.	17,1	28,7	7,8	36,8	8,6	5,4	11,3
Bz(b)Fl	16,9	48,9	11,2	9,1	5,7	18,0	33,1	268,2	28,0	3,6	28,7	34,4	13,9	48,8	13,8	12,3	15,1
Bz(k)Fl	3,0	17,9	2,0	1,6	0,9	2,3	8,1	49,3	5,7	0,3	12,0	16,0	3,9	17,2	3,1	2,0	3,1
BeP	11,1	14,0	6,5	5,4	3,5	16,5	45,0	324,9	38,9	1,6	6,3	6,7	9,5	16,7	8,4	5,7	11,8
BaP	6,9	26,8	4,2	2,7	2,3	7,2	28,0	167,9	32,8	2,3	18,8	23,8	6,0	29,6	4,2	4,6	7,2
IndP	14,3	35,5	4,9	6,5	3,9	3,1	11,6	84,5	14,3	1,6	18,9	34,3	10,4	38,7	6,8	6,0	6,4
DbzA	4,7	5,2	55,7	4,9	n.d.	5,1	5,5	21,7	10,0	n.d.	7,3	9,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,3
BPer	5,7	8,9	4,2	4,7	3,9	4,8	10,4	44,6	11,5	3,5	6,3	8,4	4,5	9,4	4,5	4,1	5,0
Ac	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,2	1,0	n.d.	0,9	10,6	n.d.	2,6	n.d.	n.d.	0,2
DBzT	0,6	1,4	0,4	0,3	0,4	0,8	3,4	22,1	6,8	n.d.	0,7	1,9	0,5	2,7	2,9	1,3	2,0
Emetil-	4,8	38,0	2,1	1,3	1,6	n.d.	21,4	38,6	43,9	69,	106,	52,7	66,9	12,5	89,0	252,	87,1
Ret	2,6	n.d.	2,4	1,7	0,8	0,9	2,2	1,5	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Per	22,2	13,5	8,1	8,5	6,0	4,2	7,6	13,8	6,8	7,3	44,7	53,3	55,6	59,7	61,6	67,1	76,8
HPA	233,	469,	167,	88,	56,9	288,	906,	6021,	1074,	35,	341,	580,	352,	827,	820,	506,	543,

^an.d.=Não Detectado; ^bn.c.=Não Calculado; Naph: Naftaleno; Ace: Acenaftileno; Flu: Fluoreno; Phe: Fenantreno; An: Antraceno; Fl: Fluoranteno; Py: Pireno; BzA: Benzo(a)antraceno; Chry: Criseno; Bz(b)Fl: Benzo(b)fluoranteno; Bz(k)Fl: Benzo(k)fluoranteno; BeP: Benzo(e)pireno; BaP: Benzo(a)pireno; IndP: Indeno(1,2,3-cd)pireno; DbzA: Dibenzo(a,h)antraceno; BPer: benzo(g,h,i)perileno; Ac: Acenafteno; DBzT: Dibenzotiofeno; Ret: Reteno; Per: Perileno; HPA=Total hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Uma característica interessante é que tais variações de concentração de HPA não foram observadas para os hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (HAR). No entanto, importantes contribuições de fontes antropogênicas foram reconhecidas na fração dos hidrocarbonetos alifáticos previamente discutidos. Esta diferença de distribuição entre HAR e HPA pode se dar devido aos HAR apresentarem uma mistura de origens, naturais e antropogênicas, e por outro lado, os HPA são essencialmente representativos da segunda fonte. O aporte de plantas pode estar sobrepondo os valores de HAR, sendo a contribuição antropogênica observada mais facilmente através dos HPA e hopanos. Entretanto, se considerarmos as variações nos níveis de MCNR, que é principalmente atribuído a fontes poluentes, não aparecem covariações com os níveis de HPA, indicando que esses grupos de hidrocarbonetos não apresentam velocidades de contribuição similares.

Concentrações de HPA não apresentaram significativa correlação com a quantidade de COT nos sedimentos. Vários autores, no entanto, reportaram preferencial associação dos HPA com partículas ricas em compostos orgânicos, principalmente silte e argila (Boehm e Farrington, 1984; Knezovich *et al.*, 1987). A relação entre HPA e COT é comumente interpretada em termos da propriedade lipofílica dos HPA que favorece sua partição em matrizes orgânicas. Nas amostras estudadas a falta de correlação entre os HPA e a fração orgânica pode ser associada ao fato de que a maioria dos sedimentos coletados está dentro da área de dragagem dos portos, sendo estes fundos bastante remexidos, o que afeta o mecanismo de sorção dos HPA com os sedimentos.

Levando em consideração valores orientadores de níveis de HPA, somente o ponto Imb3 excedeu ao limite estabelecido pelo Guia de Qualidade de Sedimentos NOAA SQG, para sedimentos marinhos (THPA de 4022 ng g⁻¹ como ERL – *effects range-low*). ERL é o valor limite a partir do qual a toxicidade poderia ser observada em espécies sensíveis. Outro limite bastante utilizado é o PEL – *probable effects level* (com concentração de 16770 ng g⁻¹), valor acima do qual se espera que ocorram frequentemente efeitos adversos (Long e Combes, 1995; Hartmann *et al.*, 2004; Tolosa *et al.*, 2005). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (Cetesb) estabelecem valores orientadores para HPA em águas e solos, porém nenhum dado para sedimento é fornecido.

HPA de origem natural ou diagenético, como reteno (Ret) e perileno (Per), são geralmente encontrados em sedimentos marinhos

(Bouloubassi e Saliot, 1993). Perileno é também sintetizado por organismos, como bactérias, algas e fungos em águas marinhas (Wakeham *et al.*, 1996). Quando encontrado em valores maiores que 10% do total de HPA com 5 anéis o perileno é atribuído a fonte biogênica (Venkatesan, 1988). Entretanto, processos pirolíticos podem também gerar perileno (Readman *et al.*, 2002). O reteno pode ser encontrado como derivado da desidrogenação do ácido abiético em alguns diterpenoides e triterpenoides que são abundantes em plantas terrestres e cinzas de madeira (Neff, 2002).

Perileno foi encontrado em todos os pontos de amostragem variando de 6,0 (Bab5) a 76,8 ng g⁻¹ (Ita8) e reteno foi detectado somente nos pontos Bab1, 3, 4 e 5, Imb1, 2 e 3 e Ita 2 (variando de 0,2 ng g⁻¹, para Ita2 a 2,6 ng g⁻¹ para Bab1). Valores de perileno maiores que 10% do total de HPA penta aromáticos foram encontrados em todos os pontos amostrados da região da Baía da Babitonga e do rio Itajaí-Açu (Figura 4.6), caracterizando estas regiões como contendo perileno de fontes biogênicas. Esta evidência pode ser tomada como verdadeira para estes ambientes devido à grande contribuição de hidrocarbonetos de fontes biogênicas encontrados para estes ambientes. Para as estações de Imbituba, que apresentaram valores menores que 10% de perileno em relação aos pentaromáticos, Fang *et al.* (2003) sugerem um predomínio de fonte pirolítica para este composto. Porém, estes dados devem ser tomados com cuidado, uma vez que valores maiores que 3 ng g⁻¹ (valor limite encontrado para origem pirolítica) foram encontrados para este ambiente (Tolosa *et al.*, 2004).

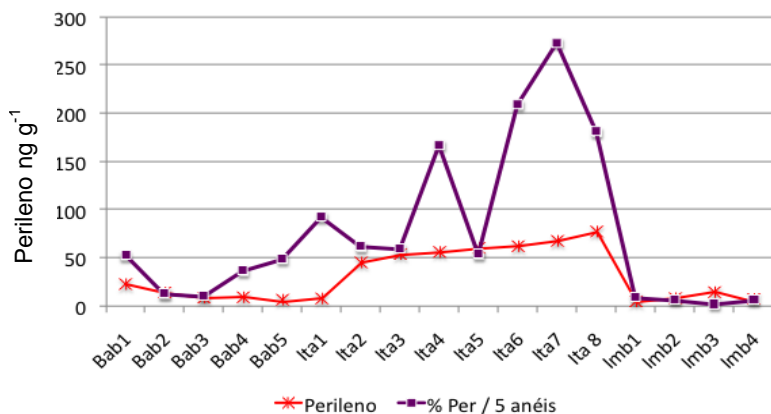


Figura 4.6. Gráfico da concentração de perileno e porcentagem relativa em relação aos isômeros pentaromáticos para os pontos estudados.

Dibenzotiofeno (DBzT) e seus homólogos alquilados (C_1 e C_2 DBzT) estão sempre presentes em óleos crus e suas concentrações são dependentes da quantidade de enxofre (Mille *et al.*, 2007). Os DBzT são geralmente utilizados como indicadores de contaminação por petróleo (Asia *et al.*, 2009). Uma concentração significativa de DBzT foi encontrada no ponto Imb3 (22,1 ng g⁻¹). Entretanto, baixos níveis foram detectados nas demais estações (entre 0,3 a 6,8 ng g⁻¹), com exceção para o ponto Ita1, onde DBzT não foi detectado.

Sedimentos contaminados por HPA que sofreram intemperismo apresentam uma distribuição diferente daqueles contendo HPA introduzidos recentemente. Os naftalenos são mais susceptíveis à degradação e sua distribuição relativa diminui em relação aos fluorantenos, fenantrenos, dizenzotiofenos e crisenos, como pode ser observado nos sedimentos analisados (Tabela 4.6). Outro fator é a distribuição dos isômeros dos naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos. Ela passa de uma distribuição gaussiana, com máximo nos isômeros alquilados com 2 e 3 átomos de carbono para uma distribuição crescente com máximo para o isômero de maior alquilação (Wang *et al.*, 2001). Isto pode ser observado porque os isômeros de maior alquilação e HPA de maior massa molar são mais resistentes à degradação (Meneconi, 2007).

Considerando a figura 4.6, as amostras de sedimento de Imbituba apresentaram distribuição gaussiana para fenantreno e seus homólogos alquilados, caracterizando este ambiente como contendo HPA introduzidos recentemente. Em contraste, as regiões do rio Itajaí-Açu e Baía da Babitonga apresentaram uma distribuição de fenantreno e homólogos predominantemente em ordem crescente: Fenantreno < C1 fenantreno < C2 fenantreno < C3 fenantreno; representando regiões já intemperizadas.

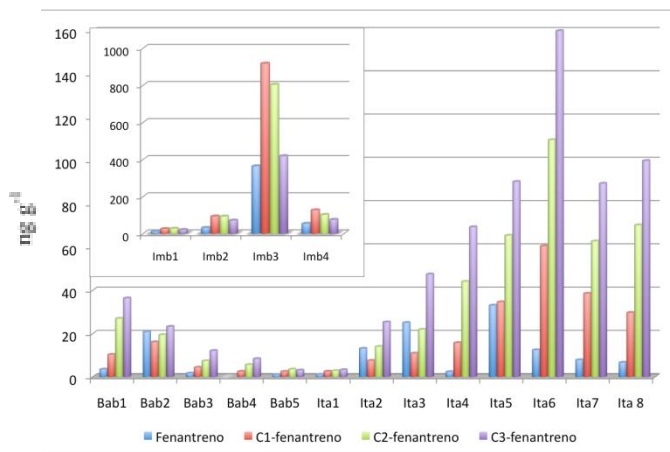


Figura 4.7. Distribuição de fenantreno e seus homólogos alquilados nos sedimentos superficiais estudados.

Razões diagnósticas entre as concentrações de pares de isômeros sobre os parentais não substituídos de séries específicas podem ser utilizadas para diferenciar fontes de HPA em sedimentos. Hidrocarbonetos petrogênicos são caracterizados pela predominância de compostos alquilados em relação a seus parentais homólogos e pela dominância de HPA condensados de baixa massa molar (2-3 anéis) sobre os de alta massa molar (4-6 anéis) (Mille *et al.*, 2006; Asia *et al.*, 2009). A temperatura é um parâmetro signficante na formação dos HPA. HPA alquilados são formados a baixas temperaturas (<800°C), sob aquecimento lento e controlados por processos termodinâmicos, como na formação de petróleo, enquanto que seus parentais homólogos são formados a altas temperaturas, sob aquecimento mais rápido e controlado por processos cinéticos, como ao que acontece durante a combustão devido ao processo de craqueamento térmico (Blumer, 1976). Diversas razões foram calculadas com o objetivo de identificar as diferentes fontes de HPA nos sedimentos (Tabela 4.7).

Comparações entre conjuntos de razões diagnósticas baseadas na diferença de estabilidade termodinâmica dos HPA foram usadas na tentativa de identificar suas fontes nas amostras de sedimento estudadas. A razão antraceno/[antraceno+fenantreno] ($An/\Sigma 178$) menor que 0,1 frequentemente indica fonte petrogênica enquanto que razão maior que 0,1 reflete fonte por combustão (Budzinski *et al.*, 1997). Os valores encontrados para as regiões portuárias variaram de 0,12 a 0,49, caracterizando as fontes de HPA das regiões estudadas como sendo de

origem pirolítica. Esta razão deve ser analisada com cuidado uma vez que o par de compostos fenantreno e antraceno possuem diferença de estabilidade termodinâmica pequena entre os isômeros, diminuindo a capacidade de identificar as fontes de HPA ($\Delta f = 5,9 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Se considerarmos a razão diagnóstica fluoranteno/pireno (Fl/Py), o valor limite entre fontes petrogênica e pirogênica é 1 (petrogênica < 1). Entretanto, a razão fluoranteno/[fluoranteno+pireno] (Fl/ $\Sigma 202$) mostra uma melhor habilidade de diferenciação entre os aportes de HPA, devido a sua maior diferença de estabilidade termodinâmica ($\Delta f = 24,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) e por apresentar limites mais detalhados para a fonte pirolítica. Valores menores que 0,4 são geralmente associados a fontes petrogênicas (óleo, diesel e carvão), entre 0,4 e 0,5 indicam queima de combustível fóssil líquido (óleo cru e veicular), enquanto que razões acima de 0,5 são geralmente encontradas para amostras de combustão de querosene, plantas, carvão e madeira (Budzinski *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 1999; 2002). Através desta razão, os pontos de Imbituba, Imb2 e Imb4, apresentaram HPA de origem predominantemente petrogênica, o ponto Imb1 indica combustão de combustível fóssil e as demais amostras apresentam características de combustão de madeira/vegetação/carvão.

Tabela 4.7. Razões diagnósticas de HPA em amostras coletadas nas regiões portuárias de Santa Catarina

	An/ $\Sigma 178$	Fl/ Py	Fl/ $\Sigma 202$	BzA/ $\Sigma 228$	IndP/ BPer	IndP/ $\Sigma 276$	BzA/ Chry	BaP/ BeP
Bab1	^a n.c.	12,97	0,93	0,46	2,50	0,71	0,87	0,62
Bab2	0,24	1,27	0,56	0,54	3,99	0,80	1,18	1,92
Bab3	n.c.	4,84	0,83	0,51	1,17	0,54	1,03	0,64
Bab4	n.c.	29,17	0,97	0,53	1,40	0,58	1,15	0,50
Bab5	n.c.	4,60	0,82	0,53	0,99	0,50	1,14	0,67
Imb1	0,49	0,69	0,41	0,33	0,64	0,39	0,49	0,44
Imb2	0,36	0,17	0,14	0,37	1,11	0,53	0,59	0,62
Imb3	0,30	1,48	0,60	0,39	1,89	0,65	0,63	0,52
Imb4	0,43	0,58	0,37	0,49	1,24	0,55	0,95	0,84
Ita1	n.c.	1,42	0,59	n.c.	0,46	0,31	n.c.	1,46
Ita2	0,31	1,20	0,54	0,57	2,99	0,75	1,33	2,98

Ita3	0,34	1,31	0,57	0,57	4,06	0,80	1,35	3,55
Ita4	n.c.	1,05	0,51	0,44	2,30	0,70	0,78	0,63
Ita5	0,27	1,24	0,55	0,54	4,10	0,80	1,16	1,78
Ita6	0,12	1,03	0,51	0,38	1,49	0,60	0,60	0,50
Ita7	0,14	1,13	0,53	0,44	1,48	0,60	0,80	0,81
Ita8	0,18	0,98	0,50	0,41	1,28	0,56	0,69	0,61

^an.c.= não calculado

A razão benzo(a)antraceno/[benzo(a)antraceno+criseno] (BzA/ Σ 228) abaixo de 0,2 implica fontes de petróleo e acima de 0,35 indica fontes de combustão (Yunker *et al.*, 2002). Outro diagrama de dupla razão utilizado foi BzA/ Σ 228 vs. Fl/ Σ 202 (Figura 4.8). O diagrama mostra que os HPA encontrados nos sedimentos apresentam características predominantemente de combustão, com exceção para o ponto Imb1 que apresentou características mistas para este diagrama e para o ponto Ita1, onde não foi detectado BzA. A razão BzA/ Σ 228 mostrou pouca capacidade de identificação das fontes de HPA, uma vez que compostos de m/z 228 apresentam pequena diferença de estabilidade termodinâmica ($\Delta f = 2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$).

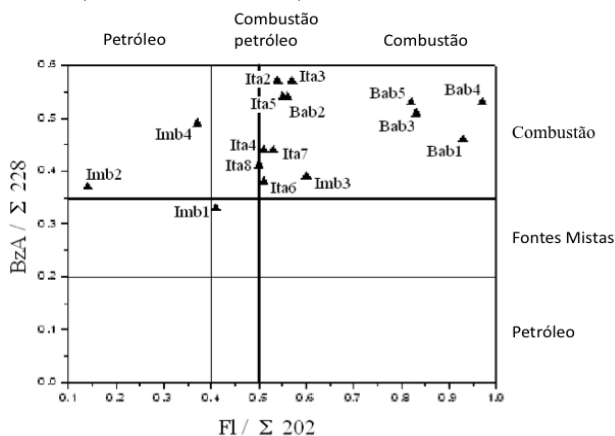


Figura 4.8. Diagrama cruzado de BzA/ Σ 228 vs. Fl/ Σ 202 para sedimentos superficiais das regiões portuárias de Santa Catarina.

Com base nisso, os valores de razão cruzada Indeno(1,2,3-cd)pireno / [Indeno(1,2,3-cd)pireno + benzo(ghi)perileno] (IndP/ Σ 276) foram também calculados. Esta razão fornece uma das melhores faixas

de estabilidade termodinâmica vs. cinética (petróleo vs. combustível), porém ela não é muito utilizada já que HPA de alta massa molar são raramente encontrados em produtos refinados de petróleo (Meneconi, 2007). Yunker *et al.* (2002) encontraram valores de $\text{IndP}/\Sigma 276$ menores que 0,2 para petróleo, entre 0,2 e 0,5 para combustível de petróleo e maiores que 0,5 para combustível de gramíneas/madeira/carvão. Analisando a figura 4.9 as amostras apresentaram valores maiores que 0,5 para $\text{IndP}/\Sigma 276$ e foram classificadas como produtos de combustível de gramíneas, madeira e carvão, com exceção do ponto Imb1 e Ita1 que foram classificados como produto de combustível de petróleo.

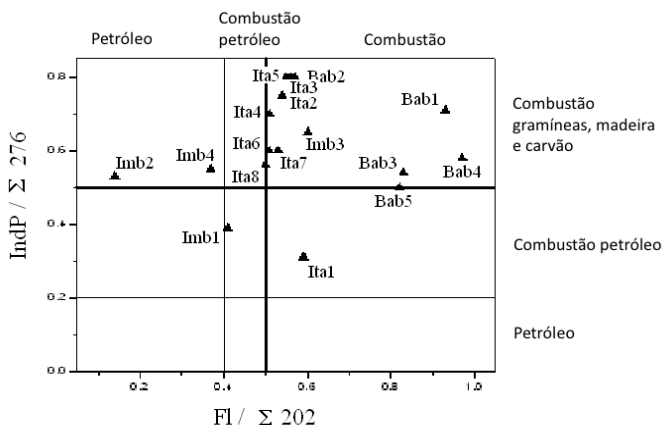


Figura 4.9. Diagrama cruzado para a razão de HPA $\text{IndP}/\Sigma 276$ vs. $\text{Fl}/\Sigma 202$ para sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu.

Como indicado por Hartmann *et al.* (2004) razões de isômeros tais como Benzo(a)antraceno/Criseno (BzA/Chry) ou Benzo(a)pireno/Benzo(e)pireno (BaP/BeP) também podem ser utilizadas para distinguir entre as possíveis fontes de HPA. Valores calculados para as amostras analisadas podem ser comparados aos encontrados para diversos materiais e sedimentos como mostrado na Tabela 4.8 (Dickhut *et al.*, 2000; Hartmann *et al.*, 2004). As razões para BzA/Chry foram de $1,07 \pm 0,13$ (n=5), $0,67 \pm 0,20$ (n=4) e $0,96 \pm 0,31$ (n=8) para Baía da Babitonga, Imbituba e Itajaí-Navegantes, respectivamente. E para BaP/BeP foram de $0,87 \pm 0,59$ (n=5), $0,60 \pm 0,18$ (n=4) e $1,54 \pm 0,92$ (n=8), respectivamente.

Tabela 4.8. Razões diagnósticas de materiais que podem contribuir com HPA de alta massa molar para sedimentos costeiros marinhos (Hartmann *et al.*, 2004)

Fonte	BaA/Chry	BaP/BeP
Exaustão de automóvel ^a	0,53±0,06	0,88±0,13
Carvão ^a	1,11±0,06	1,48±0,03
Fuligem de madeira ^a	0,79±0,13	1,52±0,19
Emissões de fundições ^a	0,60±0,06	0,81±0,04
SRM1650 ^b	0,30±0,07	0,14±0,04
SRM1597 ^b	1,59±0,16	1,83±0,18

^aRazão fornecida por Dickhut *et al.* (2000); ^bRazão calculada pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia. SRM1650=Material Particulado de Diesel; SRM1597=Alcatrão de Carvão.

As razões para os materiais de referência foram correlacionadas uma contra as outras na tentativa de estabelecer possíveis linhas de diferenciação (Figura 4.10). Os sedimentos da Baía da Babitonga ficaram à direita de qualquer linha de potencial mistura. Este fato pode ser devido ao enriquecimento de BaA contra Chry durante o transporte atmosférico (Dickhut *et al.*, 2000). O valor médio para as amostras de Imbituba ficou na linha entre SRM1650, material particulado de diesel, e SRM1597, alcatrão de carvão, ficando mais próximo da amostra proveniente de material particulado de diesel, o que sugere uma maior contribuição de HPA de alta massa molar desta fonte. As amostras do rio Itajaí-Açu ficaram na linha entre o padrão de fuligem de madeira e SRM1597, tendo a média mais similaridade com amostra proveniente de fuligem de madeira.

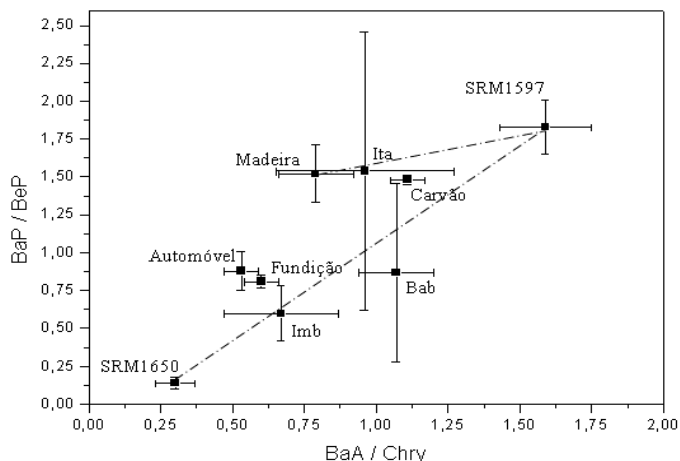


Figura 4.10. Razão de fontes de HPA utilizando materiais de referência selecionados (fuligem de madeira, exaustão de automóvel, emissões de fundições, carvão, SRM1650 material particulado de diesel, e SRM1597 alcatrão de carvão) relativo às médias das razões para sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e foz do rio Itajaí-Açu.

Na Tabela 4.9 os pontos de amostragem estudados foram classificados de acordo com a origem dos HPA utilizando como base os diferentes critérios apresentados anteriormente. Está claro que a classificação é dependente do critério escolhido. É importante sempre levar em consideração a habilidade de diferenciação das razões em função da diferença de estabilidade termodinâmica entre os isômeros.

Em geral, as amostras da Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu apresentaram HPA provenientes de combustão de madeira/vegetação/carvão para todas as razões analisadas. Somente para a razão $IndP/\Sigma 276$ o ponto Ita1 apresentou característica de combustão de petróleo. Sabe-se que HPA de alta massa molar, como o Indeno(1,2,3-cd)pireno, são dificilmente encontrados em derivados de petróleo (Meneconi, 2007) e esta razão pode não representar a verdadeira fonte de HPA para este ponto, como confirmado pelo cálculo das outras razões.

Quando analisamos a razão $Fl/\Sigma 202$ as amostras Imb2 e Imb4 apresentaram HPA com predominância de origem petrogênica, devido à elevada concentração relativa de Py. Entretanto, quando comparado às demais razões esta origem não é confirmada, predominando

características pirogênicas para estas mesmas amostras. Os resultados indicam que a quantidade de pireno que deve estar entrando nestes sedimentos pode ser proveniente de outras fontes, como por exemplo ar atmosférico (Dickhut *et al.*, 2000), uma vez que somente para esta razão houve um enriquecimento do HPA de origem petrogênica. A amostra Imb1 foi classificada como HPA de origem de combustão de petróleo e ou mista para mais de um parâmetro analisado. O ponto Imb1 localiza-se na entrada da enseada do porto onde, os barcos costumam ficar atracados a espera dos rebocadores para manobras. Para o ponto Imb3, onde alta quantidade de HPA foi observada, foi classificada por todas as razões analisadas como pirolítico, entretanto se compararmos com os dados já analisados uma mistura de origens pode ser sugerida. Os HPA de Imbituba foram caracterizados como de contaminação recente segundo a distribuição de fenantreno e seus homólogos alquilados, sendo um indicativo de possível despejado dos navios.

Tabela 4.9. Classificação dos sedimentos amostrados nas três regiões portuárias de Santa Catarina

Razões	Origem pirogênica	Mista	Petrogênica
An/Σ178	>0,1 Todos os pontos		<0,1
Fl/Σ202	>0,5(querosene, grama, carvão, madeira) Todos os Bab e Ita; Imb3	Imb1	<0,5 Imb2 e Imb4
BzA/Σ228	>0,35 Demais pontos	Imb1	<0,2
IndP/Σ276	0,2-0,5(Combustão de petróleo) Ita1, Imb1 >0,5(Combustão grama/madeira/carvão) Demais pontos		<0,2

5. Fração dos alcoóis alifáticos e esteróis

Para uma avaliação mais completa das condições de preservação de sedimentos marinhos e estuarinos é necessário obter diferentes fontes de informações sobre o mesmo ambiente. Desta forma, outra classe de compostos que gera dados sobre a MO presente nos sedimentos superficiais é a distribuição de esteróis e da série homóloga de alcoóis alifáticos.

Inicialmente, curvas de calibração de dois *n*-alcoóis (C_{19} e C_{20}) e sete esteróis (androstanol, coprostanol, colesterol, colestanol, ergosterol, estigmasterol e β -sitosterol) em sua forma derivatizada e não derivatizada com concentrações de 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram obtidas em triplicata (Tabela 4.10).

Na forma não derivatizada todos os compostos apresentaram melhor resposta linear do que quando sob a forma de trimetilsilil éteres (TMS). Entretanto, como esperado, os coeficientes angulares mostraram maior sensibilidade e também menor LD e LQ para os compostos em sua forma derivatizada. O LD do instrumento para o coprostanol para as formas não derivatizadas e derivatizadas foram de 2,9 e 0,9 ng g^{-1} , respectivamente. Kawakami e Montone (2002) reportaram para TMS-coprostanol valores de coeficiente de correlação e LD de 0,992 e 1,0 ng g^{-1} , respectivamente, valores próximos aos encontrados neste estudo (0,9838 e 0,9 ng g^{-1}). Amostras de sulfato de sódio (10 g) foram fortificadas com 10 μg de cada padrão. Um valor significativo de coeficiente de variação (CV 8,8-19,7%) foi encontrado para os compostos em sua forma não derivatizada, sendo eles superiores aos valores de CV apresentados para esteróis e *n*-alcoóis na forma de trimetilsilil éteres (CV 1,9-15,8%).

É importante mencionar que não foram observadas diferenças significativas para as razões geoquímicas calculadas utilizando as concentrações de esteróis obtidas pelos dois métodos.

A determinação simultânea dos 7 esteróis e 2 *n*-alcoóis em suas formas não derivatizadas indicaram que o método pode ser usado para estes compostos em concentração de micrograma por grama de sedimento. Entretanto, a derivatização se torna necessária para amostras contendo esteróis e *n*-alcoóis em níveis traço (nanograma por grama de sedimento). Desta forma, neste trabalho foi utilizado o método com etapa de derivatização para as amostras de sedimentos superficiais estudadas.

Tabela 4.10. Parâmetros analíticos para padrões de *n*-alcoóis e esteróis

Esteróis e <i>n</i> -alcoóis	r	LD ^a	LQ ^a	Recuperação ^b	DP	CV ^b
Não derivatizado						
C ₁₉ -OH	0,9992	207,2	627,8	88	10,5	11,9
C ₂₀ -OH	0,9993	27,4	82,9	87	7,6	8,8
Androstanol	0,9999	13,6	41,1	83	11,7	14,1
Coprostanol	0,9995	2,9	8,9	75	12,9	17,2
Colesterol	0,9996	3,5	10,5	76	12,7	16,7
Colestanol	0,9995	5,9	17,9	78	11,5	14,8
Ergosterol	0,9993	21,1	64,0	72	14,2	19,7
Estigmasterol	0,9995	8,5	25,7	72	13,0	18,1
β-Sitosterol	0,9996	6,3	19,1	68	13,2	19,2
Derivatizado						
C ₁₉ -OH	0,9901	4,3	13,1	93	7,8	8,4
C ₂₀ -OH	0,9894	34,8	105,4	96	5,1	5,4
Androstanol	0,9903	7,8	23,6	90	10,4	11,6
Coprostanol	0,9838	0,9	2,9	99	15,7	15,8
Colesterol	0,9917	10,1	30,6	92	2,0	2,2
Colestanol	0,9918	3,3	9,9	91	1,7	1,9
Ergosterol	0,9922	10,8	32,6	97	2,9	3,0
Estigmasterol	0,9920	1,9	5,7	94	2,0	2,1
β-Sitosterol	0,9921	4,3	13,0	100	4,8	4,8

r = coeficiente de correlação; LD = Limite de Detecção; LQ = Limite de Quantificação; DP = Desvio padrão; CV = Coeficiente de Variação em %; ^a ng g⁻¹; ^b (%).

Alcoóis Alifáticos

Os alcoóis alifáticos (*n*-alcoóis) são derivados principalmente de ésteres graxos em sedimentos marinhos. Eles são provenientes de duas fontes principais. Ceras epicuticulares de plantas superiores contribuem com alcoóis lineares na faixa de C₂₂ a C₃₄ (Jeng *et al.*, 2003). Já *n*-alcoóis na faixa de C₁₄ a C₂₀ podem ser derivados de bactérias (Volkman *et al.*, 2007; Medeiros e Simoneit, 2008).

Os *n*-alcoóis encontrados nos sedimentos foram quantificados e variaram de C₁₂ a C₃₂, com forte predomínio dos compostos pares de átomos de carbono sobre os ímpares (Apêndice III). Sua concentração total nos sedimentos variou de 4,39 (Ita1) a 54,53 µg g⁻¹ (Imb2), como mostrado na Tabela 4.11. Para sedimentos estuarinos ao sul da China, Hu *et al.* (2009) encontraram valores que variaram de 24,4 a 493,5 ng g⁻¹, já para sedimentos do nordeste dos Estados Unidos, Medeiros e Simoneit (2008) encontraram valores entre 11 e 6100 µg g⁻¹. Para Santa Catarina valores de 0,2 a 1,2 µg g⁻¹ são reportados na Lagoa da Conceição (Silva *et al.*, 2008) e 0,2 a 1,8 µg g⁻¹ em manguezais de Florianópolis (Mater *et al.*, 2004). Para sedimentos da região portuária da Baía da Babitonga valores de *n*-alcoóis totais pelo COT variaram de 8,8 a 27,8 µg g⁻¹ COT. Alexandre *et al.* (2006), para este mesmo ambiente, encontraram valores que variaram de 306 a 1599 µg g⁻¹/COT.

O IPC também foi calculado como um indicativo da contribuição relativa de *n*-alcoóis de origem biogênica. Os valores de IPC para os *n*-alcoóis entre C₂₁ e C₃₀ variaram de 4,4 (Imb2) a 12,9 (Ita2) (com média de 8,9) indicando contribuição de fonte biogênicas. Quando comparado ao valor de IPC para *n*-alcanos não foi observada a mesma covariação. *n*-Alcanos encontrados nas amostras de sedimentos podem ser provenientes tanto de origem biogênica quanto antropogênica, enquanto que os *n*-alcoóis são atribuídos preferencialmente a origem biogênica (Azevedo, 2003; Matsumoto *et al.*, 2001).

Uma forte distribuição bimodal para os *n*-alcoóis encontrados foi apresentada nas amostras analisadas (Figura 4.11). Em geral, o C_{máx} foi de C₂₆ e C₂₈ para as amostras coletadas na Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu, já para os pontos de Imbituba e para a amostra Ita6 o *n*-álcool C₁₆ foi o mais intenso. Máximos em C₂₆ e C₂₈ são atribuídos a plantas superiores (Medeiros e Simoneit, 2008). Para zooplâncton os *n*-alcoóis máximos encontrados são geralmente C₁₆, C_{20:1} e C_{22:1} (Jeng *et al.*, 2003).

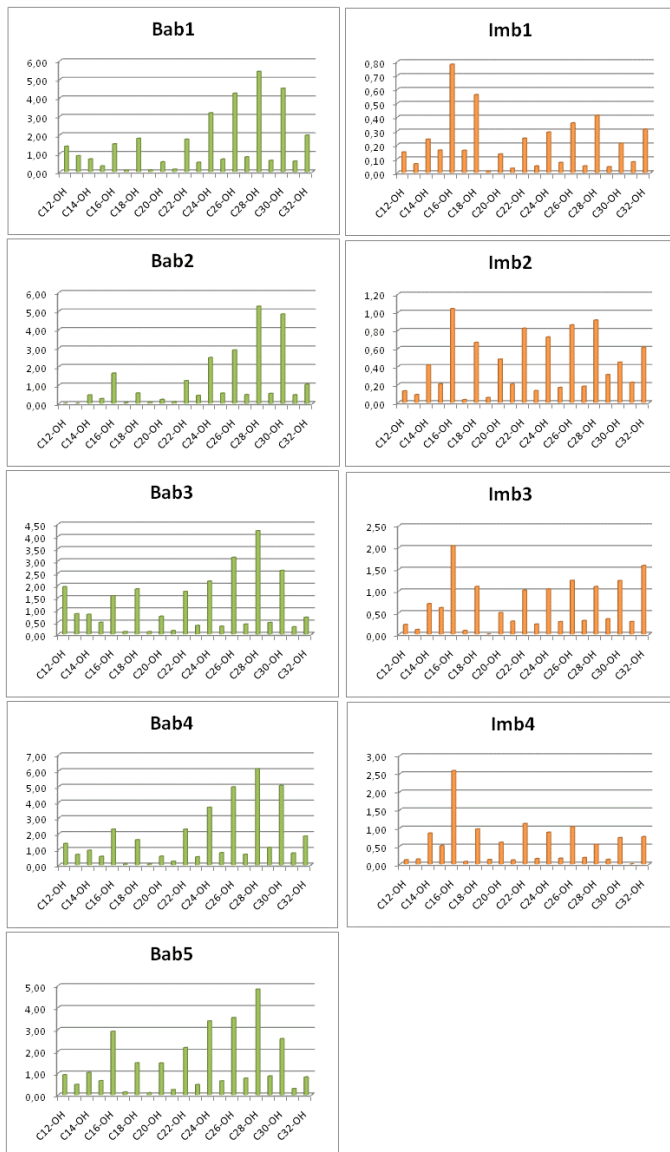
Através da razão terrestre/aquático (RTA) para *n*-alcoóis, valores menores que 1 foram encontrados apenas para os pontos Imb3 (0,9) e Imb4 (0,4). Para o ponto Imb3 o baixo valor de RTA para *n*-alcoóis, juntamente com os dados da distribuição e RTA para *n*-alcanos pode-se atribuir que os *n*-alcoóis encontrados são derivados de origem bacteriológica (Medeiros e Simoneit, 2008). Para o ponto Imb4 o valor de RTA para *n*-alcanos foi de 3,8 e o valor de razão C:S sugere condição oxidante. Levando isso em consideração, o baixo valor de RTA pode ser atribuído a uma forte degradação óxica dos *n*-alcoóis terrestres em relação aos *n*-alcanos (Hoef *et al.*, 2002; Hu *et al.*, 2009).

Os sedimentos superficiais estudados apresentaram contribuição mista para os *n*-alcoóis. Sendo que, as amostras de sedimentos superficiais da Baía da Babitonga e foz do rio Itajaí-Açu apresentaram um leve predomínio de vegetação terrestre. Enquanto que, para os pontos amostrados na região de Imbituba uma maior contribuição de fonte aquática ou bacteriana foi observada.

Tabela 4.11. Alcoóis alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ COT) e razões geoquímicas encontradas para alcoóis e alcanos alifáticos nas amostras de sedimentos superficiais da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu

	Σn - alcoóis	Σn - alcoóis /COT	IPC álcool C ₂₁ -C ₃₀	IPC alcano C ₂₂ -C ₃₂	RTA álcool	RTA alcano
Bab1	31,52	18,1	7,2	8,8	3,2	23,9
Bab2	23,34	8,8	7,9	7,3	4,0	48,4
Bab3	24,87	21,8	8,3	9,8	2,3	26,8
Bab4	35,81	17,6	6,8	10,9	3,1	83,7
Bab5	29,51	27,8	5,8	5,9	2,2	31,7
Imb1	4,39	10,2	7,0	1,7	1,1	4,6
Imb2	8,67	8,3	4,4	2,4	1,2	8,9
Imb3	14,29	4,8	4,9	1,5	0,9	0,8
Imb4	11,71	8,3	7,6	2,2	0,6	3,8
Ita1	16,99	19,1	8,4	9,7	1,9	38,5
Ita2	18,35	17,3	12,9	7,6	2,7	20,7
Ita3	11,68	8,1	9,7	7,5	4,1	16,7
Ita4	39,50	27,1	9,7	5,7	4,1	8,4
Ita5	47,35	31,4	9,2	8,4	1,9	8,5
Ita6	54,53	34,5	10,9	5,3	3,1	1,9
Ita7	33,00	18,4	17,7	6,7	1,1	4,6
Ita8	28,20	18,1	9,3	7,4	2,8	6,0

$$\text{IPC álcool} = 2 (nC_{22} + nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}) / [(nC_{21} + nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29}) + (nC_{23} + nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31})]; \text{RTA álcool} = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19});$$



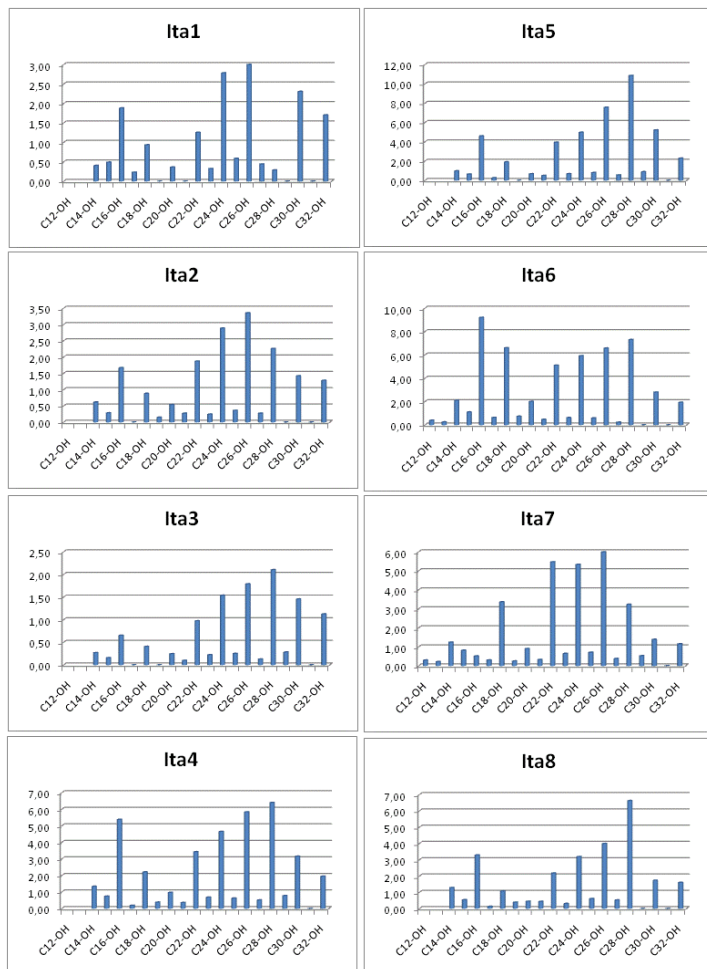


Figura 4.11. Distribuição de *n*-alcoóis em sedimentos superficiais das regiões portuárias estudadas.

Esteróis

Um grupo de biomarcadores geoquímicos bastante utilizados para caracterização do extrato orgânico são os esteróis (Volkman, 2005; Volkman *et al.*, 2007; Martins *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2008). Eles ocorrem em todas as células eucarióticas, substituindo os hopanos encontrados na membrana celular de organismos procarionóticos (Peters *et al.*, 2005). Esteróis são encontrados em sedimentos superficiais com composição e concentrações que variam espacialmente. Devido à sua

especificidade eles fornecem informações mais detalhadas da contribuição da matéria orgânica (antropogênica e ou biogênica) que parâmetros como COT e razão C/N.

Os esteróis podem ser originários tanto de plantas terrestres como aquáticas. Nas amostras geoquímicas os esteróis: dinosterol (4 α ,23,24-trimetil-5 α -colest-22-en-3 α -ol, C₃₀ Δ ²²); epibrassicasterol (24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol, C₂₈ Δ ^{5,22}); campesterol (24-metil-5 α -colest-5-en-3 β -ol, C₂₈ Δ ⁵) e colesterol (colest-5-en-3 β -ol, C₂₇ Δ ⁵) são hoje reconhecidos como indicadores de dinoflagelados, diatomáceas, fito e zooplâncton, respectivamente (Volkman, 1986, 2005; Volkman *et al.*, 1998; Matsumoto *et al.*, 2001; Jeng *et al.*, 2003; Al-Mutlaq *et al.*, 2008; Yoshinaga *et al.*, 2008, Huet *et al.*, 2009). Fungos preferencialmente sintetizam ergosterol (24-metilcolesta-5,7,22-trien-3 β -ol, C₂₈ Δ ^{5,7,22}) (Peters *et al.*, 2005; Görs *et al.*, 2007).

A distribuição dos esteróis sedimentares encontrados nos ambientes estudados mostrou uma significativa diversidade estrutural. Um total de 18 esteróis, 3 estanonas além de β -amirina e porfirina foram determinadas na terceira fração dos extratos lipídicos das amostras de sedimentos da Baía da Babitonga, Imbituba e rio Itajaí-Açu (Tabela 4.12).

Nos sedimentos analisados, tanto indicadores esteroidais de provável origem autóctone, i.e. epibrassicasterol e dinosterol (Neunlist *et al.*, 2002) como alóctone, i.e. estigmasterol (24-etil-5,22-colestadieno-3 β -ol, C₂₉ Δ ^{5,22}) e campesterol (Jeng *et al.*, 2003; Christodoulou *et al.*, 2009) foram encontrados em quase todos os pontos de coleta. Na grande maioria dos sedimentos recentes, a ambiguidade da fonte do β -sitosterol (24-etilcolest-5-en-3 β -ol, C₂₉ Δ ⁵; marinha/terrestre) pode ser diferenciada pela análise da sua composição isotópica (Matsumoto *et al.*, 2001). Uma outra maneira de distinguir entre as fontes de β -sitosterol pode ser feita analisando o ambiente ao redor dos pontos de amostragem, ou seja, por meio da sua proximidade com fontes de MO derivada de origem terrestre ou da abundância e tipo de fitoplâncton presente (Azevedo, 2003).

A distribuição espacial de esteróis derivados de plantas vascularizadas incluindo epibrassicasterol, campesterol, estigmasterol e β -sitosterol mostraram que as maiores concentrações foram encontradas nos pontos mais próximos às margens dos ambientes estudados, sugerindo aporte preferencialmente terrestre para o β -sitosterol.

Tabela 4.12. Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de esteróis, estanonas, β -amirina e porfirina encontradas na fração eluída com acetato de etila/metanol (3:1) dos sedimentos superficiais das três maiores regiões portuárias de Santa Catarina

	Bab1	Bab2	Bab3	Bab4	Bab5	Imb1	Imb2	Imb3	Imb4	Ita1	Ita2	Ita3	Ita4	Ita5	Ita6	Ita7	Ita8
$\beta\beta\text{C}_{27}\Delta^0$	0,09	n.d.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,10	n.q.	0,86	0,37	2,34	2,34	3,77	1,57	2,03
$\beta\alpha\text{C}_{27}\Delta^0$	n.q.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,04	0,18	0,35	n.q.	0,46
$\text{C}_{27}\Delta^{5,22}$	0,06	n.d.	0,05	n.q.	0,07	n.q.	0,10	0,13	0,21	n.q.	0,02	0,12	0,23	0,12	0,30	0,11	0,10
$\text{C}_{27}\Delta^{22}$	0,02	n.d.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	0,01	n.d.	n.q.	n.q.	0,02	n.d.	0,02	0,73	n.d.
$\text{C}_{27}\Delta^5$	0,53	0,07	0,62	0,26	0,62	0,52	0,95	1,03	0,90	0,70	0,92	0,82	1,96	1,62	2,73	0,72	2,15
$\alpha\beta\text{C}_{27}\Delta^0$	0,46	n.q.	0,18	0,16	n.q.	n.q.	0,19	0,14	0,38	n.q.	0,67	0,33	1,33	1,13	1,11	0,66	1,16
$\text{C}_{28}\Delta^{5,22}$	0,43	n.q.	0,41	0,24	0,41	0,13	0,38	0,43	0,59	0,04	0,32	0,19	0,68	0,69	0,66	0,18	0,43
$\text{C}_{28}\Delta^{22}$	0,32	n.d.	0,09	0,12	0,20	n.q.	0,05	0,04	0,22	n.q.	0,16	n.q.	0,12	0,02	0,14	n.q.	0,03
3,7 diol $\text{C}_{27}\Delta^5$	0,18	0,05	0,02	n.q.	0,06	n.d.	n.d.	n.q.	n.q.	n.q.	n.d.	n.q.	0,06	0,05	0,20	0,02	0,10
$\text{C}_{28}\Delta^{5,24(28)}$	0,18	n.d.	0,14	n.q.	0,19	0,02	0,13	0,18	0,37	n.q.	0,30	0,24	0,77	0,73	1,00	0,43	0,62
$\text{C}_{28}\Delta^5$	0,38	n.d.	0,27	0,23	0,47	0,08	0,38	0,40	0,59	n.q.	0,16	0,07	0,37	0,36	0,55	0,23	0,25
$\text{C}_{28}\Delta^0$	0,53	n.d.	0,30	0,28	0,42	n.q.	0,17	0,16	0,31	n.d.	0,27	0,08	0,58	0,59	0,66	0,30	0,43
$\text{C}_{29}\Delta^{5,22}$	0,40	0,06	0,24	0,30	0,30	n.q.	0,14	0,14	0,27	n.q.	0,26	0,05	0,70	0,67	n.q.	0,35	0,47
$\text{C}_{29}\Delta^{22}$	0,08	n.d.	0,00	0,04	n.d.	n.q.	n.d.	n.q.	n.q.	n.q.	0,01	n.q.	0,24	0,31	0,32	0,11	0,14
$\text{C}_{29}\Delta^5$	0,02	n.d.	0,01	0,02	0,01	n.q.	n.d.	n.q.	0,02	n.q.	0,02	n.q.	0,08	0,05	0,06	0,02	0,04
$\text{C}_{29}\Delta^0$	1,26	0,32	0,60	1,07	0,64	0,12	0,22	0,22	0,64	0,17	1,03	1,21	1,76	1,46	1,66	1,30	1,31
$\text{C}_{30}\Delta^{22}$	0,91	0,46	0,54	0,87	0,60	0,18	0,38	0,50	0,67	0,11	0,35	0,13	0,48	0,52	0,51	0,44	0,28
estigmastan-3-ona	0,19	0,09	n.q.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,10	0,37	0,35	0,31	0,31	0,21	0,24
estigmast-4-en-3-ona	0,44	0,26	0,18	0,31	0,29	n.d.	0,11	0,10	0,18	n.d.	0,23	0,27	0,51	0,55	0,54	0,35	0,40
friedelan-3-ona	n.d.	0,28	n.d.	0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,49	0,50	0,65	0,42	0,79	0,39	2,11	0,43
β -amirina	0,51	0,24	0,26	0,60	0,30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,15	0,41	0,14	0,61	0,02	0,70	0,12	0,40
porfirina (Cu)	0,86	0,43	0,33	0,55	0,34	0,04	0,17	0,40	0,29	0,60	0,38	0,73	0,65	0,88	0,85	0,44	1,07
ΣC_{27}	1,16	0,07	0,85	0,42	0,70	0,52	1,24	1,31	1,60	0,70	2,47	1,65	5,93	5,40	8,27	3,79	5,90
ΣC_{28}	2,02	0,05	1,24	0,87	1,75	0,23	1,11	1,20	2,09	0,04	1,20	0,58	2,57	2,44	3,22	1,16	1,87
ΣC_{29}	1,77	0,38	0,84	1,42	0,95	0,12	0,36	0,35	0,93	0,17	1,33	1,26	2,78	2,49	2,04	1,78	1,96
Total	7,84	2,25	4,24	5,07	4,94	1,08	3,37	3,87	5,77	2,27	6,97	5,79	14,30	13,40	16,83	10,38	12,56
$\text{C}_{27}/\text{C}_{29}$	1,26	1,28	2,51	0,82	2,05	n.c.	6,78	7,84	3,13	n.c.	3,22	15,06	2,49	2,23	44,00	1,92	4,20
$\text{C}_{27}\Delta^0/\Delta^5$	0,9	n.c.	0,3	0,6	n.c.	n.c.	0,2	0,1	0,4	n.c.	0,7	0,4	0,7	0,7	0,4	0,9	0,5
$\text{C}_{28}\Delta^0/\Delta^5$	1,4	n.c.	1,1	1,2	0,9	n.c.	0,4	0,4	0,5	n.c.	1,7	1,2	1,5	1,7	1,2	1,3	1,7
$\text{C}_{29}\Delta^0/\Delta^5$	58,2	n.c.	90,0	65,2	79,5	n.c.	n.c.	n.c.	33,3	n.c.	43,5	n.c.	21,3	28,1	26,7	53,0	33,8

$\beta\beta\text{C}_{27}\Delta^0=5\beta$ -coletan-3 β -ol/coprostanol; $\text{C}_{27}\Delta^0=5\beta$ -coletan-3 α -ol/epicoprostanol; $\text{C}_{27}\Delta^{5,22}=\text{colest-5,22-dien-3}\beta$ -ol; $\text{C}_{27}\Delta^5=\text{colest-5-en-3}\beta$ -ol/colesterol; $\alpha\beta\text{C}_{27}\Delta^0=5\alpha$ -coletan-3 β -ol; $\text{C}_{28}\Delta^{5,22}=24$ -metilcolest-5,22-dien-3 β -ol/epibrassicasterol; $\text{C}_{28}\Delta^{22}=24$ -metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol; $\text{C}_{28}\Delta^{5,24(28)}=24$ -etilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol/fucostanol; $\text{C}_{28}\Delta^5=24$ -metil-5 α -colest-5-en-3 β -ol/campesterol; $\text{C}_{28}\Delta^0=24$ -metil-5 α -coletan-3 β -ol/campestanol; $\text{C}_{29}\Delta^{5,22}=24$ -etil-5,22-colestadiene/estigmasterol; $\text{C}_{29}\Delta^{22}=24$ -etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol/estigmastanol; $\text{C}_{29}\Delta^5=24$ -etilcolest-5-en-3 β -ol/ β -sitosterol; $\text{C}_{29}\Delta^0=24$ -etil-5-coletan-3 β -ol/sitostanol; $\text{C}_{30}\Delta^{22}=4\alpha,23,24$ -trimetil-5 α -colest-22-en-3 α -ol/dinosterol; $\text{C}_{27}/\text{C}_{29}=\text{colesterol}/(\beta\text{-sitosterol}+\text{estigmasterol})$; n.d.=não detectado; n.q.=abaixo do limite de quantificação porém acima do limite de detecção; n.c.=não calculado.

Epibrassecasterol, campesterol e 24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol ($C_{28}\Delta^{5,24(28)}$) são indicadores encontrados comumente em diatomáceas e hapófitas (Christodoulou *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2009). Eles foram encontrados nos sedimentos em concentrações que variaram de n.q. a 0,69 $\mu\text{g g}^{-1}$, n.q. a 0,59 $\mu\text{g g}^{-1}$ e n.d. a 1,00 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente. O dinosterol, além de ser um biomarcador de dinoflagelados, também foi encontrado em diatomáceas e haptófitas (Volkman *et al.*, 1993). Nas regiões estudadas o dinosterol variou de 0,11 (Ita1) a 0,91 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Bab1).

Outro indicador que foi encontrado nos sedimentos superficiais foi o colest-5,22-dien-3 β -ol ($C_{27}\Delta^{5,22}$). Ele foi encontrado em menores concentrações (n.d. a 0,30 $\mu\text{g g}^{-1}$, para Ita6) e é comumente encontrado em crustáceos da subclasse *copepoda* (Talbot *et al.*, 2000). O colesterol é produzido por algumas algas (Volkman *et al.*, 1993) mas é frequentemente aceito como biomarcador de organismos aeróbicos e representante do grupo de zooplâncton herbívoros (Grice *et al.*, 1998). Ele foi encontrado nos sedimentos na faixa de 0,07 (Bab2) a 2,73 (Ita6).

Com base nos biomarcadores esteroidais encontrados nos pontos analisados, o extrato lipídico sedimentar dos complexos portuários é composto de ceras epicuticulares de plantas terrestres vascularizadas e detritos derivados de bactérias e algas.

Em geral, os compostos com 27 átomos de carbono foram os mais abundantes nos sedimentos do rio Itajaí-Açu e Imbituba (Figura 4.12). Para os pontos Imb4, Bab1, Bab3 e Bab5 os esteróis C_{28} foram os mais abundantes ($C_{28}\Delta^{5,22}$, $C_{28}\Delta^5$ e $C_{28}\Delta^0$). O predomínio de esteróis C_{27} e C_{28} podem indicar maior contribuição de fonte autóctone de MO nestes ambientes (Neunlist *et al.*, 2002,; Volkman, 2005). Esteróis C_{29} foram os predominantes nos pontos Bab2 e Bab4, sugerindo maior aporte de plantas superiores (Peters *et al.*, 2005).

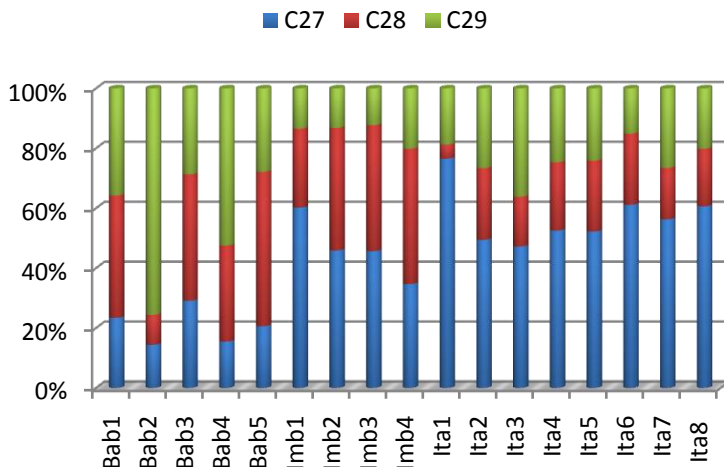


Figura 4.12. Porcentagens de contribuição de esteróis com 27, 28 e 30 átomos de carbono.

A razão C_{27}/C_{29} (colesterol/ β -sitosterol+estigmasterol) pode ser utilizada para distinguir entre as fontes de MO (Jaffé *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 2008b; Medeiros e Simoneit, 2008). Os valores encontrados variaram de não calculados, devido ausência de colesterol para os pontos Imb1 e Ita1, a 44,0 para o ponto Ita6, com média em 6,60 (Tabela 4.12). Os altos valores encontrados nos pontos Imb2, Ita3, Ita6 e Ita8 sugerem contribuição de fontes autóctones para estes sedimentos.

Os esteróis no meio ambiente marinho podem sofrer transformações diagenéticas e formar compostos como esterenos e esteranos (Amo *et al.*, 2007). Hidrogenação da dupla ligação em esteróis Δ^5 gera estanois com configuração $5\alpha(H)$ e $5\beta(H)$. Em ambientes oxigenados a forma $5\alpha(H)$ é favorecida (Meyers e Ishiwatari, 1993). Os estanois $5\alpha(H)$ - C_{27} , C_{28} e C_{29} foram detectados nos três ambientes estudados. Assumindo a razão estanol/esterol (Δ^0/Δ^5), maiores valores são esperados para a região de Imbituba e Baía da Babitonga já que estes ambientes apresentaram os maiores valores de OD (Tabela 4.1.). Como pode ser observado na Tabela 4.12, esta afirmação é verdadeira somente para os esteróis C_{29} . Um alto valor Δ^0/Δ^5 para esteróis C_{27} e C_{28} é observado nos sedimentos do rio Itajaí-Açu (ambiente mais redutor). Volkman *et al.*, (1998) reportaram que dinoflagelados também

contribuem com significativa proporção de 5(α)-estanolis em ambientes marinhos.

As estenonas podem ser originadas não somente por oxidação microbiológica dos esteróis (Killops e Killops, 2005), mas também diretamente de organismos (Lu e Zhai, 2006). Esteróis Δ^5 também podem sofrer hidrogenação por bactérias anaeróbicas no ambiente marinho levando à formação de 4-esteren-3-onas (Christodoulou *et al.*, 2009). O composto estigmast-4-en-3-ona foi detectado em sedimentos da foz do rio Itajaí-Açu e nos pontos Bab1 e Bab2 (canal do porto). 3-Friedelanona foi encontrada em amostras de sedimentos superficiais do rio Itajaí-Açu e nos pontos Bab2 e Bab4. Rontani e Volkman (2005) sugerem que as 3-estanonas sejam formadas a partir da transformação microbiana do esterois a estanol em sedimentos. Mossi *et al.* (2009) em estudos no sul do Brasil encontraram 3-friedelanona na espécie *Maytenus ilicifolia* (Espinheira Santa).

O composto 3,7-diol do tipo $C_{27}\Delta^5$ foi encontrado nos sedimentos superficiais da Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu (variando de não detectado a $0,20 \mu\text{g g}^{-1}$, com média em $0,08 \mu\text{g g}^{-1}$). Smith *et al.* (1982) em estudos geoquímicos reportaram o 3,7-diol $C_{27}\Delta^5$ como produto da hidroxilação microbiológica e oxidação do $C_{27}\Delta^5$ estenol. β -Amirina (olean-12-en-3 β -ol) também foi encontrada nos sedimentos e é um triterpenoide encontrado em plantas superiores. Sua concentração nos sedimentos variou de não detectado (Imbituba) a $0,70 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ita6).

Porfirinas compreendem a estrutura cíclica tetrapirrolítica que compõem as clorofilas (Figura 2.1). Para os sedimentos estudados, porfirina contendo átomo de Cu foi encontrada em concentração variando de $0,04$ a $1,07 \mu\text{g g}^{-1}$. Em organismos vivos porfirinas geralmente contêm átomo de magnésio, cobre, ferro ou cobalto. Em derivados de petróleo, vanádio e níquel frequentemente substituem estes metais (Peters *et al.*, 2005).

Alguns esteróis são utilizados na caracterização de ambientes contaminados por esgoto doméstico. Compostos como o coprostanol (5 β -coleston-3 β -ol) e epicoprostanol (5 β -coleston-3 α -ol) podem ser utilizados em conjunto com outros esteróis como indicadores da relativa abundância de contaminação em sedimentos (Carreira *et al.*, 2004; Pratt *et al.*, 2008; Hu *et al.*, 2009). O coprostanol é produzido no trato gastro intestinal de animais superiores e no intestino dos seres humanos pela redução bacteriana do colesterol (Jaffé *et al.*, 2001; Readman *et al.*, 2005). Ele compreende de 40-60% do total de esteróis encontrados nos esgostos domésticos (Leeming *et al.*, 1996).

Sem nenhuma fonte adicional de contaminação dos sedimentos por coprostanol, sua concentração é reduzida a níveis traços em uma semana. Pratt *et al.* (2008) observaram que após 6 dias a remoção foi de 94% e 73% para argila e areia, respectivamente, refletindo a alta atividade microbiológica em sedimentos argilosos para assimilação de esteróis. Em contraste, indicadores microbiológicos como *Escherichia coli* foram degradados mais rapidamente que o coprostanol (2 dias) em sedimentos. Por esta razão o coprostanol tem se mostrado um melhor indicador de contaminação fecal em sedimentos costeiros que os indicadores biológicos.

Concentrações de coprostanol nos sedimentos superficiais do rio Itajaí-Açu variaram de não quantificável (Ita1) a $3,77 \mu\text{g g}^{-1}$ (Ita6). Para a Baía da Babitonga e Imbituba somente nos pontos Bab1 ($0,09 \mu\text{g g}^{-1}$) e Imb4 ($0,10 \mu\text{g g}^{-1}$) o coprostanol foi quantificado. Como um guia, Readman *et al.* (2005) citam valores maiores que $0,5 \mu\text{g g}^{-1}$ como indicativo de contaminação significativa. Valores variando de não determinado a $398 \mu\text{g g}^{-1}/\text{COT}$ foram previamente reportados em sedimentos da Baía da Babitonga por Alexandre *et al.* (2006). Para sedimentos superficiais da Ilha de Santa Catarina, Mater *et al.*, (2004) encontraram valores de não detectado a $2,88 \mu\text{g g}^{-1}$; para a Lagoa dos Patos variaram de $<0,001$ a $0,92 \mu\text{g g}^{-1}$ (Martins *et al.*, 2007), e para o norte da Baía de Guanabara de $0,33$ a $40,0 \mu\text{g g}^{-1}$ (Carreira *et al.*, 2004).

Devido sua rápida degradação microbiológica em ambientes óxicos e tropicais (Pratt *et al.*, 2008), níveis baseadas na concentração de coprostanol não são facilmente estabelecidos. O uso de razões diagnósticas para determinados esteróis são geralmente associadas à sua concentração em sedimentos. Valores maiores que 0,7 para razão entre $5\beta/5\beta+5\alpha$ estanol (coprostanol / (coprostanol + colestanol) são considerados indicativos de contaminação por esgoto. Valores menores que 0,3 foram encontrados para sedimentos não contaminados (Carreira *et al.*, 2004; Readman *et al.*, 2005; Choi *et al.*, 2009). Outro índice utilizado é a razão coprostanol/colesterol (Santos *et al.*, 2008). Valores maiores que 1 são associados a altos níveis de contaminação por esgoto doméstico (Peng *et al.*, 2002; Mater *et al.*, 2004).

Para os pontos em que o coprostanol foi detectado, ele representa uma pequena porcentagem do total de esteróis nos sedimentos. As diferentes razões calculadas estão na Tabela 4.13. Valores da razão coprostanol/colesterol para os pontos do rio Itajaí-Açu: Ita4, Ita5, Ita6 e Ita7, são indicativos de contaminação crônica por esgoto doméstico (Peng *et al.*, 2002, Carreira *et al.*, 2001, 2004; Mater *et al.*, 2004; Readman *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2008). Considerando a razão

$5\beta/5\beta+5\alpha$ estanol somente os pontos Ita6 e Ita7 reportaram contaminação por esgoto doméstico. Os pontos Bab1, Imb4, Ita2, Ita3 e Ita8 não apresentaram contaminação significativa (valores menores que 0,7).

Epicoprostanol é formado anaerobicamente a partir do colesterol durante os processos de tratamento de esgoto (Shah *et al.*, 2007). Epicoprostanol foi encontrado somente nos pontos Ita4, Ita5, Ita6 e Ita8 em baixas concentrações (0,04 a 0,46 $\mu\text{g g}^{-1}$, com média 0,26 $\mu\text{g g}^{-1}$). Com base nisso, sugere-se que o coprostanol encontrado nas regiões da Baía da Babitonga e Imbituba tem origem principalmente de despejo direto de esgoto não tratado, ao contrário do que acontece na foz do rio Itajaí-Açu.

Tabela 4.13. Razões de determinados esteróis em amostras de sedimentos superficiais (0-10 cm) para as amostras que contem coprostanol

Ponto	($5\beta/5\beta+5\alpha$) estanol*	Coprostanol/colesterol
Bab1	0,16	0,16
Imb4	0,20	0,11
Ita2	0,56	0,93
Ita3	0,53	0,45
Ita4	0,64	1,19
Ita5	0,67	1,44
Ita6	0,77	1,38
Ita7	0,71	2,19
Ita8	0,64	0,95

*coprostanol/(coprostanol+colestanol)

6. Poluentes

Alquilbenzenos Lineares

Um conjunto de picos aparecendo nos cromatogramas entre $n\text{C}_{21}$ e $n\text{C}_{25}$ foram identificados nos sedimentos da Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu como sendo a série homóloga dos alquilbenzenos lineares (LABs) (Figura 4.13). Os LABs são utilizados como matéria prima para síntese de alquilbenzenos lineares sulfonados (LAS), que são surfactantes aniônicos comumente utilizados em detergentes sintéticos. A ocorrência dos LABs no meio ambiente aquático resulta da sua incompleta sulfuração durante a síntese de LAS e seu subsequente lançamento para o ambiente aquático em associação com esgoto

doméstico (Raymundo e Preston, 1992).

Estes compostos possuem seu lado alquílica da cadeia variando de dez a treze átomos de carbono e cada homólogo consiste em vários isômeros na posição do grupo fenila. Seu espectro de massas tem pico base característico em m/z 91 ou m/z 105, bem como um pico secundário indicando a posição do grupo fenil na cadeia alquílica. A detecção dos LABs nos sedimentos confirmou sua ocorrência em meio ambientes costeiros adjacentes a atividades urbanas. A composição da maior parte dos detergentes comerciais mostra LABs com 11 e 12 átomos de carbono no lado alquílica em sua formulação (Medeiros e Bicego, 2004a,b).

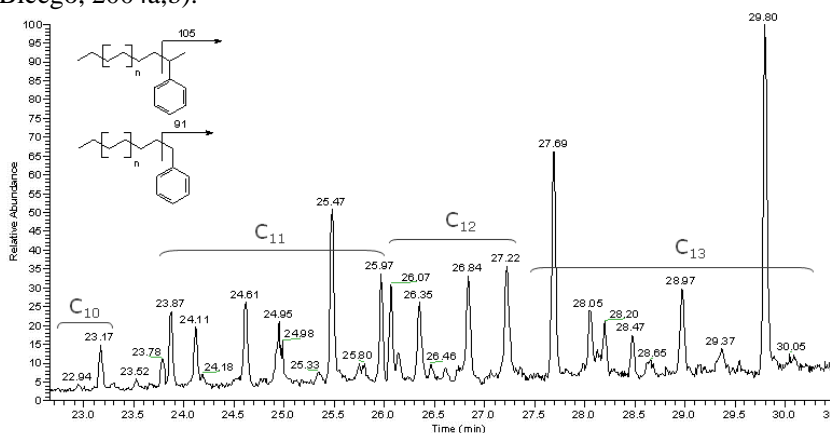


Figura 4.13. Cromatograma de íons extraídos m/z 91+105 representativo dos alquilbenzenos lineares na fração de hidrocarbonetos não aromáticos de sedimento superficial para o ponto de amostragem Bab3.

Compostos Organoestânicos

As concentrações de OTC encontradas nos portos de Santa Catarina variam bastante e são dependentes da localização dos pontos de coleta. As diferentes concentrações dos derivados butílicos para as 17 amostras de sedimentos superficiais estão apresentadas na Tabela 4.14.

No meio ambiente marinho o TBT pode sofrer fotodegradação e degradação microbiológica sendo decomposto em produtos menos tóxicos, DBT e MBT (Hoch, 2001; Marcic *et al.*, 2006). Os compostos butilêstânicos (BTs) foram quantificados e as concentrações (ng Sn g^{-1}) para seus derivados foram de n.d. a 1136,6 para TBT, n.d. a 394,4 para DBT e n.d. a 312,2 para MBT. Para os pontos Bab3, Bab4 e Imb4 os valores de concentrações foram abaixo do LD e LQ do método.

Analisando a tabela 4.14 observa-se que a concentração e especiação dos BTs variaram de acordo com a proximidade das estações com as áreas portuárias. Além disso, a maior quantidade de contaminantes foi encontrada em amostras coletadas nos berços dos portos (Bab1, Imb3, Ita3, Ita4 e Ita5) e marinas (Ita2, Ita6 e Ita8). A relativa diferença entre os níveis de BTs é devido às características particulares dos portos e dos sítios de amostragem. Em adição a isto, o intenso tráfego de embarcações, que ainda utilizam tintas anti-incrustantes com o princípio ativo TBT, e atividades industriais, que são encontradas na região do Vale do Itajaí, são responsáveis por esses diferentes níveis.

As regiões estudadas, São Francisco do Sul, Itajaí-Navegantes e Imbituba, podem ser designadas utilizando a classificação proposta por Waite *et al.* (1991). Segundo esta classificação os pontos Imb3, Ita2, Ita3, Ita4, Ita6 e Ita8 encontram-se altamente poluídos (300-1000 ng Sn g⁻¹ TBT), Bab1 e Bab2, moderadamente poluídos (60-200 ng Sn g⁻¹ TBT) e Bab5 e Ita7 como levemente poluídos (10-50 ng Sn g⁻¹ TBT). De acordo com esta classificação, concentrações de sedimentos maiores que 1000 ng Sn g⁻¹ TBT, como encontrado na amostra Ita5, são prováveis de conterem partículas de tinta.

Tabela 4.14. Média das concentrações de compostos butilestânicos (n=3) em amostras de sedimentos superficiais das regiões portuárias de Santa Catarina

Amostra	TBT	DBT	MBT	ΣBTs	TBT/	BDI ^b
	ng (Sn) g ⁻¹ dw				COT	
Bab1	125,0	394,4	312,2	831,5	71,8	5,7
Bab2	88,5	n.d.	45,4	134,0	33,5	0,5
Bab3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bab4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Bab5	24,3	36,2	32,3	92,9	23,0	2,8
Imb1	n.d.	68,2	181,1	249,3	n.d.	>>1
Imb2	n.d.	99,6	59,3	158,9	n.d.	>>1
Imb3	428,9	125,2	133,1	687,2	143,9	0,6
Imb4	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ita1	n.d.	115,2	48,2	163,4	n.d.	>>1
Ita2	806,4	n.d.	n.d.	806,4	760,8	<<1
Ita3	466,2	1,5	38,8	506,5	321,5	0,1
Ita4	578,1	n.d.	n.d.	578,1	396,0	<<1
Ita5	1136,6	36,2	94,9	1267,7	752,7	0,1

Ita6	857,8	32,6	106,7	997,1	542,9	0,2
Ita7	39,1	19,8	28,6	87,5	21,8	1,2
Ita8	445,6	14,0	126,3	585,9	285,6	0,3

^ammol g⁻¹; ^b Índice de Degradação Butilestanho (BDI, do inglês “*Butyltin Degradation Index*”) (BDI) = [MBT] + [DBT] / [TBT]; ΣBTs = [TBT] + [DBT] + [MBT]; n.d. = não detectado, abaixo do LD

De acordo com o Guia de Qualidade de Sedimentos Australiano para TBT, os valores limites de concentrações mínimas e máximas são de 5 e 70 ng g⁻¹ (ANZECC/ARMCANZ, 2000). Levando isso em consideração, a maioria das amostras de sedimentos dos portos de Santa Catarina está acima da faixa de segurança e representam um risco aos organismos bentônicos. O Guia de Qualidade de Sedimentos (SQGs, *Sediment Quality Guidelines*) proposto por Dutch RIKZ (Instituto Nacional de Gerenciamento Marinho e Costeiro) também foi utilizado como valores de referência para avaliar o impacto causado do TBT encontrado nas regiões portuárias de Santa Catarina. As concentrações máxima admissível e negligenciável são de 0,7 e 0,007 ng Sn g⁻¹, respectivamente, baseado em sedimento padrão contendo 10% de matéria orgânica, ou equivalente 5% de carbono orgânico (Díez e Bayona, 2009). Quando normalizado para carbono orgânico total, este valor corresponde a 0,014 µg g⁻¹ COT e 0,00014 µg g⁻¹ COT, respectivamente. Concentrações normalizadas para os teores de COT estão apresentadas na tabela 4.14. Comparando os valores normalizados para carbono orgânico em sedimentos coletados nos portos de Santa Catarina com o critério alemão, os níveis de TBT excedem a concentração máxima admissível, em especial os sítios contaminados do rio Itajaí-Açu e Imbituba. O processo de sorção para OTC para os sedimentos é rápido e envolve inicialmente matéria orgânica particulada como sorvente (Berg *et al.*, 2001). Para este estudo, não foram encontrados correlação entre as concentrações de TBT e COT nos sedimentos.

As concentrações de BTs sedimentar encontradas neste estudo também foram comparadas aos valores relatados em diferentes áreas do litoral sul brasileiro. Fernandez *et al.*, (2005), em estudo na Baía de Guanabara, encontraram valores de TBT de 10 a 520,9 ng Sn g⁻¹. Para a costa do estado de São Paulo (sudeste do Brasil) as concentrações variaram de 90 a 482 ng Sn g⁻¹ para o Porto de Santos, 224 a 847 ng Sn g⁻¹ na Marina Guarujá e 17 a 53 ng Sn g⁻¹ em Cananéia (Godoi *et al.*, 2003b). Para o Complexo Estuarino de Paranaguá localizado no estado

do Paraná, TBT foi detectado em todas as amostras de sedimento, variando de 363 a 2796 ng Sn.g⁻¹ (Santos *et al.*, 2009). Os valores observados de concentrações na costa brasileira são similares aos valores encontrados em outros ambientes ao redor do mundo (Díez e Bayona, 2009; Bhosle *et al.*, 2006; e referências citadas). Uma vez que altos valores foram encontrados em áreas de docas e marinas, pode-se concluir que essas atividades são fontes expressivas de contaminação por organoestânicos no ambiente marinho local.

Tributilestanho é degradado rapidamente na água do mar, onde tem tempo de residência de dias. Por outro lado, ele tende a adsorver nas partículas de sedimentos e o processo de degradação é considerado lento (Sarradin *et al.*, 1995). A significativa degradação do tributilestanho a sua forma monossubstituída foi observada em estudos de sedimentos. O coeficiente de degradação para OTC foi definido por Díez *et al.* (2002) e pode estimar o grau de degradação do BTs. Valores do Índice de Degradação do Butilestanho (BDI) menores que 1 podem indicar contaminação recente e valores maiores que 1 expressam a falta de contaminação recente. Considerando os valores obtidos para o coeficiente de degradação (Tabela 4.14) e a distribuição dos derivados do TBT (Figura 4.14), pode-se observar contaminação antiga ou rápida cinética de degradação para os pontos Imb1, Imb2 e Ita1 quando comparado aos outros pontos estudados. No ponto Ita1, localizado na foz do Rio Itajaí-Açu, e nos pontos Imb1 e Imb2, localizados a mar aberto, a dinâmica da coluna d'água pode também facilitar a ressuspensão de sedimento, como tráfego de navios, correntes, contribuição do rio e efeitos de maré. Tomando em conta os valores de oxigênio dissolvidos, os pontos Imb1 e Imb2 (9,0 e 9,1 mg L⁻¹, respectivamente) podem estar favorecendo o processo de degradação em contraste ao ponto Ita1, onde o valor de OD é menor (2,2 mg L⁻¹) e sugere contaminação antiga.

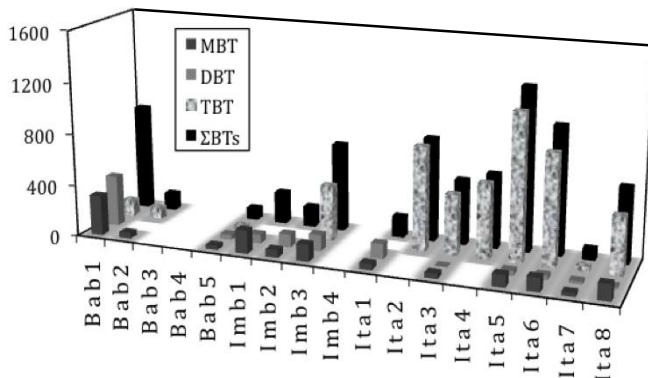


Figura 4.14. Distribuição de compostos butliestânicos encontrados nas regiões portuárias de Santa Catarina.

O ponto Bab1 está numa doca dentro de uma enseada fechada onde as atividades de dragagem são periódicas. A mistura de sedimentos e ressuspensão provavelmente explicam a alta proporção de DBT e MBT encontradas. Entretanto, para a estação Bab5 o alto valor de BDI pode ser atribuído a contaminação antiga. Sabendo que este ponto foi utilizado anteriormente como descarte de resíduo de dragagem. Para ambos os casos, os compostos organoestânicos podem ser transportados do ambiente anóxico dos sedimentos para a camada da interface sedimento-água óxica, onde a degradação é rápida (Hoch, 2001; Díez *et al.*, 2002).

Para os pontos Ita2 e Ita4 somente TBT foi encontrado. Esses pontos de amostragem estão localizados no cais do porto e podem estar recebendo e absorvendo tinta anti-incrustante, que ainda utilizam TBT, recentemente lançada. Essa suposição pode ser atribuída levando em consideração os valores encontrados nos outros pontos amostrados próximos a estes. Os pontos Ita3, Ita5, Ita6 e Ita8 também apresentaram baixos valores de DBI com expressivas concentrações de TBT. O ponto Ita7 está localizado na Foz do Rio Itajaí Mirim. O fluxo de água e dissolução dos poluentes provavelmente explica o porquê dos baixos valores encontrados para esse sítio.

Análise de Cluster

Análise Hierárquica de Cluster (AHC) é o método de Análise de Cluster mais aplicado para análises de amostras ambientais. Em AHC, os pontos mais similares são agrupados formando um cluster e o

processo é repetido para todos os pontos ao longo do cluster. Esta análise examina a distância entre as amostras e os grupos de dados.

Neste estudo, o método de ligação simples foi aplicado para as amostras de sedimentos superficiais usando a distância euclidiana. A matriz de dados examinados inclui as concentrações de derivados de butilestano e BDI contra o número de pontos na área de estudo. Com isto em mente, o objetivo do AHC foi considerar o maior número de variáveis para caracterizar o impacto por BTs. O resultado é apresentado no dendograma (Figura 4.15). Um total de 4 grupos foi observado. O dendograma sugere que os grupos foram primeiramente classificados de acordo com a concentração de TBT encontrada em cada ponto. O grupo formado pelos pontos Imb1, Imb2 e Ita1 foi classificado como contaminação antiga, uma vez que somente DBT e MBT foram encontrados. O grupo das amostras Bab2, Bab5 e Ita7 foram agrupados devido à baixa concentração de TBT quando comparada aos outros pontos, mesmo o ponto Bab2 tendo exibido um baixo valor de BDI. Os pontos Imb2, Ita3, Ita3, Ita4, Ita5, Ita6 e Ita8 formam o maior grupo. As similaridades entre este grupo são os altos níveis de TBT em contraste aos de DBT e MBT. Além disso, baixos valores de BDI caracterizam este grande grupo como sendo contaminado recentemente por OTC. O ponto Bab1 apresenta alto valor de BDI. Entretanto, o valor da concentração de TBT é também alto quando comparado a estações classificadas como contaminação antiga. Por esta razão, ele apresenta baixa similaridade com as outras amostras.

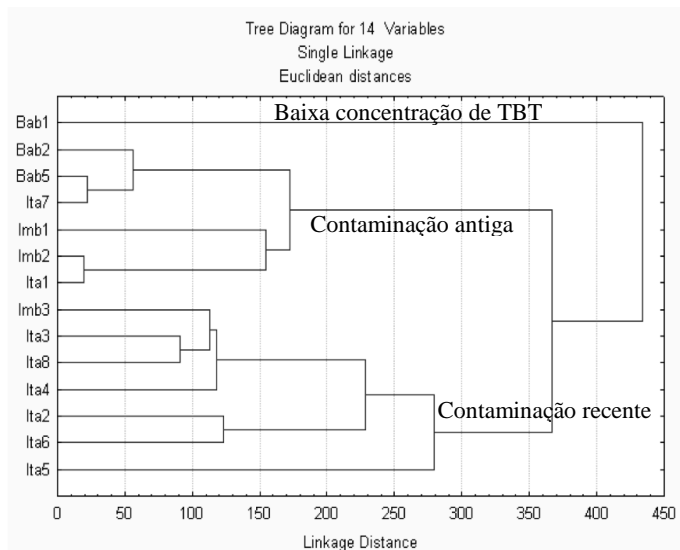


Figura 4.15. Dendrograma da análise hierárquica de cluster para concentrações de compostos butilestânicos e BDI em sedimentos superficiais dos portos ao longo da costa catarinense.

CONCLUSÕES

Este trabalho abrangeu três ambientes costeiros susceptíveis a diferentes formas de influências antropogênicas. Fica evidente que todos estão sujeitos ao lixiviamento, que transporta material biogênico e antropogênico da área sobre a qual são influenciados, em proporções distintas.

O fósforo total mostrou níveis elevados principalmente para o rio Itajaí-Açu, podendo caracterizá-lo como ambiente eutrofizado uma vez que a concentração de PI foi maior que o comumente encontrado para ambientes não contaminados. Esta característica pode ser também observada tomando os baixos valores de oxigênio dissolvido encontrados nesta região.

A utilização da razão C:S evidenciou a condição oxidante dos pontos Imb4 e Ita4 em contraste aos demais pontos analisados (redutores).

A presença de compostos alquilbenzenos lineares indicam a contaminação por efluentes domésticos e industriais principalmente nas regiões da Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu. Outro fator que indica a presença de esgoto doméstico, principalmente para o rio Itajaí-Açu, foi o uso de razões diagnósticas baseadas na concentração de coprostanol.

O método empregado possibilitou a análise dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, esteróis e alcoóis alifáticos nos sedimentos, porém esforços são necessários para melhoria da qualidade do método.

Para os três ambientes analisados os maiores índices de contaminação por derivados de petróleo foram encontrados pontualmente nas áreas portuárias para a região da Baía da Babitonga e Imbituba e próximo à região de estaleiros no rio Itajaí-Açu. Para o porto de Itajaí-Navegantes a baixa contribuição do porto para os sedimentos está associada aos processos de dragagem periódicos.

Por meio dos indicadores da produção, valores $\delta^{13}\text{C}$ individuais de *n*-alcanos e análise de biomarcadores, a matéria orgânica majoritária pode ser caracterizada como de origem mista (terrestre/aquática), com presença de contaminação por derivados de petróleo, principalmente para os pontos localizados no interior dos portos e estaleiros, no caso do rio Itajaí-Açu.

As razões diagnósticas para HPA e distribuição de fenantreno e seus homólogos alquilados apontam predominância de HPA intemperizados de origem pirolítica para a Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu e contaminação recente com possível mistura de origens

(combustão/petrogênica) para Imbituba.

O estudo de OTC mostra que apesar da total proibição do uso de TBT em janeiro de 2008 a regiões portuárias estudadas podem estar atuando como focos de poluição. A magnitude da contaminação foi consistente com os valores reportados para sedimentos em portos comerciais e marinas ao redor do mundo. Quantidades substanciais dos produtos de degradação, DBT e MBT, foram determinadas neste estudo, indicando que processos de atenuação natural estão contribuindo para a remediação desses sedimentos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos pelo presente trabalho atingiram os objetivos propostos inicialmente, que foram, avaliar potenciais indicadores de poluição e origem da matéria orgânica majoritária.

Este trabalho é de fundamental importância uma vez que uma base de dados pretéritos da matéria orgânica majoritária foi montada. Regiões portuárias são susceptíveis a estresse o que torna este levantamento importante em caso de acidentes, podendo-se avaliar quais os níveis de poluentes considerados normais anteriormente a possíveis desastres.

O estudo do aporte e influência de hidrocarbonetos de petróleo e esgotos domésticos e industriais na distribuição espaço-temporal e composição de organismos relacionados aos sedimentos são importantes para a compreensão dos efeitos das atividades antrópicas sobre os ecossistemas próximos as regiões de estudo.

O planejamento de uma maior malha amostral para os ambientes se torna necessário com o objetivo de melhor entender os mecanismos de transporte e dissolução dos poluentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abalos, M., Babona, J.M., Compañó, R., Granados, M., Leal, C., Prat, M.D. 1997. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediments and biota: a critical review *Journal of Chromatography A* 788, 1–49.
- Aguerre, S., Lespes, G., Desauziers, V., Potin-Gautier, M. 2001. Speciation of organotins in environmental samples by SPME-GC: comparison of four specific detectors: FPD, PFPD, MIP-AES and ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 263-269.
- Al-Mutlaq, K.F., Standley, L.J., Simoneit, B.R.T. 2008. Composition and sources of extractable organic matter from a sediment core in Lake Kivu, East African rift valley. *Applied Geochemistry*, 23, 1023-1040.
- Alexandre, M.R., Huang, Y., Madureira, L.A.S. 2006. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga, SC. *Geochimica Brasiliensis*, 26, 1-5.
- Amo, M., Suzuki, N., Shinoda, T., Ratnayake, N.P., Takahashi, K. 2007. Diagenesis and distribution of sterenes in Late Miocene to Pliocene marine siliceous rocks from Horonobe (Hokkaido, Japan). *Organic Geochemistry*, 38, 1132-1145.
- Amouroux, D., Tessier, E., Donard, O.F.X. 2000. Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments. *Environmental Science and Technology*, 34, 988–95.
- Andrade, H.A. 1998. A produção da pesca industrial em Santa Catarina. *Notas Técnicas da Facimar*, 2, 1-6.
- ANZECC/ARMCANZ. 2000. Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality, Australian and New Zealand Environment and Conservation Council/Agriculture and Resource Management Council of Australian and New Zealand, Canberra.
- 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.

Augenstein, W.M. 1999. Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 842, 351-371.

Azevedo, D.A. 2003. A preliminary investigation of polar lipids in recent tropical sediments from aquatic environments at Campos dos Goytacazes, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14, 97-106.

Azevedo, D.A., Gonçalves, M.L., Silva, D.B. 2007. Organic geochemistry of the Angra dos Reis marine sediments: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environment Forensics*, 8, 245-256.

Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, 77-90.

Bendle, J.A., Kawamura, K., Yamazaki, K. 2006. Seasonal changes in stable carbon isotopic composition of n-alkanes in marine aerosols from the western North Pacific: Implications for the source and atmospheric transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 13-26.

Berg, M., Arnold C.G., Muller S.R., Muhlemann J., Schwarzenbach R.P. 2001. Sorption and Desorption Behavior of Organotin Compounds in Sediment-Pore Water Systems. *Environmental Science and Technology*, 35, 3151-3157.

Bhosle, N.B., Garg, A., Harji, R., Jadhav, S., Sawant, S.S., Krishnamurthy, V., Anil, C. 2006. Butyltins in the sediments of Kochi and Mumbai harbours, west coast of India. *Environment International*, 32, 252-258.

Bianchi, T.S. 2007. *Biogeochemistry of Estuaries*. Oxford, New York.

Birgel, D., Stein, R., Hefter, J. 2004. Aliphatic lipids in recent sediments of the Fram Strait/Yermak Plateau (Arctic Ocean): composition, sources and transport processes. *Marine Chemistry*, 88, 127-160.

Blumer, M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature, *Scientific American*, 234, 34-45.

- Boehm, P., Farrington, J. 1984. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbons geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region. *Environmental Science & Technology* 18, 840-845.
- Borrego, J., Lopez, M., Pendon, J.G., Morales, J.A. 1998. C/S ratios in estuarine sediments of the Odiel River-mouth, S. W. Spain. *Journal of Coastal Research* 14, 1276-1283.
- Bouloubassi, I., Saliot, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* 16, 145-161.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie *Limnology and Oceanography* 41, 352-359.
- Boutton, T.W., Archer, S.R., Midwood, A.J., Zitzer, S.F., Bol, R. 1998. $\delta^{13}\text{C}$ values of soil organic matter and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem. *Geoderma* 82, 5-41.
- Brooks, C.J.W., Horning, E.C., Young, J.S. 1968. Characterization of Sterols by Gas Chromatography-Mass Spectrometry of the Trimethylsilyl Ethers Lipids 3, 391-403.
- Brown, A.B., Weiss, T.F. 1978. Fate and effects of polynuclear aromatic hydrocarbons in the aquatic environment Environmental Affairs Department, Publication n° 4297, American Petroleum Institute.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P. 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85-97.
- Buggy, C.J., Tobin, J.M. 2006. Seasonal and Spatial distributions of tributyltin in surface sediment of the Tolka Estuary, Dublin, Ireland, *Environmental Pollution* 143, 294-303.
- Burns, K.A., Greenwood, P.F., Summons, R.E., Brunskill, G.J. 2001. Vertical fluxes of hydrocarbons on the Northwest Shelf of Australia as

estimated by a sediment trap study. *Organic Geochemistry* 32, 1241-1255.

Burns, K.A., Brunskill, G., Brinkman, D, Zagorskis, I. 2008. Organic carbon and nutrient fluxes to the coastal zone from the Sepik River outflow. *Continental Shelf Research* 28, 283-301

Cao, D., Jiang G., Zhou Q., Yang R. 2009. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential risk. *Journal of Environmental Management* 90, S16-S24.

Carreira, R., Wagener, A. L. R., Fileman, T., Readman, J. W. 2001. Distribuição de coprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. *Química Nova* 24, 37-42.

Carreira, R.S., Wagener, A.L.R., Readman, J.W. 2004. Sterols as markers of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 60, 587-598.

Chang, B.V., Shiung, S.Y., Yuan, S.Y. 2002. Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. *Chemosphere* 48, 717-724.

Choi, M., Moon, H-B., Yu, J., Kim, S.S, Pait, A.S., Choi, H-G. 2009. Nationwide monitoring of nonylphenolic compounds and coprostanol in sediments from Korean coastal Waters. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1078-1095.

Christodoulou, S., Marty, J-C., Miquel, J-C., Volkman, J.K., Rontani, J.F. 2009. Use of lipids and their degradation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 113, 25-40.

Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B. 1994. Compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry* 2, 619-627.

Comber, S.D.W., Conrad, A.U., Höss, S., Webb, S., Marshall, S. 2006. Chronic toxicity of sediment-associated linear alkylbenzene sulphonates

(LAS) to freshwater benthic organisms. *Environmental Pollution* 144, 661-668.

Commendatore, M.G., Esteves, J.L. 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). *Marine Pollution Bulletin* 48, 910-918.

Cranwell, P.A. 1981. Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. *Organic Geochemistry* 3, 79-89.

Cremer, M.J., Morales, P.R.D., Oliveira, T.M.N. 2006. Diagnóstico Ambiental da Baía da Babitonga Joinville, SC. UNIVILLE Press, Joinville, Brazil.

Danielsson, A., Papush, L., Rahm, L. 2008. Alterations in nutrient limitations-Scenarios of a changing Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 73, 263-283.

Damsté, J.S.S., Duin, A.C.T.V., Hollnder, D., Kohnen, M.E.L., De Leeuw, J.W. 1995. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 5141-5147.

Depledge, M.H., Billingham, Z. 1999 Ecological Significance of Endocrine Disruption in Marine Invertebrates. *Marine Pollution Bulletin* 39, 32-38.

Devos, C., Vliegen, M., Willaert, B., David, F., Moens, L., Sandra, P. 2005. Automated headspace-solid-phase micro-extraction-retention time locked-isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of organotin compounds in water and sediment samples. *Journal of Chromatography A* 1079, 408-414.

Dickhut, R.M., Canuel, E.A., Gustafson, K.E., Liu, K., Arzayus, K.M., Walker, S.E., Edgecombe, G., Gaylor, M.O., Macdonald, E.H. 2000. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology* 34, 4635-4640.

Díez, S., Ábalos, M., Bayona, J.M. 2002. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation. *Water Research* 36, 905–918.

Díez, S., Bayona, J.M. 2009. Butyltin occurrence and risk assessment in the sediments of the Iberian Peninsula. *Journal of Environmental Management* 90, S25-S30.

Docas de Imbituba, Disponível em: <http://www.cdiport.com.br/>. Acesso em: 09 fev. 2010

Docas de Imbituba, Disponível em: <http://www.cdiport.com.br/images/porto/fotos/foto2.jpg>. Acesso em: 09 fev. 2010

Duan, Y., Wang, Z.P. 2002. Evidence from carbon isotope measurements for biological origins of individual long-chain n-alkanes in sediments from the Nansha Sea. *China Chinese Science Bulletin* 47, 578-581.

Duan, Y., Wang, C.Y., Zheng, C.Y., Wu, B.X., Zheng, G.D. 2008. Geochemical study of crude oils from the Xifeng oil field of s, the Ordos basin, China. *Jounal Asian Science* 31, 341-356.

Durand, B. 2003. A History of Organic Geochemistry Oil & Gas Science and Technology-Rev. *IFP* 58, 2, 203-231.

Eglinton, G., Hamilton, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science* 156, 1322–1335.

Emerson, S., Hedge, J.I. 1988. Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. *Paleoceanography* 3, 621-634.

Esteves, F.A. 1998. Fundamentos da Limnologia, second ed. Interciência, Rio de Janeiro.

E.U. (Official Journal 15/12/2001). Decision no. 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/ 60/EC (Text with EEA relevance), vol. L 331. 1–5.

EURACHEM. 1998. The fitness for purpose of Analytical Methods, A laboratory guide to method validation and related topics, LGC (Teddington) Ltd, London, pp. 75.

Fang, M.D., Lee, C.L., Yu, C.S. 2003. Distribution and source recognition of polycyclicaromatic hydrocarbons in the sediments of Hsin-ta Harbour and adjacent coastal areas, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin* 941-953.

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.

Fernandez, M.A., Wagener, A.L.R., Limaverde, A.M., Scofield, A.L., Pinheiro, F.M., Rodrigues, E. 2005. Imposed and surface sediment speciation: A combined approach to evaluate Organotin contamination in Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Marine Environmental Research* 59, 435-452.

Figueiredo, L.H.M., Wagener, A.L.R., Dagaut, J., Saliot, A. 2008. Non-aromatic hydrocarbons in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society* 19, 516-527.

Filho, J. P., Spillere, L.C., Schettini, C.A.F. 2003. Dinâmica de nutrientes na região portuária do estuário do Rio Itajaí-Açu, SC. *Atlântica, Rio Grande* 25, 11-20.

Freeman, K.H., Colarusso, L.A. 2001. Molecular and isotopic records of C4 grassland expansion in the late Miocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 1439– 1454.

Freese, E., Koster, J., Rullkotter, J. 2008. Origin and composition of organic matter in tidal flat sediments from the German Wadden Sea. *Organic Geochemistry* 39, 820-829.

Gadd, G.M. 2000. Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. *Science of Total Environment* 258, 119-127.

- Gao, X., Chen, S., Xie, X., Long, A., Ma, F. 2007. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution* 148, 40-47.
- 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.
- Godoi, A.F.L., Montone, R.C., Santiago-Silva, M. 2003a. Determination of butyltin compounds in surface sediments from the São Paulo State coast (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* 985, 205-210.
- Godoi, A.F.L., Favoreto, R., Santiago-Silva, M. 2003b. Contaminação ambiental por compostos organoestânicos. *Química Nova* 26, 708-716.
- Gong, C, Hollander, D.J. 1997. Differential contribution of bacteria to sedimentary organic matter in oxic and anoxic environments, Santa Monica Basin, California. *Organic Geochemistry* 26, 545-563.
- Görs, S., Schumann, R., Häubner, N., Karsten, U. 2007. Fungal and algal biomass in biofilms on artificial surfaces quantified by ergosterol and chlorophyll a as biomarkers. *International Biodeterioration & Biodegradation* 60, 1, 50-59.
- Grace, V.B., Mas-Pla, J., Novais, T.O., Sacchi, E., Zuppi, G.M. 2008. Hydrological mixing and geochemical processes characterization in an estuarine/mangrove system using environmental tracers in Babitonga Bay (Santa Catarina, Brazil). *Continental Shelf Research* 28, 682-695.
- Grice, K., Schouten, S., Peters, K.E., Damsté, J.S.S. 1998. Molecular isotopic characterisation of hydrocarbon biomarkers in Palaeocene-Eocene evaporitic, lacustrine source rocks from the Jiangnan Basin, China. *Organic Geochemistry* 29, 1745-1764.
- Guangwei, Z., Boqiang, Q., Zhang, L., 2006. Phosphorus forms and bioavailability of lake sediments in the middle and lower reaches of Yangtze River. *Science in China D: Earth Science* 49, 28-37.

- Haigh, S.D. 1996. A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *The Science of the Total Environment* 185, 161-170.
- Hartmann, P.C., Quinn, J.G., Cairns, R.W., King, J.W. 2004. The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48, 351-358.
- Harvey, H.R. 2006. "Sources and Cycling of Organic Matter in the Marine Water Column" In: *Marine Organic Matter, Biomarker, Isotopes and DNA*, v. 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-25.
- Hayes, J.M. 1993. Factors controlling ^{13}C contents of sedimentary organic compounds: Principles and evidence. *Marine Geology* 113, 111-125.
- Heinz, R. 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56, 180-189.
- Hoch, M. 2001. Organotin compounds in the environmental-an overview. *Applied Geochemistry* 16, 719-743.
- Hoefs, J. 1996. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer New York.
- Hoefs, M.J.L., Rupstra, W.I.C., Damsté, J.S.S. 2002. The influence of oxic degradation on the sedimentary biomarker record I: evidence from Madeira Abyssal Plain turbidities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2719-2735.
- Horiguchi, T., Shiraishi, H., Shimizu, M., Morita, M. 1997. Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais Clavigera*. *Environmental Pollution* 95, 85-91.
- Hu, J., Peng, P., Chivas, A.R. 2009. Molecular biomarker evidence of origins and transport of organic matter in sediments of the Pearl River estuary and adjacent South China Sea. *Applied Geochemistry* 24, 1666-1676.

IUPAC-International Union of Pure and Applied Chemistry. 2002. Analytical, applied, clinical, inorganic, and physical chemistry divisions interdivisional working party for harmonization of quality assurance schemes for analytical laboratories. *Pure Applied Chemistry* 74, 835-855.

Jacquot, F., Pieri, N., Doumenq, P., Guiliano, M., Munoz, D., Guichard, J.R., Mille, G. 1996. Classification of sediment samples from Brittany coast 14 years after Tanio oil spill based on GC/MS analysis of PAHs and principal component analysis. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 101-108.

Jacquot, F., Le Dréau, Y., Doumenq, P., Munoz, D., Guiliano, M., Imbert, G., Mille, G. 1999. The origins of hydrocarbons trapped in the lake of Berre sediments. *Chemosphere* 39, 1407-1419.

Jaffé, R., Wolf, G.A., Cabrera, A.C., Chitty, H.C. 1995. The biogeochemistry of lipids in rivers of the Orinoco Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 4507-4522.

Jaffé, R., Mead, R., Hernandez, M.E., Peralba, M.C., Di Guida, O.A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. *Organic Geochemistry* 32, 507-526.

Jeng, W-L., Lin, S., Kao, S-J. 2003. Distribution of terrigenous lipids in marine sediments off northeastern Taiwan. *Deep-Sea Research II* 50, 1179-1201.

Jeng, W-L. 2007. Aliphatic hydrocarbon concentrations in short sediment cores from the southern Okinawa Trough: Implications for lipid deposition in a complex environment. *Continental Shelf Research* 27, 2066-2078.

Kawakami, S.K., Montone, R.C. 2002. An Efficient Ethanol-Based Analytical Protocol to Quantify Faecal Steroids in Marine Sediments. *Brazilian Chemical Society* 13, 226-232.

Killops S.D., Killops, V.J. 2005. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Logman Scientific & Technical, 1° Ed. EUA.

Knezovich, J.P., Harrison, F.L. and Wilhelm, R.G. 1987. The bioavailability of sediment-sorbed organic chemicals: a review. *Water, Air and Soil Pollution* 32, 233–245.

Lau, M.C., Chan, K.M., Leung, K.M.Y., Luan, T.G., Yang, M.S., Qiu, J.W. 2007. Acute and chronic toxicities of tributyltin to various life stages of the marine polychaete. *Hydroides elegans*. *Chemosphere* 69, 135–144.

Leeming, R., Ball, A., Ashbolt, N., Nichols, P., 1996. Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research* 30, 2893–2900.

Leeuw, J.W., Frewin, N.L., Bergen, P.F.V., Damsté, J.S.S., Collinson, M.E. 1995. Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm. *Special Publication, Geological Society of London* 83, 43–71.

Lichtfouse, E., Rullkotter, J. 1994. Accelerated transformation of organic matter below the silica transition zone in immature sediments from the Japan Sea. *Organic Geochemistry*, 21, 517-523.

Limaverde, A.M., Wagener, A.L.R., Fernandez, M.A., Scofield, A.L., Coutinho, R. 2007. *Stramonita haemastoma* as a bioindicator for organotin contamination in coastal environments. *Marine Environmental Research*, 64, 384-398.

Long, A., Combes, R.D. 1995. Using DEREK to Predict the Activity of Some Carcinogens/Mutagens Found in Foods. *Toxicology in Vitro* 9, 563-569.

Lopes, C. F., Poffo, I. R. F., Haddad, E. 2001. Atendimento emergencial ao derrame de óleo ocorrido em São Sebastião (SP), provocado pelo Navio "vergina II". *Revista Meio Ambiente Industrial* 29, 76-83.

Lourenço, R.A. 2007. Aplicação de Marcadores Orgânicos Moleculares em Estudos Oceanográficos e Paleoceanográficos: Estudo de Caso na Margem Continental Superior do Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado. USP, São Paulo.

- Lu, H., Chen, T., Grice, K., Greenwood, P., Peng, P., Sheng, G. 2009. Distribution and significance of novel low molecular weight sterenes in an immature evaporitic sediment from the Jinxian Sag, North China. *Organic Geochemistry* 40, 902-911.
- 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.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France. I. Changes in the configurations of the acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Mackenzie, A.S., Lamb, N.A., Maxwell, J.R. 1982. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments. *Nature* 295, 223-226.
- Mahiques, M.M., Mishima, Y., Rodrigues, M. 1999. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, southeastern Brazilian margin. *Continental Shelf Research* 19, 775-798.
- Manahan, S.E. 1994. *Environmental Chemistry Sixth Edition*, CRC Press, Inc. 50, 470.
- Marcic, C., Hecho, I.L., Denaix, L., Lespes, G. 2006. TBT and TPhT persistence in a sludged soil, *Chemosphere* 65, 2322-2332.
- Martins, C.C., Fillmann, G., Montone, R.C. 2007. Natural and Anthropogenic Sterols Inputs in Surface Sediments of Patos Lagoon. *Brazil Journal of Brazilian Chemical Society* 18, 106
- Martins, C.C., Gomes, F.B.A., Ferreira, J.A., Montone, R.C. 2008. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. *Química Nova*, 31, 1008-1014.
- Massone, C.G. 2004. Caracterização de hidrocarbonetos na região costeira do Rio Paraíba do Sul, Estação de Tratamento de Efluentes de

Cabiúnas e Emissário de Ipanema, RJ. Instituto de Química, Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado.

Mater, L., Alexandre, M.R., Hanzel, F.A., Madureira, L.A.S. 2004. Assessment of Lipid Compounds and Phosphorus in Mangrove Sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society* 15, 1-10.

Mathiessen, P., Gibbs, P.E. 1998. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in molluscs. *Environmental Toxicology Chemistry* 17, 37-43.

Matsumoto, K., Yamada, K., Ishiwatari, R. 2001. Sources of 24-ethylcholest-5-em-3 β -ol in Japan Sea sediments over the past 30,000 years inferred from its carbon isotopic composition. *Organic geochemistry* 32, 259-269.

Medeiros, P.M., Bicego M.C. 2004a. Investigation of natural and antropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 49, 761-769.

Medeiros, P.M., Bicego M.C. 2004b. Investigation of natural and antropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. II. São Sebastião, SP-Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 49, 892-899.

Medeiros, P.M., Bicego, M.C., Castelao, R.M., Del Rosso, C., Fillmann, G., Zamboni, A.J. 2005. Natural and antropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environmental International* 31, 77-87.

Medeiros, P.M., Simoneit, B.R.T. 2008. Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Organic Geochemistry* 39, 52-74.

Meneconi, M.F.G., Gabardo, I.T., Carneiro, M.E.R., Barbanti, S.M., Silva, G.C., Massone, C.G. 2002. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization - Case Studies. *Environmental Forensics* 3, 303-321.

Meneconi, M.F.G. 2007. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes. Tese de Doutorado, UFRN, Natal/RN.

Menezes, E.A. 2006. Determinação “*in situ*” de fósforo, nitrato e amônio em solo. Dissertação em Química Analítica, Universidade Federal de São de Carlos.

Meyers, P.A., Ishiwatari, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry-an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20, 867-900.

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

Meyers, P.A. 1997 Organic Geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes *Organic Geochemistry* 27, 213-250.

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

Meyers, P.A., Bernasconi, S.M., Forster, A. 2006. Origins and accumulation of organic matter in expanded Albian to Santonian black shale sequences on the Demerara Rise, South American margin. *Organic Geochemistry* 37, 1816-1830.

Meyers, P.A. 2007. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. *Organic Geochemistry* 27, 213-250.

Millán, E., Pawliszyn, J. 2000. Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A* 873, 63-71.

Mille, G., Guiliano, M., Asia, L., Malleret, L., Jalaluddin, N. 2006. Sources of hydrocarbons in sediments of the Bay of Fort de France (Martinique). *Chemosphere* 64, 1062-1073.

- Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret, L., Doumenq, P. 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin* 54, 566-575.
- Montigny, C., Lespes, G., Potin-Gautier, M. 1998. Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl- and phenyltins by gas chromatography–flame photometric detection. *Journal of Chromatography A* 819, 221-230.
- Morcillo, Y., Porte, C. 2000. Evidence of endocrine disruption in clams *Ruditapes decussata*-transplanted to a tributyltin – polluted environmental. *Environmental Pollution* 107, 47–52.
- Morley, J.O., Oliver, J.A., Charlton, M.H. 1998. Theoretical studies on the biocidal activity of 5-chloro-3-isothiazolone. *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 429, 103-110.
- Murphy I., Riley S.P. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytical Chimica Acta* 27, 31-36.
- Mossi, A.J., Mazutti, M., Paroul, N., Corazza, M.L., Dariva, C., Cansian, R.L., Oliveira, J.V. 2009. Chemical variation of tannins and triterpenes in Brazilian populations of *Maytenus ilicifolia* Mart. Ex Reiss. *Brazilian Journal Biology* 36, 339-345.
- Neff, J.M. 2002. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ocean. In: *Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water, Bioaccumulation in Marine Organisms*, Chapter 15, 241-318.
- Neto, R.R., Madureira, L.A.S. 2000. Caracterização de biomarcadores nos sedimentos da Lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC. *Acta Limnologica Brasiliensis* 12, 113-125.
- Neunlist, S., Rodier, C., Llopiz, P. 2002. Isotopic biogeochemistry of the lipids in recent sediments of Lake Bled (Slovenia) and Baldeggersee (Switzerland). *Organic Geochemistry* 33, 1183-1195.

Nishigima, F.N., Weber, R.R., Bicego, M.C. 2001. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1064-1072.

Okbah, M.A.A. 2006. Bioavailability of phosphorus in Abu Qir Bay and Lake Edku sediments, Mediterranean Sea, Egypt. *Journal of Chemical Ecology* 22, 451-462.

Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julia, R., Lucini, M., Llamas, F.J., Reyes, E., Soler, V., Valle, M. 2004. The palaeoenvironmental and palaeohydrological evolution of Padul Peat Bog (Granada, Spain) over one million years, from elemental, isotopic and molecular organic geochemical proxies. *Organic Geochemistry* 35, 1243-1260.

Paerl, H.W., Pickney, J.L., Kucera, S.A. 1995. Clarification of the structural and functional roles of heterocysts and anoxic microzones in the control of pelagic nitrogen fixation. *Limnology and Oceanography* 40, 634-638

Pancost, R.D., Boot, C.S. 2004. The paleoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments. *Marine Chemistry* 92, 239-261.

Paranhos, R. 1996. Alguns métodos para análise de água. Ed. Da UFRJ. Rio de Janeiro.

Parry, E.P., McClelland, A.L. 1955. Permanent Color Standards for Determination of Phosphate by Molybdenum Blue Method. *Chemistry* 27, 140-141.

Peng, X., Zhang, G., Mai, B., Min, Y., Wang, Z. 2002. Spatial and temporal trend of sewage pollution indicated by coprostanol in Macao Estuary, southern China. *Marine Pollution Bulletin* 45, 295-299.

Peters, K.E., Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc.

Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, second ed., v.1. Cambridge, New York.

Philp, R.P. 1985. Fossil fuel biomarkers, Applications and Spectra. Methods in Geochemistry and Geophysics. Elsevier, Amsterdam.

Porto de São Francisco do Sul, Disponível em: <http://www.apsfs.sc.gov.br/index.php>. Acesso em: 09 fev. 2010).

Portonave, Disponível em: <http://www.portonave.com.br/index.php>. Acesso em: 09 fev. 2010

Pratt, C., Warnken, J., Leeming, R., Arthur, M.J., Grice, D.I. 2008. Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions. Organic Geochemistry 39, 353-369.

Prahl, F.G., Ertel, J.R., Goñi, M.A., Sparrow, M.A., Eversmeyer, B. 1994. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 3035-3048.

Qiu, Y.J., Bigot, M., Saliot, A. 1991. Non-aromatic hydrocarbons in suspended matter from Changjiang (Yangtse River) Estuary: their characterization and variation in winter and summer (low- and high-flow) conditions. Estuarine, Coastal and Shelf Science 33, 153-174.

Raymundo, C.C., Preston, R.R. 1992. The distribution of linear alkylbenzenes in coastal and estuarine sediments of the Western North Sea. Marine Pollution Bullution 24, 138-146.

Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C., Mee, L.D. 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bullution 44, 48-62.

Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Mee, L.D. 2005. The use of steroid markers to assess sewage contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin 50, 310-318.

Rebouças, L.M.C., Caraciolo, M.S.B., Sant`ana, A.E.G., Pickett, J.A., Wadhams, L.J., Pow, E.M. 1999. Composição química da glândula abdominal da fêmea da mariposa *Castinia Licus* (DRURY)

(LEPIDOPTERA:CASTNIIDAE): POSSÍVEIS FEROMÔNIOS E PRECURSORES. *Química Nova* 22, 645-648.

Redfield, A.C., Ketchum, B.H., and Richards, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. *In* Hill, M.N. (Ed.), *The Sea*, New York (Wiley) 2, 26-77.

Ribani, M., Bottoli, G., Collins, C.H., Jardim, I.C.S.F., Melo, L.F.C. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova* 27, 771-780.

Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G. 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901-912.

Rouhi, A.M. 1998. The Squeeze on Tributyltins. *Chemical & Engineering News* 76, 41-42.

Ruttenberg, K.C., Goñi, M.A. 1997. Phosphorous distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{oc}}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter, *Marine Geology* 139, 123-145.

Ruttenberg, K.C. Ogawa, N.O., Tamburini, F., Briggs, R.A., Colasacco, N.D., Joyce, E. 2009. Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method. *Limnology and Oceanography* 319-333.

Santos, E.S., Carreira, R.S., Knoppers, B.A. 2008. Sedimentary sterols as indicators of environmental conditions in southeastern Guanabara Bay, Brazil. *Brazilian Journal of Oceanography* 56, 2, 97-113.

Santos, D.M., Araújo, I.P., Machado, E.C., Carvalho-Filho, M.A.S., Fernandez, M.A., Marchi, M.R.R., Godoi, A.F. 2009. Organotin compounds in the Paranaguá Estuarine Complex, Paraná, Brazil: Evaluation of biological effects, surface sediment, and suspended particulate matter. *Marine Pollution Bulletin* 58, 1922-1952.

Saraceni, P.P. 2006. Transporte Marítimo de Petróleo e Derivados. Rio de Janeiro. Interciência.

Sarradin, P.M., Lapaquellerie, Y., Astruc, A., Latouche, C., Astruc, M. 1995. Long term behaviour and degradation kinetics of tributyltin in a marina sediment. *Science Total Environment* 170, 59-70.

Schettini, C.A.F., Ricklefs, K., Truccolo, E.C., Golbig, V. 2006. Synoptic hydrography of a highly stratified estuary. *Ocean Dynamics* 56, 308-319.

Schulz, H.D., Zabel, M. 2006. *Marine Geochemistry*, 2nd revised, updated and extended edition. Editora Springer 4, 125-168.

Scolfield, A.L., Gabardo, I.T., Meniconi, M.F.G. 2002. Hidrocarbonetos no meio ambiente. Rio de Janeiro, Curso ministrado pelo CENPES/PETROBRAS.

Seifert, W.K., Moldowan, J.M. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physical Chemistry Earth* 12, 229-237.

Shah, V.G., Dunstan, H., Geary, P.M., Coombes, P., Roberts, T.K., Nagy-Felsobuki, E.V. 2007. Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples. *Water Research* 41, 3691-3700.

Silva, I.S., Toledo, M.C.M. 1997. Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tietê – Região de Pirapora do Bom Jesus, SP. *Geochimica Brasiliensis* 11, 243-259.

Silva, T.F., Azevedo, D.A., Aquino Neto, F.R. 2007. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Chemical Society* 18, 628-637.

Silva, C.A., Oliveira, C.R., Oliveira, I.R.W.Z., Madureira, L.A.S. 2008a. Distribution of Lipid Compounds in Sediments from Conceição Lagoon, Santa Catarina Island, Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society* 19, 1513-1522.

Silva, L.S.V., Piovano, E.L., Azevedo, D.A., Neto, F.R.A. 2008b. Quantitative evaluation of sedimentary organic matter from Laguna Mar Chiquita, Argentina. *Organic Geochemistry* 39, 450-464.

Simoneit, B.R.T., Sheng, G., Chen, X., Fu, J., Zhang, J. 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban áreas of China. *Atmospheric Environment* 25A, 2111-2129.

Simoneit, B.R.T. 2002. Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17, 129-162.

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

Smith, D.J., Eglinton, G., Morris, R.J., Poutanen, E.L. 1982. Aspects of the steroid geochemistry of a recent diatomaceous sediment from the Namibian Shelf. *Oceanologica Acta* 5, 365-374.

Stumm, W., Morgan, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third ed. John Wiley, New York.

Suguio, K., 1973. *Introdução à Sedimentologia*. Edgard Buckler, EDUSP, São Paulo.

Superintendência do porto de Itajaí, Disponível em: <http://www.portoitajai.com.br/institucional/historico.php>. Acesso em: 09 fev. 2010.

Superintendência do Porto de Itajaí, Disponível em: http://www.portoitajai.com.br/img/banco_imagens/comercial/panoramic_a.jpg. Acesso em: 09 fev. 2010).

Talbot, H.M., Harris, R.P., Head, R.N., Maxwell, J.R. 2000. Discrimination against 4-methyl sterol uptake during sterol chlorin ester production by copepods. *Organic Geochemistry* 31, 871-880.

Tam, N.F.Y., Ke, L., Wang, X.H., Wong, Y.S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution* 114, 255-263.

- Tissot, B.P., Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin.
- Tolosa, I., Mora, S., Sheikholeslami, M.R., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., Cattini, C. 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in costal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin* 48, 44-60.
- Tolosa, I., De Mora, S.J., Fowler, S.W., Villeneuve, J.P., Bartocci, J., Cattini, C. 2005. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine biota and coastal sediments from the Gulf and the Gulf of Oman. *Marine Pollution Bulletin* 50, 1619.
- Tsunoi, S., Matoba, T., Shioji, H., Giang, L.T.H., Harino, H., Tanaka, M. 2002. Analysis of organotin compounds by Grignard derivatisation and gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 962, 197-206.
- Urban, S.R., Corrêa, A.X.R., Schettini, C.A.F., Schwingel, P.R., Sperb, R.M., Radetski, C.M. 2010. Physicochemical and ecotoxicological evaluation of estuarine water quality during a dredging operation. *Journal Soils Sediments* 10, 65-76.
- Venkatesan, M.I., Kaplan, I.R. 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. *Geochimica Cosmochimica Acta* 46, 2135-2149.
- Venkatesan, M.I., Ruth, E., Kaplan, I.R. 1986. Terpenoid hydrocarbons in Hula peat: Structure and origins. *Geochimica Cosmochimica Acta* 50, 1133-1139.
- Venkatesan, M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perylene in marine sediments-a review. *Marine Chemistry* 25, 1-27.
- Venturini, N., Tommasi, L.R. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 48, 97-107.
- Vivan, J.M., Domenico, M.D., Almeida, T.C.M. 2009. Effects of dredged material disposal on benthic macrofauna near Itajaí Harbour (Santa Catarina, South Brazil). *Ecological Engineering* 35, 1432-1443.

- Volkman, J.K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83-99.
- Volkman, J.K., Holdworth, D.G., Neill, G.P., Bavor Jr., H.J., 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments *Science of the Total Environment* 112, 203-219.
- Volkman, J.K., Barret, S.M., Dunstan, G.A., Jeffrey, S.W. 1993. Geochemical significance of the occurrence of dinosterol and other 4-methyl sterols in a marine diatom. *Organic Geochemistry* 20, 7-15.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F. 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163-1179.
- Volkman, J.K. 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. *Organic Geochemistry* 36, 139-159.
- Volkman, J.K. 2006. LipidMarkers forMarine Organic Matter. In: *Marine Organic Matter, Biomarker, Isotopes and DNA*, v. 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 27-70.
- Volkman, J.K., Revill, A.T., Bonham, P.I., Clementson, L.A. 2007. Sources of organic matter in sediments from the Ord River in tropical northern Australia. *Organic Geochemistry* 38, 1039-1060.
- Yoshinaga, M.Y., Sumida, P.Y.G., Wakeham, S.G. 2008. Lipid biomarkers in surface sediments from an unusual coastal upwelling area from the SW Atlantic Ocean. *Organic Geochemistry* 39, 1385-1399.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Goyette, D., Paton, D.W., Fowler, B.R., Sullivan, D., Boyd, J. 1999. Natural and anthropogenic inputs of hydrocarbons to theStrait of Georgia. *The Science of the Total Environment* 225, 181-209.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.

- Waite M.E., Waldock M.J., Thain J.E., Smith D.J., Milton S.M. 1991. Reductions in TBT concentrations in UK estuaries following legislation in 1986 and 1987. *Marine Environmental Research* 32, 89-111.
- Wakeham, S.G. 1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments *Marine Chemistry* 53, 187-205.
- Wang, Z., Fingas, M., Sergy, G. 1994. Study of 22-years-old Arrow oil samples using biomarker compounds by GC/MS. *Environment Science and Technology* 28, 1733-1746.
- Wang, Z., Fingas, M., Page, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A* 843, 369-411.
- Wang, X.-C., Zhang, Y.-X., Chen, R.F. 2001. Distributions and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediments from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin* 42, 1139-1149.
- Wang, S.F., Liu, B.Z., Sun, K.J., Su, Q.D. 2004. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons formed during the pyrolysis of phenylalanine *Journal of Chromatography A* 1025, 255-261.
- Wang, X-C., Sun, S., Ma, H.Q., Liu, Y. 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. *Marine Pollution Bulletin* 52, 129-138.
- Zaghden, H., Kallel, M., Elleuch, B., Oudot, J., Saliot, A. 2007. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 105, 70 - 89.
- Zhang, L., Zhang, J., Gong, M. 2008a. Size distributions in suspended particles from Yellow River. *Applied Geochemistry* 24, 1168-1174.
- Zhang, C., Wang, Y., Shihua, Q. 2008b. Identification and significance of sterols in MSW landfill leachate. *Journal of Chromatography B* 874, 1-6.

APÊNDICES

Apêndice I. Distribuição de *n*-alcanos (C₁₄-C₃₈) nas regiões amostradas de Imbituba, Baía da Babitonga e rio Itajaí-Açu em função de sua porcentagem relativa

Apêndice II. Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (ng g⁻¹) para as amostras de sedimentos superficiais estudadas

	Bab1	Bab2	Bab3	Bab4	Bab5	Imb1	Imb2	Imb3	Imb4	Ita1	Ita2	Ita3	Ita4	Ita5	Ita6	Ita7	Ita 8
Naph	0,4	0,2	0,1	n.d.	0,1	0,3	0,1	0,6	0,6	n.d.	n.d.	0,6	n.d.	0,1	n.d.	n.d.	n.d.
1-metil-Naph	^a n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,4	6,6	n.d.	n.d.	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2-metil-Naph	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	13,5	6,6	n.d.	n.d.	3,6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
C2-Naph	n.d.	0,4	0,4	n.d.	n.d.	1,1	0,6	83,8	21,8	n.d.	0,1	1,7	n.d.	0,7	0,3	0,1	n.d.
C3-Naph	n.d.	2,7	n.d.	n.d.	n.d.	4,9	5,7	136,4	38,8	n.d.	1,8	6,8	n.d.	17,9	27,9	10,4	4,0
C4-Naph	n.d.	5,7	n.d.	n.d.	n.d.	7,3	18,8	139,9	34,8	n.d.	7,2	18,5	7,0	38,1	86,7	39,8	21,6
Σmetil-Naph	^b n.c.	8,7	0,4	n.c.	n.c.	13,3	25,0	387,0	108,5	n.c.	9,1	34,3	7,0	56,7	114,9	50,3	25,6
Ace	0,6	0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,8	n.d.	n.d.	1,2	12,3	n.d.	3,3	n.d.	n.d.	0,2
Flu	1,4	4,5	n.d.	n.d.	0,5	1,1	1,9	43,4	4,9	n.d.	5,7	22,9	n.d.	13,2	2,5	1,7	0,9
C1-Flu	3,3	1,8	1,4	0,9	0,9	3,8	12,9	188,0	17,0	0,6	2,7	8,9	3,2	13,1	24,8	21,7	5,9
C2-Flu	10,2	5,8	3,7	3,5	2,6	6,3	26,4	257,2	27,4	1,6	5,8	10,7	10,3	22,0	51,2	32,3	25,5
Σmetil-Flu	13,6	7,6	5,1	4,4	3,5	10,1	39,3	445,1	44,4	2,2	8,4	19,6	13,5	35,1	76,0	54,0	31,4
Phe	3,5	20,8	1,7	n.d.	0,9	10,9	31,0	363,1	53,4	1,1	13,1	25,0	2,3	33,0	12,4	7,8	6,6
C1-Phe	10,2	16,1	4,3	2,5	2,4	25,0	92,6	916,8	126,1	2,5	7,5	10,8	15,7	34,6	60,5	38,6	29,7
C2-Phe	27,0	19,4	7,3	5,6	3,5	26,5	92,2	803,5	101,4	2,8	14,0	21,9	44,0	65,4	109,5	62,7	70,2
C3-Phe	36,4	23,2	12,1	8,3	3,0	20,0	70,4	417,7	74,5	3,2	25,3	47,4	69,3	90,2	162,4	89,4	99,9
Σmetil-Phe	73,6	58,7	23,8	16,4	8,9	71,4	255,2	2138,0	302,0	8,5	46,8	80,1	129,0	190,2	332,5	190,7	199,7
An	n.d.	6,6	n.d.	n.d.	n.d.	0,5	1,0	16,1	4,1	n.d.	6,0	13,1	n.d.	12,3	n.d.	n.d.	n.d.
Fl	20,1	33,8	7,3	4,8	2,3	6,1	15,9	115,6	15,9	0,7	17,6	29,9	6,7	41,6	9,6	6,7	11,4
Py	1,6	26,6	1,5	0,2	0,5	8,9	96,1	78,3	27,5	0,5	14,7	22,8	6,4	33,6	9,3	5,9	11,6
C1-Py	4,3	13,2	4,3	2,5	2,0	25,9	51,9	340,9	77,5	1,8	5,6	7,9	10,0	16,2	15,3	10,0	15,4
C2-Py	6,7	11,7	7,6	4,8	3,2	36,8	78,3	496,7	98,1	n.d.	7,2	7,1	14,9	16,9	22,1	14,1	22,0
Σmetil-Py	11,0	25,0	11,9	7,3	5,2	62,8	130,2	837,6	175,5	1,8	12,8	15,0	24,9	33,2	37,4	24,0	37,4

BzA	6,9	35,7	7,1	4,6	3,1	9,3	24,9	131,8	46,3	n.d.	22,9	38,7	6,0	42,8	5,2	4,3	7,8
Chry	7,9	30,3	6,8	4,0	2,7	18,9	42,1	207,9	48,7	n.d.	17,1	28,7	7,8	36,8	8,6	5,4	11,3
Bz(b)Fl	16,9	48,9	11,2	9,1	5,7	18,0	33,1	268,2	28,0	3,6	28,7	34,4	13,9	48,8	13,8	12,3	15,1
Bz(k)Fl	3,0	17,9	2,0	1,6	0,9	2,3	8,1	49,3	5,7	0,3	12,0	16,0	3,9	17,2	3,1	2,0	3,1
BeP	11,1	14,0	6,5	5,4	3,5	16,5	45,0	324,9	38,9	1,6	6,3	6,7	9,5	16,7	8,4	5,7	11,8
BaP	6,9	26,8	4,2	2,7	2,3	7,2	28,0	167,9	32,8	2,3	18,8	23,8	6,0	29,6	4,2	4,6	7,2
IndP	14,3	35,5	4,9	6,5	3,9	3,1	11,6	84,5	14,3	1,6	18,9	34,3	10,4	38,7	6,8	6,0	6,4
DbzA	4,7	5,2	55,7	4,9	n.d.	5,1	5,5	21,7	10,0	n.d.	7,3	9,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,3
BPer	5,7	8,9	4,2	4,7	3,9	4,8	10,4	44,6	11,5	3,5	6,3	8,4	4,5	9,4	4,5	4,1	5,0
Ac	n.d.	0,3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,2	1,0	n.d.	0,9	10,6	n.d.	2,6	n.d.	n.d.	0,2
DBzT	0,6	1,4	0,4	0,3	0,4	0,8	3,4	22,1	6,8	n.d.	0,7	1,9	0,5	2,7	2,9	1,3	2,0
C1-DBzT	n.d.	4,4	n.d.	n.d.	n.d.	2,2	12,7	63,3	16,8	n.d.	2,5	5,5	4,0	10,5	14,8	8,3	9,7
C2-DBzT	n.d.	13,8	n.d.	n.d.	n.d.	6,4	44,9	119,3	43,8	n.d.	8,2	15,4	17,8	29,7	47,7	22,7	29,1
C3-DBzT	4,8	19,8	2,1	1,3	1,6	4,0	31,4	69,7	26,6	n.d.	10,7	17,6	22,1	29,5	44,3	21,8	28,1
Σmetil-DBzT	4,8	38,0	2,1	1,3	1,6	n.d.	21,4	38,6	43,9	69,7	106,8	52,7	66,9	12,5	89,0	252,3	87,1
Ret	2,6	n.d.	2,4	1,7	0,8	0,9	2,2	1,5	n.d.	n.d.	0,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Per	22,2	13,5	8,1	8,5	6,0	4,2	7,6	13,8	6,8	7,3	44,7	53,3	55,6	59,7	61,6	67,1	76,8
THPA	233,4	469,7	167,4	88,3	56,9	288,0	906,5	6021,6	1074,7	35,2	341,5	580,2	352,0	827,1	820,4	506,6	543,8

Apêndice III. Concentração de alcoóis ($\mu\text{g g}^{-1}$) encontrados em sedimentos superficiais das regiões portuárias da Baía da Babitonga, Imbituba e foz do rio Itajaí-Açu

	Bab1	Bab2	Bab3	Bab4	Bab5	Ita1	Ita2	Ita3	Ita4	Ita5	Ita6	Ita7	Ita8	Imb	Imb	Imb	Imb
C ₁₂ -OH	1,37	n.d.	1,93	1,35	0,91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,39	0,29	n.d.	0,15	0,13	0,22	0,11
C ₁₃ -OH	0,86	n.d.	0,83	0,66	0,47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,25	0,21	n.d.	0,06	0,09	0,11	0,13
C ₁₄ -OH	0,68	0,45	0,80	0,93	1,01	0,40	0,61	0,27	1,33	0,98	2,09	1,24	1,28	0,24	0,41	0,70	0,85
C ₁₅ -OH	0,31	0,25	0,48	0,53	0,64	0,49	0,28	0,16	0,74	0,65	1,10	0,81	0,53	0,16	0,20	0,61	0,51
C ₁₆ -OH	1,50	1,63	1,56	2,26	2,90	1,88	1,67	0,65	5,38	4,60	9,19	0,51	3,28	0,78	1,04	2,03	2,58
C ₁₇ -OH	0,08	0,03	0,10	0,05	0,12	0,23	n.d.	n.d.	0,18	0,27	0,63	0,30	0,12	0,16	0,03	0,08	0,07
C ₁₈ -OH	1,79	0,55	1,84	1,59	1,46	0,94	0,88	0,41	2,20	1,91	6,59	3,36	1,07	0,56	0,66	1,10	0,97
C ₁₉ -OH	0,09	0,07	0,10	0,05	0,08	n.d.	0,15	n.d.	0,38	n.d.	0,73	0,25	0,38	0,01	0,05	n.d.	0,12
C ₂₀ -OH	0,53	0,21	0,72	0,55	1,45	0,36	0,54	0,24	0,96	0,67	2,01	0,90	0,43	0,13	0,48	0,49	0,60
C ₂₁ -OH	0,13	0,09	0,14	0,23	0,23	n.d.	0,27	0,10	0,35	0,51	0,47	0,32	0,43	0,03	0,20	0,30	0,11
C ₂₂ -OH	1,75	1,22	1,74	2,26	2,15	1,26	1,87	0,97	3,42	3,94	5,10	5,47	2,17	0,25	0,82	1,01	1,12
C ₂₃ -OH	0,50	0,42	0,35	0,50	0,46	0,32	0,24	0,22	0,68	0,68	0,62	0,65	0,30	0,05	0,13	0,23	0,15
C ₂₄ -OH	3,17	2,47	2,16	3,65	3,37	2,78	2,88	1,54	4,65	4,98	5,92	5,33	3,18	0,29	0,72	1,04	0,88
C ₂₅ -OH	0,67	0,55	0,32	0,77	0,63	0,59	0,36	0,25	0,62	0,80	0,59	0,70	0,60	0,07	0,16	0,29	0,16
C ₂₆ -OH	4,23	2,88	3,13	4,95	3,53	3,00	3,35	1,79	5,83	7,56	6,57	5,99	3,98	0,36	0,86	1,24	1,03
C ₂₇ -OH	0,80	0,46	0,40	0,66	0,76	0,44	0,27	0,13	0,51	0,55	0,23	0,38	0,51	0,05	0,18	0,31	0,18
C ₂₈ -OH	5,41	5,24	4,22	6,10	4,83	0,29	2,26	2,10	6,40	10,8	7,30	3,23	6,62	0,41	0,91	1,09	0,54
C ₂₉ -OH	0,61	0,53	0,47	1,10	0,85	n.d.	n.d.	0,28	0,77	0,89	0,00	0,53	0,00	0,04	0,31	0,35	0,13
C ₃₀ -OH	4,51	4,82	2,60	5,03	2,56	2,31	1,42	1,45	3,15	5,21	2,80	1,39	1,73	0,21	0,44	1,23	0,73
C ₃₁ -OH	0,57	0,45	0,30	0,75	0,28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,00	0,08	0,22	0,29	n.d.
C ₃₂ -OH	1,97	1,02	0,68	1,82	0,81	1,70	1,28	1,12	1,94	2,29	1,93	1,15	1,60	0,31	0,61	1,58	0,75
Σ _n -OH	31,52	23,3	24,8	35,8	29,5	4,39	8,67	14,2	11,7	16,9	18,3	11,6	39,5	47,3	54,5	33,0	28,2
IPC _{OH}	7,18	7,90	8,26	6,75	5,83	7,02	4,40	4,90	7,64	8,39	12,9	9,65	9,22	10,9	17,6	9,34	12,4
RTA _{alc}	1,73	2,38	1,47	2,25	8,79	7,26	9,79	10,9	5,87	9,73	7,56	7,48	5,66	8,44	5,28	6,66	7,41
RTA _{OH}	3,22	4,03	2,26	3,08	2,18	1,10	1,18	0,88	0,56	1,88	2,68	4,09	1,89	3,12	1,11	2,85	1,84
RTA _{alc}	4,61	8,90	0,81	3,77	23,8	48,4	26,7	83,7	31,6	38,5	20,7	16,7	8,44	8,54	1,90	4,61	6,00

IPC=Índice Preferencial de Carbono; RTA=Razão Terrestre Aquático; OH=alcoóis; alc=alcanos

