

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Fausto Moreira Araujo

Investigação da introdução da matéria orgânica no  
sedimento do rio Paraibuna e o papel dos hidrocarbonetos  
alifáticos como marcadores biogeoquímicos no monitoramento  
de contaminações antrópicas

Juiz de Fora

2015

Fausto Moreira Araujo

Investigação da introdução da matéria orgânica no  
sedimento do rio Paraibuna e o papel dos hidrocarbonetos  
alifáticos como marcadores biogeoquímicos no monitoramento  
de contaminações antrópicas

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Juiz de Fora, na  
área de concentração de Química Analítica  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Auxiliadora Costa Matos

Juiz de Fora

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Araujo, Fausto Moreira Araujo.

Investigação da introdução da matéria orgânica no sedimento do rio Paraibuna e o papel dos hidrocarbonetos alifáticos como marcadores biogeoquímicos no monitoramento de contaminações antrópicas / Fausto Moreira Araujo Araujo. -- 2015.

116 f. : il.

Orientadora: Maria Auxiliadora Costa Matos Matos  
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. Marcadores Biogeoquímicos. 2. Ultrassom. 3. Sedimento. 4. n-alcenos. 5. CG/MS. I. Matos, Maria Auxiliadora Costa Matos, orient. II. Título.

## AGRADECIMENTOS

Quero deixar aqui meus agradecimentos a todos que fizeram parte da minha vida nesta caminhada, os quais contribuíram para minha formação profissional e pessoal. Enriquecendo-a com aprendizagens e momentos de alegria que sempre carregarei comigo a cada passo de minha vida.

Quero começar meus agradecimentos à Deus, por iluminar o meu caminho com muita força e saúde para alcançar meus objetivos.

Agradeço a minha mãe Luci, ao meu pai Paulo e a toda a minha família que sempre estiveram ao meu lado apoiando-me para seguir em frente.

Agradeço especialmente minha orientadora Profa. Dra. Maria Auxiliadora Costa Matos (Dora) que nesses cinco anos de convivência sempre acreditou na minha capacidade e deu-me clareza, foco e sabedoria para que eu alcançasse mais esta vitória na minha vida.

Para os professores Denise, Renato e Marcone por contribuírem no desenvolvimento desse trabalho e para minha formação.

Obrigado aos amigos(as) Aparecida, Ângela, Bruno, Fernanda, Gustavo, Leonã, Naira, Rafaela, Raiane e Taimara, os quais tive a oportunidade de dividir essa etapa de minha jornada, fazendo-a ser mais feliz, leve e rica com nossos papos.

Com muita satisfação e carinho agradeço a Mellina que muito mais que uma amiga de trabalho, foi uma irmã desde o dia em que entrei no laboratório, quando eu ainda era um aluno de iniciação científica. Sempre sendo muito atenciosa e paciente em ajudar-me, e com a qual pude compartilhar muitas alegrias nesses três anos de convivência.

Ao aluno de mestrado Marcos (Marcão) do departamento de biologia da Universidade Federal de Juiz de Fora que participou do desenvolvimento desse trabalho auxiliando-nos na coleta das amostras.

Para o Prof. Dr. Roberto da Gama Alves do departamento de biologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, por ter concedido a draga para coleta das amostras.

Ao Laboratório de Química Orgânica Marinha (LABQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), por ceder os padrões *surrogates*.

À Dra. Satie Taniguchi do IO-USP por sua ajuda e colaboração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFJF, pelo custeio das análises granulométricas e de carbono orgânico total.

À CAPES e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizada a determinação de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos e isoprenóides) marcadores biogeoquímicos do petróleo e de seus derivados, em amostras de sedimento do rio Paraíba. A amostragem foi feita para 16 pontos ao longo do rio no município de Juiz de Fora-MG, coletados com draga Petersen. Para a extração dos analitos da matriz, realizou-se otimização da condição de extração por planejamento *Box-Behnken* 3<sup>3</sup> por ultrassom. A condição escolhida para extrair os analitos foi de um tempo de sonicação de 10 minutos, com 10 mL de solvente e composição da mistura de solventes composta por n-hexano e acetona (25:75). Os extratos foram eluídos em coluna de adsorção constituída por sílica, alumina e sulfato de sódio utilizando 16 mL de n-hexano para total eluição dos extratos. A análise do eluato foi realizada pela técnica de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas. Para complemento dos resultados, foi determinado a granulometria do sedimento e teores de carbono orgânico total (COT) em cada ponto. Obteve-se forte correlação do COT, com os teores de silte + argila. De maneira geral, o sedimento do rio Paraíba é basicamente constituído por areia. Para pontos que o teor de silte e argila foram baixos, não foi possível a quantificação de vários analitos. A concentração de alifáticos totais encontrada variou de 0,78 a 1318,18 µg g<sup>-1</sup> peso seco, e de n-alcenos totais de 0,07 a 5,49 µg g<sup>-1</sup> peso seco, sendo observado um aumento da concentração dos compostos ao longo do rio na direção e sentido de seu fluxo. O índice preferencial de carbono obtido abrangeu de 0,94 a 4,75, indicando introdução de n-alcenos no sedimento do rio por fontes antrópicas para algumas amostras. Dos 16 pontos coletados, 12 apresentaram mistura complexa não resolvida, sendo 50% de perfil unimodal, e 50% bimodal, em decorrência de poluição por combustíveis e derivados do petróleo. A razão terrestre/aquática associada com a razão C31/C19 apontaram domínio das contribuições terrígenas por plantas vascularizadas para todos os pontos coletados.

Palavras chaves: Marcadores biogeoquímicos. n-alcenos. Ultrassom. GC/MS. Sedimento.

## ABSTRACT

In this work, it was performed the determination of n-alkanes (C10-C40) biomarkers crude oil and its derivatives, in river sediment samples. The sampling was performed with 16 points along Paraibuna river in Juiz de Fora-MG, collected with Petersen dredge. A 3<sup>3</sup> Box-Behnken experimental design was used to optimize the ultrasound-assisted extraction conditions. The optimized conditions was 10 minutes of sonication with 10 mL solvent mixture and the mixture composition was n-hexane and acetone (25:75). The extracts were eluted in an adsorption column containing silica, alumina and sodium sulfate, using 16 mL of n-hexane for total elution of the extract. The eluated analysis was performed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. In addition, it was verified the sediment granulometry and the total organic carbon (TOC) determination for each sampling. We obtained a strong correlation between TOC and the silt + clay. In general, Paraibuna river's sediment are basically constituted by sand. For points that the concentration of silt + clay were low, it was not possible to detect several analytes. The concentration of total aliphatic ranged from 0.78 to 1318.18  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry weight and the total n-alkanes ranged from 0.07 to 5.49  $\mu\text{g g}^{-1}$  dry weight, being observed an increase in the concentration of compounds in the direction of river flows. The obtained carbon preference index ranged from 0.94 to 4.75, indicating introduction of n-alkanes by anthropogenic sources for some samples. From the 16 collected points, 12 presented an unresolved complex mixture, being 50% of unimodal profile and 50% bimodal, as result of pollution from fuel oil and other petroleum derivatives. In all points, it was observed the domain of terrigenous sources contributions over the aquatic sources.

Key words: Biomarkers. n-alkanes. Sediment. Ultrasound. Petroleum.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Hidrocarbonetos alifáticos ramificados e não-ramificados. ....	16
Figura 2: Distribuição de n-alcenos presentes no petróleo e em seus derivados.....	17
Figura 3: Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta das amostra de sedimento.....	39
Figura 4: Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta das amostras de sedimento coletadas no rio Paribuna .....	40
Figura 5: Fotos do processo de amostragem.....	41
Figura 6: Secagem, homogeneização e armazenamento das amostras.....	42
Figura 7: Esquema do preparo dos extratos. ....	44
Figura 8: Fluxograma do esquema de tratamento da amostra.....	47
Figura 9: Fluxograma com o esquema de tratamento da amostra para determinação do COT.....	51
Figura 10: Esquema de programação de temperatura do forno para algumas condições estadas.....	53
Figura 11: Cromatograma obtido para uma mistura padrão de alcanos alifáticos a 5 ng $\mu\text{L}^{-1}$ utilizando a condição C para programação da temperatura do forno no CG/EM. ....	56
Figura 12: Curvas analíticas obtidas para os analitos C10 até C15. ....	59
Figura 13: Curvas analíticas obtidas para os analitos C16 até C19, pristano e fitano. ....	60
Figura 14: Curvas analíticas obtidas para os analitos C20 à C25. ....	61
Figura 15: Curvas analíticas obtidas para os analitos C26 à C31.....	62
Figura 16: Curvas analíticas obtidas para os analitos C32 à C37.....	63
Figura 17: Curvas analíticas obtidas para analitos C38 à C40.....	64
Figura 18: Percentagens de recuperação obtidas para alguns dos hidrocarbonetos alifáticos que eluam em cada fração. ....	67



Figura 19: Percentagens de hidrocarbonetos alifáticos que eluíram em cada fração. .....	68
Figura 20: Recuperações obtidas para eluição dos analitos em extratos de branco e amostra fortificada utilizando 16,0 mL de n-hexano. ....	69
Figura 21: Superfície de resposta de recuperação média para as variáveis tempo de extração e percentagem de n-hexano na mistura de solventes para os 30 alcanos alifáticos. ....	75
Figura 22: Superfície de resposta de recuperação média para as variáveis tempo de extração e volume de solvente gasto na extração para os 30 alcanos alifáticos. ....	75
Figura 23: Resultados da recuperação obtida para os n-alcanos e isoprenóides para a amostra fortificada e para o branco fortificado. ....	79
Figura 24: Distribuição das percentagens do teor de areia fina, grossa, silte e argila no sedimento do Rio Paraibuna em cada ponto de coleta. ....	82
Figura 25: Gráfico de dispersão para correlação entre a % de COT e % silte + argila. .....	84
Figura 26: Gráfico da % de COT e da % silte + argila para o sedimento do rio Paraibuna. ....	85
Figura 27: Gráfico com a distribuição do somatório de n-alcanos (C10-C40) nas amostras de sedimento ao longo do curso normal do rio Paraibuna. ....	89
Figura 28: Cromatograma para a amostra coletada em Chapéu D'Uvas (P1). ....	90
Figura 29: Cromatograma obtido para a amostra de sedimento do rio Paraibuna em Dias Tavares (P2). ....	91
Figura 30: Cromatograma obtido da amostra de sedimento de rio Paraibuna coletado em Barreira do Triunfo (P3). ....	92
Figura 31: Cromatograma da amostra de sedimento do rio Paraibuna em Ponte Preta (P4). ....	93
Figura 32: Distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos em Barbosa Lage (P5). ....	94
Figura 33: Cromatograma obtido para a amostra em Barbosa Lage (P5), com elevação da linha de base em decorrência da presença de compostos não resolvidos pela coluna capilar. ....	95

Figura 34: Sobreposição dos cromatogramas obtidos para os pontos 3 (sem MCNR) e 5,7,9,11,13 e 15 (com MCNR).....	96
Figura 35: Razão entre o MCNR e o $\sum A_{LT}$ para as amostras coletas ao longo do curso normal do rio Paraibuna. ....	97
Figura 36: Valores para a razão MCNR/ $\sum AR$ para os pontos de coleta.....	98
Figura 37: Distribuição dos n-alcenos na amostra de sedimento do rio Paraibuna em Ladeira (P9).....	101
Figura 38: Cromatograma obtido para a amostras de sedimento coletada em Vitorino Braga (P10).....	102

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: valores de LC <sub>50</sub> para a Daphnia Magna. ....	21
Tabela 2: valores de LC <sub>50</sub> de alguns alcanos para ratos.....	21
Tabela 3: Indicadores usadas para determinar a origem de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos e suas avaliações.....	25
Tabela 4: Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de sedimentos do Rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG (22/06/2012, 29/06/2012 e 08/08/2012). ....	38
Tabela 5: Níveis das variáveis estudadas no planejamento Box-Behnken 3 <sup>3</sup> . ....	46
Tabela 6: Valores de tempo de retenção (Tr), e simetria (S) obtidos para os padrões surrogates, padrão interno e alguns analitos nas condições A, B, C e D. ....	54
Tabela 7: Valores de tempo de retenção para os analitos na condição otimizada....	57
Tabela 8: Equações da reta das curvas e coeficientes de Pearson (r) obtidos para cada analito. ....	65
Tabela 9: Valores do fator de resposta (FR) e desvio padrão relativo (DPR).....	66
Tabela 10: Resultados de recuperação para os n-alcanos e isoprenóides para cada experimento.....	71
Tabela 11: Matriz do planejamento Box-Behnken 3 <sup>3</sup> e os valores de recuperação média obtida para os 30 alcanos alifáticos.....	72
Tabela 12: Valores dos efeitos, seus respectivos erros e valores de t <sub>calc</sub> . ....	73
Tabela 13: Valores da ANOVA para avaliar o modelo obtido.....	73
Tabela 14: Valores de recuperação e desvio padrão relativo para cada analito nos estudos de branco fortificado (n=6) e amostra fortificada (n=5). ....	78
Tabela 15: Valores de DPR, LD e LQ para cada analito (n = 5).....	80
Tabela 16: Teores de areia grossa, areia fina, silte e argila para os pontos coletados e sua classe textural.....	82
Tabela 17: Valores percentuais de carbono orgânico e inorgânico presentes nas amostras.....	84

Tabela 18 A: Concentração média para os n-alcanos C10 a C40, pristano e fitano nas amostras (P1 a P8) de sedimento do rio Paraibuna em Juiz de Fora-MG, coletadas em 22 e 29 de junho e 8 de agosto de 2012. ....	86
Tabela 18 B: Concentração média para os n-alcanos C10 a C40, pristano e fitano nas amostras (P8 a P16) de sedimento do rio Paraibuna em Juiz de Fora-MG, coletadas em 22 e 29 de junho e 8 de agosto de 2012. ....	87
Tabela 19: Valores obtidos para os indicadores.....	88
Tabela 20: Valores obtidos de correlação de Spearman (C.S.) e significância (p) a 95% de confiança para as correlações entre MCNR, COT, $\Sigma$ AT, $\Sigma$ nAT, $\Sigma$ AR e silte + argila. ....	99

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

U. S. EPA - Agencia de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

BPM/APM - Baixo peso molecular/alto peso molecular

CG/EM - Cromatografia à gás acoplada a espectrometria de massas

CMC - Comprimento médio de cadeia

COT - Carbono orgânico total

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas

IPC - Índice preferencial de carbono

MCNR – Mistura complexa não resolvida

PIP- Preferência de carbonos de número ímpar ou par

RAN - Razão de n-alcenos naturais

RTA - Razão terrestre/aquática

$\Sigma$ AR - Somatório da concentração de hidrocarbonetos alifáticos resolvidos

$\Sigma$ AT- Somatório da concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais

$\Sigma$ AL<sub>T</sub>-Somatório da concentração de n-alcenos e isoprenóides totais

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	15
1.1 Hidrocarbonetos alifáticos saturados ( <i>n</i> -alcanos e isoprenóides).....	16
1.2 Os hidrocarbonetos alifáticos saturados como indicadores de contaminações de petróleo e de seus derivados. ....	18
1.3 Toxicidade dos hidrocarbonetos alifáticos. ....	20
1.4 Hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos.....	22
1.5 Rio Paraibuna e a cidade de Juiz de Fora .....	26
1.6 Técnicas analíticas empregadas para análises de <i>n</i> -alcanos .....	27
1.7 Métodos de extração dos hidrocarbonetos alifáticos saturados nos sedimentos. ....	29
2 OBJETIVO.....	31
3 MATERIAL E MÉTODO .....	32
3.1 Hidrocarbonetos alifáticos estudados .....	32
3.2 Quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos.....	33
3.3 Reagentes.....	34
3.4 Limpeza dos materiais .....	35
3.5 Curva analítica .....	35
3.6 Amostragem.....	37
3.7 Otimização da análise dos alcanos por cromatografia à gás acoplado a espectrometria de massas. ....	43
3.8 Otimização do volume para eluição dos analitos por cromatografia de adsorção em coluna aberta ( <i>Clean up</i> ).....	43
3.8.1 Determinação do volume necessário para eluição dos analitos:.....	44
3.8.2 Estudo de recuperação para o volume otimizado: .....	45
3.9 Otimização da extração dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimento por ultrassom empregando o planejamento de experimentos <i>Box- Behnken 3<sup>3</sup></i> e controle de qualidade. ....	46

3.10 Limite de Detecção e Limite de Quantificação .....	48
3.11 Granulometria do sedimento do Rio Paraibuna .....	50
3.12 Carbono Orgânico Total (COT).....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	52
4.1 Otimização do método de análise para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos por CG/EM. ....	52
4.1.1 Condição otimizada no CG/EM.....	58
4.2 Curva analítica para os hidrocarbonetos alifáticos.....	58
4.3 Otimização da eluição dos alcanos alifáticos por cromatografia de adsorção em coluna aberta. ....	67
4.3.1 Determinação do volume necessário para eluição dos analitos:.....	67
4.3.2 Estudo de recuperação para o volume otimizado: .....	69
4.4 Estudo da otimização da extração dos alcanos alifáticos por planejamento Box-Behnken 3 <sup>3</sup> .....	70
4.5 Estudo da recuperação dos hidrocarbonetos alifáticos na condição de extração escolhida.....	76
4.6 Limite de Detecção e Limite de Quantificação .....	79
4.7 Granulometria e teor de carbono orgânico total no sedimento do rio Paraibuna. ....	81
4.8 Hidrocarbonetos alifáticos no sedimento do rio Paraibuna. ....	85
5 CONCLUSÃO.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107
APÊNDICE .....	114

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem acarretado o consumo cada vez maior de recursos naturais para a produção de energia. Dentre esses recursos podemos destacar o carvão que teve um grande destaque no século XVIII, o qual sua queima sustentava as atividades das máquinas a vapor (Carvalho, 2008).

Outro combustível fóssil importante é o petróleo, que é caracterizado por ser uma mistura complexa formada basicamente por hidrocarbonetos e contendo em menor concentração compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados e organometálicos, o qual o teor de hidrocarbonetos em sua composição pode chegar a mais de 90% dependendo do seu tipo (Zílio *et al.*, 2002). Algumas substâncias tóxicas como o xileno, tolueno e benzeno também fazem parte de sua constituição química (Kennish, 1992).

O refinamento do petróleo fornece diferentes produtos que abastecem várias atividades em nossa sociedade bem como na produção de materiais, sendo divididos nas categorias de combustíveis, não-combustíveis e derivados não energéticos (Morais, 2013).

Embora a exploração desses recursos seja de extrema importância para a economia e o desenvolvimento do país, o uso dessas fontes de energia vem contribuindo para a contaminação do meio ambiente.

A queima de combustíveis fósseis é uma das principais maneiras de se introduzir contaminação no meio ambiente, pois muitas substâncias são eliminadas para a atmosfera pela queima do combustível, e uma vez lançadas no ar, as mesmas podem depositar-se em ecossistemas aquáticos e terrestres.

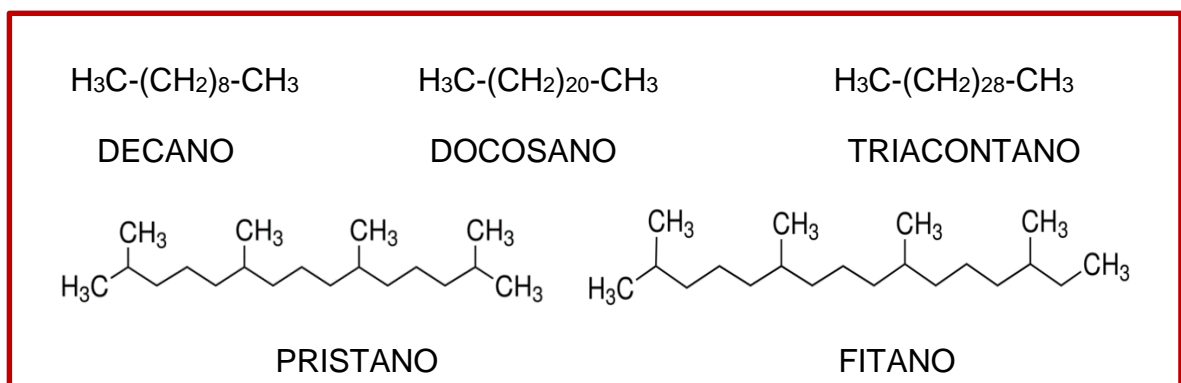
Além disso, outras fontes como o despejo de resíduos industriais, esgoto doméstico, derramamento de petróleo e de seus derivados, aumentam ao decorrer dos anos a concentração de matéria orgânica das águas superficiais e dos sedimentos nos ambientes aquáticos, de maneira que, esses resíduos podem introduzir compostos tóxicos, que contaminam os ecossistemas próximos às cidades.



Para avaliar o impacto ambiental causado por fontes antrópicas e a fim de se proteger os recursos naturais, é importante o monitoramento de substâncias tóxicas introduzidas por essas fontes (GUO *et al.*, 2011).

Neste contexto, os hidrocarbonetos alifáticos saturados (n-alcenos e isoprenóides), veem sendo amplamente explorados para avaliar se há contaminação por petróleo e seus derivados nos ecossistemas aquáticos. Na Figura 1 está apresentado alguns exemplos de hidrocarbonetos alifático saturados de petróleo.

**Figura 1:** Hidrocarbonetos alifáticos ramificados e não-ramificados.



Fonte: Feito pelo autor.

### 1.1 Hidrocarbonetos alifáticos saturados (n-alcenos e isoprenóides).

Os hidrocarbonetos alifáticos saturados são compostos químicos caracterizados por terem cadeias abertas de átomos de carbono e por possuírem ligações simples de caráter covalente entre os átomos de carbono adjacentes (Mouwerik *et al.*, 1997).

Os n-alcenos são um dos três subgrupos de hidrocarbonetos alifáticos, os outros dois são os alcenos, que possuem ligação dupla entre os átomos de carbono e os alcinos, que contêm ligação tripla entre os átomos de carbono.

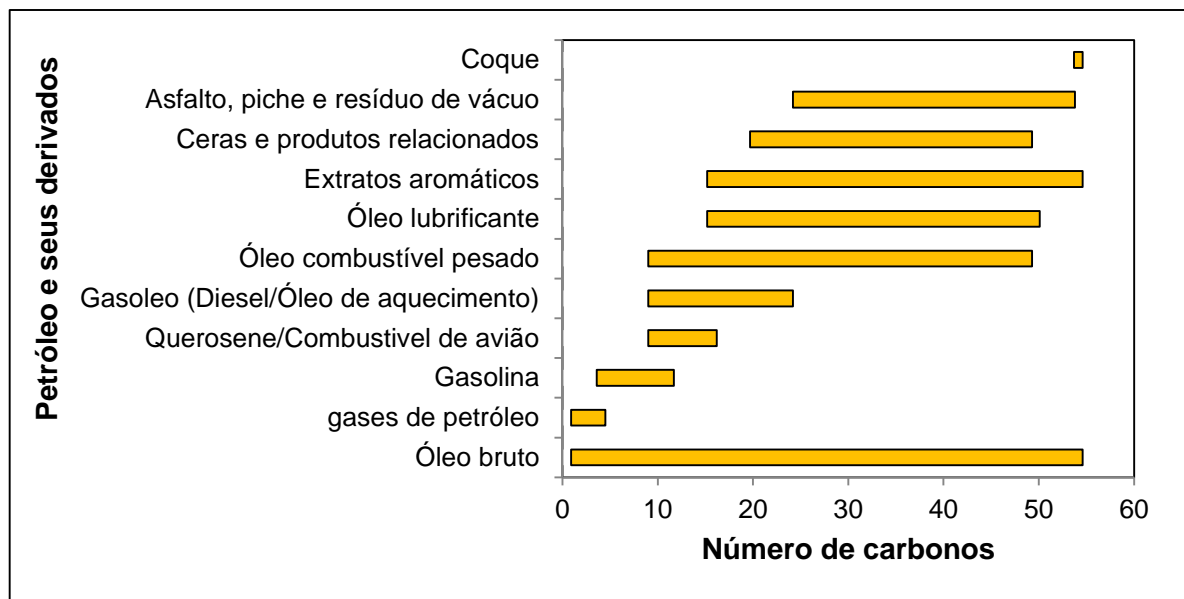
Como consequência de sua geometria espacial e da natureza de suas ligações, os n-alcenos são compostos moleculares de caráter fortemente apolar, conferindo-

lhes baixa solubilidade em água e seu caráter hidrofóbico cresce com o aumento da cadeia carbônica.

Todavia, são compostos extremamente lipossolúveis, apresentando elevada solubilidade em solventes orgânicos em virtude das interações intermoleculares que realizam, do tipo Van der Waals com as moléculas do solvente.

Os n-alcenos são compostos químicos que fazem parte da constituição da matéria orgânica vegetal, animal e do petróleo (UNEP, 1991; Farias, 2008). Sendo encontrados frequentemente em conjunto com as atividades relacionadas ao petróleo e o gás (Mouwerik *et al.*, 1997). Na Figura 2 é demonstrado a composição química para alguns derivados do petróleo em relação a variedade de n-alcenos presentes em cada um deles.

**Figura 2:** Distribuição de n-alcenos presentes no petróleo e em seus derivados.



Fonte: Figura modificada de VCCEP, 2004.

Nas plantas vascularizadas, os n-alcenos podem ser encontrados como componentes majoritários de ceras epicuticulares das folhas, possuindo cadeias carbônicas de comprimento ente C25 a C35, com o predomínio de homólogos C27, C29, C31 e C33 (Oliveira *et at.* 1997).

Os compostos fitano e pristano são isoprenóides produzidos por plânctons e algas, ambos são relativamente resistentes à degradação e são abundantes no petróleo. Os mesmos são gerados a partir do fitol, álcool que faz parte da constituição da clorofila. A formação do fitano ocorre em meio redutor, e pristano é produzido em meio oxidante (Mouwerik *et al.*, 1997).

Os n-alcenos de maior peso molecular são sólidos na temperatura ambiente e são frequentemente chamados de hidrocarbonetos de parafina (Mouwerik *et al.*, 1997). Por serem compostos de cadeia longa, os mesmos possuem grande estabilidade no meio ambiente mostrando resistência aos processos de degradação, mantendo preservada sua composição química ao longo do tempo (Martins, 2001).

Em decorrência dessas características, esses compostos são classificados como marcadores geoquímicos ou biomarcadores do petróleo e de seus derivados (Englinton, *et al.*, 1967; Mendes, 2013; Muhen *et al.*, 2006).

## **1.2 Os hidrocarbonetos alifáticos saturados como indicadores de contaminações de petróleo e de seus derivados.**

Vários conceitos para denominar os indicadores de contaminação por petróleo e de seus derivados são reportados na literatura, dentre os quais, podemos destacar:

*“Marcadores moleculares são compostos indicadores que podem ser utilizados em correlações de fontes genéticas. Essas moléculas têm estrutura química definitiva, que podem ser relacionadas quer diretamente ou indiretamente, através de alterações diagenéticas de suas fontes (Simoneit, 1983).*

*“Marcadores biológicos são compostos orgânicos presentes na geosfera, cujas estruturas podem ser inequivocamente ligadas às estruturas dos compostos precursores que ocorrem no material de origem. Qualquer alteração que possa ocorrer*

*com o esqueleto de carbono do marcador biológico durante a deposição e sepultamento do material orgânico no registro sedimentar, deve ser mínima e possível limitada a mudanças estereoquímicas” (Philp, 1985).*

*“Os biomarcadores são compostos orgânicos detectados na geosfera, que possuem estrutura molecular relacionada aos compostos presentes nos organismos que lhe deram origem. São caracterizados pela ocorrência restrita, origem específica, estabilidade molecular e concentrações adequadas para detecção analítica” (Mendes, 2013).*

Baseando-se nos supracitados, os indicadores são compostos que possuem origem específica, que apresentam elevada resistência a degradação física e química, permanecendo preservados no meio ambiente, no qual se depositam, por longo período de tempo.

Como mencionado anteriormente, os n-alcenos e isoprenóides (pristano e fitano) possuem essas características e são usados como indicadores de contaminações antrópicas causadas pelo petróleo e seus derivados. Além das classes de n-alcenos e isoprenóides, os esteranos, triterpanos, tiofenos, alguns compostos alquilados e sulfurados constituintes do petróleo, também podem ser usados (Muhen *et al.*, 2006).

Em virtude da diferença do tamanho de suas cadeias carbônicas, os n-alcenos permitem a identificação de fontes autóctonas<sup>1</sup> e aloctónas<sup>2</sup> da matéria orgânica, bem com a contaminação por petróleo (Carreira *et al.*, 2009). Consequentemente, estes compostos são largamente usados para avaliar se os ecossistemas aquáticos possuem influências de contaminantes de fontes antropogênicas (Bícego *et al.*, 2004; Carreira *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Medeiros *et al.*, 2005; Sojinu *et al.*, 2012; Venturini *et al.*, 2004; Zanardi, 1999).

Segundo Mouwerik *et al.* (1997), alcenos, n-alcenos e isoprenóides são extremamente importantes para estudos de impressão digital de fontes de petróleo e para o monitoramento de intemperismo no meio ambiente, o que destaca a relevância desses compostos em análises ambientais.

<sup>1</sup>Autoctónas: fontes da matéria orgânica produzidas no próprio sistema aquático.

<sup>2</sup>Aloctónas: fontes da matéria orgânica produzidas fora do sistema aquático.

Todavia, a importância desses compostos não se limita apenas para estudos ambientais. A caracterização do perfil de n-alcenos n-C<sub>27</sub> a n-C<sub>35</sub> em amostras de forragens utilizadas na alimentação de ruminantes permite inferir sobre a digestibilidade da matéria seca (Paris *et al.*, 2009; Oliveira *et al.* 1997).

### **1.3 Toxicidade dos hidrocarbonetos alifáticos.**

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. EPA), todos os compostos químicos constituintes do petróleo e de seus derivados fazem parte da lista dos cinco grupos de poluentes majoritários dos sedimentos (U. S. EPA, 2012). Esses poluentes são classificados segundo a U. S. EPA, como nutrientes (compostos de fósforo e nitrogênio), massa orgânica (a classe de hidrocarbonetos que inclui óleo e graxa), hidrocarbonetos halogenados ou orgânicos persistentes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e por último os metais e semi-metais (ferro, manganês, chumbo, cádmio, zinco, mercúrio, arsênio e selênio) (U. S. EPA, 2012).

A principal preocupação quanto a estes compostos está em seus potenciais efeitos sobre o sistema nervoso central agindo como depressores (Mouwerik *et al.*, 1997). Apesar disto, a classe de hidrocarbonetos alifáticos é menos tóxica que a classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que apresentam compostos com efeitos extremamente mutagênicos e carcinogênicos (Kennish, 1992).

Os hidrocarbonetos de petróleo de maior peso molecular são menos tóxicos que os de médio peso molecular, enquanto que os com baixo peso molecular sofrem evaporação rápida, causando menos impactos ao meio ambiente. (Kennish, 1992).

Estudos realizados no crustáceo *Daphnia Magna* (pulga d'água) revelam que os n-alcenos de médio peso molecular tendem a ser mais tóxicos que os de menor peso molecular, como mostra os valores de concentração letal (LC<sub>50</sub>) na Tabela 1 (Mouwerik *et al.*, 1997).

**Tabela 1:** Valores de LC<sub>50</sub> para a Daphnia Magna.

Alcanos	LC <sub>50</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	LC <sub>50</sub> previsto (mg L <sup>-1</sup> )
Pentano	135	59
Hexano	45	22
Octano	3.3	3.3
Decano	0.2	0.6

Fonte: Mouwerik *et al.*, 1997.

Os hidrocarbonetos alifáticos não só afetam o equilíbrio do ecossistema aquático, mas também apresentam um impacto negativo à saúde humana. Cheng *et al.* (1999, *apud* Li, 2010) relataram que n-alcanos com mais de 16 carbonos na sua estrutura carbônica podem gerar lesões ou até causar câncer de pele ao homem.

De uma maneira geral, quando inalados em altas concentrações, os alcanos podem causar asfixia e irritação, além de efeito anestésico e narcose (Mouwerik *et al.*, 1997). Estudos da inalação de n-alcanos para atingir a concentração letal (LC<sub>50</sub>) em ratos é relatada em *Voluntary Children's Chemical Evaluation Program* (VCCEP, 2004), os valores estão na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores de LC<sub>50</sub> de alguns alcanos para ratos.

n-Alcanos	LC <sub>50</sub> inalação (8h)
Nonano	16,753 mg m <sup>-3</sup>
Decano	> 7,951 mg m <sup>-3*</sup>
Undecano	> 2,693 mg m <sup>-3*</sup>
Dodecano	> 987 mg m <sup>-3*</sup>
Tridecano	> 309 mg m <sup>-3*</sup>

\* Na ou perto da concentração de saturação.

Fonte: VCCEP, 2004.

#### **1.4 Hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos.**

O sedimento é um compartimento formado por processos de erosão e intemperismo das rochas, constituído por partículas sedimentares com diferentes tamanhos, classificadas em classes texturais, que são cascalho (superior a 2 mm), areia (entre 2 mm a 63  $\mu$ ), silte (entre 63 $\mu$  a 4 $\mu$ ) e argila (menor que 4 $\mu$ ) (Dias, A, 2004).

Caracterizar o sedimento é de extrema importância para estudos ambientais, visto que cada classe textural possui propriedades muito distintas (Dias, C, 2004). As classes texturais silte e argila, por exemplo, são as que tendem a ter maior capacidade de fixar a matéria orgânica e seus constituintes (Filho *et al.*, 2010).

Além da capacidade de depositar a matéria orgânica e seus constituintes, este compartimento pode agir como fonte de compostos orgânicos e metálicos, dependendo das condições físico-químicas do ecossistema (Baird, 2002).

Os hidrocarbonetos alifáticos ao serem introduzidos nos ecossistemas aquáticos seja por fonte natural ou antrópica tendem a fixar-se na matéria orgânica do sedimento. Isto porque, compostos que apresentam baixa solubilidade em água são seletivamente incorporados a matéria orgânica do sedimento (Volkman, 2006).

Desta maneira, a caracterização da matéria orgânica em sedimentos é de fundamental importância para estudos ambientais (Dias, C, 2004), pois o seu principal constituinte é o carbono, que pode atingir mais de 49% de seu peso orgânico seco (Braga, 2002).

Com isso, a determinação do teor de carbono orgânico total (COT) em amostras de sedimento tem sido vastamente explorado para correlacionar e avaliar a deposição de poluentes orgânicos nos sedimentos (Li *et al.*, 2010; Sojinu *et al.*, 2012).

Para avaliar quanto a origem dos hidrocarbonetos alifáticos no meio ambiente, utiliza-se algumas relações que levam em consideração a concentração desses compostos.

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) é muito relatado e seu valor é mensurado pela razão entre a soma de n-alcenos ímpares sobre a soma de n-alcenos

pares (Li *et al.*, 2010; Sojinu *et al.*, 2012; Jaffé *et al.*, 2001; Alexandre *et al.*, 2006; Azevedo *et al.*, 2007; Gao *et al.*, 2008; Silva *et al.*, 2008).

Valores de IPC próximos de 1 ou menores de 1, remetem presença dominante de n-alcenos cuja fonte é petrogênica, entre 4 e 7 indicam a predominância de n-alcenos biogênicos, em que a fonte marinha ou terrestre pode ser determinada a partir do intervalo de n-alcenos considerado no cálculo (Bouloubassi, 1990 *apud* Lourenço, 2003).

Assim como os n-alcenos não ramificados, fitano (2, 4, 10, 14-tetrametil-hexadecano) e pristano (2, 6, 10, 14-tetrametil-pentadecano) também são utilizados para avaliar a origem dos hidrocarbonetos no meio ambiente.

A razão das concentrações pristano/fitano quando entre 3 e 5, indicam ausência de contaminação por óleo, já quando próximo ou inferior a 1, é necessário averiguar a concentração de n-alcenos totais, de maneira a inferir se as fontes desses compostos provêm de contribuições biológicas ou por contaminação por petróleo (Cripps, 1989 *apud* Cesar, 2001). Uma vez que fitano é mais estável ou resistente do que o pristano, a razão pristano/fitano é utilizada para identificar a idade do óleo (Mouwerik *et al.*, 1997).

A razão entre o somatório dos n-alcenos de baixo peso molecular sobre o somatório dos n-alcenos de alto peso molecular avalia se os n-alcenos presentes no ecossistema são provenientes de fontes petrogênica ou naturais. Valores acima de 2 indicam introdução recente de óleo no ecossistema, próximos de 1 indicam contaminação petrogênica e valores menores que 1 sugerem contribuição biogênica (Oliveira e Madureira, 2011; Gao *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2006).

A razão terrestre/aquática (RTA) é usada para averiguar a contribuição terrígena e aquática desses compostos no ambiente, de maneira que, valores elevados indicam predominância terrígena sobre a contribuição aquática (Oliveira e Madureira, 2011; Lourenço, 2003; Bourbonniere e Meyers, 1996).

Para auxiliar na avaliação da RTA, pode-se utilizar a razão entre o heintriacontano e o nonadecano (C31/C19), o qual também mede a contribuição de plantas superiores e aquática, cujos valores maiores que 0,4 indicam fonte de n-alcenos não marinha (Sujinu *et al.*, 2012).



Comprimento médio de cadeia (CMC) é mais uma ferramenta para verificar a introdução de n-alcenos nos sedimentos. Valores entre C25 a C33, remetem hidrocarbonetos de petróleo no ambiente (Jeng, 2006). Outra relação interessante é a razão de n-alcenos naturais (RAN) que assim como os IPC, infere sobre hidrocarbonetos de origem natural ou petrogênica.

A preferência de carbonos de número ímpar/par (PIP) também auxilia nessa investigação, pois valores baixos de PIP remetem n-alcenos de origem petrogênica, forte atividade bacteriana ou baixo fluxo de introdução de n-alcenos por plantas vascularizadas (Sujinu *et al.*, 2012).

Na Tabela 3, encontra-se um resumo das relações usadas para analisar a introdução dos n-alcenos nos ecossistemas aquáticos e suas respectivas formulas para o cálculo.

**Tabela 3:** Indicadores usadas para determinar a origem de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos e suas avaliações.

Relações	Formula para o cálculo dos indicadores	Avaliação
Índice Preferencial de Carbono (IPC)	$IPC = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right) + \left( \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right) \right]$	IPC ~ 1, indica contaminação petrogênica. IPC > 4, indica introdução natural.
Razão Terrestre/ Aquática	$RTA = [(C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})]$	↓ RTA, indica introdução aquática. ↑ RTA, indica introdução terrígena.
Razão Pristano e Fitano	$\frac{P}{F} = [Pristano] / [Fitano]$	↑ P/F, ausência de óleo. ↓ P/F, biogênica ou petrogênica.
Baixo peso molecular/alto peso molecular (BPM/APM)	$\frac{BPM}{APM} = \left[ \left( \frac{C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17} + C_{18} + C_{19} + C_{20}}{C_{21} + C_{22} + C_{23} + C_{24} + C_{25} + C_{26} + C_{27} + C_{28} + C_{29} + C_{30} + C_{31} + C_{32} + C_{33}} \right) \right]$	BPM/APM ≤ 1, introdução biogênica. BPM/APM > 1, contaminação por petróleo e derivados.
Razão C <sub>31</sub> /C <sub>19</sub>	$C_{31}/C_{19}$	C <sub>31</sub> /C <sub>19</sub> > 0,4, introdução por fonte não marinha.
PIP	$PIP = \left[ \left( \frac{C_{21} + 6 \cdot C_{23} + C_{25}}{4(C_{22} + C_{24})} \right) \right]$	↓ PIP, sugere introdução petrogênica, forte atividade bacteriana ou baixo fluxo de plantas vascularizadas.
CMC	$CMC = \left[ \left( \frac{25 \cdot C_{25} + 27 \cdot C_{27} + 29 \cdot C_{29} + 31 \cdot C_{31} + 33 \cdot C_{33}}{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}} \right) \right]$	↓ CMC, entre C25 a C33, indica hidrocarbonetos de petróleo.
RAN	$RAN = \left[ \left( \frac{(C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) - 2(C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})}{(C_{19} + C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})} \right) \right]$	RAN > 1, indica fonte biogênica. RAN ≤ 0, indica introdução petrogênica.

Fonte: Sujinu *et al*, 2012.

### **1.5 Rio Paraibuna e a cidade de Juiz de Fora**

O Município de Juiz de Fora é dividido em 4 (quatro) distritos totalizando uma área de 1. 429, 8 Km<sup>2</sup>, sendo o Distrito - Sede com 724,385 Km<sup>2</sup>, o Distrito de Torreões com 374,5 Km, o Distrito de Rosário de Minas com 225,6 Km<sup>2</sup> e o Distrito de Sarandira com 103,8 Km<sup>2</sup> (CESAMA, 2010).

A cidade está localizada na Unidade Serrana da Zona da Mata, pertencente à Região Mantiqueira Setentrional, de forma que, o perímetro urbano insere-se totalmente no curso médio do rio Paraibuna. O município de Juiz de Fora, atualmente, é subdividido em 12 Regiões de Planejamentos (RPs) de acordo com o Plano Diretor da cidade (PJF, 2000).

As feições geomorfológicas tendem a uma convexidade das vertentes a partir do topo, aliada à formação de grande quantidade de planícies intermontanas. Assim, a região central da cidade desenvolveu-se na seção alargada do vale do rio Paraibuna (CESAMA, 2010).

A cidade está contida na bacia do Médio Paraibuna, que pertence à bacia do rio Paraíba do Sul, com seu perímetro urbano drenado por 156 sub-bacias. A bacia do Médio Paraibuna tem como aspectos morfológicos tributários com perfis longitudinais relativamente acentuados, que desaguam no rio principal com gradiente baixo.

O rio Paraibuna é o maior e mais importante afluente do rio Paraíba do Sul e possui declividade média bastante variada, de maneira que no trecho urbano é moderada, com ordem de 1,0 m/Km. A última retificação próxima ao Distrito Industrial I, com aproximadamente 30 Km, em Chapéu D'Uvas, foi implantada com a intenção de amortizar enchentes e ampliar o abastecimento de água do município (CESAMA, 2010).

Cerca de 70% do curso do rio Paraibuna, está contido no município de Juiz de Fora, recebendo efluentes domésticos e não domésticos com quantidades significativas de substâncias de alta toxicidade (CESAMA, 2010). Machado (2011),

relata que só em 2000 eram lançados 1.128 litros por segundo de esgoto doméstico sem tratamento nas águas do rio Paraibuna.

Segundo o IGAM (2008) no Projeto Águas de Minas, a qualidade das águas do rio Paraibuna a jusante de Juiz de Fora, tiveram IQA (índice de qualidades das águas) ruim em decorrências do descarte de esgoto doméstico.

### **1.6 Técnicas analíticas empregadas para análises de n-alcenos**

A cromatografia é um método físico-químico de separação, na qual as diferentes espécies químicas presentes em uma amostra são distribuídas entre duas fases, na qual uma é chamada de fase estacionária que possui grande área superficial e se mantém fixa na coluna e a outra é a fase móvel que percola através da fase estacionária (Lanças *et al.*, 1982).

Como os n-alcenos e isoprenóides são compostos semi-voláteis, a técnica mais utilizada na análise dos mesmos é a cromatografia em fase gasosa, na qual os constituintes das amostras são separados um dos outros de acordo com suas interações intermoleculares com a fase estacionária e por sua volatilidade.

Os principais métodos usados para análises dos hidrocarbonetos alifáticos empregam a cromatografia a gás com detector de ionização por chama (Bícego *et al.*, 2004; Carreira *et al.*, 2009; Medeiros *et al.*, 2005; Venturini *et al.*, 2004; Zanardi, 1999) e a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (Li *et al.*, 2010; Sojinu *et al.*, 2012).

O detector de ionização por chama responde a todos os compostos orgânicos com favorável sensibilidade, sua resposta não é afetada por modestas variações de pressão e temperatura. Além disso, não responde a algumas impurezas que podem estar presentes na amostra como o gás carbônico e água, agindo assim, de forma seletiva (Grob e Barry, 2004).

Nesta forma de detecção, os analitos são ionizados numa chama, a qual é formada por gás hidrogênio e ar sintético, contendo dois eletrodos coletores responsáveis por medir a diferença de potencial da chama. Quando o analito é ionizado, os íons formados geram uma diferença de potencial na chama e os coletores medem a corrente produzida (Grob e Barry, 2004).

Por outro lado, o espectrômetro de massas pode ser utilizado para análises qualitativas e quantitativas, sua estrutura é dividida basicamente em câmara de ionização, analisador de massas e detector de íons (McMaster, 2008).

Na câmara de ionização, a amostra é bombardeada com um feixe de elétrons ou moléculas carregadas de alta energia gerando moléculas da amostra ionizadas (Vékey, 2001; McMaster, 2008).

Após a ionização, as espécies ionizadas são direcionadas para o quadrupolo (analisador de massas), o qual é constituído por 4 hastes cujos pares opostos são conectados eletricamente aplicando-se um valor específico de voltagem e de corrente contínua (McMaster, 2008; Chiaradia *et al.*, 2008). Assim, apenas determinadas espécies químicas de razão  $m/z$  vão descrever uma trajetória estável (Chiaradia *et al.*, 2008) e serão direcionadas para o detector de íons. Garantindo um aumento adicional da seletividade e obtenção de informações estruturais (Vékey, 2001).

No detector de íons, as espécies ionizadas são defletidas para uma placa de cascata, para que o sinal seja multiplicado e então enviado para o sistema de dados na forma de corrente de íons  $\times m/z \times$  tempo, ou seja, o dado é produzido em três dimensões. Um cromatograma com o total de íons ou de um único íon de  $m/z$  específico é gerado em função do tempo, e para um tempo fixo, é formado um espectro de massas com a intensidade de um íon em função de sua razão  $m/z$  (McMaster, 2008).

### **1.7 Métodos de extração dos hidrocarbonetos alifáticos saturados nos sedimentos.**

Os principais métodos de extração descritos na literatura para análise de n-alcenos na matéria orgânica do sedimento empregam o soxhlet (Carreira *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2012; Venturini, 2004; Medeiros *et al.*, 2005) e o ultrassom (Li *et al.*, 2010).

O método de extração de amostras sólidas mais antigo é o Soxhlet (Luz, 1988). Neste método, são extraídos compostos orgânicos semi-voláteis e não-voláteis das matrizes sólidas, e se caracteriza por ser um processo muito lento (Emídio *et al.*, 2010). Outros aspectos negativos dessa forma de extração são a grande quantidade de solvente necessário para o procedimento, e a possível degradação térmica de compostos mais lábeis (Emídio *et al.*, 2010; U. S. EPA, 1996).

Além disso, a extração com o Soxhlet não é um método muito seletivo, porque apenas a temperatura de extração e a natureza do solvente, controlam a solvatação (Luz, 1988). Com isso, outros métodos de extração alternativos têm sido usados para minimizar tanto o tempo de extração, quanto o volume de solvente gasto. Entre estes métodos, destaca-se o uso do ultrassom.

O ultrassom utiliza de ondas mecânicas de frequência maior que 16 kHz que se propagam pelo meio sólido, líquido e gasoso, causando a agitação das moléculas por sonicação (Castro *et al.*, 2007). Essas ondas criam uma única vibração, gerando o aumento da pressão do líquido e criando o que chamamos de cavitação (Martínez, 2009; Esclapez *et al.*, 2011).

Esse fenômeno é caracterizado pela formação de cavidades, para as quais os gases dissolvidos no líquido migram gerando microbolhas, que durante a sonicação expandem e comprimem seu volume causando aumento de pressão e liberação de calor ao implodirem (Castro, 2007; Veillet *et al.*, 2010).

Na extração sólido-líquido, a cavitação diminui a dimensão das partículas da amostra, aumentando a área superficial do sólido com o líquido (Martínez, 2009). Estudos relataram que o tempo de extração por ultrassom é 8 vezes menor que por

soxhlet em amostras de sedimento e apresentam menores custos e alta reprodutibilidade (Emídio *et al.*, 2010).

## 2 OBJETIVO

Este trabalho objetivou-se em quantificar os hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos e isoprenóides) em amostras de sedimentos do rio Paraibuna, para avaliar se há introdução desses compostos por fontes antrópicas.

Além disso, otimizar um método de extração por ultrassom com o uso de planejamento de experimentos do tipo *Box-Bahnken 3<sup>3</sup>*. Empregando a técnica de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas para análise das amostras. Tendo como estratégia metodológica:

Desenvolver um método de análise dos n-alcenos no cromatografo a gás acoplado à espectrometria de massas;

Otimizar um método de extração dos n-alcenos utilizando solventes de menor custo e menos tóxicos para o meio ambiente por planejamento de experimentos do tipo *Box-Behnken 3<sup>3</sup>*;

Quantificar os n-alcenos (C10 a C40) e os alcenos ramificados (pristano e fitano) nas amostras de sedimento do rio Paraibuna;

Classificar as amostras de sedimento do rio quanto ao tamanho das partículas sedimentares que o constitui, correlacionando este dado com os níveis de concentração dos n-alcenos;

Determinar o teor de carbono orgânico nas amostras de sedimentos, correlacionar estes dados com os níveis de concentração dos n-alcenos;

Avaliar e apontar possíveis fontes de introdução desses compostos no ecossistema, utilizando os indicadores apresentados na Tabela 3 no item 1.4.



### 3 MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 Hidrocarbonetos alifáticos estudados

Os hidrocarbonetos alifáticos estudados neste trabalho são os n-alcenos que correspondem a um intervalo que se inicia no decano C<sub>10</sub> e vai até o tetracontano (C<sub>40</sub>), que são: decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, eicosano, heneicosano, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacontano, heintriacontano, dotriacontano, tritriacontano, tetratriacontano, pentatriacontano, hexatriacontano, heptatriacontano, octatriacontano, nonatriacontano, tetracontano; e os alcenos isoprenóides fitano e pristano.

A solução padrão contendo os padrões *surrogates* hexadeceno e eicoseno a 500 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  foi cedida pelo Laboratório de Química Orgânica Marinha (LABQOM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, cujas soluções padrão individuais foram adquiridas da Sigma-Aldrich e Accustandard.

O padrão interno tetradeceno foi adquirido pela Sigma-Aldrich e o padrão de n-alcenos e isoprenóides a 500 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  foi adquirida da Accustandard.

Uma solução estoque de 100 ng  $\mu\text{L}^{-1}$  dos padrões *surrogates* hexadeceno e eicoseno e do padrão interno tetradeceno foi preparada para a construção da curva analítica e fortificações em estudos de recuperação.

Para os estudos de otimização da condição de separação no cromatografo a gás foi preparada uma mistura contendo os hidrocarbonetos alifáticos, mais os 2 padrões *surrogate* e o padrão interno na concentração de 5 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ .

### **3.2 Quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos**

O sedimento é uma matriz complexa que necessita de várias etapas de tratamento para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos. Esses tratamentos muitas vezes ocasionam em perdas significativas dos compostos podendo causar um grande erro na determinação dos analitos. Sendo assim, torna-se importante o monitoramento do comportamento dos mesmos durante todas as etapas de preparo da amostra.

Nesse contexto, o uso de padrões *surrogates* (PS) se faz conveniente, pois estes padrões são adicionados na amostra antes de qualquer manipulação ou tratamento da mesma, para os cálculos de suas recuperações. Todavia, os padrões *surrogates* devem ter propriedades físico-químicas semelhantes aos analitos e não podem fazer parte da composição da matriz estudada.

No caso deste trabalho, os padrões *surrogates* utilizados foram o hexadeceno para o monitoramento dos hidrocarbonetos alifáticos: nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano, fitano e pristano; e o eicoseno para monitoramento do eicosano, heneicosano, docosano, tricosano, tetracosano, pentacosano, hexacosano, heptacosano, octacosano, nonacosano, triacontano, heintriacontano, dotriacontano, tritriacontano, tetratriacontano, pentatriacontano, hexatriacontano, heptatriacontano, octatriacontano, nonatriacontano e tetracontano.

Além dos padrões *surrogates*, o padrão interno (PI) tetradeceno foi utilizado para calcular a recuperação dos *surrogates*. Este, também deve ter características semelhantes aos analitos e não pode ser um constituinte da matriz analisada.

### 3.3 Reagentes

Para a determinação de compostos traços, fez-se necessário o uso de reagentes com alto grau de pureza, afim de se evitar interferências por contaminação. Os solventes utilizados neste trabalho foram de grau cromatográfico da marca Vetec, nos quais o n-hexano grau CG e a acetona de grau HPLC.

O detergente alcalino usado na limpeza dos materiais foi o Detertec (Vetec Química Fina LTDA).

No preparo das colunas empacotadas para a etapa de *clean-up*, foi utilizado sílica marca 70-230 mesh (Macherey-Nagel, Alemanha) e alumina Vetec. A sílica foi ativada em estufa a 120°C por 2 horas, resfriada em dessecador a vácuo e depois parcialmente desativada com 5% (m/m) de água previamente extraída três vezes com n-hexano grau CG. Já a alumina foi ativada em múfla a 400° C por 4 horas, após ter esfriado, a mesma foi parcialmente desativada com água extraída 5 % (m/m) (LAUENSTEIN e CANTILLO 1996).

Fios de cobre foram utilizados no processo de extração para remover enxofre dos extratos. Os fios de cobre foram mantidos imersos em uma solução de ácido clorídrico a 2 mol L<sup>-1</sup> para ativar a superfície dos fios. Após a ativação, os fios foram lavados com água deionizada, secos e deixados submersos em solução extratora (75% de acetona e 25% de hexano) até seu uso (GROB e BARRY, 2004).

### **3.4 Limpeza dos materiais**

Todas as vidrarias necessárias no trabalho como: béqueres, buretas, balões, espátulas, ampolas e *vials* e pipetas Pasteur, foram inicialmente deixadas imersas em banho de detergente alcalino 5% (v/v) por mínimo 8 horas, em seguida foram lavadas com água corrente para remoção do detergente e logo depois lavadas com água deionizada. Posteriormente, o material não volumétrico foi levado para estufa a 130° C para sua secagem, só então foram envolvidos com papel alumínio (previamente descontaminado em estufa a 130°C) para evitar contaminação por poeira.

As ampolas, pipetas Pasteur e vials após terem sido secas em estufa foram levadas a múfla a 400°C por 4 horas, para remoção de matéria orgânica que possa ter ficado aderida na superfície do material.

Além disso, antes de serem utilizados, os mesmos foram ambientados com acetona grau HPLC e n-hexano grau CG, para a remoção de qualquer resíduo que possa ter ficado aderido na superfície das vidrarias.

### **3.5 Curva analítica**

A curva analítica preparada para quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos abrangeu os níveis de concentração de 0,00; 1,00, 2,50; 5,00; 7,50 e 10 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ , sendo que em todos os pontos da curva a concentração final dos padrões surrogates e do padrão interno foi de 5 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ . Todas as soluções da curva foram preparadas em balões volumétricos de 1 mL, partindo de soluções padrão estoque de n-alcanos, *surrogates* e interno a 100 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ .

O controle de qualidade foi baseado nos critérios estabelecidos pelo NOAA (LAUENSTEIN e CANTILLO, 1996) para análise de substâncias orgânicas em amostras de sedimento. Todavia, o coeficiente de Pearson (r) deve ser maior ou igual

a 0,995 e o desvio padrão relativo (DPR) entre os fatores de resposta (FR) do analito na curva analítica deve ser maior ou igual a 15 %.

O fator de resposta é calculado de acordo com a Equação 1 abaixo:

$$FR = \frac{S_i}{S_{PS}} \times \frac{C_{PS}}{C_i} \quad (\text{Equação 1})$$

Sendo:

$S_i$  = sinal do analito;

$S_{PS}$  = sinal do *surrogate*;

$C_i$  = concentração do analito;

$C_{PS}$  = concentração do *surrogate*.

A concentração dos analitos foi calculada pela curva analítica obtida pela razão entre as áreas do analito pela área do padrão *surrogate* e pelas razões das concentrações do analito sobre a concentração do *surrogate*. Na equação 2 é mostrado como a concentração dos analitos é determinada pela curva:

$$\frac{(A)_{analito}}{(A)_{PS}} = a \left( \frac{C_{analito}}{[PS]} \right) + b \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo:

A = área do pico;

a = coeficiente angular da reta;

b = coeficiente linear da reta;

C = concentração.

O padrão interno (PI) e o padrão *surrogate* (PS) são utilizados para controle do desempenho do método e no auxílio da quantificação dos analitos. O padrão interno

é adicionado à amostra antes da injeção no CG/EM e é utilizado para compensar as flutuações de sinal ao longo das análises cromatográficas e para calcular a recuperação dos padrões *surrogates*.

Os padrões *surrogates* devem ser submetidos a todos os processos de tratamento da amostra, sendo adicionados à amostra antes da extração. Sua recuperação é calculada através da Equação 3, cujo critério para valores de recuperação estabelecido neste trabalho foi de 40% a 150% (LAUENSTEIN e CANTILLO 1996).

$$(R\%_{PS}) = \frac{Cm(PS) \cdot Ca(PI)}{Cm(PI) \cdot Ca(PS)} \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo:

Cm = concentração medida na amostra;

Ca = concentração adicionada na amostra;

PS = padrão surrogate;

PI = padrão interno.

### **3.6 Amostragem**

As amostras de sedimento do rio Paraibuna foram coletadas em 16 pontos do rio, nos quais os pontos abrangem um pouco antes do rio entrar no centro urbano da cidade, no bairro Chapéu D'Úvas, até o bairro Barão do Retiro, local de máxima introdução de esgoto e de resíduos no rio pela cidade. Na Tabela 4 são descritas as coordenadas geográficas de cada ponto de coleta.

Essas amostras foram coletas com o auxílio do grupo de pesquisa do Laboratório de Invertebrados Bentônicos do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora.

As amostras foram coletadas durante três dias não consecutivos, sendo coletado uma amostra por ponto. A primeira coleta foi realizada no dia 22 de junho de 2012 de 8:00 às 16:00h, a segunda coleta no dia 29 de junho de 2012 de 8:00 às 12:00h e a última coleta no dia 08 de agosto de 2012 de 13:00 às 16:00h. Nas Figuras 3 e 4, estão apresentados os pontos de coleta ao longo do rio.

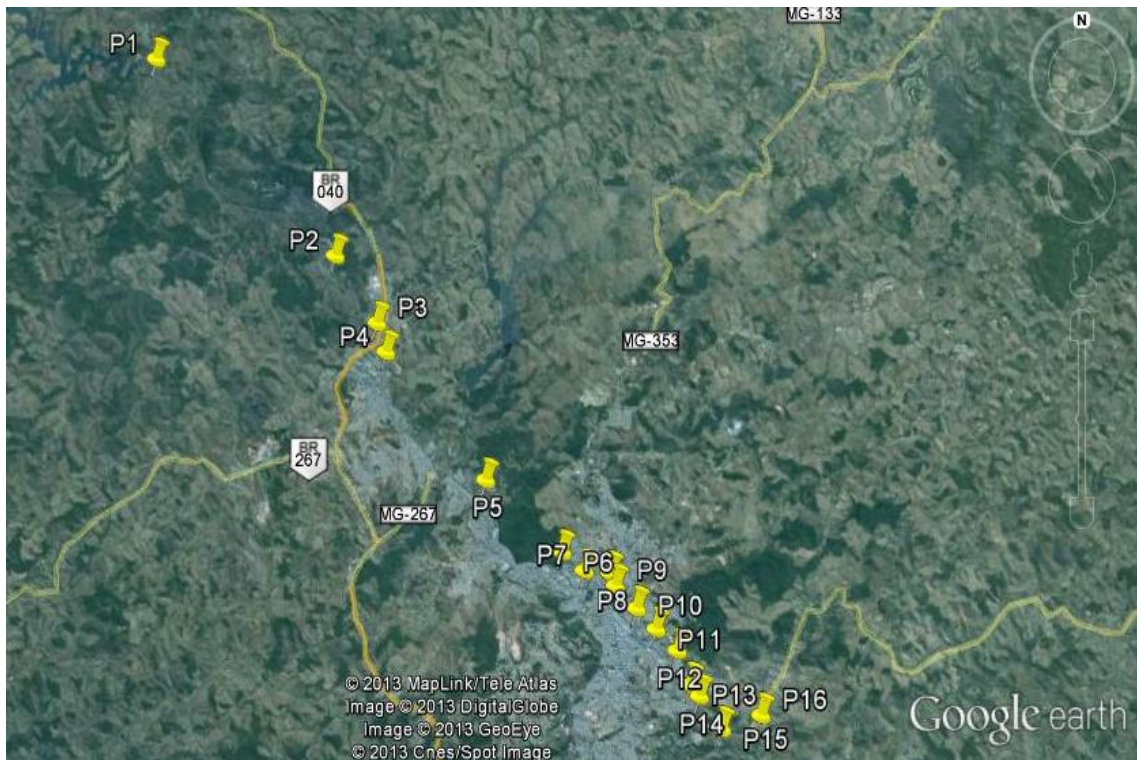
Na Figura 4.A é possível ter melhor visualização de como os pontos de coleta estão distribuídos pela cidade, marcada com tom mais acinzentado no mapa. Faz-se interessante ressaltar aqui, que durante a primeira coleta tivemos precipitação significativa de água o que alterou drasticamente o volume de água do rio. No segundo e terceiro dia de coleta, não houve chuva.

**Tabela 4:** Coordenadas geográficas dos pontos de coleta das amostras de sedimentos do Rio Paraibuna, Juiz de Fora, MG (22/06/2012, 29/06/2012 e 08/08/2012).

Ponto	Bairro	Coordenadas geográficas	
		Latitude	Longitude
P1	Chapéu D'Úvas	21°35'06,4" S	43°31'15,2" W
P2	Dias Tavares	21°38'52,7" S	43°27'16,4" W
P3	Distrito industrial 2	21°40'14,2" S	43°26'23,8" W
P4	Ponte Preta	21°40'39,4" S	43°26'07,4" W
P5	Barbosa Lage	21°43'00,1" S	43°23'55,7" W
P6	São Dimas	21°44'18,1" S	43°22'17,0" W
P7	Santa Terezinha	21°44'37,6" S	43°21'47,7" W
P8	Manoel Honório	21°44'41,0" S	43°21'12,9" W
P9	Ladeira	21°44'54,1" S	43°21'07,0" W
P10	Vitorino Braga	21°45'17,7" S	43°20'40,6" W
P11	Poço Rico 1	21°45'40,1" S	43°20'15,2" W
P12	Poço Rico 2	21°46'03,3" S	43°19'47,0" W
P13	Vila Ideal 1	21°46'39,4" S	43°19'31,0" W
P14	Vila Ideal 2	21°46'52,0" S	43°19'19,4" W
P15	Graminha	21°47'26,6" S	43°18'51,5" W
P16	Barão do Retiro	21°47'12,7" S	43°17'59,1" W

Fonte: Feito pelo autor.

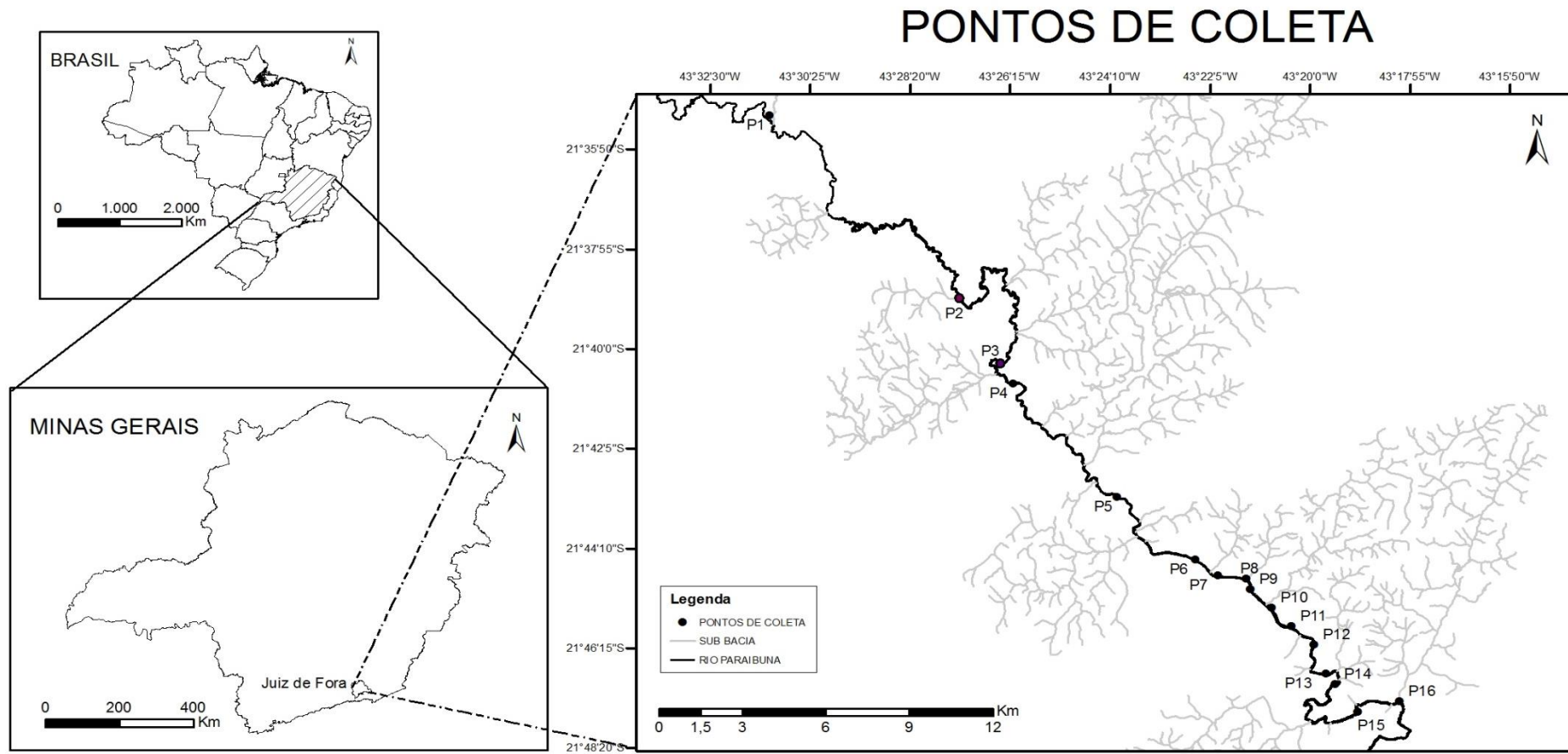
**Figura 3:** Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta das amostra de sedimento.



Fonte: Google Earth.



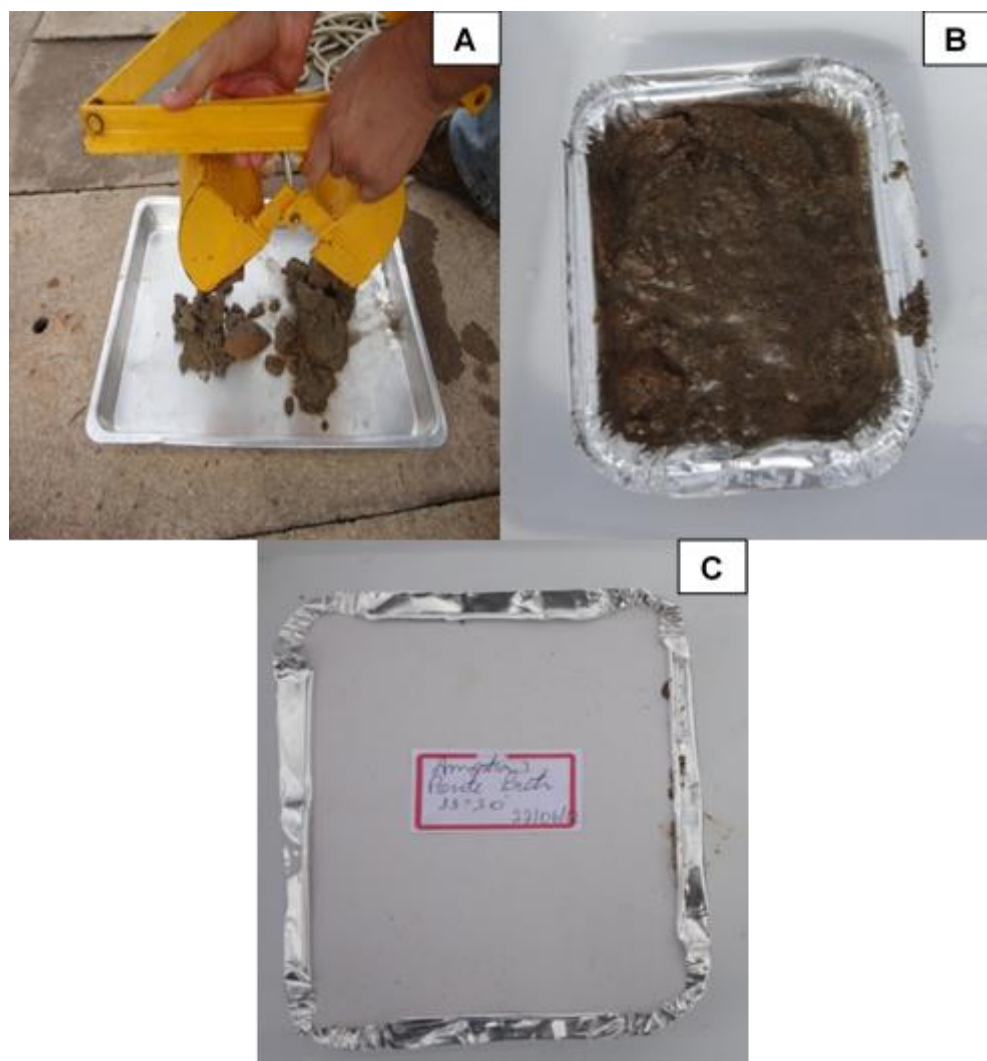
**Figura 4:** Mapa com a localização geográfica dos pontos de coleta das amostras de sedimento coletadas no rio Paribuna



Fonte: IBGE e dados coletados por GPS  
Coordenadas Geográficas - WGS84  
Autor: Lucas Ribeiro - Geógrafo

As amostras de sedimento foram coletas utilizando-se uma draga Petersen (Figura 5A), o material coletado pela draga foi despejado em uma bandeja de alumínio previamente descontaminada e que foi usada inicialmente para remoção de detritos e pedaços de madeira. Em seguida, o sedimento foi transferido para embalagens de alumínio para armazenamento e transporte até o laboratório onde foram feitos seu pré-tratamento (Figuras 5B e 5C).

**Figura 5:** Fotos do processo de amostragem.

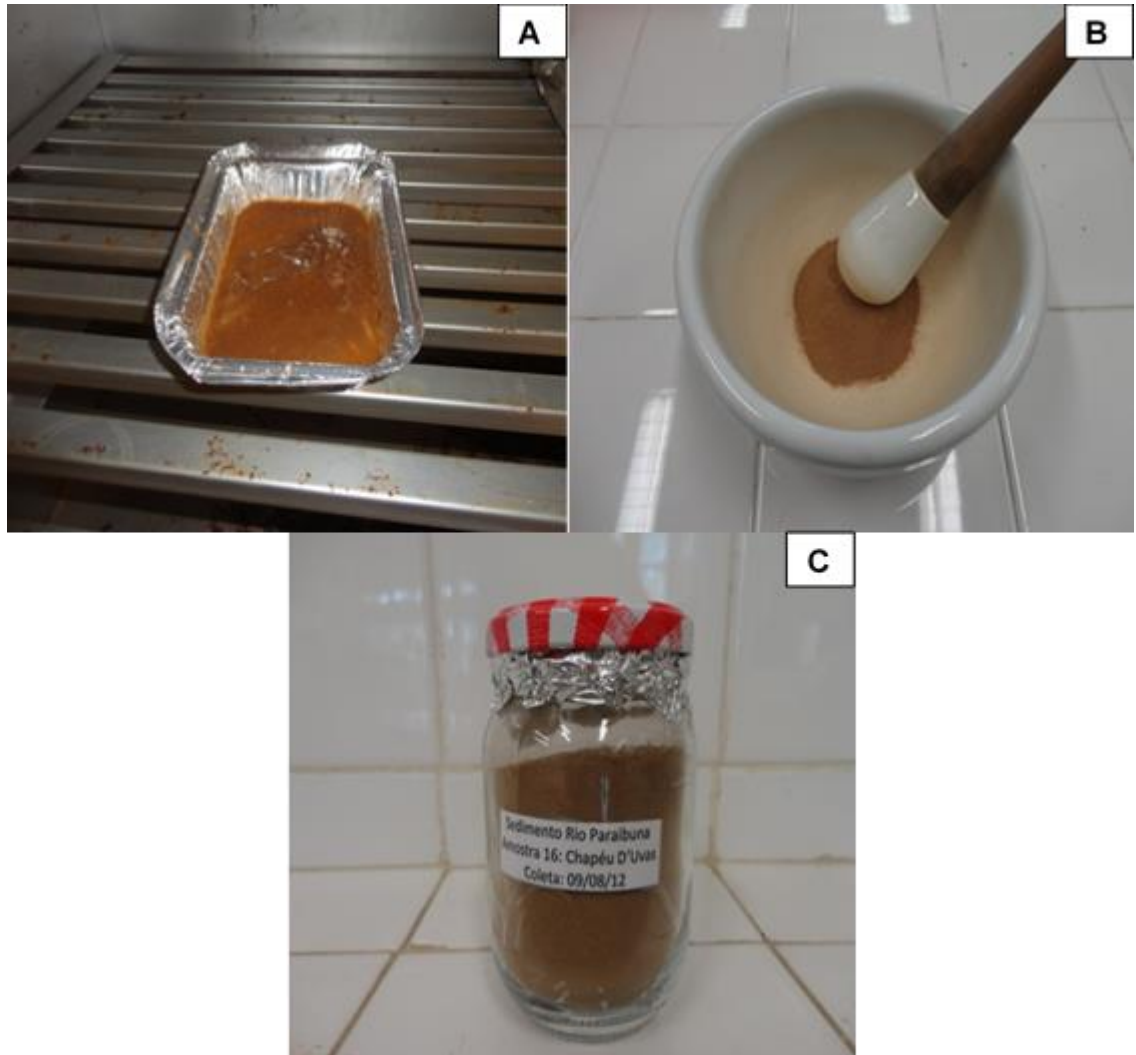


Fonte: Feito pelo autor.

O pré-tratamento das amostras seguiu a metodologia descrita por Sun *et al.* (1998). Inicialmente, as amostras foram levadas para secagem em estufa a 40°C

(Figura 6 A), em seguida as mesmas foram homogeneizadas em gral (Figura 6 B) até obtermos partículas do sedimento de tamanho uniforme. Após essas etapas, realizou-se o peneiramento do sedimento remanescente e o peneirado foi estocado em frasco de vidro (Figura 6 C).

**Figura 6:** Secagem, homogeneização e armazenamento das amostras.



Fonte: Feito pelo autor.

### ***3.7 Otimização da análise dos alcanos por cromatografia à gás acoplado a espectrometria de massas.***

A literatura descreve trabalhos em que a análise dos hidrocarbonetos alifáticos é delineada por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) e por cromatografia a gás com detector de ionização por chama (CG/DIC).

Ambas as técnicas apresentam suas vantagens e desvantagens (item 1.3), de maneira que, neste projeto foi otimizado o método de separação dos compostos no CG/EM.

O cromatografo a gás acoplado ao espectrômetro de massas foi o da marca SHIMADZU (GCMS-QP2010 plus), com injetor automático PAL, equipado com o software GCMSolutions empregando uma coluna capilar com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano - Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espessura de filme).

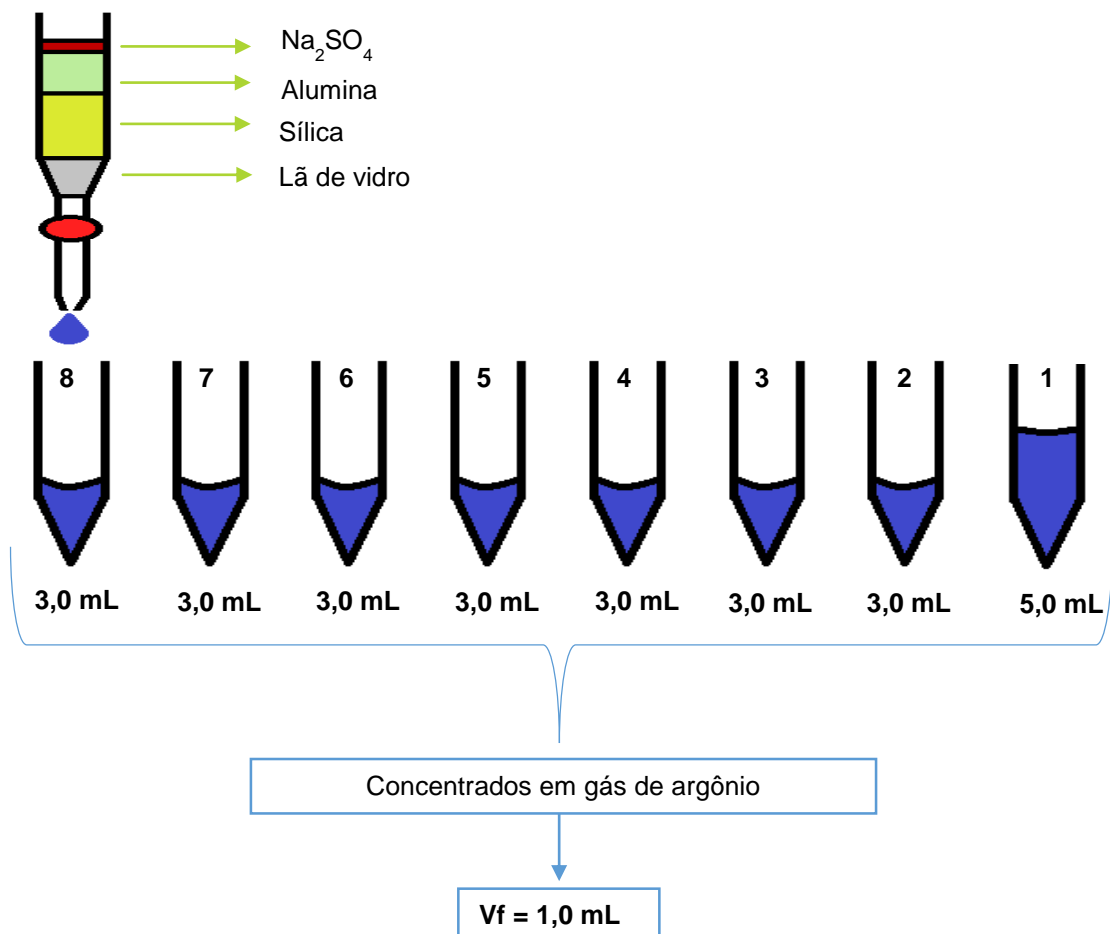
### ***3.8 Otimização do volume para eluição dos analitos por cromatografia de adsorção em coluna aberta (Clean up).***

Como o sedimento é uma matriz complexa, a etapa de purificação dos extratos é de grande importância para reduzir interferentes e material biogênico que podem ter sido extraídos com os analitos. Uma grande quantidade deste material na amostra pode causar problemas no injetor do cromatógrafo, além de contaminação da fonte de íons do espectrômetro de massas, resultando em perda de eficiência (CAPELO-MARTÍNEZ, 2009).

### 3.8.1 Determinação do volume necessário para eluição dos analitos:

A purificação dos extratos foi desenvolvida por cromatografia de adsorção em coluna aberta, com base em estudos relatados por Lourenço (2003) e Souza (2008). A mesma foi recheada inicialmente com uma pequena camada de lã de vidro. Sobre esta foram adicionados 3,2 g de sílica desativada com água extraída em 5% (m/m), 2,0 g de alumina ativada com água em 5% (m/m) como fase estacionária e uma pequena quantidade de sulfato de sódio para remover água residual do extrato e fixar a superfície superior do leito da coluna. Na Figura 7 está representado o esquema de preparo dos extratos

**Figura 7:** Esquema do preparo dos extratos.



Fonte: Feito pelo autor.

Para eluição dos alcanos estudados, primeiro foi desenvolvido um estudo para determinar o volume de solvente necessário para promover a total eluição dos analitos. Para tanto, 50  $\mu\text{L}$  da solução estoque de n-alcanos e surrogates de concentração a 100  $\text{ng L}^{-1}$  foram adicionados diretamente sobre a coluna e eluídos com 26,0 mL de n-hexano.

Durante a eluição, foram coletados oito frações, a primeira fração em 5,0 mL e as demais de 3,0 em 3,0 mL, em seguida todas foram concentradas em rota vapor, adicionou-se 50  $\mu\text{L}$  do padrão interno tetradeceno a 100  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$  e completadas para 1,0 mL.

### **3.8.2 Estudo de recuperação para o volume otimizado:**

Após determinação do volume de eluição, foi realizado estudo de recuperação para o mesmo, fazendo-se estudos com branco fortificado ( $n=2$ ) e amostra fortificada ( $n=2$ ) e amostra sem fortificação ( $n=2$ ).

Para os estudos de branco fortificado e amostras fortificada, 20,0 g de sulfato de sódio (branco) e 20,0 g da amostra de Chapéu D'Uvas foram fortificados com padrão de n-alcanos e *surrogates* para concentração final de 5  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ , extraídos e purificados na coluna. Em seguida o extrato foi concentrado em gás de argônio, adicionou-se o padrão interno e completado para um 1,0 mL.

### **3.9 Otimização da extração dos hidrocarbonetos alifáticos nas amostras de sedimento por ultrassom empregando o planejamento de experimentos *Box-Behnken* 3<sup>3</sup> e controle de qualidade.**

Nesta etapa do trabalho foi empregado um banho ultrassônico Unique, modelo USC2850, com dois cristais piezelétricos, operando a frequência de 25 kHz e potência de 120 W.

As condições de extração foram estudadas por um planejamento de experimentos do tipo *Box-Behnken* 3<sup>3</sup> com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas na otimização da extração foram o tempo de sonicação no ultrassom, o volume de solvente necessário para extração e a proporção da mistura extratora composta por n-hexano e acetona.

Para cada uma dessas variáveis, aplicou-se três níveis, como apresentado na Tabela 5. Além disso, o ponto central para todas as variáveis foi realizado em triplicata para avaliação do ajuste do modelo.

**Tabela 5:** Níveis das variáveis estudadas no planejamento *Box-Behnken* 3<sup>3</sup>.

Variável	Nível		
	-1	0	+1
Tempo de sonicação (minutos)	10	20	30
Volume da mistura de solventes (mL)	8	10	12
% n-hexano	25	50	75

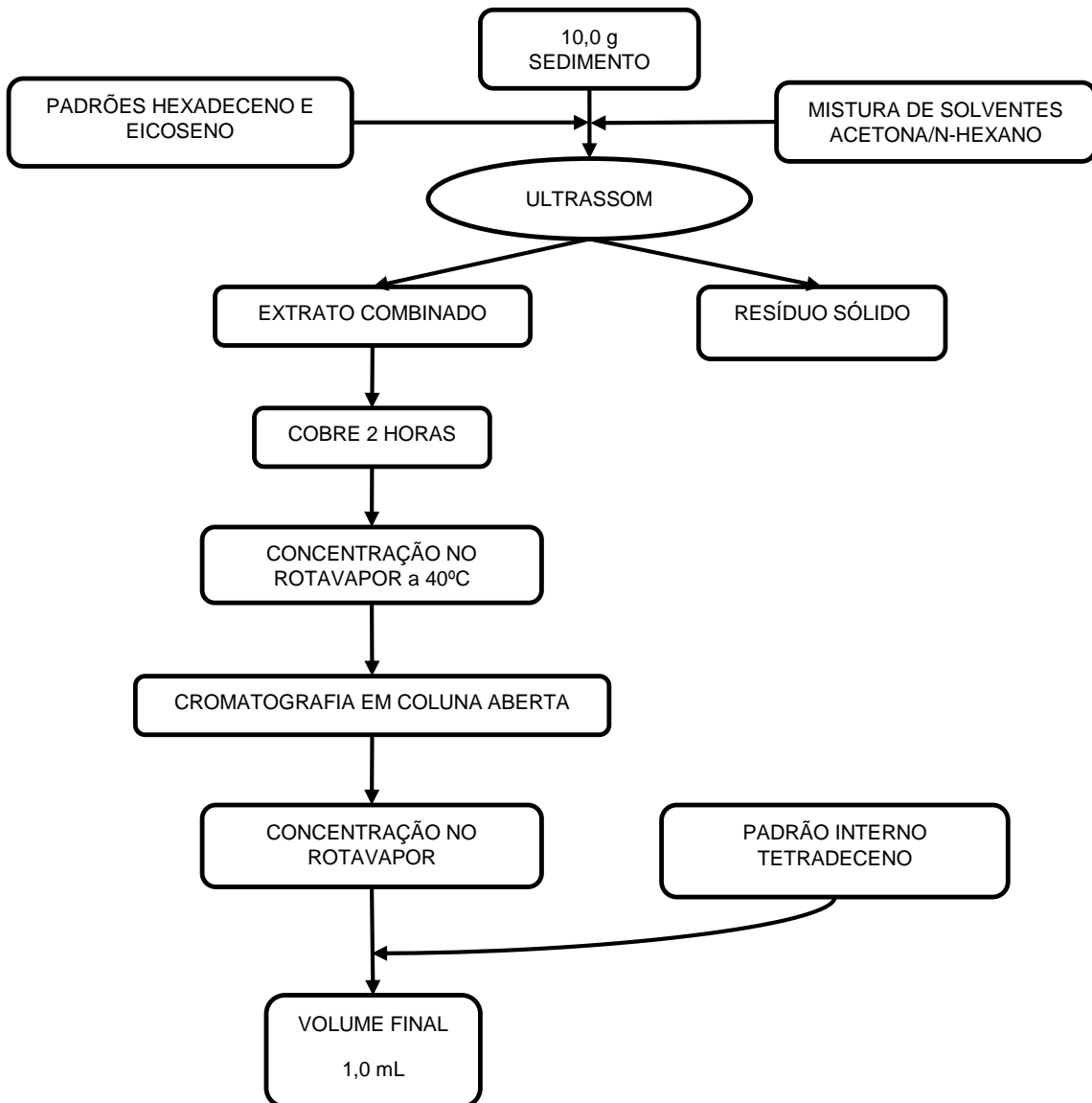
Fonte: Feito pelo autor.

O modelo proposto pelo planejamento é dado em função das médias de recuperação dos analitos em cada experimento. Assim, para cada experimento foram extraídos uma amostra fortificada e outra sem fortificação, afim de se determinar a recuperação obtida dos compostos, realizando a subtração das massas encontradas de cada composto na amostra fortificada, pelas massas encontradas de cada composto na amostra sem fortificação.

Cada amostra requereu 10 g de sedimento seco e foram fortificadas para uma concentração final de  $5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  (nível de concentração central da curva analítica) dos n-alcenos, isoprenóides, padrões *surrogates* e interno. Todo o esquema de tratamento dos experimentos esta esquematizado na Figura 8.

A execução dos experimentos foi delineada de maneira aleatória, para tanto realizou-se um sorteio para determinar a ordem de execução dos experimentos. O ponto central foi feito em triplicata para avaliação do ajuste do modelo obtido.

**Figura 8:** Fluxograma do esquema de tratamento da amostra.



Fonte: Feito pelo autor.



Para avaliação do controle de qualidade do método otimizado para a análise dos analitos, a mesma foi realizada através da análise de branco fortificado, amostra fortificada, recuperação dos padrões *surrogates*, limite de detecção, limite de quantificação, repetitividade e parâmetros de regressão das curvas analíticas.

Na ausência de amostra de referência, a avaliação da exatidão do método pode ser realizada através de um estudo de recuperação. Neste estudo, uma amostra real é analisada pelo método desenvolvido e outra com adição de uma massa conhecida dos analitos. A diferença entre os dois resultados, demonstra a recuperação obtida (Thompson *et al.*, 2002).

No estudo de exatidão do método de extração, além da análise do branco de extração, utilizando sulfato de sódio anidro como matriz, também foi avaliada a recuperação do branco de extração fortificado (n=4).

Os parâmetros de qualidade para avaliação dos resultados foram estabelecidos baseando-se em critérios propostos pelo NOAA (Kimbrough *et al.*, 2006), nos quais, o branco fortificado deve conter no mínimo 80% dos analitos com recuperação entre 50 e 120%, a amostra fortificada deve conter no mínimo 80% dos analitos com recuperação entre 50 e 120% e o desvio padrão relativo (DPR) entre réplicas deve ser menor ou igual a 30%.

### **3.10 Limite de Detecção e Limite de Quantificação**

Os limites de detecção e quantificação do método para cada analito foram delineados seguindo as recomendações da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (THOMPSON *et al.*, 2002).

Para isto, foram fortificadas 5 réplicas de uma amostra no segundo nível de concentração da curva analítica (1,00 ng  $\mu\text{L}^{-1}$ ) e submetidas ao método de extração e purificação otimizados neste trabalho.

O limite de Detecção (LD) ou o nível mínimo detectável, representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, ou seja, é a concentração mínima do analito que gera uma razão de sinal/ruído de 3 (Grob & Barry, 2004; Ribani *et al.* 2004). O cálculo do LD é dado pela equação 4.

$$LD = 3 x(DP) , \quad \text{(Equação 4)}$$

DP = desvio padrão das amostras.

O Limite de Quantificação (LQ) representa a concentração mínima do analito que pode ser medido em alto grau de confiança e precisão (Grob & Barry, 2004; Ribani *et al.* 2004). O cálculo do LQ é dado pela equação 5 abaixo:

$$LQ = 10 x(DP) \quad \text{(Equação 5)}$$

DP = desvio padrão das amostras.

### **3.11 Granulometria do sedimento do Rio Paraibuna**

O sedimento é um compartimento formado em decorrente dos processos de intemperismo e erosão de rochas com partículas sedimentares de diferentes tamanhos, possuindo grande capacidade de adsorver diferentes espécies químicas, o que interfere diretamente na sua composição química. Sendo o material que forma o sedimento, podendo ser constituído por argila, areia, matéria orgânica e outros materiais (MANAHAN, 2004).

Para estudar as propriedades desse compartimento bem como sua relação com o ecossistema aquático foi avaliado a granulometria do sedimento para os 16 pontos coletados ao longo do Rio Paraibuna.

As análises granulométricas foram realizadas pela Universidade Federal de Viçosa no Departamento de Solos pelo Laboratório de Física do Solo seguindo método descrito pela EMBRAPA (1997) e a classificação textural baseada nas recomendações pela Sociedade Brasileira de Ciências do Solo (Santos *et al.* 2005).

### **3.12 Carbono Orgânico Total (COT)**

O teor de carbono orgânico total foi determinado seguindo a metodologia proposto por (Ramaswamy *et al.*, 2008). As percentagens de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e de carbono orgânico total (COT) foram determinados de acordo com as equações 6 e 7, a abaixo:

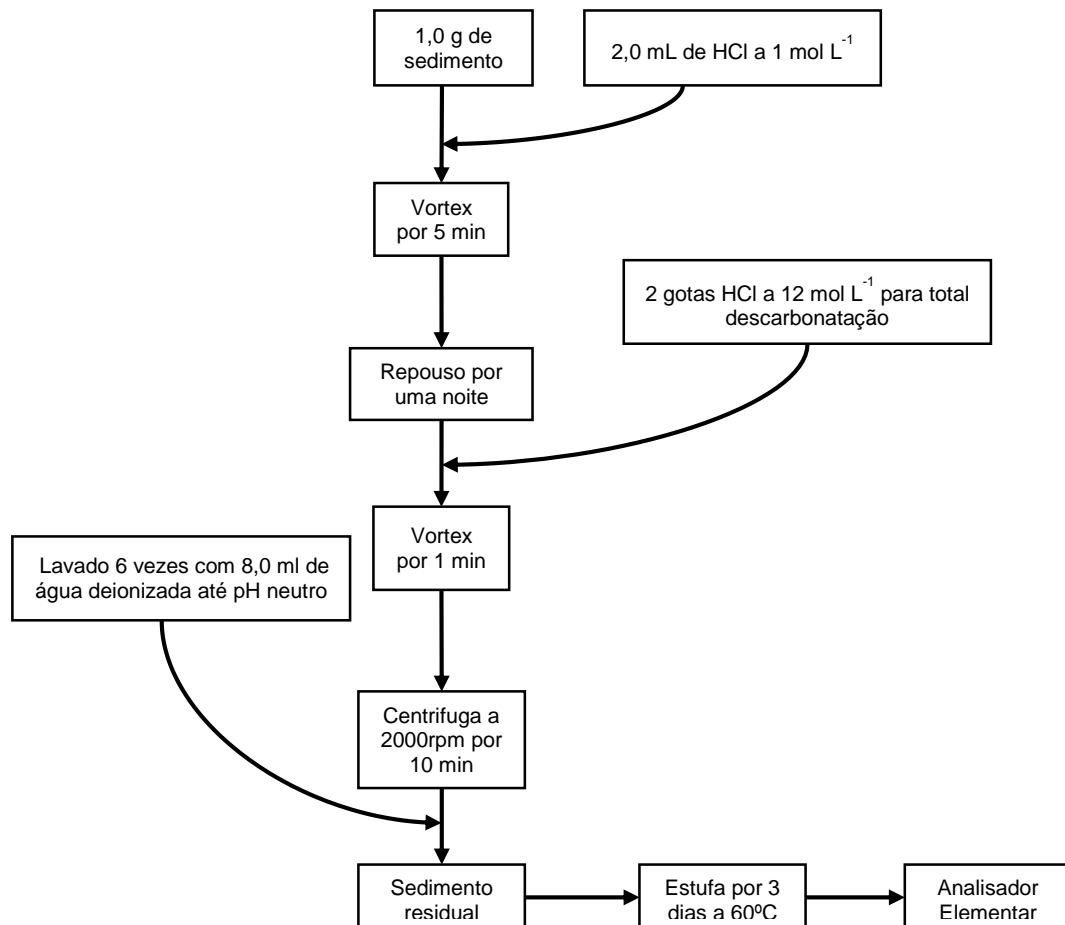
$$\%CaCO_3 = \frac{\text{massa do resíduo seco}}{\text{massa da amostra}} \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

$$\%COT = \%COT \text{ sedimento acidificado} \times \left(1 - \frac{\%CaCO_3}{100}\right)$$

(Equação 7)

Na Figura 9 temos um fluxograma com o esquema de tratamento da amostra para remoção do carbono inorgânico.

**Figura 9:** Fluxograma com o esquema de tratamento da amostra para determinação do COT.



Fonte: Feito pelo autor.

A análise elementar foi feita na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando um analisador elementar de carbono e nitrogênio da Perkin-Elmer, modelo CHN 2400.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### ***4.1 Otimização do método de análise para determinação dos hidrocarbonetos alifáticos por CG/EM.***

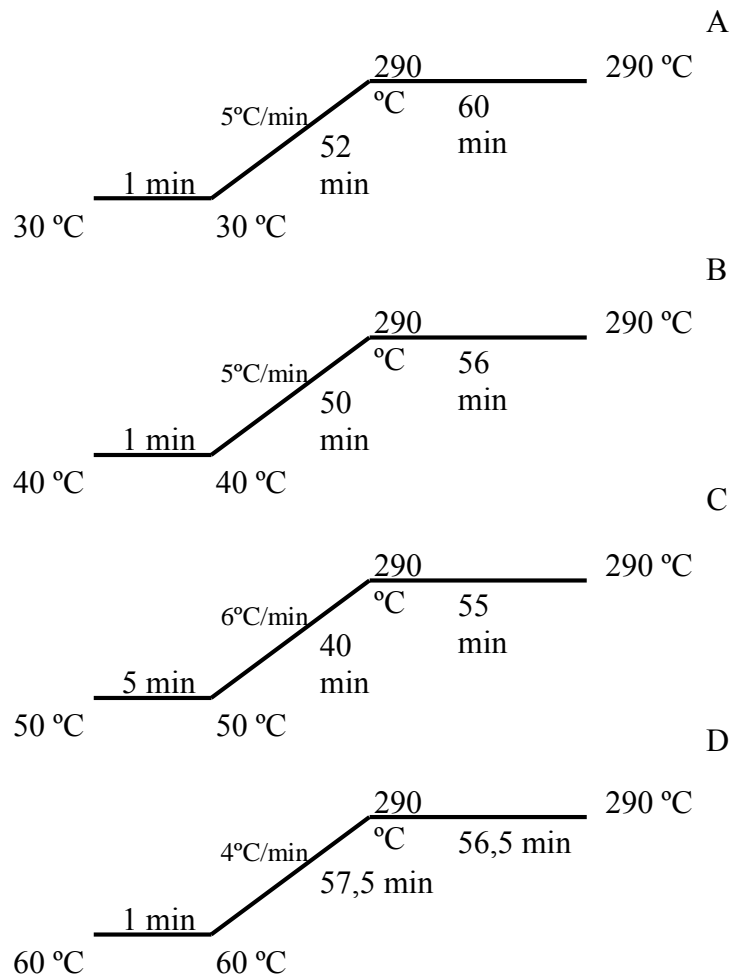
Na otimização da separação dos n-alcanos e dos isoprenóides por CG/EM, várias condições de programação da temperatura do forno foram testadas e parâmetros como o tempo de retenção, tempo total de análise e simetria dos picos foram avaliados para cada condição testada.

Em todas as condições de programação de temperatura do forno testadas, a separação dos hidrocarbonetos alifáticos revelou-se satisfatória com bons valores de simetria para a maioria dos analitos, sendo o tempo de retenção dos analitos e o tempo total de eluição, os únicos parâmetros que se destacam de uma condição para outra.

No entanto, houve coeluição parcial entre os pares de compostos, tetradeceno/tetradecano, heptadecano/pristano e eicoseno/eicosano em todas as condições estudadas.

Na Figura 10, estão esquematizados algumas das programações de temperatura do forno testadas que apresentaram maiores diferenças nos parâmetros estudados.

**Figura 10:** Esquema de programação de temperatura do forno para algumas condições estudadas.



Fonte: Feito pelo autor.

Na Tabela 6, estão apresentados os valores obtidos de tempo de retenção e simetria dos picos para alguns analitos e para os padrões *surrogates* e o interno. Os valores de simetria para todas as condições foram próximos de 1 para a maioria dos analitos. Entretanto, nota-se que a condição C apresentou os melhores valores de simetria para a maioria dos compostos em relação as outras condições. Principalmente para os analitos de maior peso molecular, que apresentam maior afinidade pela fase estacionária da coluna, o que pode causar alargamento dos picos, conferindo menor eficiência.

**Tabela 6:** Valores de tempo de retenção (Tr), e simetria (S) obtidos para os padrões surrogates, padrão interno e alguns analitos nas condições A, B, C e D.

Compostos	Condição A		Condição B		Condição C		Condição D	
	Tr (min)	S	Tr (min)	S	Tr (min)	S	Tr (min)	S
1-Tetradeceno	25,612	1,060	22,648	1,043	22,095	1,017	21,534	1,036
Tetradecano	25,823	1,025	22,855	1,041	22,269	1,018	21,792	1,008
1-Hexadeceno	30,786	1,070	27,797	1,087	26, 436	1,031	27,880	1,057
Heptadecano	33,320	-	30,329	-	28,555	-	31,016	-
Pristano	33,446	-	30,455	-	28,661	-	31,173	-
Fitano	35,766	0,994	32,773	1,006	30,606	0,992	34,044	0,998
1-Eicoseno	39,601	-	36,609	-	33,817	-	38,808	-
Eicosano	39,718	-	36,726	-	33,912	-	38,956	-
Tetracosano	46,989	1,114	43,995	1,073	39,998	1,056	47,994	1,116
Pentacosano	48,623	1,141	45,629	1,120	41,365	1,047	50,027	1,101
Hexacosano	50,197	1,176	47,201	1,130	42,681	1,061	51,983	1,127
Heptacosano	51,711	1,211	48,716	1,169	43,947	1,121	53,867	1,181
Octacosano	53,172	1,763	50, 176	1,318	45,154	1,236	55,684	1,372
Tempo total de corrida*	113 min		107 min		100 min		115 min	

\*Tempo necessário para eluição de todos os analitos. Fonte: Feito pelo autor.

- não calculado.

Analisando o tempo de retenção dos analitos para as condições testadas observa-se que a condição D teve o maior tempo de análise com 115 minutos, em que foi utilizada uma taxa de elevação da temperatura de 4°C/ minuto. Entretanto, o tempo de análise na condição C foi o melhor observado, com 100 minutos para eluição de todos os analitos.

Como o aumento da temperatura da coluna causa diminuição do tempo de retenção dos analitos, mas gera uma perda de resolução (Collins, 2006), optou-se em não trabalhar em programação de temperatura com taxas de elevação de temperatura muito altas ou acima de 6°C/min, pois observou-se na condição C que o tempo de retenção dos analitos estava diminuindo, acentuando a coeluição dos pares apresentados em relação as outras condições.

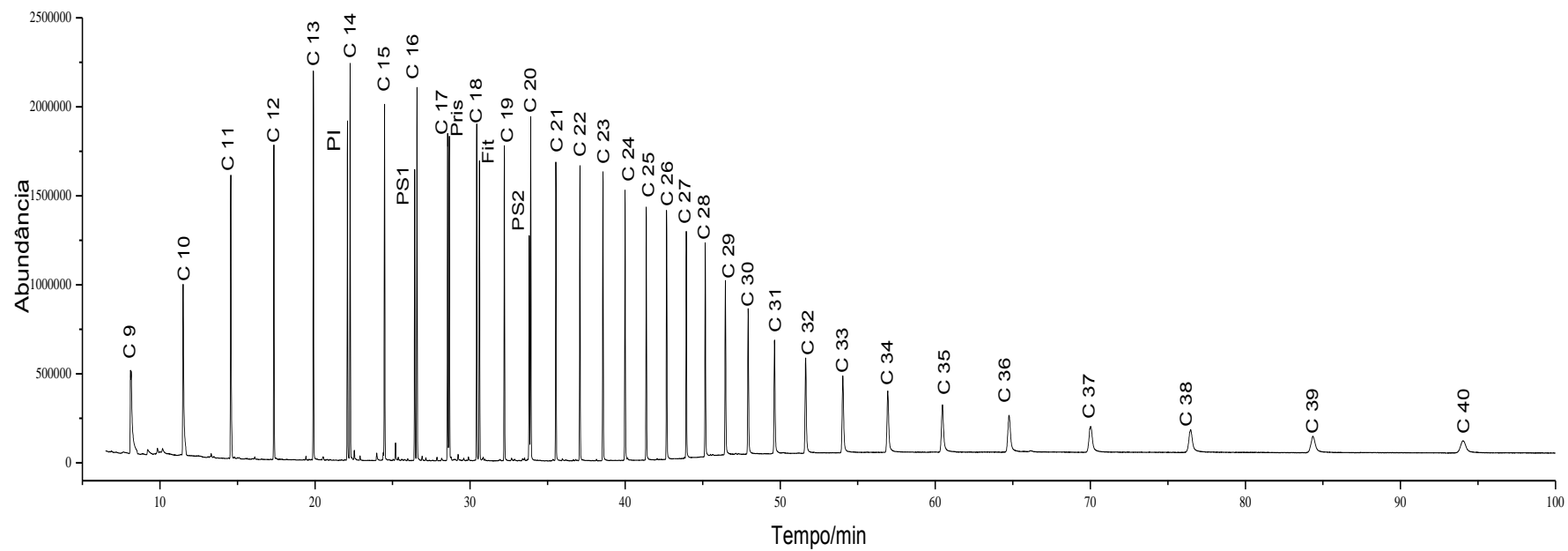
Com base nessas informações, a condição C foi a escolhida para ser usada na determinação e quantificação dos analitos, porque esta apresentou melhor tempo de análise e bons valores de simetria para a maioria dos analitos.

Todas as condições de programação de temperatura do forno estudadas além das apresentadas aqui, não foram capazes de separar o composto octano de eluir junto com o solvente, sendo o mesmo excluído no corte de solvente estabelecido em 6,5 minutos.

Todos os analitos foram identificados por seus respectivos espectros de massas. Na Figura 11, está apresentado o cromatograma obtido utilizando a condição C para programação de temperatura do forno e na Tabela 7 estão os valores de tempo de retenção para todos os compostos.



**Figura 11:** Cromatograma obtido para uma mistura padrão de alcanos alifáticos a  $5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$  utilizando a condição C para programação da temperatura do forno no CG/EM.



Fonte: Feito pelo autor.

**Tabela 7:** Valores de tempo de retenção para os analitos na condição otimizada.

<b>Siglas n-alcenos</b>	<b>Tempo de retenção (minutos)</b>	<b>Nome</b>
<b>C10</b>	11,502	Decano
<b>C11</b>	14,574	Undecano
<b>C12</b>	17,353	Dodecano
<b>C13</b>	19,902	Tridecano
<b>PI</b>	22,095	Tetradeceno
<b>C14</b>	22,269	Tetradecano
<b>C15</b>	24,488	Pentadecano
<b>PS1</b>	26,436	Hexadeceno
<b>C16</b>	26,578	Hexadecano
<b>C17</b>	28,555	Heptadecano
<b>Pris</b>	28,661	Pristano
<b>C18</b>	30,431	Octadecano
<b>Fit</b>	30,606	Fitano
<b>C19</b>	32,214	Nonadecano
<b>PS2</b>	33,817	Eicoseno
<b>C20</b>	33,912	Eicosano
<b>C21</b>	35,537	Heneicosano
<b>C22</b>	37,085	Docosano
<b>C23</b>	38,573	Tricosano
<b>C24</b>	39,998	Tetracosano
<b>C25</b>	41,366	Pentacosano
<b>C26</b>	42,681	Hexacosano
<b>C27</b>	43,947	Heptacosano
<b>C28</b>	45,154	Octacosano
<b>C29</b>	46,470	Nonacosano
<b>C30</b>	47,939	Triacontano
<b>C31</b>	49,639	Hentriacontano
<b>C32</b>	51,647	Dotriacontano
<b>C33</b>	54,054	Tritriacontano
<b>C34</b>	56,952	Tetratriacontano
<b>C35</b>	60,465	Pentatriacontano
<b>C36</b>	64,762	Hexatriacontano
<b>C37</b>	70,040	Heptatriacontano
<b>C38</b>	76,478	Octatriacontano
<b>C39</b>	84,344	Nonatriacontano
<b>C40</b>	94,083	Tetracontano

Fonte: Feito pelo autor.

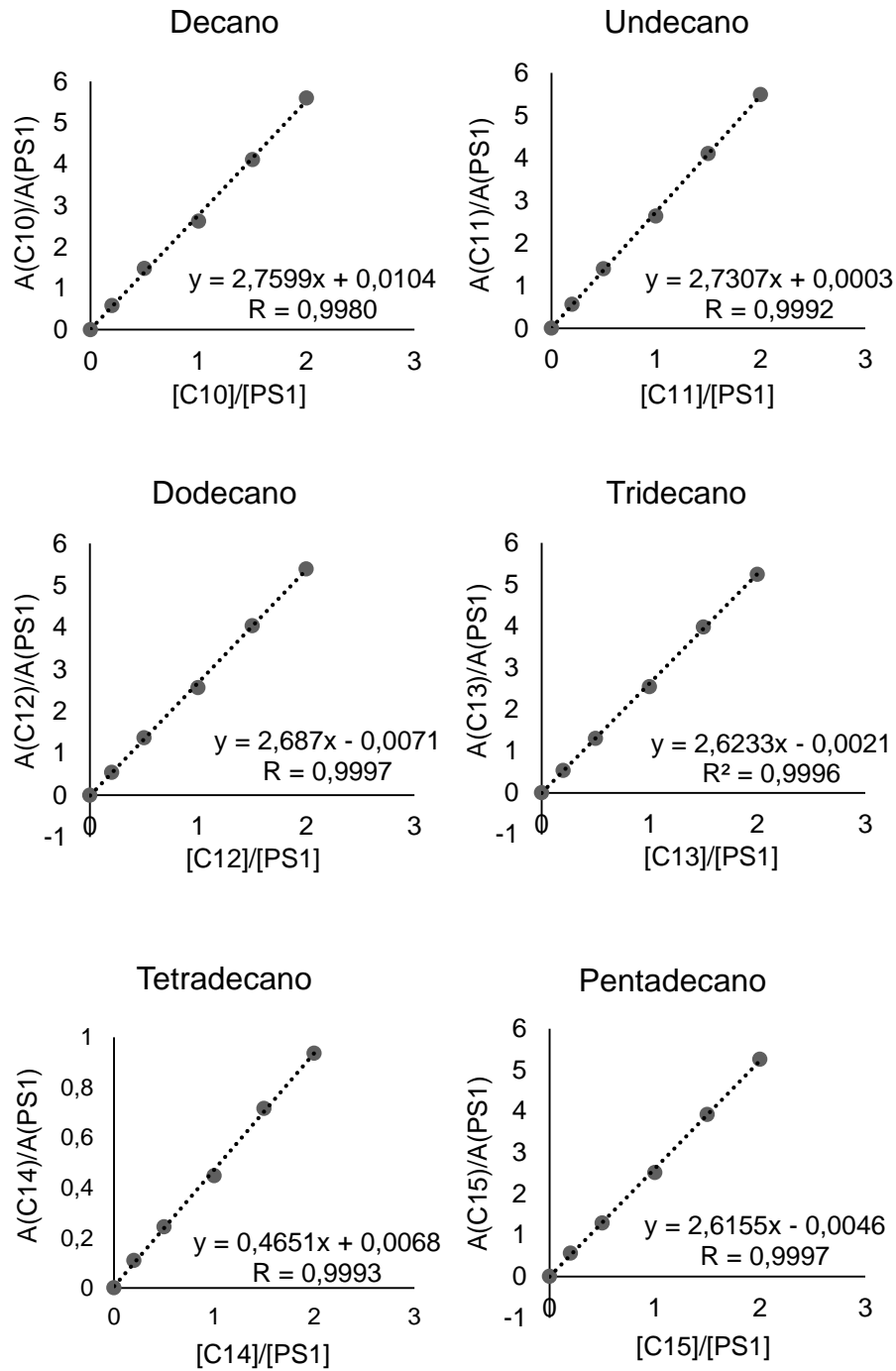
#### **4.1.1 Condição otimizada no CG/EM.**

- ❖ *Coluna capilar:* Fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano - Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espessura de filme).
- ❖ *Programação de aquecimento do forno:* Temperatura inicial de 50° C por um minuto, depois aumentando até 290° C na taxa de 6° C min<sup>-1</sup>, a partir deste ponto a temperatura permaneceu por 55 minutos (Figura 10, C).
- ❖ *Tempo total da análise:* 100 minutos.
- ❖ *Gás de arraste:* Hélio ultra puro.
- ❖ *Fluxo da fase móvel:* 1 mL min<sup>-1</sup>.
- ❖ *Deteção:* Espectrômetro de massas operando no modo SCAN com impacto de elétrons de 70 eV.
- ❖ *Temperatura da fonte de íons:* 230° C.
- ❖ *Modo de injeção:* Splitless (tempo de amostragem: 1,25 min).
- ❖ *Temperatura do injetor:* 280° C.

#### **4.2 Curva analítica para os hidrocarbonetos alifáticos.**

As curvas analíticas obtidas para os hidrocarbonetos alifáticos neste trabalho estão apresentadas nas Figuras 12, 13, 14, 15, 16, e 17. Já na Tabela 8, são apresentados a equação de reta obtida para os hidrocarbonetos alifáticos e o coeficiente de Pearson para cada curva analítica (r).

**Figura 12:** Curvas analíticas obtidas para os analitos C10 até C15.



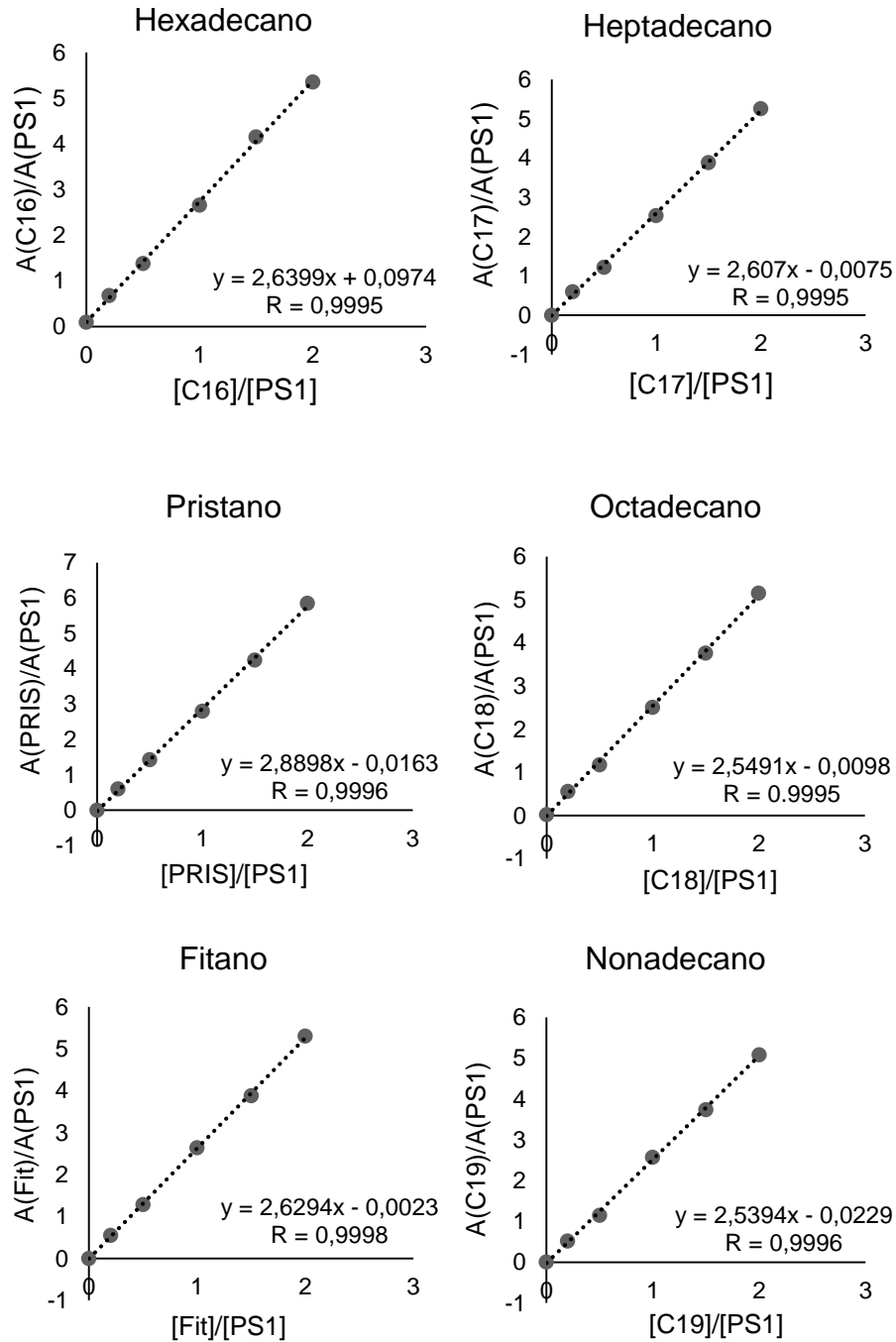
Y = razão das áreas dos picos; X = razão das concentrações.

A = área dos picos; [ ] = concentração.

PS1 = padrão surrogate hexadeceno;

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 13:** Curvas analíticas obtidas para os analitos C16 até C19, pristano e fitano.



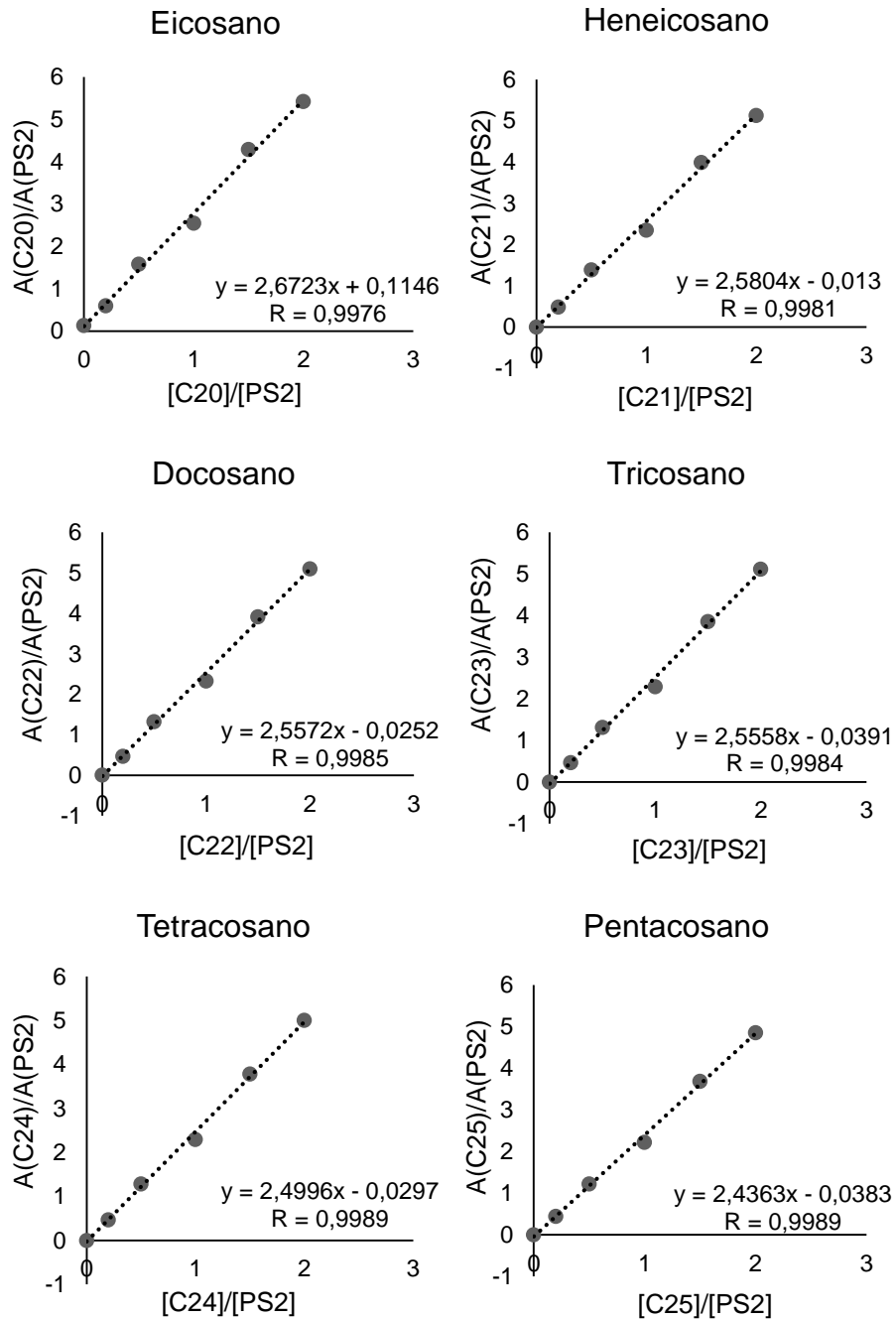
Y = razão das áreas dos picos; X = razão das concentrações.

A = área dos picos; [ ] = concentração.

PS1 = padrão surrogate hexadeceno.

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 14:** Curvas analíticas obtidas para os analitos C20 à C25.



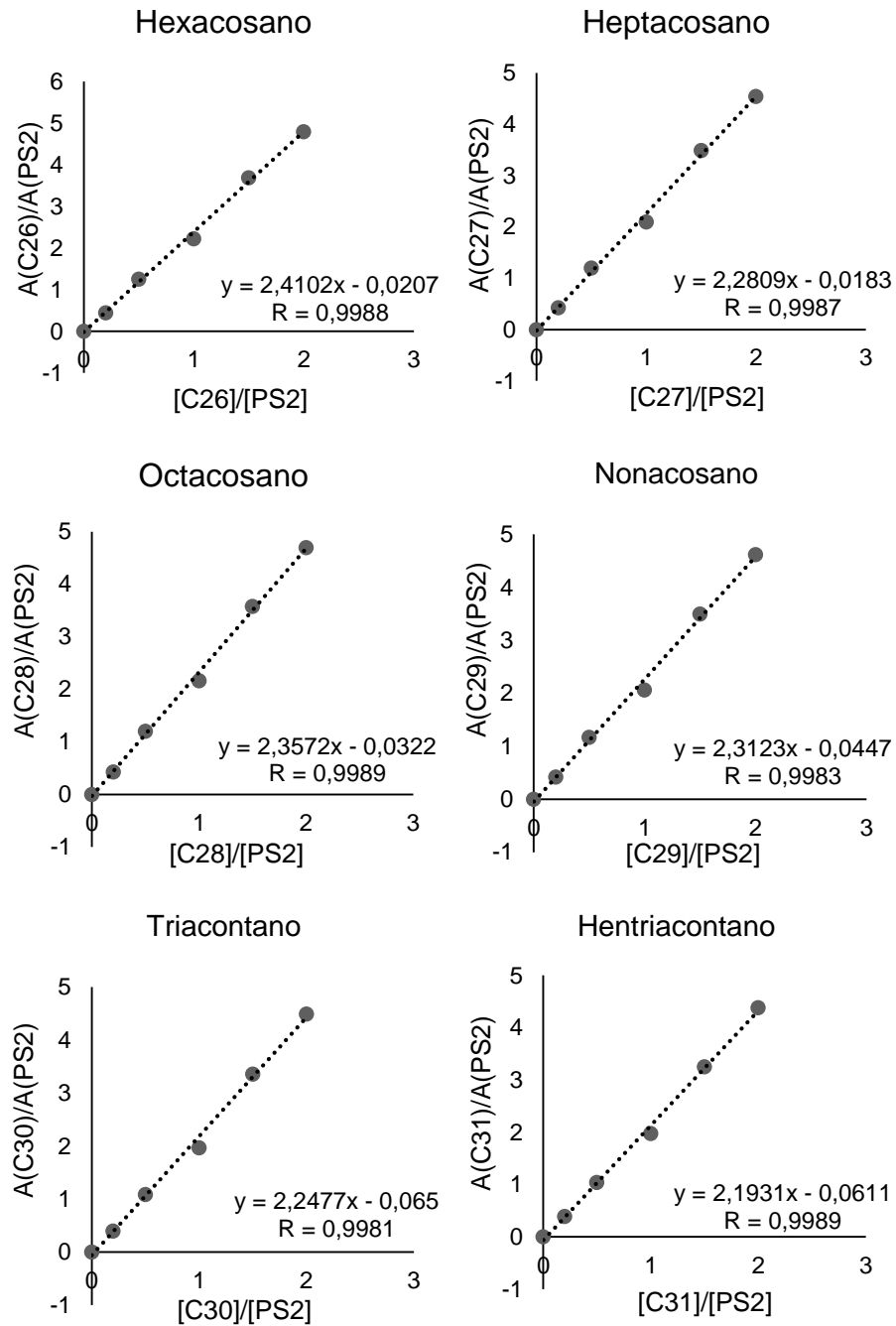
Y = razão das áreas dos picos; X = razão das concentrações.

A = área dos picos; [ ] = concentração.

PS2 = padrão surrogate 1-eicoseno;

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 15:** Curvas analíticas obtidas para os analitos C26 à C31.



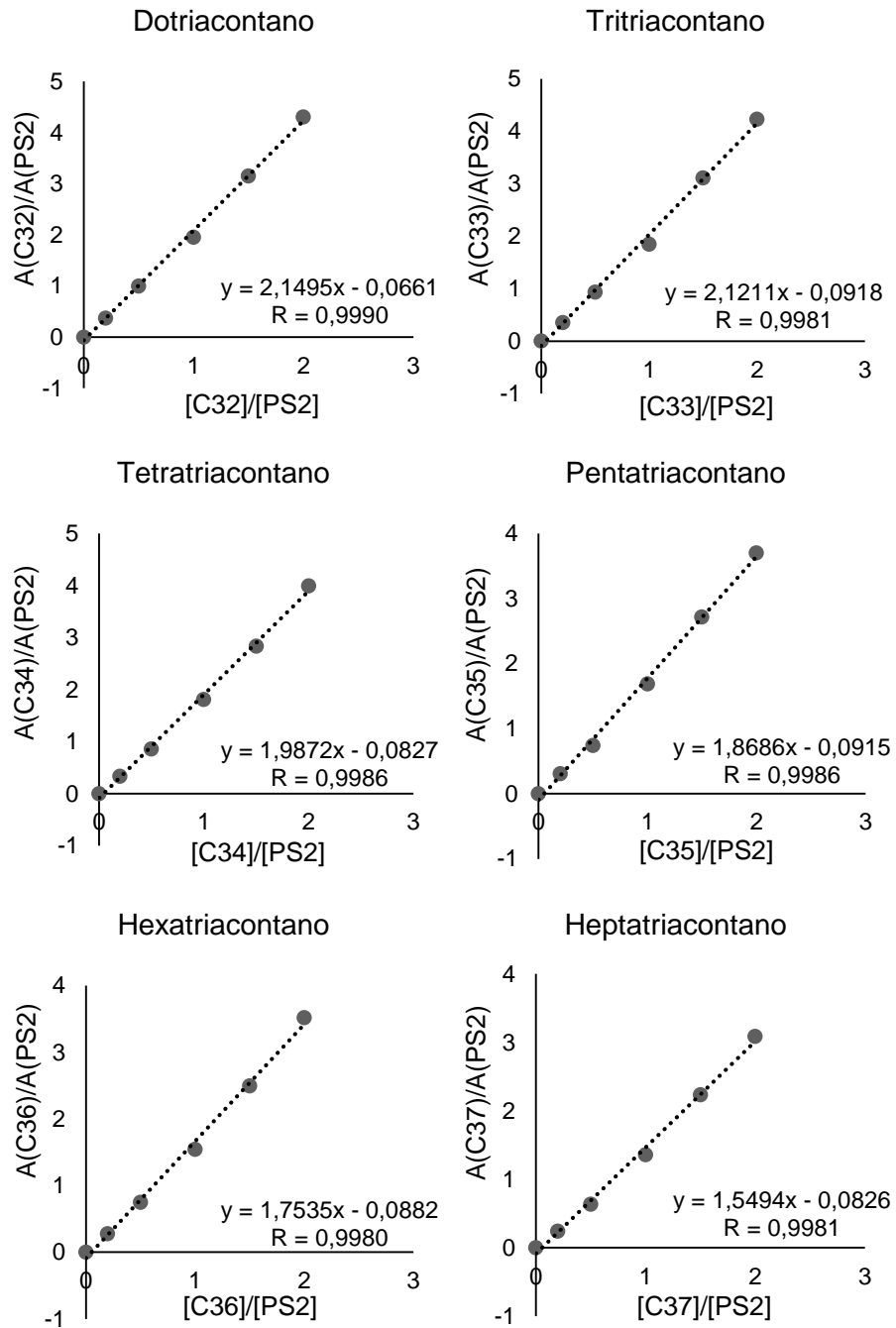
Y = razão das áreas dos picos; X = razão das concentrações.

A = área dos picos; [ ] = concentração.

PS2 = padrão surrogate 1-eicoseno;

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 16:** Curvas analíticas obtidas para os analitos C32 à C37.



Y = razão das áreas dos picos; X = razão das concentrações.

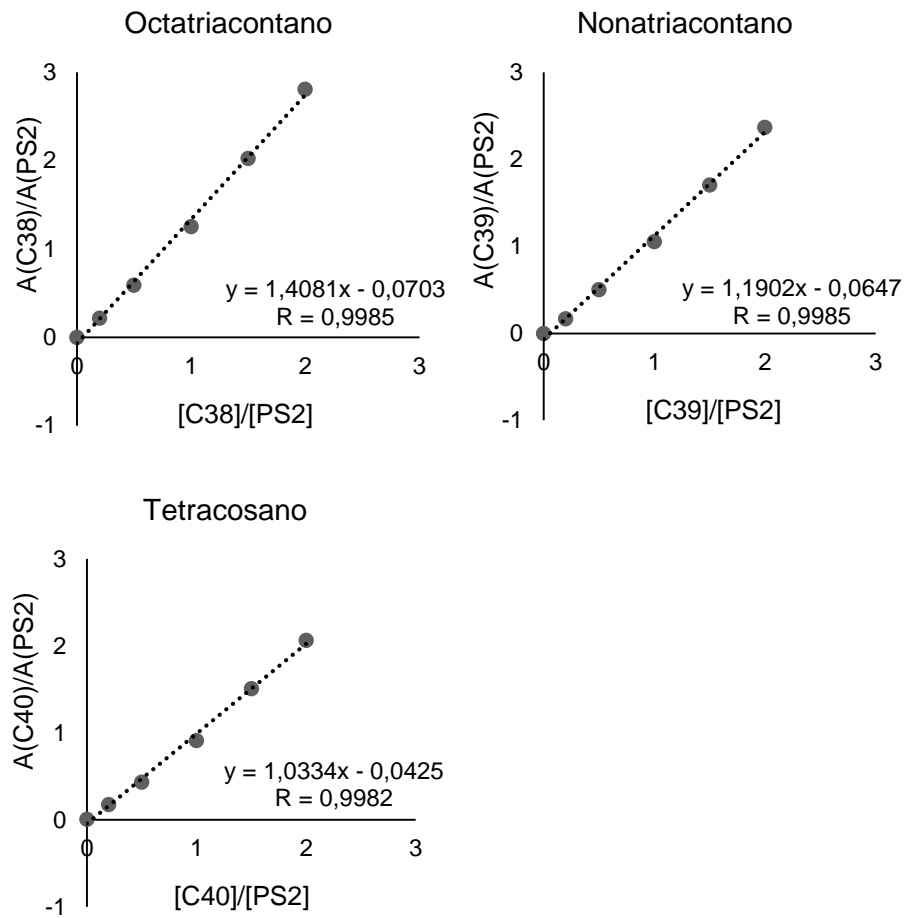
A = área dos picos; [ ] = concentração.

PS2 = padrão surrogate 1-eicoseno;

Fonte: Feito pelo autor.



**Figura 17:** Curvas analíticas obtidas para analitos C38 à C40.



Y = razão das áreas dos picos; X = razão das concentrações.

A = área dos picos; [ ] = concentração.

PS2 = padrão surrogate 1-eicoseno.

Fonte: Feito pelo autor.

**Tabela 8:** Equações da reta das curvas e coeficientes de Pearson (R) obtidos para cada analito.

<b>Padrão Surrogate</b>	<b>Analitos</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>R</b>
Hexadeceno	Decano	$y = 2,7599x + 0,0104$	0,9980
	Undecano	$y = 2,7307x + 0,0003$	0,9992
	Dodecano	$y = 2,6870x - 0,0071$	0,9997
	Tridecano	$y = 2,6233x - 0,0021$	0,9996
	Tetradecano	$y = 0,4651x + 0,0068$	0,9993
	Pentadecano	$y = 2,6155x - 0,0046$	0,9997
	Hexadecano	$y = 2,6399x + 0,0974$	0,9995
	Heptadecano	$y = 2,6070x - 0,0075$	0,9995
	Pristano	$y = 2,8898x - 0,0163$	0,9996
	Octadecano	$y = 2,5491x - 0,0098$	0,9995
	Fitano	$y = 2,6294x - 0,0023$	0,9998
	Nonadecano	$y = 2,5394x - 0,0229$	0,9996
	Eicoseno	Eicosano	$y = 2,6723x + 0,1146$
Heneicosano		$y = 2,5804x - 0,0130$	0,9981
Docosano		$y = 2,5572x - 0,0252$	0,9985
Tricosano		$y = 2,5558x - 0,0391$	0,9984
Tetracosano		$y = 2,4996x - 0,0297$	0,9989
Pentacosano		$y = 2,4363x - 0,0383$	0,9989
Hexacosano		$y = 2,4102x - 0,0207$	0,9988
Heptacosano		$y = 2,2809x - 0,0183$	0,9987
Octacosano		$y = 2,3572x - 0,0322$	0,9989
Nonacosano		$y = 2,3123x - 0,0447$	0,9983
Triacotano		$y = 2,2477x - 0,0650$	0,9981
Hentriacotano		$y = 2,1931x - 0,0611$	0,9989
Dotriacotano		$y = 2,1495x - 0,0661$	0,9990
Tritriacotano		$y = 2,1211x - 0,0918$	0,9981
Tetratriacotano		$y = 1,9872x - 0,0827$	0,9986
Pentatriacotano		$y = 1,8686x - 0,0915$	0,9986
Hexatriacotano		$y = 1,7535x - 0,0882$	0,9980
Heptatriacotano	$y = 1,5494x - 0,0826$	0,9981	
Octatriacotano	$y = 1,4081x - 0,0703$	0,9985	
Nonatriacotano	$y = 1,1902x - 0,0647$	0,9985	
Tetracontano	$y = 1,0334x - 0,0425$	0,9982	

Y= razão das áreas; X= razão das concentrações.

Padrão interno = tetradeceno.

Fonte: Feito pelo autor.

Como apresentado na Tabela 8, os valores de correlação de Pearson obtidos ficaram entre 0,9976 a 0,9998. Todos acima de 0,995, parâmetro idealizado pelo NOAA para análise de poluentes orgânicos. Além do coeficiente de Pearson, o fator de resposta e seu desvio padrão relativo foram averiguados para cada analito e seus

valores encontram-se na Tabela 9. Para todos os analitos, o desvio do fator de resposta variou entre 2,1 a 13,0 %, mantendo-se dentro dos parâmetros estabelecidos pelo NOAA.

**Tabela 9:** Valores do fator de resposta (FR) e desvio padrão relativo (DPR).

<b>Analitos</b>	<b>FR</b>	<b>DPR (%)</b>
<b>C10</b>	2,8	4,9
<b>C11</b>	2,7	2,6
<b>C12</b>	2,7	2,6
<b>C13</b>	2,6	2,1
<b>C14</b>	0,5	8,2
<b>C15</b>	2,6	4,2
<b>C16</b>	2,8	10,6
<b>C17</b>	2,6	8,1
<b>Pristano</b>	2,9	2,9
<b>C18</b>	2,6	6,6
<b>Fitano</b>	2,6	2,6
<b>C19</b>	2,5	4,6
<b>C20</b>	2,9	8,4
<b>C21</b>	2,6	6,7
<b>C22</b>	2,5	5,9
<b>C23</b>	2,5	6,1
<b>C24</b>	2,4	5,0
<b>C25</b>	2,4	5,2
<b>C26</b>	2,4	5,4
<b>C27</b>	2,2	5,8
<b>C28</b>	2,3	5,5
<b>C29</b>	2,2	6,3
<b>C30</b>	2,1	6,5
<b>C31</b>	2,1	5,6
<b>C32</b>	2,0	5,6
<b>C33</b>	1,9	7,9
<b>C34</b>	1,8	7,3
<b>C35</b>	1,7	9,6
<b>C36</b>	1,6	9,3
<b>C37</b>	1,4	10,1
<b>C38</b>	1,3	9,9
<b>C39</b>	1,0	13,0
<b>C40</b>	0,9	7,5

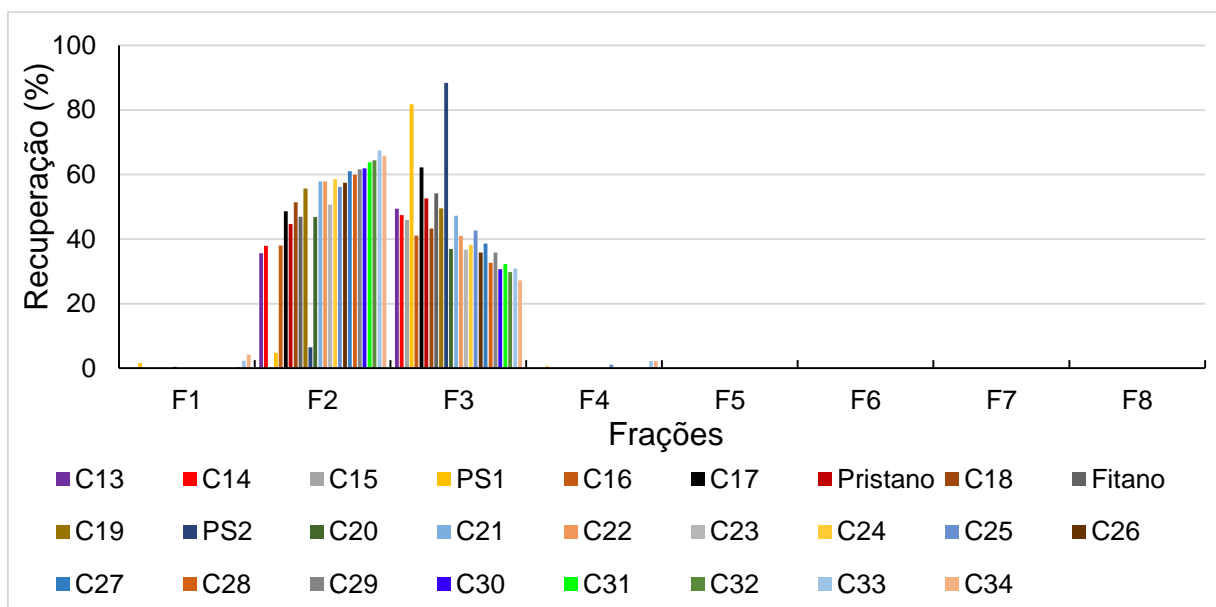
Fonte: Feito pelo autor.

### 4.3 Otimização da eluição dos alcanos alifáticos por cromatografia de adsorção em coluna aberta.

#### 4.3.1 Determinação do volume necessário para eluição dos analitos:

O estudo do volume necessário para eluição dos hidrocarbonetos alifáticos foi executado como descrito no item 3.8. Na Figura 18 estão representados os valores de recuperação para os n-alcanos, isoprenóides e os padrões surrogates (PS1-hexadeceno, PS2- eicoseno), necessários para calcular os indicadores apresentados na tabela 3 (item 1.4) para cada fração coletada.

**Figura 18:** Percentagens de recuperação obtidas para alguns dos hidrocarbonetos alifáticos que eluíram em cada fração.



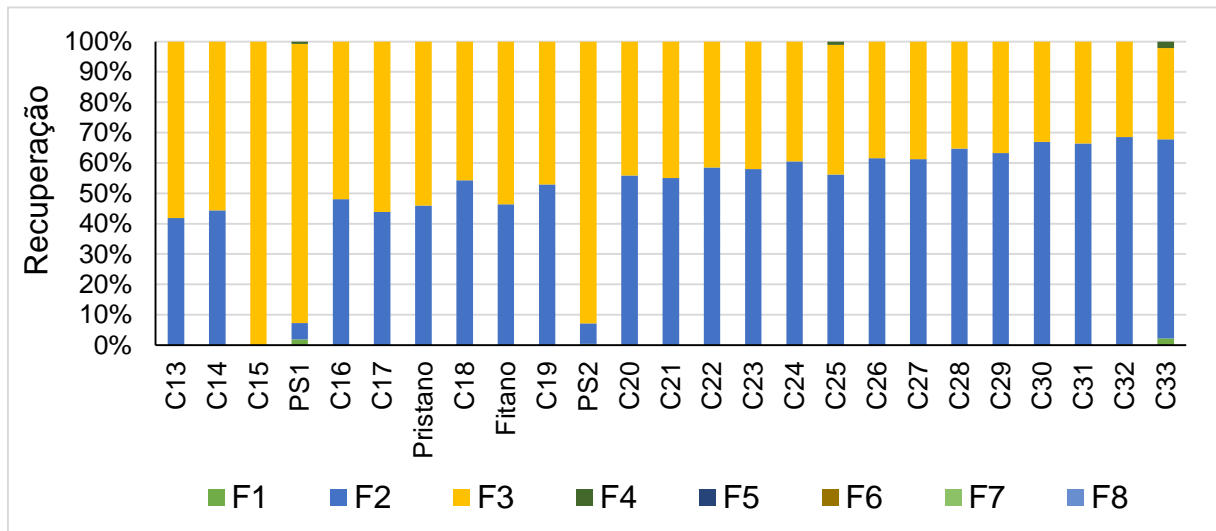
Fonte: Feito pelo autor.

Como apresentado na Figura 18, os hidrocarbonetos alifáticos eluem em maiores percentagens nas frações 2 e 3, mas a eluição total para os analitos ocorreu até a fração 4, com volume total de 14,0 mL de n-hexano.

A recuperação média para a fração 1 foi de  $0,3 \pm 0,9$  %, na fração 2 de  $49,0 \pm 19,0$  %, na fração 3 de  $44,0 \pm 12,0$  % e na fração 4 de  $0,2 \pm 0,6$  %. A recuperação obtida para os analitos variou de 45 % (pentadecano) a 102 % (hexatriacontano), com média de recuperação total para as quatro frações de  $93,5 \pm 34,9$  %.

A Figura 19 apresenta a recuperação dos analitos em cada fração considerando o total recuperado como sendo de 100 % de recuperação, ficando mais evidente essa leve tendência.

**Figura 19:** Percentagens de hidrocarbonetos alifáticos que eluíram em cada fração.



Fonte: Feito pelo autor.

Para garantir que os analitos sofressem eluição total, o volume otimizado para eluição dos hidrocarbonetos alifáticos foi de 16,0 mL, pois este leva em consideração 2/3 do volume da fração 5. Esse volume é importante para diminuir perdas, uma vez que nesta fração pode estar ocorrendo eluição dos analitos numa faixa de concentração não detectável.

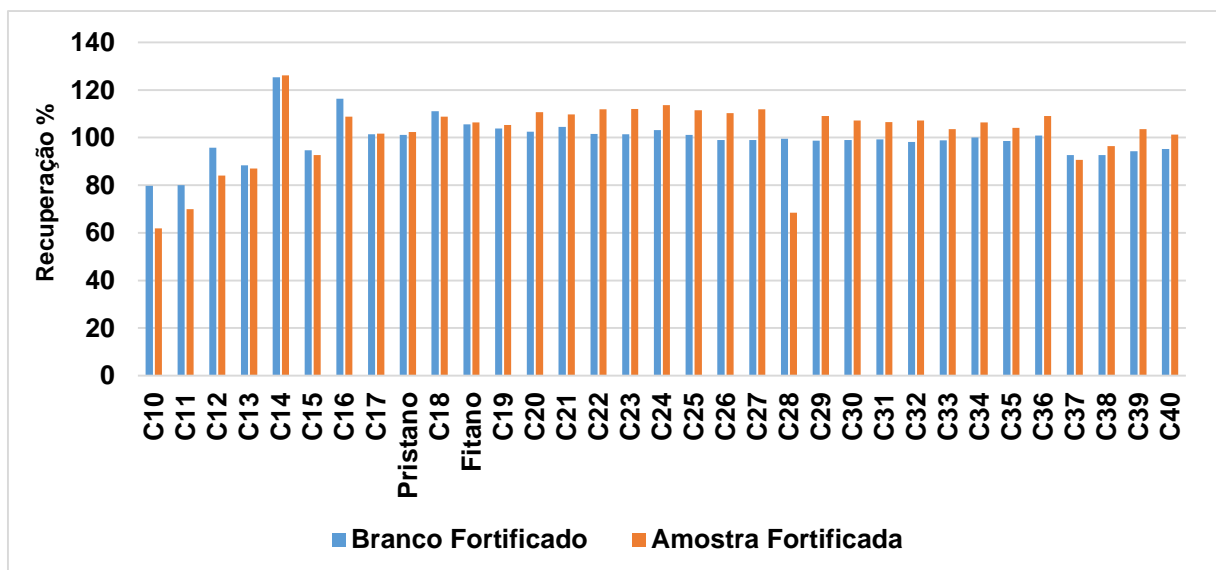
#### 4.3.2 Estudo de recuperação para o volume otimizado:

Após a determinação do volume necessário para eluição dos analitos, foi conduzido um estudo de recuperação em branco fortificado (n=2) e extrato de amostra fortificada (n=2) com  $5 \text{ ng } \mu\text{L}^{-1}$ . Na Figura 20 estão representados os valores de recuperação para os n-alcenos (C10-C40) e isoprenóides utilizando o volume otimizado de 16,0 mL para eluição.

A recuperação dos compostos no branco fortificado variou de 79,7 a 111,1 % e para a amostra fortificada variou de 61,8 a 113,6 %. Sendo a recuperação média para os analitos no branco fortificado foi de  $(99,5 \pm 10,5) \%$ , enquanto que para a amostra fortificada foi de  $(105,4 \pm 16,6) \%$ .

Observa-se que os analitos apresentaram um comportamento semelhante ao compararmos o branco fortificado e a amostra fortificada. Octacosano (C28) foi o único analito que apresentou comportamento fora do padrão, com uma recuperação de  $(68,4 \pm 0,1) \%$  na amostra fortificada e no branco de  $(99,5 \pm 0,8) \%$ .

**Figura 20:** Recuperações obtidas para eluição dos analitos em extratos de branco e amostra fortificada utilizando 16,0 mL de n-hexano.



Fonte: Feito pelo autor.

#### **4.4 Estudo da otimização da extração dos alcanos alifáticos por planejamento *Box-Behnken* 3<sup>3</sup>.**

O planejamento de experimentos com triplicata no ponto central foi realizado como descrito no item 3.9. Na Tabela 10 estão apresentados os resultados das recuperações para cada composto em cada experimento.

Como o n-alcano nonano não apresentou bom valor de recuperação e, o mesmo teve uma variação muito grande entre os experimentos 13, 14 e 15 (ponto central em triplicata), optou-se em não utilizá-lo para a otimização de extração dos alcanos alifáticos em sedimentos pelo planejamento *Box-Behnken* 3<sup>3</sup>, uma vez que este, utiliza da média de recuperação dos analitos para descrever o modelo de resposta das substâncias frente as variáveis estudadas, o que pode causar uma variação na resposta de recuperação média proposta pelo modelo. Desta forma, para o tratamento dos dados pelo planejamento *Box-Behnken* 3<sup>3</sup> foram considerados os resultados de recuperação obtidos para o C10 a C40.

Esses baixos valores de recuperação podem estar relacionados a maior volatilidade dessas substâncias em relação aos demais, o que ocasionaria maiores perdas durante as etapas de tratamento dos extratos.

A recuperação do padrão *surrogate* hexadeceno para os 15 experimentos variou entre 46,3 a 98,9 %, enquanto que a recuperação do eicoseno foi de 52,2 a 111,4 %, dentro da faixa de recuperação estipulada pelo NOAA.

Nota-se que para os alcanos alifáticos de maior peso molecular (>C20) em relação ao nonano, as recuperações apresentaram um menor intervalo de variação nos experimentos 13, 14 e 15 (ponto central em triplicata), proporcionando baixos valores de desvio padrão. Estes, possuem menor volatilidade em relação ao n-alcano nonano, conseqüentemente menores são as perdas por volatilização.

De todas as condições do planejamento, a que apresentou menor recuperação média foi o experimento 12, com 30 minutos para cada extração, 12 mL de solvente e utilizando uma mistura de solventes (1:1) de acetona/n-hexano.

**Tabela 10:** Resultados de recuperação para os n-alcenos e isoprenóides para cada experimento.

Alcanos	% RECUPERAÇÃO														
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15
C9	4	12	34	35	23	25	7	32	6	20	29	13	6	37	50
C10	37	53	38	94	35	43	22	47	32	66	36	21	45	37	55
C11	48	56	54	74	48	58	35	56	40	52	48	33	47	44	60
C12	57	78	45	163	57	48	50	65	59	131	55	22	93	49	65
C13	70	79	73	89	68	76	62	76	65	76	67	45	70	64	74
C14	71	90	56	154	59	66	73	85	91	154	72	35	115	58	72
C15	92	95	86	96	87	96	94	94	93	89	94	64	87	87	89
C16	87	92	87	116	92	83	94	94	99	121	90	59	107	84	90
C17	97	92	98	96	101	93	99	93	100	98	95	71	96	98	96
Pris	97	91	100	91	105	92	100	92	100	93	94	73	95	96	96
C18	100	95	99	107	105	92	103	94	105	111	98	70	107	97	99
Fit	102	98	103	98	105	96	104	96	106	100	99	75	102	101	98
C19	105	95	105	98	105	95	107	95	105	99	100	77	101	104	102
C20	100	97	81	84	100	98	103	100	109	105	94	78	101	97	98
C21	102	99	100	88	100	102	103	101	111	103	99	79	102	100	100
C22	103	101	101	87	101	100	103	103	109	104	97	77	101	100	100
C23	104	102	103	91	100	105	106	104	116	106	112	80	108	106	105
C24	105	103	102	89	102	105	107	107	115	107	105	80	108	105	104
C25	108	102	101	92	105	107	109	103	117	108	107	82	108	106	108
C26	106	106	105	89	106	109	108	106	114	108	106	84	110	107	106
C27	112	109	106	92	107	110	113	108	116	112	108	83	113	113	110
C28	104	105	102	92	106	114	110	110	116	107	111	85	112	109	107
C29	112	111	104	94	111	112	111	108	120	115	115	87	115	119	113
C30	112	115	110	99	111	115	115	114	120	116	120	90	120	115	114
C31	117	117	109	98	115	117	119	114	131	128	124	93	123	127	117
C32	115	116	109	102	113	115	113	115	121	118	122	94	122	119	115
C33	120	123	110	101	120	123	124	115	126	135	128	93	128	119	118
C34	122	124	117	106	120	122	117	117	128	120	122	98	127	121	120
C35	130	127	118	111	127	125	127	123	133	132	134	103	130	127	129
C36	134	129	125	113	132	128	124	126	133	132	127	109	136	128	132
C37	110	108	104	93	104	105	107	103	111	118	101	84	110	103	109
C38	111	109	102	102	96	105	104	102	109	123	89	85	110	101	105
C39	112	108	101	91	106	104	104	100	107	123	85	86	109	100	106
C40	123	111	109	104	113	114	111	108	112	137	92	94	117	105	111

Fonte: Feito pelo autor.



Na Tabela 11, estão apresentados os valores de recuperação média obtida em cada experimento, bem como a matriz com as condições das análises.

**Tabela 11:** Matriz do planejamento *Box-Behnken* 3<sup>3</sup> e os valores de recuperação média obtida para os n-alcenos (C10-C40) e os isoprenóides.

Ensaio	% n-hex	Tempo/min	Volume/mL	Médias de recuperação	Ordem de execução
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		
1	-1	-1	0	100,70	10
2	+1	-1	0	101,07	14
3	-1	1	0	95,79	3
4	+1	1	0	99,84	13
5	-1	0	-1	98,83	8
6	+1	0	-1	99,15	6
7	-1	0	+1	99,54	7
8	+1	0	+1	99,23	1
9	0	-1	-1	105,10	12
10	0	+1	-1	110,40	4
11	0	-1	+1	98,33	5
12	0	+1	+1	75,47	2
13	0	0	0	105,30	11
14	0	0	0	98,36	15
15	0	0	0	100,70	9

% n-hex: (-) 25; (0) 50; (+) 75; Tempo (min): (-) 10; (0) 20; (+) 30; Volume (mL): (-) 8; (0) 10; (+) 12. Fonte: Feito pelo autor.

Com os valores de recuperação média para os analitos, adquiridos para cada ensaio, foi abordado uma avaliação dos efeitos de cada um dos parâmetros, além de suas interações, como mostrado na Tabela 12 para a construção de um modelo de previsão da recuperação para a extração.

**Tabela 12:** Valores dos efeitos, seus respectivos erros e valores de  $t_{\text{calc}}$ .

<b>Coeficientes</b>	<b>Efeito</b>	<b>Erro</b>	<b><math>t_{\text{calc}}</math></b>
<b>M</b>	101,468	2,046	49,590
<b>% n-hex</b>	0,551	1,253	0,440
<b>t</b>	-2,958	1,253	2,360
<b>V</b>	-5,123	1,253	4,088
<b>% n-hex<sup>2</sup></b>	-0,137	1,844	0,074
<b>t<sup>2</sup></b>	-1,983	1,844	1,075
<b>V<sup>2</sup></b>	-2,142	1,844	1,161
<b>% n-hex x t</b>	0,921	1,772	0,520
<b>% n-hex x V</b>	-0,156	1,772	0,088
<b>t x V</b>	-7,048	1,772	3,977

M: média; t: tempo; V: volume; n-hex: n-hexano. Fonte: Feito pelo autor.

Os valores de t calculado para cada um dos efeitos e a interação entre os mesmos mostrou-se não ser significativa à um nível de 95 % de confiança, pois o  $t_{\text{calculado}}$  ( $t_{\text{calculado}} = \text{efeito/erro}$ ) foi menor que o  $t_{\text{tabelado}} = 4,303$ .

Desta maneira, foi realizado estudo para a falta de ajuste do modelo aplicando o teste da análise de variância (ANOVA) e seus resultados encontram-se na Tabela 13.

**Tabela 13:** Valores da ANOVA para avaliar o modelo obtido.

<b>SQ<sub>faj</sub></b>	<b>SQ<sub>ep</sub></b>	<b>MQ<sub>faj</sub></b>	<b>MQ<sub>ep</sub></b>	<b>F<sub>calc</sub></b>
513,86	25,12	81,65	12,56	6,50

Fonte: Feito pelo autor.

Sendo:

SQ<sub>faj</sub> = soma quadrática da falta de ajuste;

SQ<sub>ep</sub> = soma quadrática do erro puro;

MQ<sub>ep</sub> = média quadrática do erro puro;

MQ<sub>faj</sub> = média quadrática da falta de ajuste.

O número de graus de liberdade para a média quadrática de falta de ajuste (MQfaj) é 3 e para a média quadrática de erro puro (MQep) é 2, assim o valor de  $F_{\text{tabelado}}$ , para o nível de 95% é 19,6. Desta forma, verificou-se que não houve falta de ajuste do modelo, uma vez que  $F_{\text{calculado}} = 6,50$  ( $F_{\text{calculado}} = \text{MQ}_{\text{faj}}/\text{MQ}_{\text{ep}}$ ) foi menor que  $F_{\text{tabelado}}$ . Os valores médios de recuperação obtidos foram utilizados para construção do modelo representado pelas superfícies de respostas e pela equação 8 abaixo:

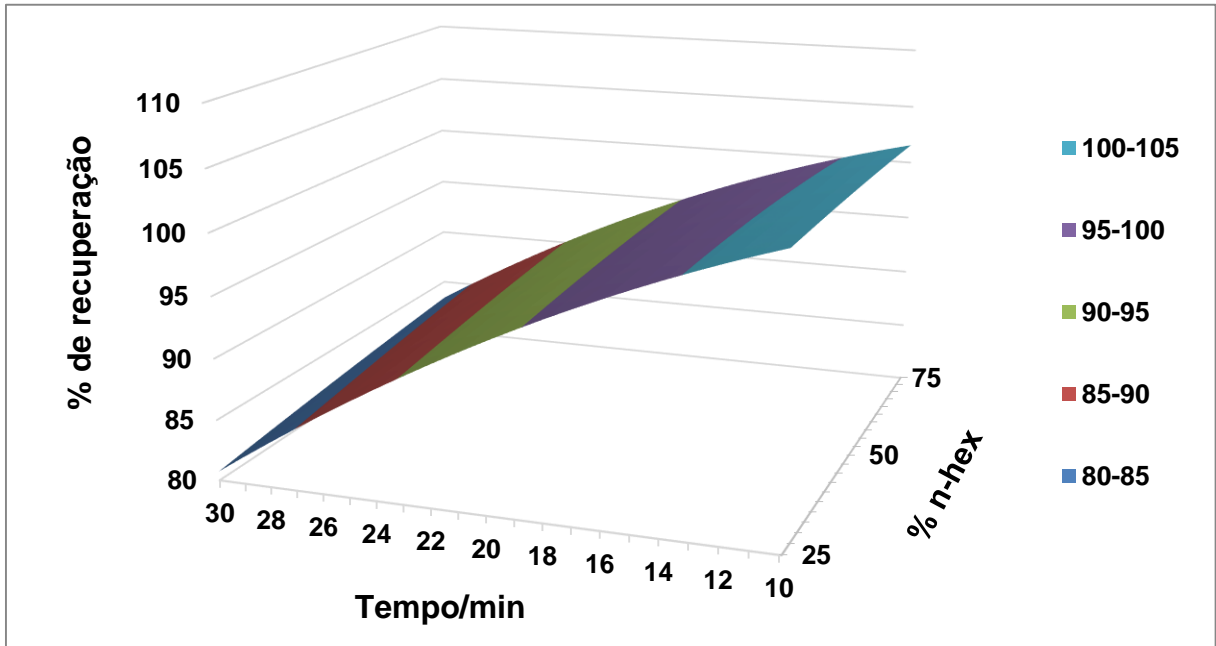
$$\% \text{ Rec} = 101,468 (\pm 2,046) + 0,551 (\pm 1,253) * \% \text{n-hex} - 2,958 (\pm 1,253) * t - 5,123 (\pm 1,253) * V - 0,137 (\pm 1,844) * \% \text{n-hex}^2 - 1,983 (\pm 1,844) * t^2 - 2,142 (\pm 1,844) * V^2 + 0,921 (\pm 1,772) * \% \text{n-hex} * t - 0,156 (\pm 1,772) * \% \text{n-hex} * V - 7,048 (\pm 1,772) * \text{tempo} * V.$$

(Equação 8)

Na Figura 21 temos representada a superfície de resposta para extração dos alcanos alifáticos, observa-se que quanto menor o tempo de extração, maior são os valores de recuperação média propostos. No entanto, ao fixarmos um determinado tempo de extração, pode-se notar que a percentagem de n-hexano na mistura de solventes não apresentou variações significativas nas recuperações.

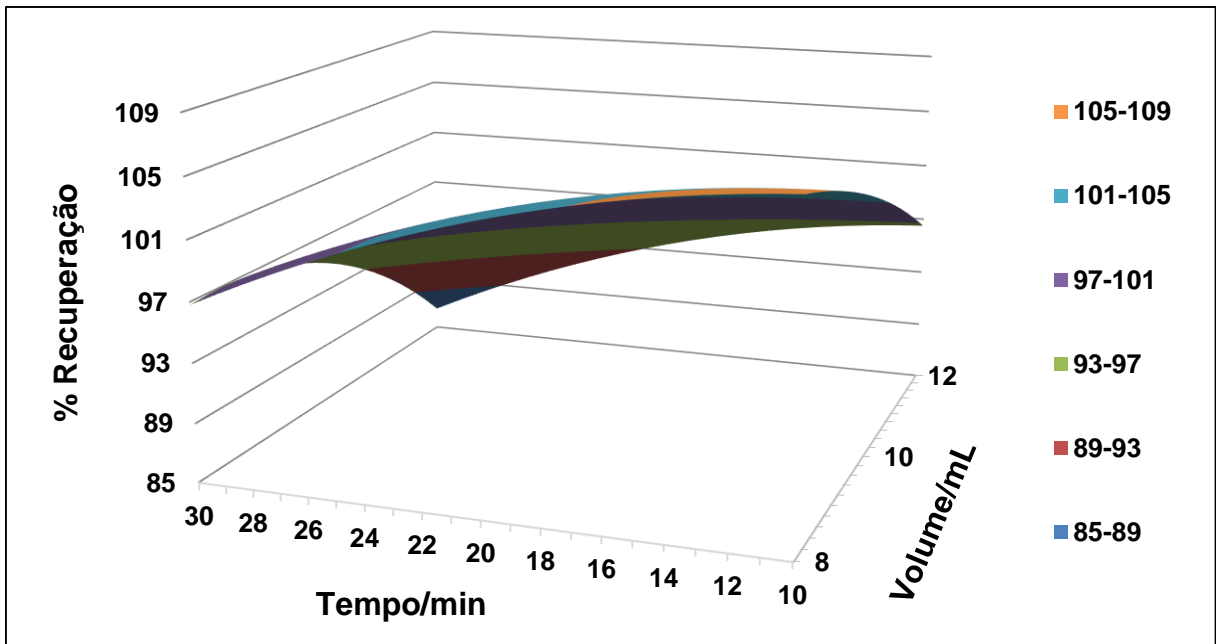
Na Figura 22, temos representada a superfície de resposta obtida para as variáveis volume de solvente e tempo de extração. Ao observarmos o modelo que a superfície propõe, fica evidente que para um volume de extração próximo de 8 mL e para um tempo entre 10 a 16 minutos as recuperações são máximas entre 105 a 109 %, sendo que, a condição com maior valor de recuperação é a utilizando 10 minutos de extração e 8 mL de volume de solvente.

**Figura 21:** Superfície de resposta de recuperação média para as variáveis tempo de extração e percentagem de n-hexano na mistura de solventes para os 30 alcanos alifáticos.



Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 22:** Superfície de resposta de recuperação média para as variáveis tempo de extração e volume de solvente gasto na extração para os 30 alcanos alifáticos.



Fonte: Feito pelo autor.

Uma vez que as recuperações médias sugeridas pelos modelos apresentados possuem ótimos valores para todas as condições e a percentagem de n-hexano na mistura de solventes demonstrou ser um fator indiferente para a extração, faz-se interessante a utilização de uma condição para extração dos hidrocarbonetos alifáticos por ultrassom que necessite de uma menor percentagem de n-hexano na mistura de solvente, pois o mesmo gera mais danos ao meio ambiente que a acetona.

Durante esses estudos, observou-se que 8 mL de volume de mistura de solvente para a extração era insuficiente para cobrir os 10 g de sedimento em algumas amostras, em decorrência da granulometria.

Observa-se na Figura 22 que para 10 mL de volume de solvente a recuperação sugerida pela superfície encontra-se em um intervalo de 101 a 105 %, não diferenciando do valor sugerido para o volume de 8 mL entre 105 a 109%. Dessa forma, a condição escolhida para a extração dos analitos não foi a prevista pelo modelo e sim a condição com tempo de execução de 10 minutos, utilizando volume de solvente 10 mL e menor percentagem de n-hexano (25%) na mistura de solventes.

#### ***4.5 Estudo da recuperação dos hidrocarbonetos alifáticos na condição de extração escolhida.***

Após a escolha da condição de extração dos n-alcenos e isoprenóides foi realizado estudo de recuperação em branco fortificado e amostra fortificada. Para tanto, realizou-se a análise de 5 brancos fortificados e de 2 brancos normais, além de 6 amostras fortificadas e duas amostras normais na condição escolhida. Toda a metodologia de preparo da amostra seguiu o esquema apresentado do item 3.9 (Figura 8).

Procedeu-se a fortificação para que a concentração dos analitos ficasse 500 ng g<sup>-1</sup> no volume final. Na Tabela 14 encontram-se os valores de média de recuperação para cada analito obtidos neste estudo de fortificação para o branco e para a amostra para cada hidrocarboneto alifático.

Para o branco fortificado a recuperação dos analitos variou de (61,0 a 115,0) %, já para a amostra fortificada a recuperação foi entre (55,4 a 110,0) %. Valores estes que se enquadram nos critérios estabelecidos para avaliação do método neste trabalho.

Os analitos decano, undecano e tridecano foram os únicos que tanto na amostra fortificada quanto para o branco fortificado tiveram recuperações abaixo dos 80 %. Para as substâncias de médio e alto peso molecular as recuperações permaneceram entre (84,7 a 110,0) % para a amostra fortificada e de (80,1 a 115,0) % para o branco fortificado.

A condição de extração por ultrassom otimizada mostrou-se quantitativa para os analitos estudados, a média de recuperação para a amostra fortificada foi de  $(98 \pm 12)$  % e de  $(95 \pm 12)$  % para o branco fortificado. Em todos os experimentos desse estudo, a recuperação do padrão surrogate hexadeceno variou de 76,4 a 122,2 % e o eicoseno foi de 93,7 a 134,3 %.

Todavia, os valores de recuperação obtidos para as substâncias de baixo, médio e alto peso molecular, convergem com os parâmetros estabelecidos pelo NOAA, em que a recuperação de poluentes orgânicos devem permanecer entre 50 a 120 % para mais de 80 % dos analitos em estudos para amostras ambientais.

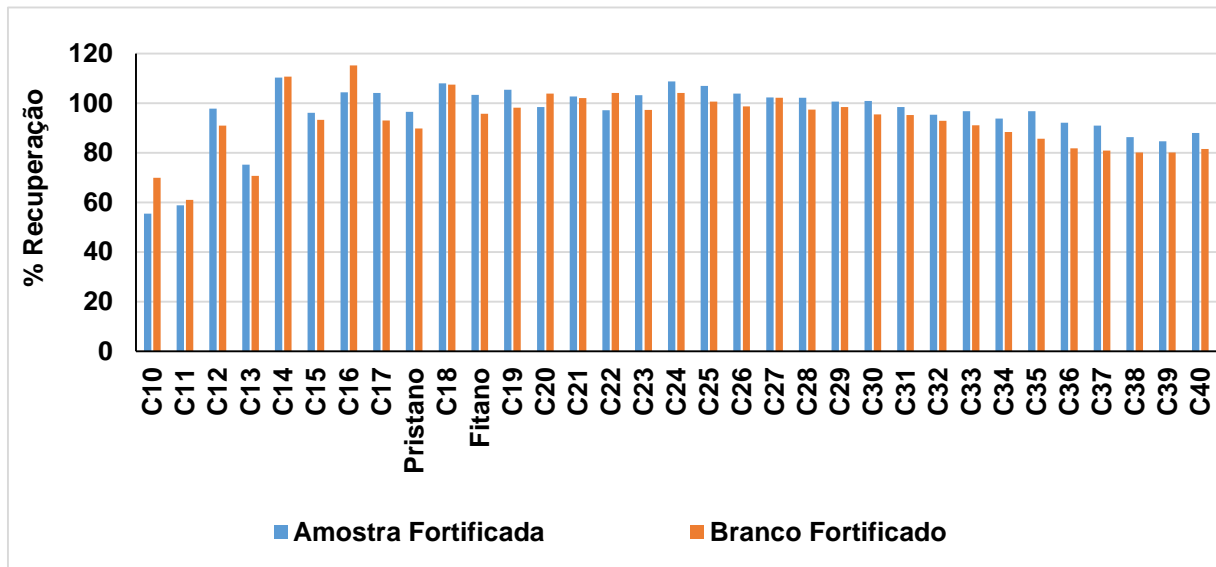
Na Figura 23 é possível ter uma melhor visualização da recuperação para cada composto e em ambas matrizes.

**Tabela 14:** Valores de recuperação e desvio padrão relativo para cada analito nos estudos de branco fortificado (n=5) e amostra fortificada (n=6).

Analitos	Média de Recuperação (%)			
	Amostra fortificada		Branco Fortificado	
	Recuperação (%)	DPR (%)	Recuperação (%)	DPR (%)
C10	55,4	10,8	70,0	4,8
C11	58,8	7,7	61,0	7,0
C12	97,8	15,0	90,9	7,0
C13	75,3	9,8	70,7	4,7
C14	110,0	19,4	110,7	5,1
C15	96,1	10,3	93,3	2,3
C16	104,0	10,1	115,0	4,1
C17	104,0	13,1	93,0	2,5
Pristano	96,5	10,2	89,7	2,2
C18	108,0	8,2	107,0	1,5
Fitano	103,0	10,1	95,8	2,3
C19	105,0	10,5	98,2	4,8
C20	98,4	11,0	103,0	4,8
C21	102,0	11,3	102,0	4,2
C22	97,1	9,6	104,0	4,1
C23	103,0	12,4	97,3	2,0
C24	108,0	11,3	104,0	4,1
C25	107,0	11,2	100,0	3,5
C26	103,0	11,6	98,7	4,4
C27	102,0	10,8	102,0	3,3
C28	102,0	10,4	97,5	4,7
C29	100,0	10,6	98,4	4,5
C30	100,0	9,6	95,5	4,9
C31	98,4	9,0	95,2	4,5
C32	95,4	8,4	92,9	4,9
C33	96,8	7,9	91,1	4,3
C34	93,8	7,8	88,4	4,3
C35	96,8	7,1	85,7	4,5
C36	92,2	6,7	81,7	5,0
C37	91,0	7,0	80,9	5,3
C38	86,3	6,5	80,1	5,5
C39	84,7	7,3	80,2	5,9
C40	88,0	6,1	81,5	6,3
Recuperação média	98		95	
Desvio padrão	12		12	

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 23:** Resultados da recuperação obtida para os n-alcenos e isoprenóides para a amostra fortificada e para o branco fortificado.



Fonte: Feito pelo autor.

#### 4.6 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os valores de limite de detecção e quantificação foram calculados para cada analito como descrito no item 3.10. Na Tabela 15 encontram-se os valores obtidos para o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e o desvio padrão relativo (DPR) para os analitos.

O limite de detecção obtidos variaram de 0,02 a 0,41 mg L<sup>-1</sup> e 1,97 a 19,01 ng g<sup>-1</sup> peso seco, já o limite de quantificação variou de 0,06 a 1,35 mg L<sup>-1</sup> e 6,58 a 63,37 ng g<sup>-1</sup> peso seco. A recuperação dos surrogates obtidas em cada experimento variou de 81 a 93 % para o hexadeceno e de 85 a 103 % para o eicoseno, mantendo dentro da margem estabelecida para a análise.



**Tabela 15:** Valores de DPR, LD e LQ para cada analito (n = 5).

Analitos	DPR (%)	LD (mg L <sup>-1</sup> )	LQ (mg L <sup>-1</sup> )	10 g de sedimento		
				DPR (%)	LD (ng g <sup>-1</sup> )	LQ (ng g <sup>-1</sup> )
C10	5,81	0,09	0,31	4,39	7,00	23,35
C11	5,97	0,13	0,42	4,86	10,20	34,00
C12	1,36	0,14	0,47	1,48	15,22	50,74
C13	5,78	0,16	0,52	4,62	12,31	41,02
C14	2,58	0,23	0,77	0,94	14,72	49,08
C15	2,82	0,11	0,38	2,95	6,31	21,05
C16	2,87	0,09	0,29	2,06	9,27	30,90
C17	1,88	0,08	0,27	1,91	8,28	27,59
Pristano	1,72	0,06	0,20	1,73	6,15	20,50
C18	0,27	0,02	0,06	0,28	1,97	6,58
Fitano	2,18	0,09	0,30	2,32	9,67	32,24
C19	2,43	0,10	0,34	2,80	11,90	39,68
C20	3,21	0,07	0,24	3,11	5,31	17,70
C21	2,42	0,11	0,37	2,06	9,38	31,26
C22	3,29	0,19	0,64	3,26	19,01	63,37
C23	1,50	0,08	0,27	1,49	7,97	26,57
C24	0,84	0,04	0,15	1,83	9,49	31,62
C25	2,46	0,12	0,40	3,15	15,30	51,00
C26	1,86	0,10	0,32	1,76	9,10	30,32
C27	2,61	0,13	0,42	2,82	13,51	45,03
C28	2,77	0,13	0,43	3,31	15,31	51,04
C29	2,32	0,12	0,40	1,97	9,96	33,21
C30	2,90	0,13	0,45	3,11	14,18	47,28
C31	3,15	0,17	0,57	2,18	11,63	38,78
C32	1,15	0,05	0,17	1,67	7,38	24,61
C33	1,83	0,10	0,33	1,83	9,87	32,90
C34	2,22	0,09	0,31	1,48	6,19	20,64
C35	1,49	0,06	0,21	1,94	8,21	27,38
C36	1,62	0,06	0,21	1,67	6,45	21,50
C37	2,80	0,11	0,35	3,25	12,25	40,82
C38	3,31	0,12	0,41	2,51	9,19	30,64
C39	2,82	0,10	0,34	2,93	10,71	35,69
C40	4,10	0,15	0,49	3,76	13,39	44,63

DPR =desvio padrão relativo; LD= limite de detecção; LQ= limite de quantificação.

Fonte: Feito pelo autor.

O desvio padrão relativo para os hidrocarbonetos alifáticos variou de 0,27 % (octadecano) a 5,97 % (undecano) para 5 réplicas. Segundo Horwitz *et al.* (1982), através da equação 9, pode-se calcular o valor de desvio padrão relativo máximo permitido para o nível de concentração dos analitos estudados. Assim para concentrações na faixa de ng g<sup>-1</sup> o DPR máximo é de aproximadamente 45 %. De

maneira que, o método otimizado mostrou-se com boa precisão com valores de DPR menores que 6%.

$$DPR (\%) = 2^{1 - 0,5 \log(C)} \quad (\text{Equação 9})$$

Sendo: C = concentração em ng g<sup>-1</sup>.

#### ***4.7 Granulometria e teor de carbono orgânico total no sedimento do rio Paraibuna.***

Partículas sedimentares mais finas possuem capacidade de absorver maior teor de matéria orgânica, bem como poluentes orgânicos (Silvio, 2012). A granulometria do sedimento foi realizada na Universidade Federal de Viçosa, seguindo o método de peneiramento e pipetagem descrito pela Embrapa (1997). Na Tabela 16 estão apresentados os teores de areia grossa, silte, areia fina e argila para cada uma das amostras de sedimento coletados do rio Paraibuna.

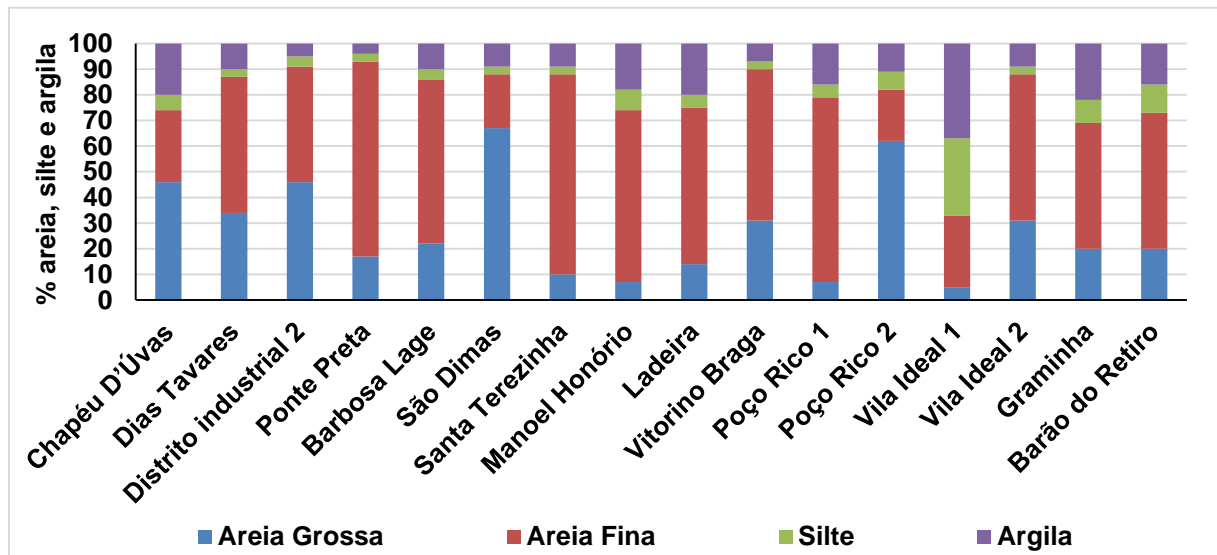
Os pontos de Chapéu D'Úvas, Vila Ideal (1) e Graminha foram os que apresentaram maiores teores de argila, mas apenas Vila Ideal (1) se destaca com o teor de silte, pois ambas partículas sedimentares são as que apresentam maior capacidade em reter matéria orgânica. Na Figura 24, estão demonstradas as percentagens de areia grossa, fina, silte e argila presentes no sedimento nos 16 pontos de coleta.

**Tabela 16:** Teores de areia grossa, areia fina, silte e argila para os pontos coletados e sua classe textual.

Bairros	Teor (%)				Classe textural
	Areia Grossa	Areia Fina	Silte	Argila	
Chapéu D'Úvas	46	28	6	20	Franco-arenosa
Dias Tavares	34	53	3	10	Areia-franca
Distrito industrial 2	46	45	4	5	Areia
Ponte Preta	17	76	3	4	Areia
Barbosa Lage	22	64	4	10	Areia-franca
São Dimas	67	21	3	9	Areia-franca
Santa Terezinha	10	78	3	9	Areia-franca
Manoel Honório	7	67	8	18	Franco-arenosa
Ladeira	14	61	5	20	Franco-arenosa
Vitorino Braga	31	59	3	7	Areia
Poço Rico 1	7	72	5	16	Franco-arenosa
Poço Rico 2	62	20	7	11	Areia-franca
Vila Ideal 1	5	28	30	37	Franco-argilosa
Vila Ideal 2	31	57	3	9	Areia-franca
Graminha	20	49	9	22	Franco-argilo-arenosa
Barão do Retiro	20	53	11	16	Franco-arenosa

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 24:** Distribuição das percentagens do teor de areia fina, grossa, silte e argila no sedimento do Rio Paraibuna em cada ponto de coleta.



Fonte: Feito pelo autor.

Os demais pontos ao longo do rio Paraibuna são constituídos com grandes percentagens de areia fina e em alguns pontos por areia grossa em proporções

diversificadas, conferindo ao perfil sedimentar do rio Paraibuna grande variedade de classes texturais.

Nesses perfis, as partículas sedimentares não apresentam grande capacidade de retenção da matéria orgânica e de poluentes orgânicos (n-alcanos e isoprenóides), mas possuem grande afinidade por compostos polares ou polarizáveis.

Como descrito no item 3.11, a determinação do COT e do teor de carbonato de cálcio seguiu o método de (Ramawamy *et al.*, 2008), afim de averiguar se há relação do mesmo com a granulometria do sedimento e o aporte dos poluentes orgânicos. Os valores obtidos para o COT encontram-se na Tabela 17.

Vila ideal 1 e Manoel Honório foram os pontos que apresentaram maiores valores de % COT com  $(3,5 \pm 0,1) \%$  e  $(2,1 \pm 0,1) \%$  respectivamente. Manoel Honório é um dos pontos centrais de despejo de esgoto doméstico da cidade, em que teoricamente deveria ter maiores valores de matéria orgânica.

Vila Ideal 1 encontra-se próxima a saída do centro da cidade (Figura 4 no item 3.6, ponto 13) e seu alto valor de carbono orgânico pode ser em decorrência do arraste da matéria orgânica pelo fluxo do rio, pelo despejo de esgoto doméstico e pela grande capacidade de adsorção que o sedimento apresenta em função de seus teores de silte e argila. A correlação entre as percentagens de carbono orgânico total e as percentagens de silte +argila é verificada nas Figuras 25 e 26.

Entretanto, o bairro Manoel Honório possui baixo teor de silte, o que lhe confere menor capacidade em reter a matéria orgânica, sendo sua classificação textural franco arenoso.

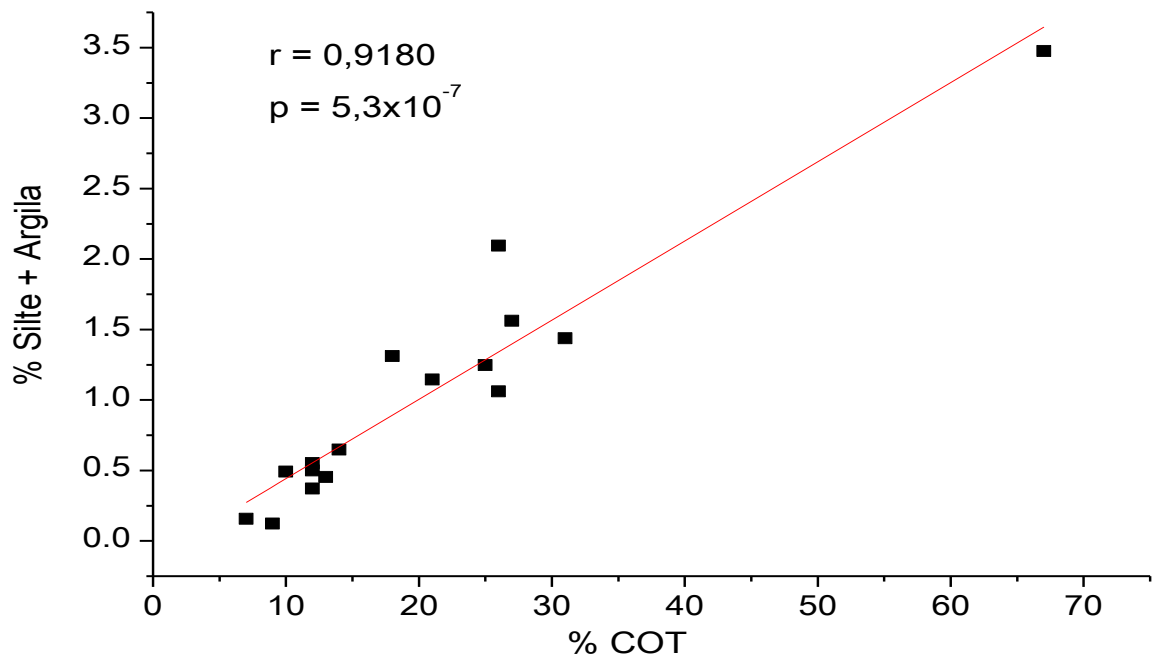
Pela classificação textural Vila Ideal 1 foi o único ponto denominado como sendo franco-argiloso.

**Tabela 17:** Valores percentuais de carbono orgânico e inorgânico presentes nas amostras.

Pontos de Coleta	Teor de CaCO <sub>3</sub> / %	COT/%	Desvio padrão COT/ %
Chapéu D'Úvas	3,51	1,10	0,10
Dias Tavares	1,51	0,45	0,07
Distrito industrial 2	1,07	0,12	0,04
Ponte Preta	8,12	0,20	0,10
Barbosa Lage	1,84	0,65	0,01
São Dimas	1,14	0,37	0,10
Santa Terezinha	1,34	0,55	0,03
Manoel Honório	3,73	2,10	0,10
Ladeira	2,13	1,25	0,10
Vitorino Braga	0,86	0,50	0,20
Poço Rico (1)	2,11	1,10	0,30
Poço Rico (2)	1,86	1,31	0,09
Vila Ideal (1)	5,07	3,47	0,06
Vila Ideal (2)	1,24	0,50	0,01
Graminha	2,91	1,40	0,10
Barão do Retiro	2,75	1,56	0,02

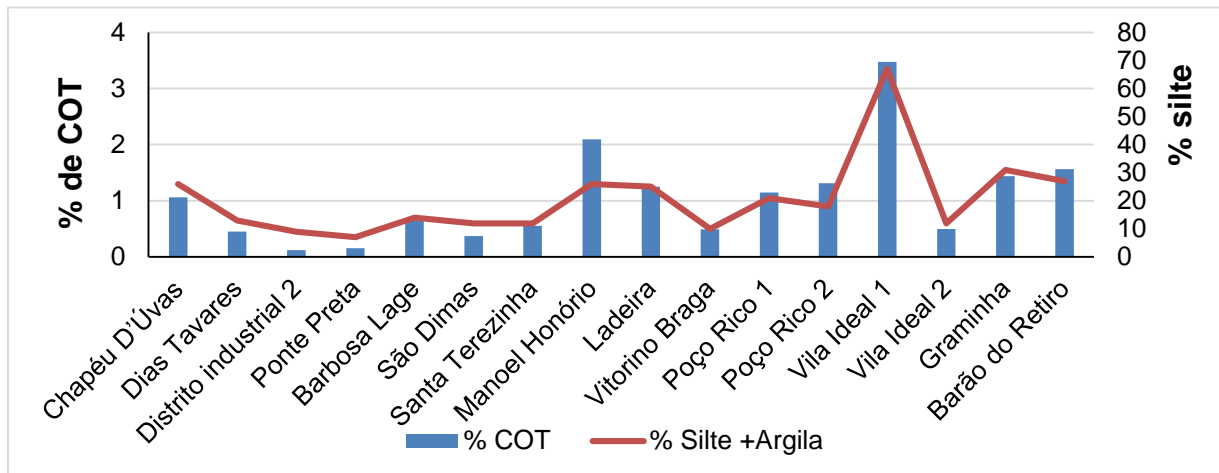
Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 25:** Gráfico de dispersão para correlação entre a % de COT e % silte + argila.



Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 26:** Gráfico da % de COT e da % silte + argila para o sedimento do rio Paraibuna.



Fonte: Feito pelo autor.

#### **4.8 Hidrocarbonetos alifáticos no sedimento do rio Paraibuna.**

As amostras de sedimento do rio Paraibuna foram analisadas seguindo o esquema do fluxograma apresentado no item 3.9 na Figura 8 e utilizando a condição de extração otimizada do item 4.4. Para cada ponto de coleta, foram preparadas duas replicatas e os valores de concentração média em  $\text{ng g}^{-1}$  peso seco obtidos, encontram-se nas Tabelas 18 A e 18 B. As concentrações dos analitos variaram de 22,9 a 629,5  $\text{ng g}^{-1}$  nas amostras de sedimento do rio Paraibuna e o desvio padrão relativo para todos os compostos ficou entre 0,1 % (Tetracosano) a 21,0 % (Tetradecano), permanecendo todos abaixo do limite de 30% estabelecidos pelo NOAA. Os valores de concentração foram utilizados para calcular os indicadores discutidos no item 1.4 e seus valores estão apresentados na Tabela 19.

Na Tabela 19, pode-se observar os valores para o somatório de n-alcenos C10 a C40 e os isoprenóides ( $\Sigma\text{ALT}$ ) para os 16 pontos de coleta. O somatório da concentração de n-alcenos e isoprenóides totais ( $\Sigma\text{ALT}$ ) variou de 0,07 a 5,49  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, sendo observado um aumento da concentração dos analitos ao longo do rio na direção e sentido de seu fluxo. Na Figura 27 estão apresentados os valores de

$\Sigma$ ALT para cada ponto de coleta, ordenado conforme o curso normal do rio, sendo o ponto 1 o mais a montante e o ponto 16 o mais a jusante.

**Tabela 18 A:** Concentração média para os n-alcenos C10 a C40, pristano e fitano nas amostras (P1 a P8) de sedimento do rio Paraibuna em Juiz de Fora-MG, coletadas em 22 e 29 de junho e 8 de agosto de 2012.

Analitos	Concentração média (ng g <sup>-1</sup> peso seco)							
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
C10	nd	<LQ	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C11	<LQ	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	<LQ	nd
C12	nd	85,9	nd	nd	<LQ	75,5	nd	80,9
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<LQ
C14	219,7	79,5	nd	nd	78,3	nd	49,0	198,7
C15	nd	22,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C16	90,2	<LQ	nd	nd	<LQ	<LQ	nd	92,5
C17	167,5	<LQ	nd	nd	33,6	28,9	<LQ	35,4
Pris	176,6	nd	nd	nd	68,3	59,9	62,8	43,1
C18	26,9	77,5	33,6	nd	92,0	79,7	26,0	73,0
Fit	nd	nd	nd	nd	71,4	nd	45,7	52,5
C19	nd	nd	nd	nd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
C20	<LQ	nd	nd	nd	<LQ	nd	53,8	88,0
C21	59,6	nd	nd	nd	52,2	45,9	46,7	73,2
C22	<LQ	<LQ	nd	nd	78,1	90,4	<LQ	88,7
C23	86,3	nd	nd	nd	110,9	61,4	101,3	96,6
C24	65,1	<LQ	<LQ	nd	113,8	90,8	60,6	100,0
C25	95,0	<LQ	nd	nd	164,5	141,2	149,5	184,3
C26	54,4	<LQ	38,8	<LQ	163,2	137,7	86,5	157,0
C27	143,5	<LQ	<LQ	nd	217,0	172,2	205,1	287,6
C28	56,0	nd	nd	nd	168,5	122,9	120,8	221,0
C29	210,5	97,5	<LQ	<LQ	301,4	225,3	533,1	629,5
C30	51,5	<LQ	<LQ	<LQ	203,1	153,4	114,1	252,8
C31	359,4	120,3	<LQ	<LQ	308,5	200,1	251,0	554,3
C32	48,9	nd	nd	nd	123,9	66,3	105,3	227,6
C33	406,5	90,8	<LQ	<LQ	268,0	139,6	188,9	479,2
C34	27,6	nd	nd	nd	88,0	45,2	71,0	84,2
C35	204,9	27,9	<LQ	nd	204,8	139,5	124,6	146,4
C36	nd	nd	nd	nd	85,0	<LQ	38,6	37,2
C37	<LQ	nd	nd	nd	171,7	<LQ	41,9	41,1
C38	<LQ	nd	nd	nd	56,1	<LQ	35,3	39,9
C39	nd	nd	nd	nd	46,3	<LQ	<LQ	<LQ
C40	nd	nd	nd	nd	<LQ	nd	<LQ	<LQ

(nd): valores não detectáveis ou iguais a zero; (<LQ): valores entre o LD e LQ.

Fonte: Feito pelo autor.

**Tabela 18 B:** Concentração média para os n-alcenos C10 a C40, pristano e fitano nas amostras (P9 a P16) de sedimento do rio Paraibuna em Juiz de Fora-MG, coletadas em 22 e 29 de junho e 8 de agosto de 2012.

Analitos	Concentração média (ng g <sup>-1</sup> peso seco)							
	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
C10	<LQ	nd	nd	nd	37,1	32,0	49,2	<LQ
C11	<LQ	nd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	nd
C12	77,3	63,2	<LQ	<LQ	132,9	152,8	208,6	<LQ
C13	<LQ	nd	nd	<LQ	<LQ	<LQ	41,4	<LQ
C14	157,1	136,9	105,2	136,7	189,3	241,1	300,2	95,3
C15	nd	51,0	40,2	nd	42,1	<LQ	<LQ	<LQ
C16	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	67,7	100,0	124,4	nd
C17	<LQ	37,8	31,6	<LQ	<LQ	62,7	90,0	33,5
Pris	25,8	65,6	78,5	nd	nd	107,9	168,7	154,8
C18	50,8	57,2	53,0	41,6	59,8	88,5	104,1	30,2
Fit	33,2	57,8	49,4	<LQ	77,8	104,0	164,1	131,8
C19	<LQ	39,5	<LQ	<LQ	nd	41,9	48,4	<LQ
C20	66,9	71,2	79,6	51,1	114,3	136,4	149,5	<LQ
C21	53,4	65,6	62,4	36,2	33,0	104,7	110,4	74,1
C22	<LQ	<LQ	71,4	<LQ	144,6	155,8	152,0	63,5
C23	108,4	80,1	112,7	69,1	208,1	159,6	108,9	65,8
C24	67,7	71,4	80,3	46,9	141,0	150,0	151,7	79,1
C25	154,1	122,6	185,5	86,8	112,3	244,2	312,7	202,9
C26	101,2	107,1	136,7	61,5	141,6	165,1	188,5	135,9
C27	234,1	138,0	240,7	109,9	89,7	254,5	271,2	155,1
C28	135,3	109,1	182,3	55,3	106,1	168,8	215,0	128,9
C29	380,6	182,7	317,7	201,9	121,7	530,8	511,0	275,8
C30	137,9	95,6	184,8	64,4	92,3	176,0	271,6	183,0
C31	315,3	132,9	305,0	166,3	98,6	412,4	450,9	330,4
C32	110,6	64,7	141,7	65,6	89,0	126,9	196,5	165,2
C33	190,7	90,3	219,7	178,2	78,3	286,1	358,3	305,0
C34	57,1	35,3	94,6	51,2	69,7	104,9	172,9	151,5
C35	101,4	43,0	132,7	120,8	67,2	240,3	269,4	229,6
C36	30,7	<LQ	43,2	27,0	39,8	57,4	97,3	96,1
C37	<LQ	<LQ	48,2	<LQ	<LQ	52,1	96,0	92,4
C38	<LQ	<LQ	33,2	<LQ	33,4	38,2	61,4	52,3
C39	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	40,9	47,8
C40	<LQ	nd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

(nd): valores não detectáveis ou iguais a zero; (<LQ): valores entre o LD e LQ.

Fonte: Feito pelo autor.



**Tabela 19:** Valores obtidos para os indicadores.

Indicadores	Pontos de Coleta							
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
IPC	4,75	-	-	-	1,66	1,60	2,70	2,25
BPM/APM	0,31	0,58	0,86	-	0,09	0,07	0,07	0,15
Pristano/ Fitano	-	-	-	-	0,96	-	1,38	0,82
RTA	4,26	9,53	-	-	24,60	20,65	-	41,62
C31/C19	-	-	-	-	-	-	-	-
PIP	2,58	-	-	-	1,15	0,77	3,32	1,11
CMC	30,38	30,96	-	-	29,47	29,06	29,19	29,80
RAN	-0,50	-0,41	-1,00	-	-0,76	-0,83	-0,81	-0,72
$\Sigma_{AL}T$	2,55	0,60	0,07	-	3,27	2,08	2,51	4,36
MCNR	-	-	-	-	522,83	360,38	435,98	362,25
$\Sigma_{AR}$	66,49	0,78	15,36	12,65	105,37	87,92	83,58	133,71
$\Sigma_{AT}$	66,49	0,78	15,36	12,65	628,20	448,30	519,56	495,96
MCNR/ $\Sigma_{AR}$	-	-	-	-	-	4,10	5,22	2,71

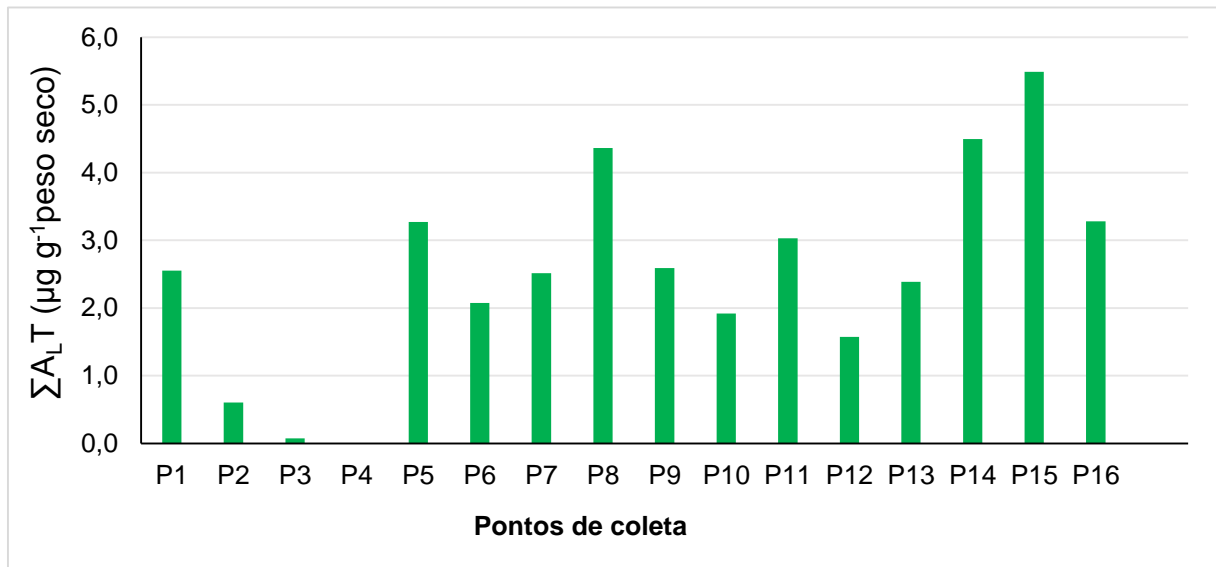
  

Indicadores	Pontos de coleta							
	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
IPC	2,33	1,55	1,73	2,51	0,94	2,26	1,84	1,75
BPM/APM	0,14	0,31	0,14	0,20	0,32	0,23	0,26	0,07
Pristano/ Fitano	0,78	1,13	1,59	-	-	1,04	1,03	1,17
RTA	-	3,54	12,03	-	7,36	11,45	8,91	22,74
C31/C19	-	3,36	-	-	-	9,83	9,31	-
PIP	3,17	2,34	1,52	2,87	1,22	1,07	0,89	1,18
CMC	29,24	28,79	29,21	29,64	28,76	29,28	29,28	29,60
RAN	-0,81	-0,81	-0,81	-0,70	-0,90	-0,79	-0,77	-0,72
$\Sigma_{AL}T$	2,59	1,92	3,03	1,57	2,39	4,50	5,49	3,28
MCNR	294,04	223,03	578,67	777,94	769,91	853,34	1095,72	961,70
$\Sigma_{AR}$	81,35	80,50	117,13	182,25	104,04	177,14	222,46	277,94
$\Sigma_{AT}$	375,39	303,53	695,81	960,19	873,95	1030,48	1318,18	1239,64
MCNR/ $\Sigma_{AR}$	3,61	2,77	4,94	4,27	7,40	4,82	4,93	3,46

$\Sigma_{nAT}$ : somatório de n-alcanos totais; MCNR: mistura complexa não resolvida;  $\Sigma_{AR}$ : somatório de alifáticos resolvidos;  $\Sigma_{AT}$ : somatório de alifáticos totais;  $\Sigma_{AL}T$ , MCNR,  $\Sigma_{AT}$ ,  $\Sigma_{AR}$ :  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco; -: não calculado.

Fonte: Feito pelo autor.

**Figura 27:** Gráfico com a distribuição do somatório de n-alcenos (C10-C40) nas amostras de sedimento ao longo do curso normal do rio Paraibuna.



Fonte: Feito pelo autor.

A concentração de alifáticos totais ( $\Sigma AT$ ), representados por todos as substancias resolvidas mais as não resolvidas pela coluna capilar, variou de 0,78 (Dias Tavares) a 1318,18 (Graminha)  $\mu g g^{-1}$  peso seco.

Chapéu D'Úvas (Apêndice - P1) é o mais a montante ponto de coleta ao longo do rio Paraibuna, localizado bem ao norte do município. A vegetação local apresenta grande variedades de plantas terrestres e aquáticas, que contribuem fortemente para a introdução de n-alcenos no ambiente.

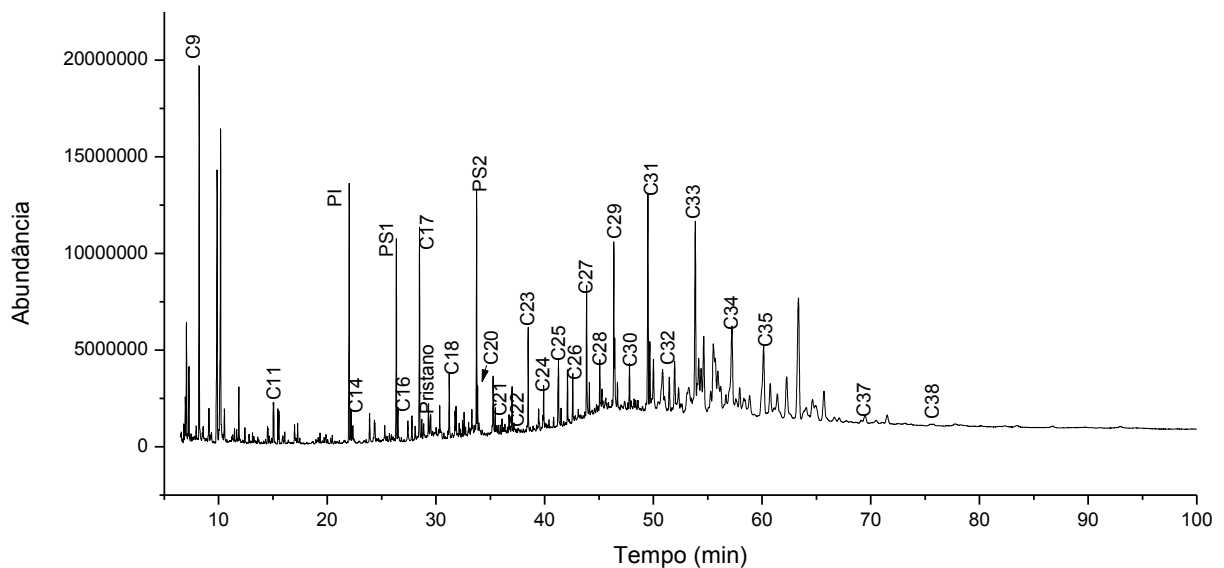
Avaliando os indicadores calculados na Tabela 19 para esse ponto, observa-se que não há indícios da presença de hidrocarbonetos de petróleo. Primeiramente o IPC foi de 4,75, o que indica domínio de n-alcenos ímpares sobre os pares. Já a relação pristano/fitano não foi passível para o cálculo, pois não foi detectado a presença do fitano no sedimento, que é outro indicio de que não houve introdução de n-alcenos por fontes antrópicas. A razão dos n-alcenos de BPM/APM foi de 0,31, e estima uma forte atividade por fontes biogênicas (OLIVEIRA e MADUREIRA, 2011; GAO *et. al.*, 2008; WANG *et. al.*, 2006).

Quanto ao domínio de contribuição por fontes terrígenas e aquáticas, a RTA revela a pouca contribuição das fontes aquáticas, com valor de 4,26. Somando-se a

RTA, não foi detectado a presença de nonadecano (C19) na amostra de sedimento de Chapéu D'Uvas, não sendo possível o cálculo da razão C31/C19.

O RAN, PIP e o CMC foram os indicadores que presumiram a entrada de hidrocarbonetos de petróleo para todos os pontos, seus valores ao longo do rio variaram de -0,90 a -0,41 para o RAN e de 28,76 a 30,96 para o CMC, valores semelhantes aos valores relatados por Sujinu *et al.* (2012), nos sedimentos de rios, córregos e canais do complexo do Delta Níger na Nigéria. Na Figura 28 está apresentado o cromatograma obtido da amostra de Chapéu D'Uvas, no qual pode-se observar a ausência de mistura complexa não resolvida (MCNR) no perfil cromatográfico, a mesma é caracterizada por ser uma elevação da linha de base e sua presença indica forte contribuição por fontes antrópicas de contaminação.

**Figura 28:** Cromatograma para a amostra coletada em Chapéu D'Uvas (P1).



PI: padrão interno; PS1: padrão *surrogate* hexadeceno; PS2: padrão *surrogate* eicoseno.

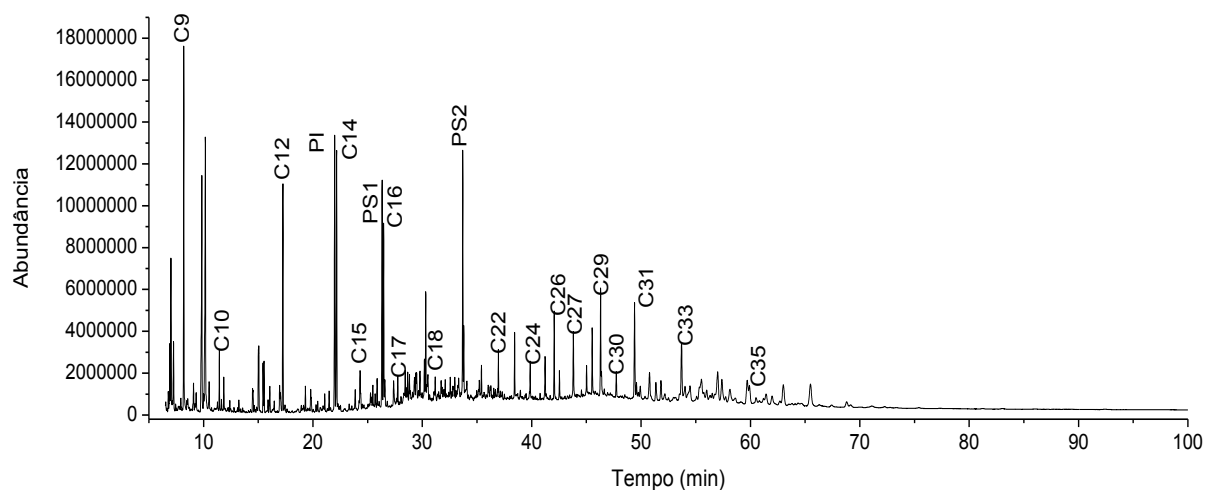
Fonte: Feito pelo autor.

Assim como em Chapéu D'Uvas, a segunda amostragem ocorreu em Dias Tavares (Apêndice- P2), localizado próximo a ferrovia e da BR-040, ainda na zona rural da cidade.

Este ponto também apresenta densa vegetação rica em plantas vascularizadas em torno do rio. Não foi possível calcular o IPC para essa amostra, pois vários analitos ficaram abaixo do limite de detecção e quantificação, o que dificulta as avaliações.

A razão dos n-alcenos de BPM/APM foi de 0,58, a qual infere não contaminação por n-alcenos de fontes antrópicas. A RTA aponta forte domínio de contribuição por fontes terrígenas sobre as fontes aquáticas, com valor de 9,53. Na Figura 29 está apresentado o cromatograma obtido da amostra de sedimento do rio Paraibuna e assim como no ponto anterior, não foi verificada a presença de MCNR no perfil cromatográfico.

**Figura 29:** Cromatograma obtido para a amostra de sedimento do rio Paraibuna em Dias Tavares (P2).



PI: padrão interno; PS1: padrão *surrogate* hexadeceno; PS2: padrão *surrogate* eicoseno.

Fonte: Feito pelo autor.

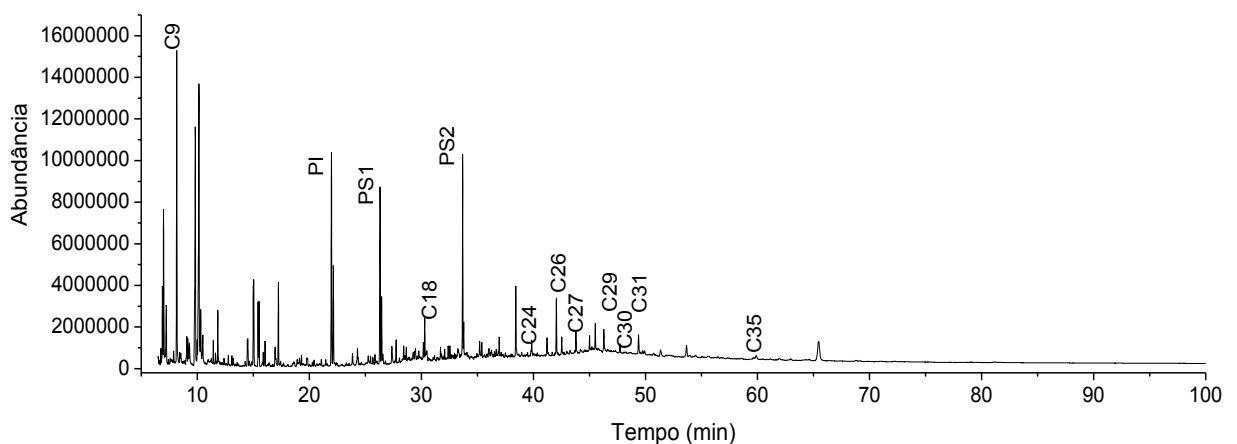
A amostra coletada no bairro Barreira do Triunfo (Apêndice- P3) no Distrito Industrial 2 está situado aproximadamente 17 Km ao norte do centro do município, sua coleta foi abaixo da ponte que passa a linha da ferrovia, na margem do rio Paraibuna, pois não foi possível lançar a draga sobre a ponte.

Assim como em P2, o IPC não pode ser calculado, decorrente da não detecção e quantificação dos analitos. O valor da razão de BPM/APM de 0,86 indica hidrocarbonetos biogênicos, cuja contribuição terrígena ou aquática não pode ser estudada pelos indicadores RTA e C31/C19, decorrente da não detecção de alguns n-alcenos na amostra.

O somatório de n-alcenos totais encontrado, de valor  $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, e a pouca variedade de n-alcenos detectados na amostra dificultam a avaliação da introdução desses analitos no ambiente. Contudo, o perfil do cromatograma da amostra não apresentou MCNR, sendo um indicio de que não houve introdução de n-alcenos de petróleo e derivados (Figura 30). Além disso, o sedimento é constituído basicamente por areia, partícula sedimentar que não interage para retenção de matéria orgânica.

Muitos analitos ficaram a baixo do limite de detecção do método para amostras com grandes percentagens de areia grossa e fina. O sedimento coletado em Barreira do Triunfo possui 9 % de silte + argila, com 91% de areia grossa + areia fina. Tendo pouca capacidade para reter matéria orgânica.

**Figura 30:** Cromatograma obtido da amostra de sedimento de rio Paraibuna coletado em Barreira do Triunfo (P3).



PI: padrão interno; PS1: padrão *surrogate* hexadeceno; PS2: padrão *surrogate* eicoseno.

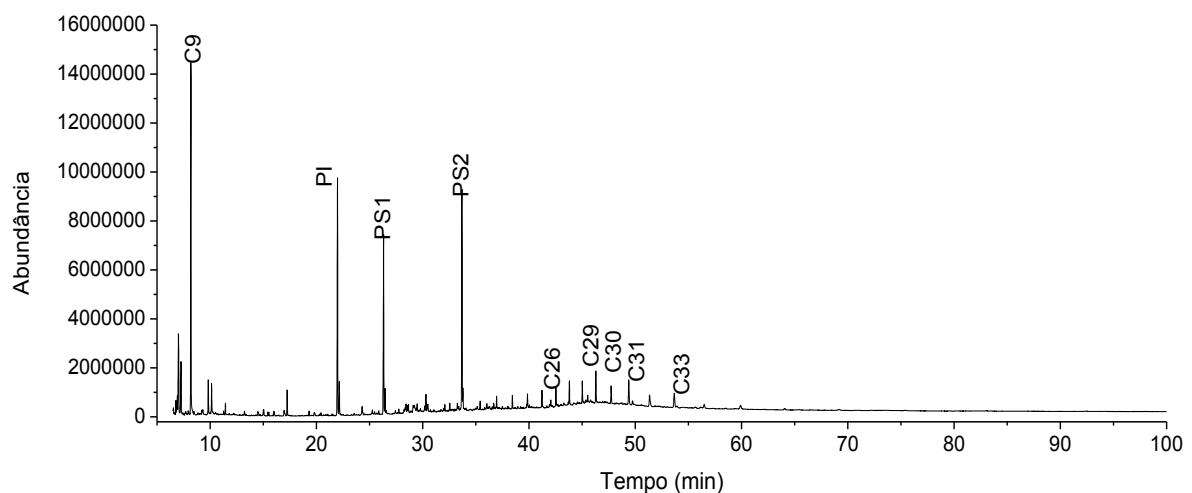
Fonte: Autoria própria

Em sedimentos não contaminados, a concentração de alifáticos totais ( $\Sigma$ AT) abrange média em torno de  $5 \mu\text{g g}^{-1}$  peso seco (UNEP, 1991; NRC, 1985). Contudo, neste ponto o  $\Sigma$ AT obtida foi de  $15,36 \mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, três vezes maior que a concentração de referência, o que sugere participação de fontes antrópicas para a constituição da matéria orgânica na amostra.

O ponto 4 (Apêndice – P4) está localizado no bairro Ponte Preta, limitado pela BR-040 e pela estrada de ferro logo após o Distrito Industrial aproximadamente 16 Km do centro urbano de Juiz de Fora.

Este ponto assemelha-se ao anterior, pois possui concentração de alifáticos totais de  $12,65 \mu\text{g g}^{-1}$  peso seco e nenhum n-alceno e isoprenóides foi quantificado para essa amostra, dificultando a avaliação da dinâmica de introdução dos n-alcenos no ambiente. A não detecção dos analitos pode ser em consequência ao baixo teor de silte e argila presentes na amostra (silte + argila = 7%). Esse é o ponto de coleta com o menor teor dessas partículas sedimentares, o que caracteriza baixíssima capacidade de retenção da matéria orgânica. O cromatograma da amostra na Figura 31 não apresentou perfil de MCNR, o que indica não introdução de matéria orgânica por fontes antrópicas.

**Figura 31:** Cromatograma da amostra de sedimento do rio Paraibuna em Ponte Preta (P4).



PI: padrão interno; PS1: padrão *surrogate* hexadeceno; PS2: padrão *surrogate* eicoseno.

Fonte: Feito pelo autor.

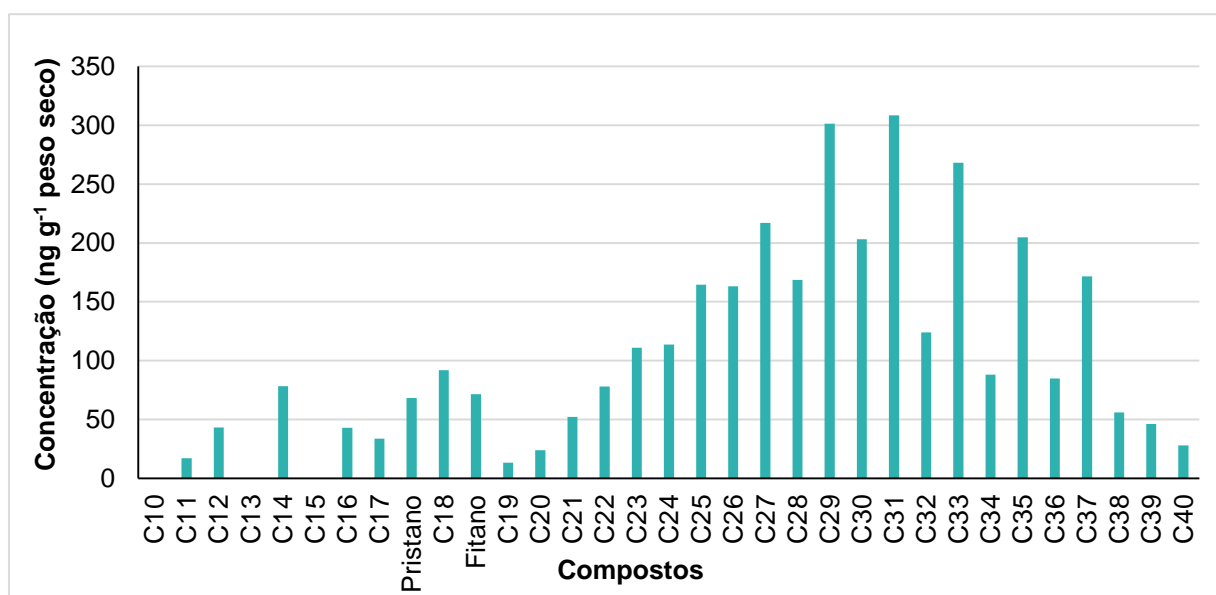
O  $\Sigma$ AT obtido foi de  $12,65 \mu\text{g g}^{-1}$  duas vezes maior que os parâmetros estipulados pela UNEP (1991) para sedimentos não poluídos. Concentrações pequenas de  $\Sigma$ AT são decorrentes de contribuições biogênicas podendo sobrepor-se ou mascarar as contribuições antropogênicas (Volkman, 1992).

A amostra coletada no bairro Barbosa Lage (Apêndice - P5), próximo ao centro urbano do município, assim como os demais pontos já discutidos, apresenta sobre as margens do rio Paraibuna grande variedade de plantas vascularizadas. Entretanto, sobre as mesmas, continuam resíduos de despejo de lixos domésticos (lixo orgânico, plásticos, pedaços de madeira, detritos de cerâmica, vidro, resíduos de construção civil e outras matérias).

Para essa amostra as concentrações de n-alcenos ímpares e pares mostram-se similares com o índice preferencial de carbono de 1,66, apontando introdução de hidrocarbonetos por fontes antrópicas.

A razão BPM/APM calculada foi de 0,09, inferindo forte contribuição por fontes biológicas. De fato, ao observarmos o gráfico da Figura 32, que contém os valores de concentração para cada composto quantificado na amostra, nota-se que há grande concentração dos n-alcenos ímpares provindos de plantas vascularizadas destacando-se os n-alcenos de C25 a C33.

**Figura 32:** Distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos em Barbosa Lage (P5).



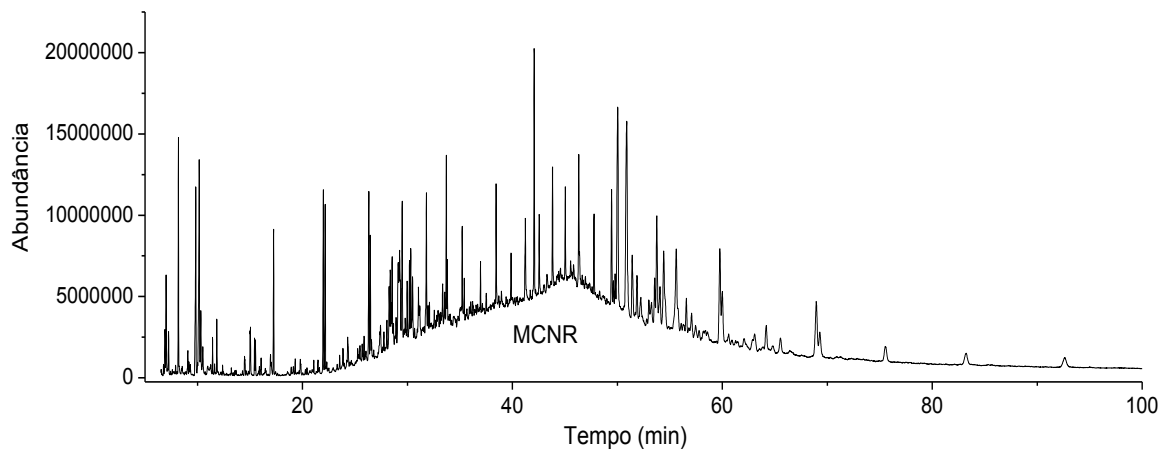
Fonte: Feito pelo autor.

A RTA deixa claro o domínio da contribuição por plantas vascularizadas sobre as fontes aquáticas para os  $\Sigma A_{LT}$ , com valor de 24, 60.

O cromatograma obtido (Figura 33) apresentou abrupta elevação da linha de base, caracterizando a presença de mistura complexa não resolvida (MCNR). Essa mistura é formada por hidrocarbonetos cíclicos, ramificados, esteranos, triterpenoides, e aromáticos, os quais a coluna capilar não é capaz de separar (Brownawell *et. al.* 2007).

Vale ressaltar que a partir do ponto 5 todos os outros pontos que foram coletados no rio Paraibuna apresentaram perfil cromatográfico contendo mistura complexa não resolvida. Na Figura 34, é mostrado a sobreposição dos cromatogramas para algumas amostras, nos quais é possível observar a elevação da linha de base.

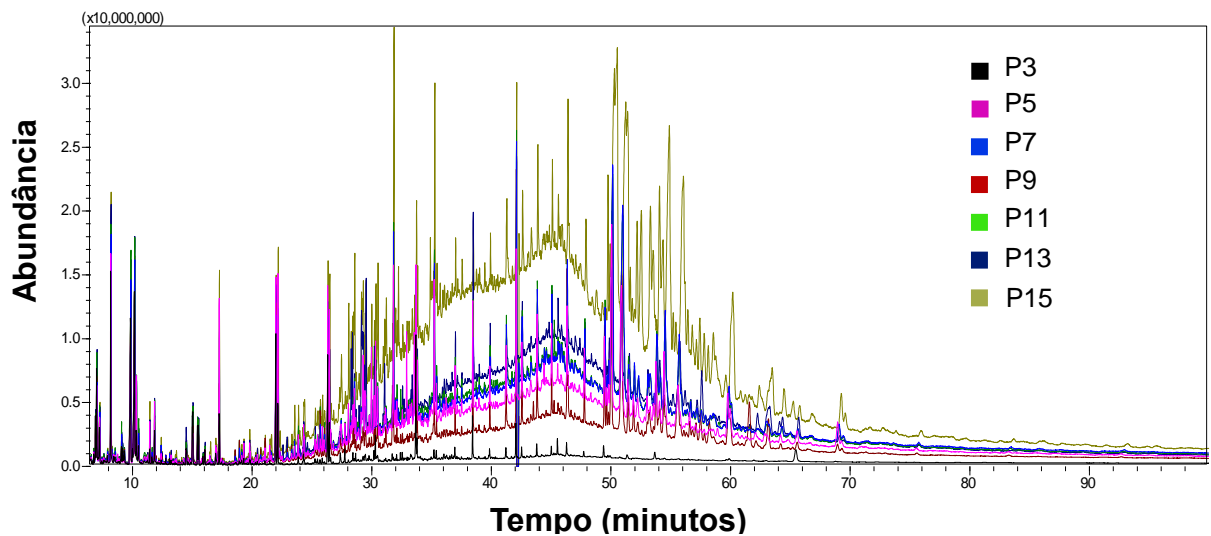
**Figura 33:** Cromatograma obtido para a amostra em Barbosa Lage (P5), com elevação da linha de base em decorrência da presença de compostos não resolvidos pela coluna capilar.



Fonte: Feito pelo autor.



**Figura 34:** Sobreposição dos cromatogramas obtidos para os pontos 3 (sem MCNR) e 5,7,9,11,13 e 15 (com MCNR).



Fonte: Feito pelo autor.

A elevação da linha de base pode apresentar-se com perfil unimodal (Figuras 33 e 34, P7) e bimodal (Figura 34, P15). No perfil unimodal, a altura máxima da rampa abrange geralmente os n-alcenos C27 a C31, típica para sedimentos contaminados por resíduos de hidrocarbonetos de petróleo e derivados intemperizados ou degradados por microrganismos (Brownawell *et. al.* 2007; Carreira *et. al.*, 2009; Eganhouse e Kaplan, 1982; Simoneit, 1984). Já no perfil bimodal, observa-se outra discreta elevação da linha de base com menor intensidade e com altura máxima entre os n-alcenos C16 a C22, decorrente de resíduos de óleos lubrificantes e combustíveis (Bouloubassi e Saliot, 1993; Brownawell *et. al.* 2007).

As concentrações da MCNR nas amostras de sedimento do rio Paraibuna variaram de 223,0 (Vitorino Braga) a 1095,7 (Graminha)  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, ocorrendo aumento de sua concentração na direção e sentido com o fluxo do rio, como está apresentado na Figura 34. Valores entre 14,5 a 1300,0  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco de MCNR foram reportados por Jeng (2006) em estudos com sedimentos de rios em Taiwan na China.

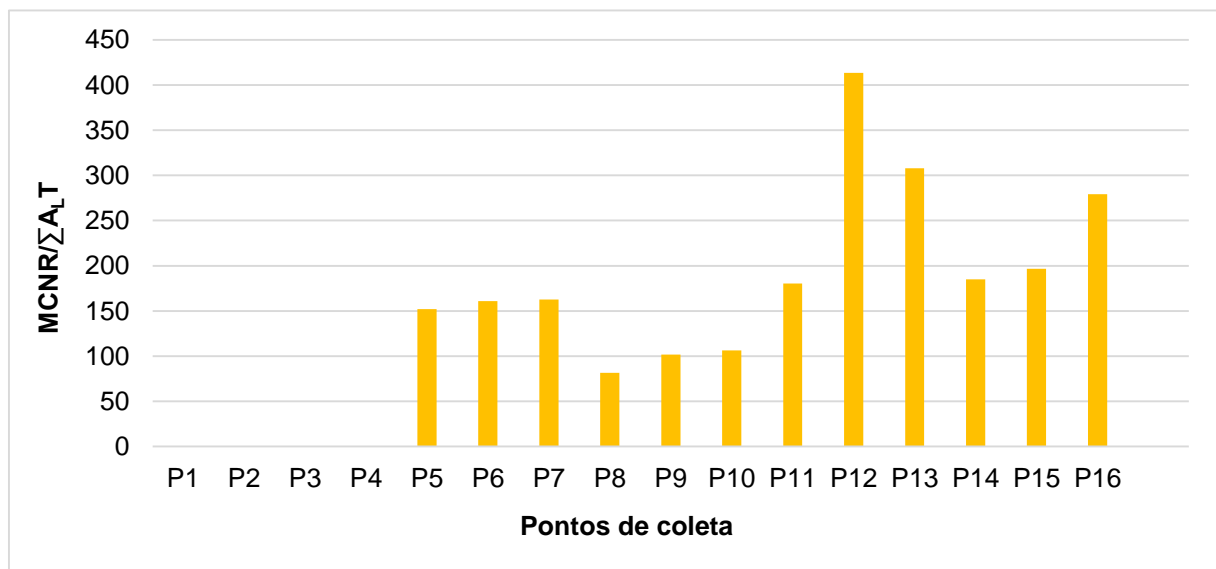
A variação sazonal pode influenciar nos valores de MCNR nas amostras de sedimento do rio Paraibuna. Em estudos realizados por Lima (2012) foram encontrados valores de MCNR entre 31,1 a 500,1  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco durante o inverno,

e de 1,2 a 135,8  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco para os mesmos pontos de coleta durante o verão em amostras de sedimento do rio Sergipe, SE, Brasil.

No meio ambiente os n-alcenos são os primeiros a serem degradados, seguidos pelos ramificados e depois os de estrutura mais complexas, como os cicloalcanos e compostos aromáticos (Brownawell *et. al.* 2007). Sendo assim, com o passar do tempo, os n-alcenos vão sendo degradados enquanto que os outros compostos constituintes da MCNR vão sendo acumulados no meio ambiente (Granby e Spliid, 1995).

Com base nessas informações e com a comparação dos valores de MCNR com o somatório das concentrações de n-alcenos e isoprenóides (Figura 35) obtidos para o sedimento do rio Paraibuna, pode-se notar que os pontos P12 e P13 apresentam maior razão  $\text{MCNR}/\sum\text{A}_{\text{LT}}$ , as quais podem sugerir contaminação mais antiga em relação aos demais pontos. Em convergência com esses dados pode-se destacar as concentrações de pristano e fitano nas amostras. Como dito no item 1.2, fitano é mais estável que pristano, nos pontos P12 e P13 não foi detectado pristano, mas encontrou-se concentrações consideráveis de fitano em ambas amostras (15,3 e 77,8  $\text{ng g}^{-1}$  respectivamente). Em P8 cuja razão do  $\text{MCNR}/\sum\text{A}_{\text{LT}}$  foi a menor de todos os pontos, as concentrações de pristano e fitano foram semelhantes, com razão de 0,86.

**Figura 35:** Razão entre o MCNR e o  $\sum\text{A}_{\text{LT}}$  para as amostras coletas ao longo do curso normal do rio Paraibuna.



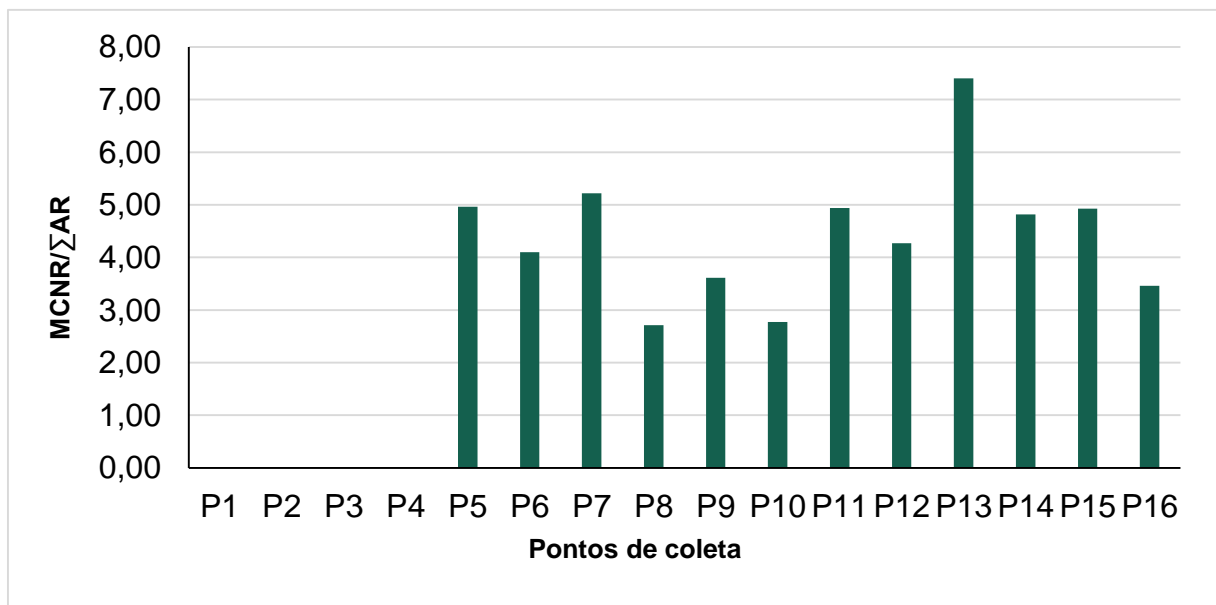
Fonte: Autoria própria

Mazurk e Simoneit (1983) propuseram a razão entre o MCNR e o somatório de alifáticos resolvidos (todos dos picos que a coluna capilar é capaz de separar), valores maiores que 4 indicam contaminação por hidrocarbonetos de petróleo ou de seus derivados.

Os valores obtidos para o sedimento do rio Paraibuna, foram de 2,71 a 7,40 entre os pontos 5 a 16 (Figura 36). Todos os pontos que contém MCNR, com exceção dos pontos P8, P9, P10 e P16 apresentaram domínio da MCNR sobre os hidrocarbonetos resolvidos, com valores acima de 4, sugerindo introdução de hidrocarbonetos por fontes antrópicas.

Para os 16 pontos coletados, 75 % apresentaram MCNR (12 pontos), dos quais, 50% apresentaram perfil unimodal (P5, P7, P8, P10, P11 e P12) e 50% bimodal (P6, P9, P13, P14, P15 e P16).

**Figura 36:** Valores para a razão  $MCNR/\sum AR$  para os pontos de coleta.



Fonte: Feito pelo autor.

Para melhor compreensão da dinâmica de introdução dos n-alcanos no sedimento do rio Paraibuna, foi realizado teste de correlação de Spearman para o MCNR, COT,  $\sum AT$ ,  $\sum ALT$ ,  $\sum AR$  e silte + argila. Os valores obtidos encontram-se na

Tabela 20, foram considerados significativas as relações que apresentaram p-valor menor que 0,05.

Verificou-se que  $\Sigma_{AT}$  apresentou fraca correlação significativa em 95 % de confiança com os teores de COT, silte + argila e com MCNR.

Além deste, o  $\Sigma_{AT}$  (alifáticos resolvidos e não resolvidos), também apresentou correlação com os teores de COT. Assim, quanto maior o teor de matéria orgânica no sedimento, maior é sua capacidade em retenção dos hidrocarbonetos alifáticos.

**Tabela 20:** Valores obtidos de correlação de Spearman (C.S.) e significância (p) a 95% de confiança para as correlações entre MCNR, COT,  $\Sigma_{AT}$ ,  $\Sigma_{nAT}$ ,  $\Sigma_{AR}$  e silte + argila.

		MCNR	$\Sigma_{AT}$	$\Sigma_{AR}$	$\Sigma_{nAT}$	% COT	% Silte + argila
MCNR	C. S.	1	0,9926	0,9422	0,6829	0,6489	0,5360
	p	--	$3,1e^{-14}$	$4,9e^{-8}$	0,0035	0,0065	0,0323
$\Sigma_{AT}$	C. S.	0,9926	1	0,9500	0,7058	0,6647	0,5579
	p	$3,1e^{-14}$	--	$1,8e^{-8}$	0,0022	0,0049	0,0247
$\Sigma_{AR}$	C. S.	0,9422	0,9500	1	0,7382	0,6882	0,5579
	p	$4,9e^{-8}$	$1,8e^{-8}$	--	0,0010	0,0032	0,0247
$\Sigma_{nAT}$	C. S.	0,6829	0,7058	0,7382	1	0,6058	0,6007
	p	0,0035	0,0022	0,0010	--	0,0128	0,0138
% COT	C. S.	0,6489	0,6647	0,6882	0,6058	1	0,9180
	p	0,0065	0,0049	0,0032	0,0128	--	$5,3e^{-7}$
% Silte + argila	C. S.	0,5360	0,5579	0,5579	0,6007	0,9180	1
	p	0,0323	0,0247	0,0247	0,0138	$5,3e^{-7}$	--

C.S: coeficiente de Pearson; p: significância para 0,05. Fonte: Feito pelo autor.

O ponto P6, coletado em São Dimas (Apêndice – P6) é localizado próximo ao centro urbano de Juiz de Fora. Neste ponto, o rio passa ao lado da mata do Krambeck, um patrimônio ecológico do município com vasta diversidade na flora e fauna. Na margem esquerda encontra-se a Avenida Brasil que permite acesso ao local e liga a zona norte e a sudeste do município.

Para essa amostra o IPC (1,60) aponta contribuição de fontes antrópicas para a concentração total de n-alcanos. Podendo ser em consequência do descarte de esgoto doméstico contendo resíduos de derivados do petróleo, como combustíveis,

ceras e óleos. Além desta, a queima incompleta de combustível por veículos podem introduzir essas substâncias na atmosfera, sendo levados ao rio pelo deslocamento das massas de ar e depositando-se nos sedimentos.

A RTA obtida foi de 20,65 indicando domínio de contribuição de fontes terrígenas sobre as aquáticas.

A amostra no bairro Santa Terezinha (Apêndice – P7) localizado a cerca de 1 Km do ponto anterior e do centro de Juiz de Fora. Possui em suas proximidades um posto de abastecimento, e é cercado pela Avenida Brasil com grande movimentação veicular.

O índice preferencial de carbono obtido (2,70), foi um pouco maior que o encontrado em São Dimas, mas aponta introdução de n-alcenos de fontes antrópicas. Convergindo com esse resultado, a razão  $MCNR/\sum AR$  de 5,22, indica derivados de petróleo intemperizados ou degradados por microrganismos (Simoneit, 1984).

A amostra coletada no bairro Manoel Honório (Apêndice – P8), se localiza nas proximidades do centro do município. Neste ponto, o rio Paraibuna é cortado pela Avenida Barão do Rio Branco, principal avenida de Juiz de Fora, que possui tráfego intenso de veículos de pequeno a grande porte. Seguindo o sentido do rio, ao lado de suas margens encontra-se outra importante avenida da cidade, a Avenida Brasil, que liga a região norte com a sudeste da cidade. A partir desse ponto, na Avenida Brasil, há um grande número de oficinas de veículos motorizados, que contribuem para um maior tráfego de veículos na região.

O IPC obtido foi de 2,25 com leve dominância dos n-alcenos ímpares sobre os pares, consequência da contribuição de n-alcenos de fontes antrópicas. Observa-se que neste ponto a concentração total de n-alcenos aumentou, sendo de  $4,36 \mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, proveniente da maior contribuição por fontes naturais.

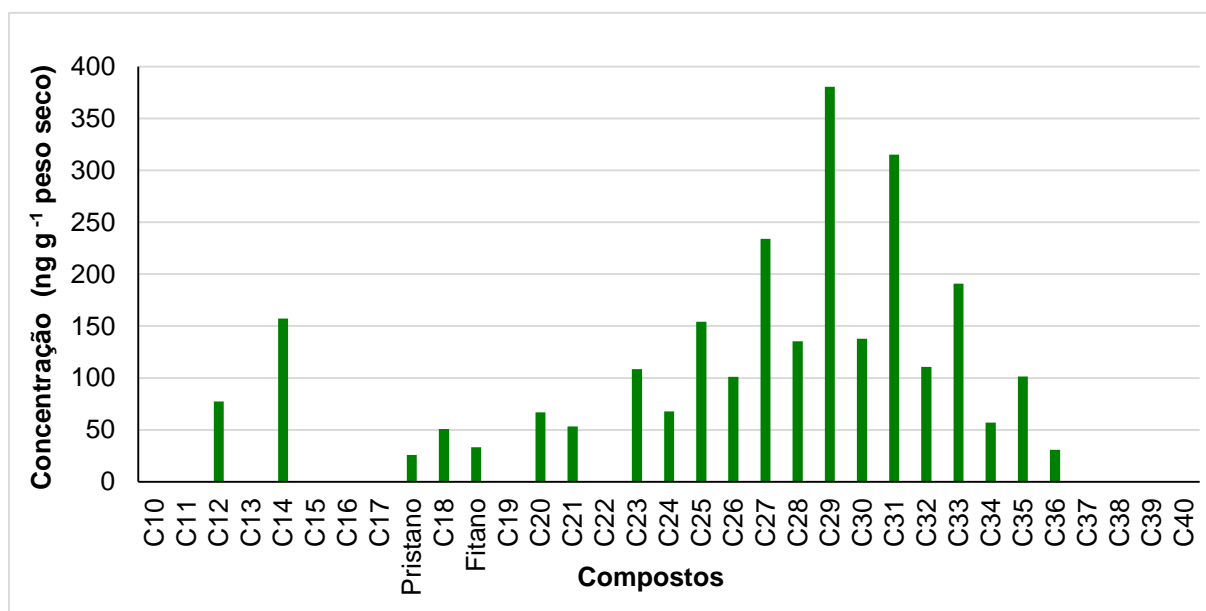
Nesta amostra a contribuição por fontes terrígenas foi superior às fontes aquáticas, em que a RTA foi de 41,62.

Logo em seguida, no bairro Ladeira (Apêndice – P9), a menos de 1 Km do ponto anterior, apresentava sobre suas margens sinais de poluição por lixo doméstico, havendo garrafas e sacolas plásticas no local. Neste ponto de coleta, além do intenso fluxo de veículos na Av. Brasil e da presença de um posto de abastecimento ao lado

da ponte a qual foi realizada a coleta, havia um duto para despejo de esgoto doméstico.

O IPC obtido foi de 2,33, com leve domínio da contribuição de n-alcenos ímpares sobre os pares, atribuindo introdução de n-alcenos de fontes antrópicas. A distribuição da concentração de n-alcenos para a amostra (Figura 37) e o perfil cromatográfico (Figura 34, P9) com presença de MCNR bimodal, revela contaminação do sedimento por óleos lubrificantes e combustíveis (Brownawell *et. al.* 2007).

**Figura 37:** Distribuição dos n-alcenos na amostra de sedimento do rio Paraibuna em Ladeira (P9).

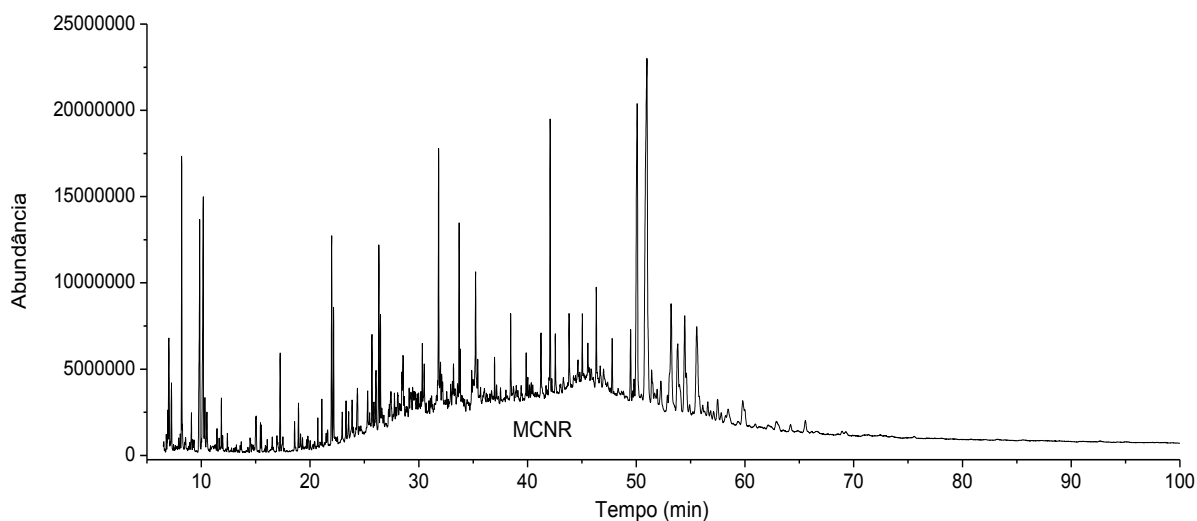


Fonte: Feito pelo autor.

No ponto P10 no bairro Vitorino Braga (Apêndice – P10) a menos de 800m do ponto anterior, ao contrário dos demais pontos cujas pontes eram de tráfego veicular, está se caracteriza por ser uma passarela. O local apresentou semelhante contribuição de n-alcenos ímpares e pares, com valor do IPC de 1,55, indicando contribuição de fontes não naturais para a matéria orgânica.

O perfil cromatográfico bimodal entre os analitos C16 a C22 é típica para resíduos de combustíveis e óleos lubrificantes (Bouloubassi e Saliot, 1993; Brownawell *et. al.* 2007), como apresentado na Figura 38.

**Figura 38:** Cromatograma obtido para a amostras de sedimento coletada em Vitorino Braga (P10).



Fonte: Feito pelo autor.

O valor da razão BPM/APM de 0,31 supõe origens biogênicas pra os analitos. A RTA e C31/C19 obtidas foi de 3,54 e 3,36 respectivamente, os menores valores encontrados em relação a todos os outros pontos coletados, apontam domínio das fontes terrígenas sobre as aquáticas.

A amostra coletada no bairro Poço Rico 1 (Apêndice – P11), a menos de 1Km da coleta anterior, encontra-se próximo a uma Industria Gráfica, Posto de Saúde e várias oficinas de veículos. O IPC foi de 1,73, com baixa contribuição de n-alcenos ímpares sobre os pares, indicando a presença de n-alcenos de fontes antrópicas. Em união a essa tendência, pode-se destacar os valores encontrados para o PIP, CMC, RAN (1,52; 29,21; -0,78), que sugerem a contribuições para a constituição da matéria orgânica por fontes antropogênicas. O perfil do cromatograma obtido para a amostra foi unimodal, característica de sedimentos poluídos por petróleo e ou derivados (Simoneit, 1984).

A RTA determina contribuição por plantas vascularizadas (12,03), tendo um aumento do valor das razões com o ponto anterior. De fato, neste trecho o rio possui sobre suas margens maior disponibilidade de plantas vascularizadas em comparação com o trecho anterior (P10).

O segundo ponto coletado no bairro Poço Rico (Apêndice – P12) está localizado próximo a linha ferroviária e contornado por residências dos moradores locais.

O IPC obtido foi de 2,51 apontando leve domínio dos n-alcanos ímpares sobre os pares, e indica n-alcanos por fontes antropogênicas. PIP e BPM/APM (2,87 e 0,20) sugerem introdução de n-alcanos biogênicos. Nesta amostra não foi detectado pristano, mas foi detectado fitano.

O ponto P13, primeiro ponto coletado no bairro Vila Ideal (Apêndice1 – P13), continha muito lixo doméstico em suas margens e ao lado da ponte em que foi realizada a coleta encontra-se uma marmoraria. Para a amostra foi encontrado as maiores percentagens de silte, argila e COT.

O IPC calculado foi o menor obtido em relação a todos os demais pontos coletados e revela predominância dos n-alcanos pares sobre os ímpares, com valor de 0,94, o que indica contribuição por fontes antrópicas para a constituição da matéria orgânica local.

Não foi detectado pristano no sedimento, já fitano foi quantificado com 77,76 ng g<sup>-1</sup> peso seco, o que pode ser um indicio de introdução antiga ou forte processo de degradação. Contudo, PIP não sugere forte atividade bacteriana, com valor de 1,22. A RTA de 7,36 sugere domínio de contribuição de fontes terrígenas sobre as fontes aquáticas.

O cromatograma da amostra (Figura 34, P13) apresentou perfil bimodal com hidrocarbonetos alifáticos não resolvidos de médio peso molecular entre os analitos C16 a C22, indicando contaminação por óleo lubrificante e combustíveis (Brownawell *et. al.* 2007). A razão  $MCNR/\sum AR$  de 7,40, indicam derivados de petróleo intemperizados ou degradados por microrganismos (Simoneit, 1984).

A segunda amostra coletada em Vila Ideal (Apêndice – P14), encontra-se mais afastada do centro urbano do município, a cerca de 1 Km do ponto anterior. Aqui, as margens do rio Paraibuna são cobertas por vegetação nativa de grande porte.

O IPC encontrado foi de 2,26, relativamente maior que o relatado anteriormente. Isso, devido à grande contribuição por plantas vascularizadas, os valores de concentração para os n-alcanos C27, C29 e C31, por exemplo, foram mais de 3 vezes que os encontrados no ponto em Vila Ideal 1, como esta apresentado na



tabela 18 B. Os índices PIP e BPM/APM sugerem contribuição de fontes biogênica para a matéria orgânica. Contudo, a razão  $MCNR/\sum AR$  de 4,84, caracterizando sedimento contaminado por derivados de petróleo (Brownawell *et. al.* 2007; Simoneit, 1984).

Na coleta no bairro Graminha (Apêndice – P15), localizada na saída sudeste da cidade, a amostra apresentou maior concentração de  $\sum AT$  e  $\sum ALT$ , com 1318,18 e 5,49  $\mu g g^{-1}$  peso seco.

O índice preferencial de carbono obtido foi de 1,84, o qual conduz para contribuições de n-alcenos por fontes antrópicas. Somando-se a esses dados, observa-se o cromatograma da Figura 34 (P15) com perfil bimodal, característica para sedimentos contaminados por derivados de petróleo.

Esses elevados valores encontrados podem estar associados ao transporte destas substâncias, via atmosfera ou mesmo através do arraste do sedimento superficial pelo curso do rio, uma vez que este ponto encontra-se afastado do centro urbano do município e não foi observado despejo de esgoto no local. As plantas vascularizadas contribuem fortemente para a concentração dos analitos, a RTA e a razão C31/C19 (8,91 e 9,31) sugerem domínio de contribuições terrígenas sobre as aquáticas.

O último ponto coletado foi em Barão do Retiro (Apêndice – P16) na região sudeste, aproximadamente 12 Km do centro de Juiz de Fora.

Apesar de ser um bairro afastado do centro urbano do município, o IPC de 1,75, sugere introdução de matéria orgânica por fontes não naturais, com leve domínio dos n-alcenos ímpares sobre os pares. Outro indicio de introdução de matéria orgânica por fontes antrópicas é o perfil cromatográfico bimodal obtido com sutil elevação da linha de base entre os analitos C16 a C22 de médio peso molecular, provavelmente do despejo de resíduos de combustíveis e óleos lubrificantes (Brownawell *et. al.* 2007; Simoneit, 1984).

Além disso, a razão BPM/APM aponta entrada de n-alcenos vindos por fontes biológicas, as quais há predominância de fontes terrígenas sobre as aquáticas, com C31/C19 e RTA de valor 10,22 e 15,72 respectivamente.

## 5 CONCLUSÃO

No decorrer do trabalho foi possível desenvolver um método de extração por ultrassom eficiente para os n-alcanos, utilizando o planejamento de experimentos do tipo *Box-Behnken 3<sup>3</sup>*, no qual foi empregado a substituição do uso de diclorometano por acetona na mistura de solventes, contribuindo para a geração de resíduos menos tóxicos. O método otimizado com condição de extração de 10 minutos de sonicação, com 10 mL de volume de mistura de solventes e mistura de solventes constituída por acetona e n-hexano (75:25), mostrou-se eficaz apresentando bons valores de recuperação. Além de ter um baixo tempo de extração e baixo volume de solventes, seu desempenho é comparável com o método térmico clássico empregando o Soxhlet.

O método de extração desenvolvido atendeu aos parâmetros de controle e qualidade estipulados pelo NOAA, mostrando ter boa exatidão, precisão e repetitividade.

A análise granulométrica do sedimento constatou grande teor de areia ao longo do percurso do rio Paraibuna, com exceção do primeiro ponto coletado em Vila Ideal (P13), que possui teores elevados de silte e argila. Observou-se correlação entre os teores de silte + argila com a matéria orgânica (COT) no sedimento e destes, com o somatório das concentrações de n-alcanos e isoprenóides. De maneira que, quanto maiores os teores de silte e argila no sedimento, maior a capacidade do mesmo em reter matéria orgânica.

As concentrações de n-alcanos e isoprenóides totais determinadas nas amostras variaram de 0,07 a 5,49  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, que apesar de serem baixas, são o resultado da contribuição de fontes de emissão biogênicas e antropogênicas de matéria orgânica.

Para os 16 pontos coletados, apenas os 4 primeiros não apresentaram evidências de contribuições de fontes antrópicas, para a constituição da matéria orgânica presente. Dos 12 pontos restantes, os indicadores como o índice preferencial carbono, comprimento médio de cadeia e razão de n-alcanos naturais apontaram introdução de matéria orgânica por fontes não naturais. Além disso, esses pontos

apresentaram como constituinte da matéria orgânica, mistura complexa não resolvida, que variaram de 223 a 1096  $\mu\text{g g}^{-1}$  peso seco, que é um forte indício de poluição por derivados do petróleo.

Os estudos delineados neste trabalho proporcionaram a avaliação e a melhor compreensão sobre o fluxo de introdução da matéria orgânica no sedimento do rio Paraibuna, sendo observado a participação de fontes antrópicas e naturais para a composição da matéria orgânica presente no sedimento.

Os valores obtidos para as razões terrestre/aquática e C31/C19, apontaram domínio de fontes terrígenas sobre as aquáticas para a constituição da matéria orgânica no sedimento em todas as amostras coletadas no curso normal, ao longo do rio, decorrente da contribuição por plantas superiores.

A entrada não natural desses compostos no sedimento do rio Paraibuna pode estar relacionada com o intenso tráfego de veículos sobre suas margens, o despejo de esgoto doméstico contaminado por derivados do petróleo, o escoamento das vias pavimentadas em suas margens e as atividades comerciais em torno do rio, que visam o abastecimento e manutenção de veículos automotores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, M.R., HUANG, Y. MADUREIRA, L.A.S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga. **SC. Geochimica Brasiliensis**. V. 26, 1-5. 2006.

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

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2002.

BERETTA, M.; SILVA, S.M.T.; TAVARES, T.M. **Evolução dos níveis de HPA's totais em sedimentos da Baía de Todos os Santos, 1994-2001**, Bahia, Brasil. In: Mangrove 2003, Salvador - BA, Maio/2003. Anais do Mangrove, 2003.

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

BOULOUBASSI, I. **Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques et aromatiques dans la colonne d'eau et les sédiments du milieu cotier: cas du delta du Rhône**. Tese de Doutorado, Université Paris, France. 1990.

BOULOUBASSI, I; SALIOT, A. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). **Oceanologica Acta**, v. 16, nº. 2, p. 145-161, 1993.

BOURBONNIERE, R. A; MEYER, P. A. Sedimentary Geolipid Records of Historical Changes in the Water Sheds and Productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**. V. 41. 352-359. 1996.

BROWNAWELL, B, J; DICK, J; MCELROY, A. E; REDDY, C, M; NELSON, R, K. **The environmental implications of the MCNR in sediments of the New York Harbor complex**. 2007.

CARREIRA, R. S; RIBEIRO, V. P; SILVA, C. E. M. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova**, Vol. 32, No. 7, 1805-1811, 2009.

CARVALHO, J. F. Combustíveis fósseis e insustentabilidade. **Ciência e Cultura**. vol. 60, nº.3, São Paulo, Setembro.2008.

CASTRO, M. D. L; CAPOTE, F. P. Analytical application of ultrasound. **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, v. 26, p 413. 2007.

CESAMA, 2010. Disponível em: [http://www.cesama.com.br/juiz\\_de\\_fora.php](http://www.cesama.com.br/juiz_de_fora.php). Acessado em dezembro de 2012.

CHENG, Y; SHENG, G. Y; MIN, Y. S; SHAO, B; PAN, X; CHEN, L. M; et al. Distributions and sources of *n*-Alkanes in aerosols from the Pearl River Delta and their changes with seasons and function zones. **Acta Scientiae Circumstantiae**, 96–100, 1999.

CHIARADIA, M. C; COLLIS, C. H; JARDIM, I. C. S. F. O estudo da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, Vol. 31, nº. 3, 623-636, 2008.

COLLINS, C. H; BRAGA, G. L; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia**. Editora Unicamp, 2006.

DIAS, J, A. **A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos**. 2004.

DIAS, J. C; LIMA, W. N. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista científica da UFPA**. Vol. 4. Abril, 2004.

EGANHOUSE, R. P; KAPLAN, I. R. Extractable organic matter in municipal wastewaters. 2-hydrocarbons: molecular characterization. **Environ. Sci. Technol.** V. 16, p.541-551, 1982.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2a ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 1997.

ENGLINTON, G.; CALVIN, M.; Chemical Fossils. **Scientific American**. 1967.

EMÍDIO, S. E; DÓREA, S. H. Comparação entre as extrações ultra-som e Soxhlet para determinação de alcanos em sedimentos ambientais. **Scientia Plena**. V. 6, 2010.

ESCLAPEZ, M. D; PÉREZ, J. V. G; MULET, A; CÁRCEL, J. A. Ultrasound-assisted extraction of natural products. **Food Engineering Reviews**. V.3, p.108-120, 2011.

FARIAS, R, F. **Introdução a Química do Petróleo**. Editora Ciência Moderna. 2008.

FILHO, P. J. S. *et al.* Avaliação ambiental e estudo de qualitativo hidrocarbonetos poliaromáticos da região da Colônia Z-3 - Laguna dos Patos, Pelotas - RS. **Revista Thema**, v. 07, n. 1, p. 1-11, 2010.

FREITAS, F. C. **Uso de Resíduos orgânicos da Produção de Biodiesel Direta da Semente na Atenuação dos Efeitos de Hidrocarbonetos de Petróleo no Solo**. Dissertação-Programa de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

FRONZA, L. **Capacidade de Liberação de Hidrocarbonetos dos Sedimentos de Áreas Contaminadas do Estuário da Lagoa dos Patos – RS**. Dissertação- Pós-

Graduação Em Oceanografia Física, Química E Geológica da Universidade Federal De Rio Grande, RS. 2006.

GAO, X., CHEN, S., LONG, A. 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**. V. 56, 1066-1075. 2008.

GROB, R. L; BARRY, E. F. **Modern Practice Of Gas Chromatography**. Fourth Edition. 2004.

GUO, W.; HE, M.; YANG, Z.; LIN, C.; QUAN, X. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: Distribution and risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**. Beijing, China, v. 186, p-1193-1199, 2011.

HAWTHORNE, S. B; MILLER, D. J. Direct Comparison of Soxhlet and Low- and High-Temperature Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction Efficiencies of Organics from Environmental Solids. **Anal. Chem**. V. 66, 4005-4012, 1994.

HORWITZ, W.; BOYER, K. W.; ALBERT, R. Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis. *Analytical Chemistry*, v. 57, n. 2, p. 454-459, 1985.

IGAM. **Monitoramento da qualidade das águas superficiais na bacia do rio paraíba do sul em 2007** - Relatório Anual. Belo Horizonte: 2008.

JENG, W. L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. **Marine Chemistry**. 102. p. 242–251. 2006.

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

KENNISH, M.J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects**. CRC Press, Inc. Florida, p. 133-181, 1992.

KIMBROUGH, K. L.; LAUENSTEIN, G. G.; JOHNSON, W. E. (Editors). **Organic Contaminant Analytical Methods of the National Status and Trends Program: Update 2000-2006**. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 30. Silver Spring: NOAA, 2006.

LANÇAS, M. F; MCNAIR, M. H. Cromatografia em fase gasosa. **Química Nova**. Janeiro, 1983.

LAUENSTEIN, G. G.; CANTILLO, A. Y. (Editors). 1996. **Sampling and Analytical Methods of the National Status and Trends Program Mussel Watch Project: Update 1993-1996**. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 130. Silver Spring: NOAA, 1996.

LI, W; PENG, Y; BAI, Z. Distributions and sources of *n*-alkanes in PM<sub>2.5</sub> at urban, industrial and coastal sites in Tianjin, China. **Journal of Environmental Sciences**, 1551–1557, 2010.

LIMA, M, B. **Distribuição e quantificação de hidrocarbonetos em sedimentos do estuário do rio Sergipe**. Dissertação- Programa de pós-Graduação em Química na Universidade Federal de Sergipe, SE. 2012.

LOURENÇO, R. A. **Metodologia para Determinação de Biomarcadores Geoquímicos Orgânicos em Sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. Dissertação-Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Química e Geológica na Universidade Federal de São Paulo, SP. 2003.

LUZ, L. P. **Estudo do ultra-som como técnica de extração de carvões e caracterização dos hidrocarbonetos poliaromáticos**. Dissertação-Programa de Pós-Graduação em Química na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. RS. 1988.

MACHADO, P. J. O. Qualidade das águas urbanas de juiz de Fora. **Revista de Geografia**. V.1, nº. 1 2011.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. 8<sup>o</sup> ed. New York: CRC Press, 2004.

MARTÍNEZ, J. L. C. **Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications**. 2009.

MARTINS, C.C. Dissertação: **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da baía de Almirantado, Península Antártica**. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

MCMASTER, M. C. **GC/MS: A Practical User's Guide**. 2<sup>o</sup> ed. New Jersey. 2008.

MEDEIROS, P. M. Dissertação: **Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos**. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2000.

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

MENDES, S. F. Biomarcadores de petróleo no estudo ambiental dos sedimentos de fundo de um corpo lacustre. **RUnPetro**. Ano I, nº. 1 nov.2012/abr.2013.

MORAIS, J. M. **Petróleo em Águas Profundas: Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore**. 2013.

MOUWERIK, V. M; STEVENS, L; SEESE, D. M; BASHAM, W. **Environmental Contaminants Encyclopedia Alkanes**. Entry July 1, 1997.

MUHLEN, C; ZINI, C. A; CARAMÃO, E. B. Revisão: Caracterização De Amostras Petroquímicas E Derivados Utilizando Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC). **Química Nova**. Vol. 29, No. 4, 765-775, 2006.

NRC (NATIONAL RESEARCH COUNCIL). Oil in the sea, inputs, fates and effects. Whashington D. C. National Academy Press, p.602.1985.

OLIVEIRA, D. E; PRATES, E. R; PERALBA, M. C. R. Identificação e quantificação de n-alcanos presentes na cera de plantas forrageiras. **Revista Brasileira de Zootecnia**. V, 26. nº 5. 1997.

OLIVEIRA, C. R.; MADUREIRA, L.A.S. **Environmental Monitoring Assessment, Florianópolis**, Brasil, v. 173, p. 91-105, 2011.

OLIVEIRA, C. R. **Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de Santa Catarina, Brasil**. Dissertação-Pós Graduação em Química 2010.

PARIS, W; CECATO, U; FUKUMOTO, N; DAMASCENO, J,C; BARBEIRO, L; MENESES, L, F, G. Uso de N-alcanos para estimar o consumo e a digestibilidade da pastagem de coastcross-1 consorciada com *Arachis pintoi*. **Rev. Bras. Saúde Prod. An.**, v.10, n.3, p 525-535 jul/set, 2009.

PJF - PREFEITURA DE JUIZ DE FORA. **O Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano**. 2000. Disponível em: <<http://www.pjf.mg.gov.br/pddu/>>. Acessado em junho de 2010.

PHILP, R. P. Biological markers in fossil fuel production. **Mass Spectrometry Reviews**. V. 4. 1885.

PQA, 1999. **Projeto Qualidade das Águas e Controle da Poluição Hídrica**. Disponível em: <<http://www.hidro.ufri.br/pqaceivap/mg/3-1-2-1-1.htm>>. Acessado em Junho de 2010.

RAMASWAMY, V; BIRGIT, G; SHIRODKAR, P. V; RAO, P. S; CHIVAS, A. R; WHEELER, D; THWIN, S. Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopic signatures in sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. **Marine Chemistry**, v. 111, p. 137-150, 2008.

RIBANI, M; BOTTOLI, C, B, G; COLLINS, C, H; SALES, I, C; JARDIM, I, C, S, F; MELO, L, F, C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 5 ed. Viçosa: SBCS, 100p. 2005.

SATIE, T. **Avaliação da contaminação de por hidrocarbonetos e organoclorados em diferentes compartimentos do ambiente marinho do estado do Rio de Janeiro**. Dissertação: Programa de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo-Instituto de Química-SP, 2001.



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

SOJINU, S.O; SONIBARE, O.O; EKUNDAYO, O; ZENG, E. Y. Assessing Anthropogenic Contamination In Surface Sediments Of Niger Delta, Nigeria With Fecal Sterols And n-Alkanes As Indicators. **Science of the Total Environment**. V. 441, 89–96, 2012.

SOUZA, R. C. **Metodologia para determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos e solos periféricos à represa São Pedro – Juiz de Fora, MG**. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2008.

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

SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the Western United States. **Atmospheric Environment**, V.18. 1984.

SUGUIO, K. **Introdução à sedimentologia**. Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 1973.

THOMPSON, M.; STEPHEN, L. R. E.; WOOD, R. Harmonized guidelines for singlelaboratory valication of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835–855, 2002.

UNEP (United Environment Programme). **Determinations of petroleum hydrocarbons in sediment, reference methods for marine pollution studies**, 97p. 1991.

UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. USEPA 3550B: Ultrasonic Extraction. Disponível em: <<http://www.trincoll.edu/~henderson/textfi~1/416%20notes/3550b.pdf>> Acesso em: 6 de janeiro. 2014.

UNITED STATES ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY. USEPA: <<http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/contaminants.cfm>>. Publicado em 31/07/2012. Acesso em: 13 de abril. 2014.

VEILLET, S; TOMAO, V; CHEMAT, F. Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatization of olive oil wich basil. **Food chemistry**. V. 123, p. 905-911, 2010.

VÉKEY, K. Mass Spectrometry and Mass-Selective Detection in Chromatography. **Journal of Chromatography A**, V 921, 227–236, 2001.

VENTURINI, N; TOMMASI, L. R; BÍCEGO, M. C; MARTINS, C. C. Characterization Of The Benthic Environment Of A Coastal Area Adjacent To An Oil Refinery, Todos Os Santos Bay (NE-Brazil). **Brazilian Journal Of Oceanography**, 52(2):123-134, 2004.

VOLKMAN, J.K. Lipid Markers for Marine Organic Matter. In: Marine Organic Matter, Biomarker, Isotopes and DNA, V. 2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 27-70, 2006.

VCCEP (**Voluntary Children's Chemical Evaluation Program**). Tier 1 Pilot Submission. Julho, 2004.

WANG, X.C.; SUN, S.; MA, H.O.; LIU, Y. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**, V. 52, p. 129, 2006.

ZANARDI, E; BICEGO, M. C; MIRANDA, L. B; WEBER, R. R. Distribution And Origin Of Hydrocarbons In Water And Sediment In São Sebastião, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**. V. 38, nº 4, Abril, 1999.

ZÍLIO, E, L; PINTO, U, B. **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros**. *Bol. Téc. PETROBRAS*. Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002.

## APÊNDICE

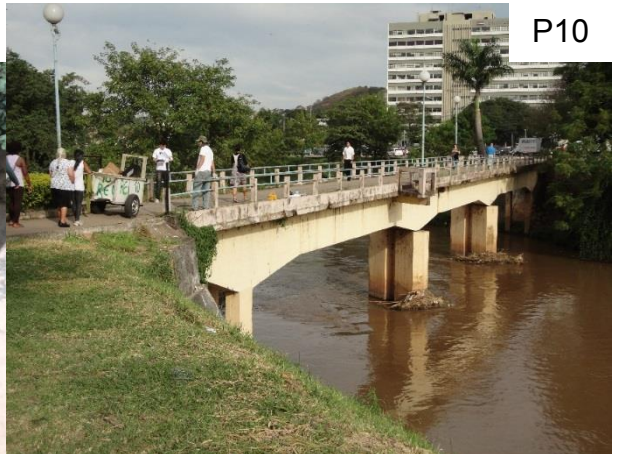
Fotos dos pontos de coleta.







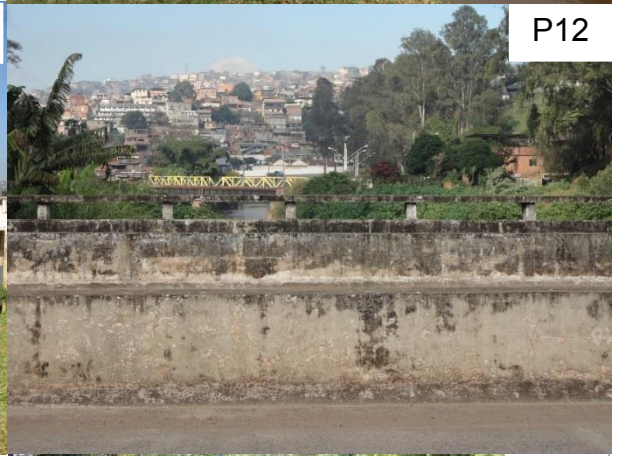
P9



P10



P11



P12



P13



P14



P15



P16