

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA  
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA TECNOLÓGICA  
COM ÊNFASE AMBIENTAL**

**FRANCIANE DE ALMEIDA BREHM  
LARISSA RICHTER**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DO RIO  
IGUAÇU E BARIGUI POR DERIVADOS DO PETRÓLEO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**CURITIBA  
2013**

**FRANCIANE DE ALMEIDA BREHM  
LARISSA RICHTER**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DO RIO  
IGUAÇU E BARIGUI POR DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química Tecnológica com Ênfase Ambiental do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBi – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para a obtenção do título de Bacharel e Licenciado.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo.

**CURITIBA  
2013**

**FRANCIANE DE ALMEIDA BREHM  
LARISSA RICHTER**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DOS SEDIMENTOS DO RIO  
IGUAÇU E BARIGUI POR DERIVADOS DO PETRÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção dos graus de BACHAREL EM QUÍMICA TECNOLÓGICA e LICENCIADO EM QUÍMICA pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

**Membro 1** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marlene Soares  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Membro 2** – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika Pereira Felix  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Orientador** – Prof. Dr. Júlio Cesar Rodrigues de Azevedo  
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

**Coordenador de Curso** – Prof. Dr. João Batista Floriano

Curitiba, 03 de maio de 2013.

Aos nossos pais, principais responsáveis pela nossa educação e formação de caráter, que sempre apoiaram nossas escolhas, sendo sempre incentivadores do estudo contínuo e da busca pela realização de nossos sonhos.

## AGRADECIMENTOS

Durante a elaboração desse trabalho diversas pessoas tiveram participações significativas, de modo que palavras nunca serão suficientes para expressar a imensa gratidão sentida. A todos os colegas e amigos da UTFPR e aqueles do dia-a-dia, todos tiveram papéis fundamentais nessa trajetória. Em especial, às amigas Ana Paula e Jéssica, que aguentaram muitos surtos, noites mal dormidas estudando para provas ou fazendo relatórios e ainda assim permaneceram sempre ao nosso lado. A essas os mais sinceros agradecimentos.

Tem destaque também toda a Equipe do Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental, os quais todos foram extremamente prestativos e colaboraram com as análises. Primeiramente, cita-se o Professor Júlio César Rodrigues de Azevedo, o qual orientou o trabalho de maneira extremamente prestativa, nunca negando esforços quanto ao auxílio nas coletas, análises e no desenvolvimento do trabalho. A ele agradecemos imensamente.

Agradecemos em segundo a Mauricius Marques dos Santos, o qual foi extremamente importante na elaboração do trabalho, ajudando a entender a metodologia, nas coletas e até mesmo na vivência laboratorial, a qual esse executa com maestria. A esse nossa imensa gratidão.

Agradecemos também a Alessandra Honjo Ide, a qual nunca hesitou em auxiliar no laboratório, seja com análises de resultados ou mesmo no desenvolvimento dessas, mas com a paciência e dedicação de uma futura mestra com um brilhante futuro a sua frente.

Além desses, agradecemos também a Instituição da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia por nos assegurar todo o conhecimento cedido durante o curso, viabilizando a nossa formação acadêmica com louvor.

Por último, mas não menos importantes, têm-se nossas famílias, as quais aguentaram como rochas mesmo em nossos piores momentos. Deram-nos todo o suporte possível mesmo quando não dormíamos e nem comíamos direito. Nunca nos deixaram desistir, sendo por diversas vezes os únicos que acreditaram em nossas vitórias, mais que nós mesmas. Nosso agradecimento a esses não tem fim, para eles, devemos todo nosso amor.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

## RESUMO

BREHM, Franciane de Almeida; RICHTER, Larissa. Avaliação da contaminação dos sedimentos do Rio Iguaçu e Barigui por derivados do petróleo. 2013. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química) Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

A atividade antropogênica pode causar diferentes danos ambientais, sendo o uso do petróleo uma destas atividades. Um dos mais notáveis tipos de poluição resultantes do petróleo são os vazamentos de tanques, oleodutos e no seu transporte. Um desses foi o acidente ocorrido em 2000, no arroio Saldanha, um afluente do Rio Barigui. Esse rio deságua no Rio Iguaçu, na cidade de Araucária, Paraná. Nessa ocasião quatro milhões de litros de petróleo vazaram da Refinaria Presidente Getúlio Vargas. Desse modo, o estudo em questão propõe avaliar as condições dos rios Barigui e Iguaçu, treze anos após esse desastre. Com esta finalidade, foram realizadas amostragens no Rio Barigui à montante e à jusante do acidente, bem como amostras no Rio Iguaçu antes e depois da junção do Rio Barigui. Nessas amostras, foram verificadas as quantidades de HPAs e n-alcanos que ainda estão presentes na água e sedimentos do local, utilizando-se para as análises um CG/MS. Nas análises de água não foram encontrados valores acima do limite de detecção do aparelho, sendo esses resultados compatíveis com as pesquisas desses nos locais e são compatíveis com sua tendência em se acumular no sedimento e solo. Nos sedimentos foram encontrados valores significativos para fenantrenos, fluorantenos e pirenos, sugerindo que a fonte desses componentes é petrogênica. Os n-alcanos encontrados na área não foram suficientes para determinar suas fontes. Comparando-se os resultados obtidos com pesquisas semelhantes da região do desastre, sugere-se que esses contaminantes resultantes do derramamento ainda não foram completamente degradados no meio, sendo uma fonte constante de contaminação ao meio e aos organismos aquáticos.

Palavras Chaves: Rio Barigui. Rio Iguaçu. Sedimento. Petróleo. HPAs. n-Alcanos.

## ABSTRACT

BREHM, Franciane de Almeida; RICHTER, Larissa. Evaluation of the contamination of Barigui and Iguaçu Rivers' sediments by Petroleum Derivatives. 2013. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química) Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

The anthropogenic activity can cause different environmental damages, being the use of petroleum one that. One of the more expressive kinds of pollution given by oil are the leaking of tanks, pipelines and leakage during transport. One of these was the accident occurred in 2000 in Saldanha stream, an affluent of Barigui River. This river flows toward Iguaçu river, in the city of Araucária, Paraná. At this occasion four million liters of oil leaked from Getúlio Vargas Refinery. Knowing that, the present study proposes to evaluate the condition of the rivers Barigui and Iguaçu thirteen years after the accident. For this purpose, it had been done samplings upstream and downstream in Barigui river, as well in the Iguaçu River, where samples were collected before and after the junction of Barigui. Those samples were analyzed for PAHs and n-alkanes, to verify if these components are still present in those places water and sediment, using for the analyses a GC/MS. In the water analyses weren't found results above the detection limits of the equipment, being these results compatible with current researches done at those places and with the fact that these components tend to accumulate in sediments and soil. In sediment were found significant values for phenantranes, fluranthenes and pyrenes, suggesting that the source of these components is petrogenic. The n-alkanes found on the area weren't sufficient to determine whether the source. Comparing the obtained results with similar researches from the disaster area, it suggests that those contaminants from the spilling weren't completely degraded on nature, being still a source of contamination to the environment and aquatic organism.

Keywords: Barigui River. Iguaçu River. Sediment. Petroleum. PAHs. n-Alkanes.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura dos HPAs prioritários segundo a USEPA.....	25
Figura 2 – Mapa da área do <i>scraper</i> e dos demais banhados na região que ocorreu o derramamento.....	34
Figura 3 – Pontos de coleta nos Rios Barigui e Iguaçu.....	41

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Concentrações dos n-Alcanos nas Diferentes Profundidades do Ponto de Coleta.....	55
Gráfico 2 - Concentrações de n-Alcanos nos Diferentes Pontos de Amostragem....	56

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Razões existentes para a determinação da fonte dos HPAs e suas respectivas referências.....	27
Quadro 2 – Análises realizadas nas amostras de água.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – HPAs Presentes no Óleo Derramado no Desastre da REPAR.....	36
Tabela 2 - Representação das Frações Obtidas para os Testemunhos dos Diferentes Pontos de Amostragem.....	43
Tabela 3 - Íons Utilizados na Determinação dos HPAs no Espectrofotômetros de massas.....	46
Tabela 4 - Resultados das Análises <i>in situ</i> .....	49
Tabela 5 - Valores Obtidos para as Análises dos Nutrientes da Água.....	50
Tabela 6 - Valores de Carbono Orgânico Dissolvido Encontrados nas Amostras dos Rios Barigui e Iguçu.....	51
Tabela 7 - Limites de Detecção e Quantificação do Método de Determinação de HPAs.....	52
Tabela 8 - Limites de Detecção e Quantificação e Coeficiente de Variação do Método de Determinação de n- Alcanos.....	53
Tabela 9 - Valores Encontrados para os n-Alcanos de 13 a 20 Carbonos pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra.....	54
Tabela 10 - Valores Encontrados para os n-Alcanos de 21 a 27 Carbonos pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra.....	54
Tabela 11 - Valores Encontrados para os n-Alcanos de 28 a 33 Carbonos pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra.....	54
Tabela 12 - Resultados do IPC e da LMW/HMW para os Pontos Amostrados.....	57
Tabela 13 - Valores Encontrados para os HPAs pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra.....	58
Tabela 14 - Valor Obtido pela Razão entre as Quantidades de Fluorantenos e Pirenos.....	59

## LISTAS DE SIGLAS

ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

BR - Brasil

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

COT – Carbono Orgânico Total

CV – Coeficiente de Variação

DNAPL – *Dense Non Aqueous Phase Liquids*

FSA – Fração Solúvel do Petróleo em Água

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

HMW – *High Molecular Weight*

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HTP - Hidrocarbonetos Totais do Petróleo

IPC – Índice Prioritário de Carbonos

LD – Limite de Detecção

LMW – *Low Molecular Weight*

LNAPL – *Light Non Aqueous Phase Liquids*

LQ – Limite de Quantificação

NAPL – *Non Aqueous Phase Liquids*

OD – Oxigênio Dissolvido

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppm – Partes por milhão

PR - Paraná

PVC – *Polyvinyl Chloride*

RJ – Rio de Janeiro

RMC – Região Metropolitana de Curitiba

SVE – *Soil Vapor Extraction*

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

## LISTA DE ACRÔNIMOS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente.

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno.

DAQBi – Departamento Acadêmico de Química e Biologia.

LEAQUA – Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental.

REPAR – Refinaria Presidente Getúlio Vargas

## LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentagem  
 $\Sigma$  - Somatório  
ha – hectare  
 $\mu\text{m}$  - Micrometro  
mm - Milímetro  
cm - Centímetro  
m - Metro  
 $\text{m}^3$  - Metro Cúbico  
km – Quilometro  
 $\text{km}^2$  - Quilometro Quadrado  
ng - Nanograma  
 $\mu\text{g}$  - Micrograma  
mg - Miligrama  
g - Grama  
 $\mu\text{L}$  - Microlitro  
mL - Mililitro  
L - Litro  
h - Hora  
 $^{\circ}\text{C}$  – Graus Celsius  
ntu – *Nephelometric Turbidity Unit*  
 $\mu\text{S}$  – Microsiemen  
mV - Milivolt  
 $\Omega$  - Ohm  
 $\text{CH}_4$  – Metano  
 $\text{CO}_2$  – Dióxido de Carbono  
 $\text{NH}_3$  - Amônia  
 $\text{NO}_2^-$  Nitrito  
 $\text{NO}_3^-$  Nitrato  
v - Volume  
m/z – Razão massa/carga

CV% - Coeficiente de Variância (em porcentagem)

$s$  - Desvio Padrão

$M$  - Valor médio das amostras

$LD$  – Limite de Detecção

$S$  – Sensibilidade

Rec - Porcentagem de Recuperação

$V_m$  – Valor Medido

$V_r$  – Valor real



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	18
<b>2 JUSTIFICATIVA</b>	19
<b>3 OBJETIVOS</b>	20
3.1 OBJETIVO GERAL	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	21
4.1 PETRÓLEO	22
4.1.1 n - Alcanos	23
4.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs	25
4.2 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS	28
4.2.1 Origem	28
4.2.2 Comportamento em Água e Sedimento	28
4.2.3 Atenuação Natural ou Biodegradação	29
4.3 NUTRIENTES E PARÂMETROS FÍSICOS	30
4.3.1 pH e Oxigênio Dissolvido	31
4.3.2 Nutrientes	31
4.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	32
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO DESASTRE OCORRIDO EM ARAUCÁRIA	32
4.4.1 Estudos Sobre a Região Afetada	36
4.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE	38
<b>5 METODOLOGIA</b>	40
5.1 ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM	40
5.1.1 Área de Estudo	40
5.1.2 Locais de Amostragem	41
5.2 ANÁLISES DE ÁGUA	43
5.2.1 Análises de Nutrientes	43
5.2.2 Análise da Matéria Orgânica Dissolvida	44
5.2.3 Análises de n-alcanos e HPAs	44
5.3 ANÁLISES DE SEDIMENTO	46
5.3.1 Validação do Método para Determinação de HPAs e n-Alcanos	46
5.3.2 Análises de n-Alcanos e HPAs	47
<b>6 RESULTADOS</b>	49
6.1 ÁGUA	49
6.1.1 Nutrientes e Parâmetros Físicos	49
6.1.2 Matéria Orgânica	50
6.1.3 n-Alcanos e HPAs	51
6.2 SEDIMENTO	52
6.2.2 n-Alcanos	53
6.2.3 HPAs	57
<b>7 CONCLUSÕES</b>	61
<b>REFERÊNCIAS</b>	62

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo do desenvolvimento da sociedade o homem utilizou o petróleo de diversos modos, sendo que o uso foi intensificado após a revolução industrial. Associados a esses usos tem-se inúmeros impactos ambientais causados por esse óleo, em função da queima das diversas frações de hidrocarbonetos presentes na mistura ou, ainda, em função de derrames durante as etapas de transporte e extração (SILVA et al., 1997; CORDEIRO, 2003).

No segmento do transporte e extração diversos acidentes ambientais já ocorreram, sendo que esses causaram inúmeros danos. Dentre os principais impactos tem-se a contaminação das águas, solos e sedimentos, que compõe o ecossistema, efetuando constantemente trocas com os animais, plantas e demais organismos, causando um impacto imediato (SILVA et al., 1997).

Diversos estudos analisam a disposição dos poluentes no meio, verificando como principais contaminantes resultantes do petróleo encontrados nessas matrizes, os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), os BTEX (Aromáticos como o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) e outros alcanos mais simples, que fazem parte da composição do óleo.

Diversos fatores podem ser considerados quando estudados os efeitos ecológicos da poluição do petróleo, dependendo da quantidade de óleo, a frequência de exposição (toxicidade aguda, crônica ou subcrônica), frações leves e pesadas do óleo, condições ambientais (temperatura da água, salinidade, concentração de nutrientes, movimentos de maré, vento, correntes, entre outros), o uso de dispersantes químicos e suas toxicidades associadas. Considerando-se que o óleo pode se apresentar de diversos modos e frações, prever os resultados da contaminação é algo complicado, visto que o modo de entrada também pode interferir na dispersão do composto (MELO, 2006; MARIANO, 2006).

Torna-se importante efetuar o monitoramento de áreas contaminadas para que seja possível avaliar os efeitos ao meio ambiente, se há a possibilidade de atenuação natural, determinar o quanto já se degradou ao longo do tempo, entre outros fatores (SILVA et al., 1997).

## 2 JUSTIFICATIVA

No Brasil, o consumo de derivados de petróleo vem aumentando, sendo que esse cenário é bem visível hoje, uma vez que o país já ocupa a sétima posição mundial (PETROBRÁS, 2011). Sabendo que o mundo atualmente está bem mais exigente no quesito ambiental, esse consumo desenfreado está sendo alvo de inúmeros questionamentos.

Além do fato de ser uma fonte energética não renovável, e de gerar muitos poluentes tanto na sua queima, quanto na produção derivados, a armazenagem e transporte desse combustível podem ocasionar alguns acidentes, dentre eles o derramamento em água ou em solo (ATSDR, 1999). Essa contaminação pode ser bem complexa, uma vez que sua atividade no solo depende de diversos fatores, tais como a densidade do contaminante e sua interação com as partículas de solo, porosidade e composição do solo, e outros (MELO, 2006; ALBARELLO, 2008). Dessa forma, mesmo que o derramamento ocorra diretamente no solo, ele pode se deslocar e acabar por contaminar o ar e as águas subterrâneas (MELO, 2006; ALBARELLO, 2008). Esse fato torna a remediação complicada, uma vez que dificulta a avaliação da extensão e da concentração dos contaminantes, do comportamento dessas substâncias tóxicas e dos riscos que elas podem causar (MARIANO, 2006).

Dentre as substâncias encontradas no petróleo, os HPAs apresentam potencial tóxico e cancerígeno elevado, o que tem sido motivo de preocupação na sociedade (SILVA et al., 1997; BENTO, 2005; MARIANO, 2006; MELO, 2006; MIZUKAWA, 2012). Além dessas, diversas substâncias compõe o petróleo, tais como os n-alcenos. A presença desses em um meio pode sugerir contaminação petrogênica (SOJINU et al., 2012).

Além de representarem um risco altíssimo para os seres vivos das regiões afetadas, os óleos derramados podem atingir águas de abastecimento, tornando o monitoramento químico e o estudo do comportamento dos seus componentes nesses ambientes necessários.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Determinar as concentrações de HPAs e alcanos em amostras de sedimento e água provenientes do Rio Barigui e Iguaçu (mais amplo).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar levantamento do processo de remediação adotado no Rio Barigui após o acidente ocorrido na REPAR;
- Determinar qual metodologia será usada para a extração dos n-alcanos e HPAs;
- Validar as metodologias para a análise de n-alcanos e HPAs;
- Analisar nutrientes, carbono orgânico dissolvido e parâmetros físico-químicos em água em diferentes pontos do Rio Barigui e Iguaçu;
- Avaliar diferentes pontos do Rio Barigui e Rio Iguaçu em termos de concentração de HPAs e n-alcanos;
- Quantificar n-alcanos e HPAs em diferentes profundidades dos sedimentos dos Rios Barigui e Iguaçu.

## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Ao longo do tempo, com o desenvolvimento industrial e social, o homem passou a ter diversas comodidades no dia-a-dia. Entretanto, associado a essas melhorias tem-se observado o aumento das emissões de poluentes, os quais podem causar diversos tipos de danos aos organismos de um ecossistema, podendo comprometer processos fisiológicos vitais, tais como a respiração, reprodução e crescimento. Muitos desses poluentes além de apresentar toxicidade, ainda persistem no meio ambiente, e podem ser bioacumulados na cadeia alimentar, colocando em risco a saúde humana (BENTO, 2005). Um dos principais poluentes verificados é o petróleo, pelo fato de inúmeros acidentes com derramamentos terem ocorrido, muitas vezes devido a estoque e manuseio inadequados.

A contaminação do solo e de ambientes aquáticos inferidos pelo petróleo pode ocorrer em função de perdas, rompimentos de dutos ou ainda acidentes durante o transporte, influenciando fortemente o local contaminado, modificando propriedades físicas e químicas e tornando o ambiente tóxico (BENTO, 2005).

Inúmeros desastres ecológicos já ocorreram em função de derrames de petróleo, causando diferentes problemas ambientais. De acordo com a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, 1999), derrames de petróleo em solos podem ocasionar diminuições na biota local e resultar em danos por tempo indefinido ao meio ambiente.

Estudos sobre as quantidades de vazamentos mostram que aproximadamente 2,3% da produção das refinarias e cerca de 5% da gasolina consumida são desperdiçadas em derramamentos, o que associado com os aumentos de produção atuais resulta em uma grande carga de hidrocarbonetos despejados na natureza. A ATSDR relatou durante o período de 1983 a 1993 uma média de 6 mil vazamentos por ano nos Estados Unidos, sendo o maior valor encontrado em 1991 com 9,6 mil vazamentos (ATSDR, 1999).

No Brasil, desde o início da extração petrolífera mais de 50 grandes vazamentos foram relatados. Um dos primeiros casos ocorreu no Canal de São Sebastião, no norte do litoral de São Paulo, em 1955 (BENTO, 2005). Entretanto, no mesmo local, quase 20 anos depois, em 1974, 6 mil toneladas de petróleo foram

derramadas quando o petroleiro Takimiyia Maru se chocou com uma rocha (POFFO, 2000).

Ao longo desse tempo pode-se citar como um dos principais desastres, dentre outros, o vazamento de aproximadamente 2,8 milhões de litros de óleo combustível em manguezais na Baía de Guanabara – RJ no ano de 1997, sendo seguido, em 2000, por outro vazamento de mais 1,3 milhões de litros na mesma baía (SILVA, 2007).

No ano de 2000, ocorreu o maior derramamento fluvial da história brasileira, com o despejo de cerca de 4 milhões de litros de óleo bruto de petróleo de base parafínica, em função de uma ruptura da junta de expansão de uma tubulação da Refinaria Getúlio Vargas (REPAR – Petrobrás). O derramamento afetou uma porção de várzea denominado Arroio Saldanha, na cidade de Araucária – PR, percorrendo mais de 2 mil metros até atingir o Rio Barigui, estendendo-se por cerca de 5 quilômetros rio abaixo (MENICONI et al., 2002).

#### 4.1 PETRÓLEO

O petróleo bruto ou óleo cru, que ainda é o combustível mais utilizado, tanto para a queima como para a produção de inúmeros produtos derivados do petróleo, tem como origem a decomposição de matéria orgânica em bacias sedimentares, no fundo de mares e oceanos, sob condições específicas, tais como altas pressões e temperaturas e, pouca oxigenação. É constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, tendo assim, predominantemente, carbono e hidrogênio, com 84,5% e 13%, respectivamente. Porém, esse óleo apresenta também em sua composição, alguns elementos que podem ser considerados como impurezas, sendo eles 1,5% de enxofre, 0,5% de nitrogênio, 0,5% de oxigênio e traços de metais. Dentre os hidrocarbonetos presentes no petróleo, tem-se uma variação de massa molar bem ampla, tendo desde o metano (CH<sub>4</sub>), até compostos asfálticos possuindo cadeias com mais de 40 carbonos em sua composição (SILVA, 2002).

A origem do óleo influencia na quantidade relativa de compostos orgânicos e na concentração dos metais presentes em sua composição, sendo possível

encontrar todos os metais com número atômico até 42, exceto rubídio e nióbio. Entre esses metais os mais encontrados, são o vanádio e o níquel (NANNI, 2003).

#### 4.1.1 n - Alcanos

Os n-alcanos correspondem a uma família de hidrocarbonetos alifáticos com diferentes números de carbonos, encontrados originalmente no óleo cru, sendo posteriormente separados para diferentes usos (SOJINU et al., 2012). Logo, de acordo com a composição do óleo, diferentes substâncias estarão presentes nessa fração. Alguns desses são líquidos claros que evaporam facilmente e outros são líquidos espessos, escuros ou semi-sólidos que não evaporam (ATSDR, 1999).

Esses constituintes do petróleo apresentam baixa solubilidade em água, por serem em sua maioria apolares, contribuindo assim para a sua persistência no meio ambiente, uma vez que a biodegradação é dificultada. Além disso, eles podem sofrer adsorção nas partículas do material em suspensão, dessa forma aumenta-se a sua tendência de acumulação em sedimentos (BENTO, 2005).

Considerando seus inúmeros usos, a contaminação do meio ambiente por petróleo tem aumentado, sendo a determinação de seus componentes um indicativo de atividade antrópica. Como o número de n-alcanos presente no óleo é muito grande, para análises utilizam-se padrões contendo uma seleção com compostos de diferentes números de carbono (ATSDR, 1999).

Entretanto a presença desses compostos no meio não pode ser atribuída apenas a fontes antrópicas. Estudos comprovam que ela pode ser também de origem natural. As principais fontes biogênicas de hidrocarbonetos alifáticos são plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton, microalgas, bactérias e macrófitas aquáticas. Com relação a essas fontes têm-se que algas e bactérias fotossintetizantes produzem uma maior quantidade de hidrocarbonetos com 15, 17 e 19 carbonos; macrófitas, em geral, estão associadas aos n-alcanos ímpares, com predominância os de 21, 23 e 25 carbonos e plantas superiores e gramíneas com hidrocarbonetos de 29 a 31 carbonos (CRANWELL; EGLINTON; ROBINSON, 1987; VOLKMAN et al., 1992; PRAHL et al., 1994; LOPES, 2010; MIZUKAWA, 2012).

Diversas relações entre os n-alcenos são estabelecidas, a fim de determinar as possíveis origens desses hidrocarbonetos. Entre elas encontra-se o índice preferencial de carbonos (ICP) e a razão do somatório das concentrações de n-alcenos de baixo peso molecular (LMW, *low molecular weight*) sobre os de alto peso molecular (HMW, *high molecular weight*).

O ICP consiste na razão entre as concentrações de n-alcenos com número ímpar de carbonos sobre cadeias com número par, que pode ser calculado utilizando a equação (1). Dessa forma, valores maiores que 4 indicam fonte natural e próximos a 1 origem petrogênica (BRAY; EVANS, 1961).

$$IPC_{alc} = 0,5x \left[ \frac{\sum(\text{ímpares } C23 \text{ ao } C31)}{\sum(\text{pares } C22 \text{ ao } C30)} + \frac{\sum(\text{ímpares } C23 \text{ ao } C31)}{\sum(\text{pares } C24 \text{ ao } C32)} \right] \quad (1)$$

A outra proposta utiliza a razão do somatório das concentrações de n-alcenos de baixo peso molecular (C13 até C20) sobre os de alto peso molecular (C21 até C33), que pode ser calculada utilizando-se a equação (2). Essa razão tem a finalidade de determinar prioritariamente se a fonte é biogênica, índice menor que um. Entretanto, valores próximos a 1 sugerem origem tanto petrogênica quanto plactônica, e valores maiores que 2 geralmente estão relacionados à presença de óleos frescos (GEARING et al., 1976; COMMENDATORE; ESTEVES; COLOMBO, 2000; WANG et al., 2006).

$$\frac{LMW}{HMW} = \frac{\sum(C13 \text{ ao } C20)}{\sum(C21 \text{ ao } nC33)} \quad (2)$$

Sojinu et al. (2012) utilizaram as análises de n-alcenos juntamente com esteróis, para verificar se a forte atividade antrópica presente na região do delta do Rio Nilo estava poluindo essa região estuarina. Foram encontrados valores muito altos de n-alcenos. Sabendo que a principal atividade econômica na região é a petrolífera, esses resultados sugerem uma contaminação por petróleo. Com base nesses dados pôde-se verificar que as análises de n-alcenos são necessárias quando se avalia um meio quanto a possível poluição por petróleo.



#### 4.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs

Os hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são formados pela fusão de dois ou mais anéis de benzeno, sendo que os HPAs considerados prioritários pela USEPA estão representados na Figura 1. Os HPAs de baixo peso molecular são, em sua maioria, solúveis em água, dessa forma o risco de contaminação e espalhamento desses contaminantes é maior. A solubilidade e o ponto de ebulição dessas substâncias se elevam com o aumento da polaridade, sendo a polaridade, também, a responsável por explicar como as moléculas desses hidrocarbonetos interagem entre si e com a água (SILVA, 2002; BENTO, 2005).

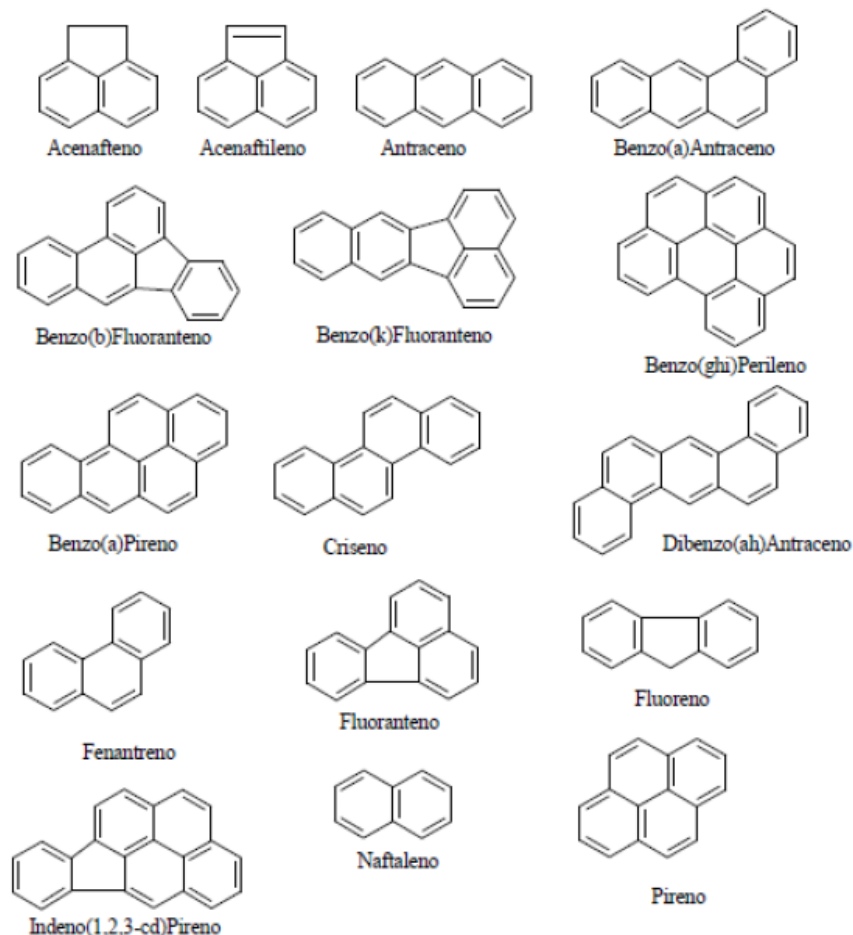


Figura 1- Estrutura dos HPAs Prioritários Segundo a USEPA  
Fonte: USEPA<sup>1</sup>, 1987 apud MIZUKAWA, 2012.

<sup>1</sup>USEPA. Environmental Protection Agency of United State. **Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001.** Washington DC, 1987.

OS HPAs são poluentes ambientais encontrados em água, solo e ar. São principalmente formados devido à combustão incompleta de combustíveis fósseis, biocombustíveis e queimadas. Entretanto, são também componentes do petróleo. Considerando-se as rotas dos poluentes e o número de fontes de poluição, os HPAs podem ser encontrados em amostras do mundo todo (SILVA et al., 1997; NAM et al., 2008). Sabendo-se disso, diversas pesquisas são feitas quanto a presença e impactos dos HPAs no meio ambiente.

Em seu trabalho, Silva et al. (1997) discorreram a respeito de derramamentos de petróleo e como esses aumentam as quantidades de HPAs de um meio. Os autores levantaram as consequências desses desastres, quais as principais matrizes que sofrem com a contaminação, sendo o solo e o sedimento, e como a pluma de contaminação tende a se espalhar. Ressaltaram também a necessidade de maiores estudos sobre esses contaminantes, a fim de verificar os reais impactos desses nos seres vivos.

Nam et al. (2008) investigaram a relação entre os HPAs e onde possuem maiores probabilidades de se acumularem no meio. Verificaram maiores quantidades de HPAs nas partículas que compõe o Carbono Orgânico Total (COT), sugerindo que as indústrias da região estavam contribuindo com a contaminação do solo e sedimento. Desse modo, sabendo que as partículas contendo HPAs podem realizar trocas desses hidrocarbonetos com o meio e a biota, essa contaminação pode se espalhar.

Cordeiro (2003) avaliou a presença de HPAs em sedimentos, identificando-os e suas prováveis fontes. Conseguiu identificar que os HPAs verificados na região estuarina da Laguna dos Patos são atribuídos aos processos pirolíticos de alta temperatura, que inclui compostos de origens industriais e queimas de combustíveis fósseis. Desse modo, pode-se verificar que os HPAs não são somente atribuídos a derramamentos de petróleo, mas também ao transporte e demais atividades industriais que efetuem a queima de combustíveis fósseis.

Para identificar a fonte dos HPAs, pirolítica (pirogênica) ou petrogênica, podem se utilizar algumas razões entre HPAs específicos. Esse fato se explica em função dos HPAs gerados através de processos de queima serem diferentes daqueles originalmente presentes no petróleo. Desse modo, diversos autores utilizam essas razões em estudos de contaminação, podendo algumas dessas serem visualizadas no Quadro 1.

Razões	Valores	Origem	Referências
<i>LMW/HMW</i>	> 1	Petrogênica	SOCLO; GARRIGUES; EWALD (2000); ROCHER et al. (2004);
	< 1	Pirogênica	WANG et al. (2006).
<i>An/(Fen + An)</i>	> 0,10	Pirogênica	YANG (2000), MAGI et al. (2002);
	< 0,10	Petrogênica	YUNKER et al. (2002).
<i>Fl/(Fl + Pir)</i>	> 0,50	Pirogênica	YUNKER et al. (2002);
	< 0,40	Petrogênica	ZHANG et al. (2004);
	0,40 - 0,50	Não há distinção da fonte	LI et al. (2006).
<i>BaA/(BaA + Cri)</i>	> 0,35	Combustão de petróleo e Biomassa	YUNKER et al. (2002);
	< 0,20	Petrogênica	ZHANG et a. (2004);
	0,20 – 0,35	Não há distinção da fonte	LI et al. (2006).
<i>Incd/(Incd + BghiP)</i>	> 0,50	Combustão de Biomassa	
	< 0,20	Petrogênica	YUNKER et al. (2002).
	0,20 – 0,50	Combustão de Combustíveis Líquidos	

Legenda: LMW/HMW: ΣHPAs com 2, 3 e 4 anéis aromáticos/ΣHPAs com 5 e 6 anéis benzênicos. An: Antraceno; Fen: Fenantreno; Fl: Fluoranteno; Pir: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; Cri: Criseno; Incd: Indeno(1,2,3-cd)Pireno; BghiP: Benzo(ghi)Perileno.

#### Quadro 1 - Razões Existentes para Determinação da Fonte dos HPAs e Suas Respectivas Referências

Fonte: PUERARI, 2011; MIZUKAWA, 2012.

Esses compostos já estão classificados como poluentes prioritários, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e pela Comissão Européia, uma vez que há uma grande persistência de HPAs afetando a qualidade dos solos, e até mesmo a qualidade dos alimentos cultivados nessas regiões contaminadas (HONDA et al., 2007). Além disso, esses hidrocarbonetos são considerados mutagênicos, cancerígenos e teratogênicos, além de causarem uma

série de efeitos tóxicos aos seres vivos e terem a capacidade de bioacumulação nas cadeias alimentares (BENTO, 2005; NAM et al., 2008).

## 4.2 CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS

### 4.2.1 Origem

Atualmente, tem-se dado mais atenção à contaminação de solos, água, sedimento e ar devido a derramamentos e vazamentos de petróleo e derivados. Dentre as principais origens desses contaminantes nos compartimentos ambientais, estão os acidentes envolvendo o transporte de combustíveis por navios, caminhões e dutos, vazamentos de tanques de armazenamento subterrâneos, que podem sofrer corrosão (MARIANO, 2006).

As fontes mais comuns de hidrocarbonetos no ambiente são os vazamentos em postos de combustíveis e os acidentes em refinarias, que em geral são bem mais impactantes, uma vez que as quantidades derramadas são muito maiores, e não há tempo suficiente para conter a propagação desses contaminantes no ambiente (SILVA et al., 1997). Entretanto, diversas outras fontes além da petrogênica podem ser verificadas, tais como biogênica e pirogênica (MIZUKAWA, 2012).

### 4.2.2 Comportamento em Água e Sedimento

O petróleo, uma vez liberado na água, espalha-se quase que imediatamente, formando uma mancha de óleo característica, devido ao fato de que grande parte de seus componentes são imiscíveis com a água, podendo ser denominados de “NAPLs (*Non Aqueous Phase Liquids*)”, e por serem em sua maioria menos densos que ela, enquadrando-se no grupo dos “LNAPLs (*Light Non Aqueous Phase*

*Liquids*)”, porém varia-se o comportamento para as diferentes frações presentes no óleo (ABDANUR, 2005).

Os componentes polares e de baixa massa molar se encontram solubilizados na água, sendo esses lixiviados para fora da mancha de óleo. Os componentes voláteis presentes na superfície da água sofrem evaporação, ao mesmo tempo que o óleo derramado se emulsifica na água, e parte dele se solubiliza formando a fração solúvel do petróleo em água (FSA). Enquanto isso, os componentes mais pesados, como os HPAs, possuem flutuação neutra ou ainda são mais densos que a água, o que ocasiona sua deposição e possível acumulação em substratos, principalmente nos sedimentos e organismos bentônicos (ATSDR, 1999).

#### 4.2.3 Atenuação Natural ou Biodegradação

No caso de derramamentos de contaminantes, deve-se assegurar o tratamento dos locais danificados, a fim de se minimizarem os possíveis efeitos negativos provenientes desses desastres (QUEIROZ et al., 2007). De acordo com a EPA (1998), deve-se elaborar um plano de remediação, consistindo o plano típico de quatro fases principais: Primeiramente deve-se efetuar a contenção do produto livre e do produto dissolvido; Segundo deve-se remover o produto livre; Terceiro deve-se remover o produto dissolvido e, por último, remover o produto adsorvido.

No caso específico de derramamentos de petróleo, deve-se então avaliar quais técnicas devem ser aplicadas em cada fase de acordo com a abrangência e especificidades dos contaminantes. Os tipos de tratamento podem ser separados quanto seus tipos de processos, podendo os processos aplicados nos locais serem físicos, químicos ou biológicos, independente da matriz em que esses contaminantes se encontrem (água, sedimento ou solo) (SILVA et al., 2007).

Considerando-se as três primeiras fases do processo de remediação, comumente utilizam-se processos físicos, sabendo-se que as quantidades de contaminantes retiradas são maiores, mas a quantidade remanescente no meio após esses ainda exige tratamentos posteriores (MARIANO, 2006). Como exemplos dessas metodologias tem-se sistemas de poços, bombeamento, barreiras de contenção, extração de vapores do solo, entre outros (ATSDR, 1999).

Considerando-se os processos físicos ou químicos com altas eficiências, esses possuem eficiência comprovada (ATSDR, 1999; MESQUITA, 2004). Entretanto, possuem limitações muito significantes, visto que em grande maioria não apresentam um caráter destrutivo dos contaminantes, mas apenas transferência de fases ou estados físicos (MESQUITA, 2004; TIRBURIUS et al., 2004). Além disso, verifica-se que esses processos possuem altos custos, em função da constante manutenção, equipamentos e mão de obra especializados (MESQUITA, 2004; TIRBURIUS et al., 2004; MARIANO, 2006).

Desse modo, comumente utilizam-se processos de biorremediação na quarta fase, que compreende a remoção dos contaminantes adsorvidos no meio, devendo ser feitos processos remediativos no meio (ABDANUR, 2005).

Para que a biodegradação ocorra devem ocorrer processos de oxirredução, podendo essa degradação ser em função de processos aeróbios ou anaeróbios de microrganismos (QUEIROZ, et al., 2007). A utilização desses processos biológicos para degradar contaminantes é chamada de biorremediação (MARIANO, 2006), que utiliza microrganismos para degradar substâncias tóxicas e manter o meio com níveis aceitáveis dessas substâncias. Algumas das técnicas de biorremediação mais utilizadas são Atenuação Natural, Bioaugmentação e Bioestimulação (ATSDR, 1999). As técnicas de biorremediação devem ser estudadas para se verificar qual aquela mais se adequa às condições do meio, contaminante, parâmetros físico-químicos do local, entre outros, sendo o estudo prévio do local necessário para a aplicação desses processos (MESQUITA, 2004; TIRBURIUS et al., 2004; MARIANO, 2006; QUEIROZ, et al., 2007).

#### 4.3 NUTRIENTES E PARÂMETROS FÍSICOS

Uma grande variedade de contaminantes orgânicos são conhecidos por serem prontamente degradados biologicamente em condições de laboratório, o que sugere a eficácia de processos biológicos para remediar sistemas de superfície. Entretanto, resultados muito mais baixos de biotransformação são comumente observados em campo (CORSEUIL; WEBER, 1994).

Um grande número de fatores, como temperatura, salinidade, pH, potencial redox, biomassa microbiana e o tipo de exposição podem afetar as taxas de degradação, e assim, a toxicidade do composto (SPAIN; VAN VELD, 1983).

#### 4.3.1 pH e Oxigênio Dissolvido

O pH, potencial hidrogeniônico, influencia na vida aquática e nas reações que ocorrem nesse ambiente, uma vez que compostos tóxicos, como os metais pesados acabam sendo precipitados em condições básicas. As variações desse parâmetro são em geral resultado do equilíbrio entre dióxido de carbono e bicarbonato, sendo que processos como respiração e decomposição são as principais fontes de CO<sub>2</sub> (MIZUKAWA, 2012).

O oxigênio é um dos principais gases dos ambientes aquáticos, pois está intimamente ligado com a vida dos organismos e com a solubilidade dos nutrientes presentes nesse meio. As principais fontes de oxigênio dissolvido são a fotossíntese e a difusão do oxigênio da atmosfera. O consumo desse gás ocorre durante a respiração dos organismos aquáticos, perdas para a atmosfera e pela oxidação tanto de matéria orgânica quanto inorgânica (ESTEVES, 1998).

#### 4.3.2 Nutrientes

Apesar de serem importantes para o funcionamento da vida aquática, os nutrientes quando em excesso são prejudiciais para o meio, causando eutrofização, podendo ser interpretados como poluição doméstica ou agropecuária. Dentre os nutrientes estão o nitrogênio e o fósforo, que se quantificados corretamente podem indicar essa poluição (CARMOUZE, 1994).

O nitrogênio é um dos principais elementos dos ambientes aquáticos, pois sua falta pode ser limitante na produção primária. Esse nutriente está presente nesses ambientes em diversas formas, entre elas o próprio nitrogênio molecular

dissolvido, compostos orgânicos e sob a forma dos íons amônio, nitrato e nitrito (ESTEVES, 1998; MIZUKAWA, 2012).

O fósforo assim como o nitrogênio é essencial para a vida, uma vez que está relacionado à produção de energia e com a estrutura celular. É geralmente encontrado nos ambientes aquáticos sob a forma de fosfatos e ortofosfatos (MANSOR, 2005).

#### 4.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As fontes de carbono nos ambientes aquáticos são diversas, divididas entre orgânicas e inorgânicas. Dentre as orgânicas estão o carbono orgânico dissolvido, que engloba substâncias húmicas e as não húmicas (compostos nitrogenados, lipídeos, carboidratos, vitaminas, enzimas, e outros). O COD é importante nos sistemas aquáticos, pois além de fornecer energia para todas as formas de vida, ele é responsável por precipitar e/ou adsorver tanto nutrientes essenciais quanto contaminantes, como é o caso dos HPAs (ESTEVES, 1998).

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO DESASTRE OCORRIDO EM ARAUCÁRIA

De acordo com Melo (2006), o vazamento de petróleo ocorrido em Araucária, na REPAR, em 2000, contaminou uma área de 17,7 hectares, iniciando-se a partir do ponto de ruptura (*scraper*) em uma encosta próximo ao arroio Saldanha, escoando em direção a esse em função da gravidade. O arroio possui 2,25 km, sendo que o óleo extravasou o canal, contaminando uma série de banhados da região, até chegar ao Rio Barigui, afluente do Rio Iguaçu. O óleo escoado só foi então contido cerca de 40 km a jusante, já tendo o Rio Barigui desaguado no Rio Iguaçu, o qual a essa distância corta o município de Balsa Nova.

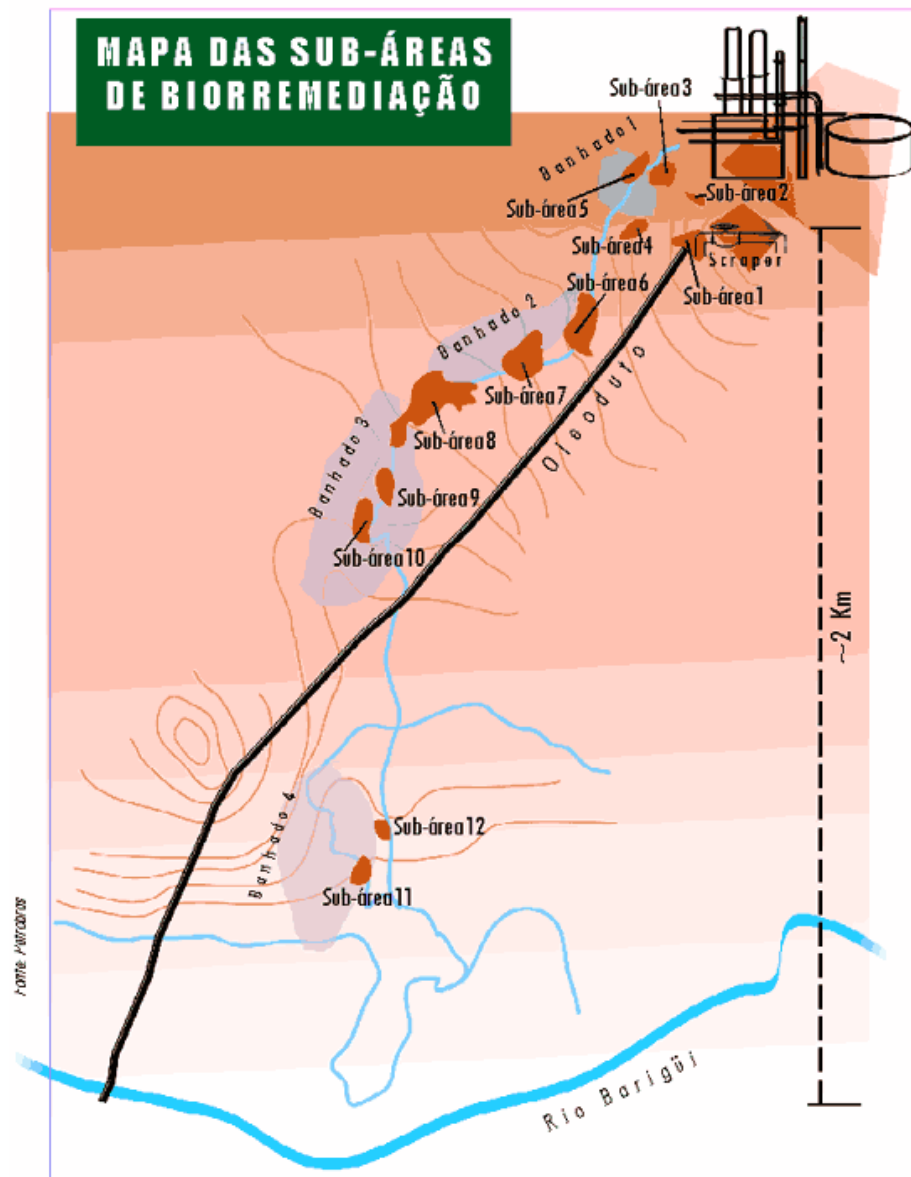
A maior parte do óleo derramado foi removido fisicamente em três meses. Inicialmente, dos 4 milhões de litros, cerca de 20% (570 mil) evaporou nos primeiros dias. Nos três meses seguintes, por volta de 1,3 milhões de litros foram retirados dos



Rios Barigui e Iguaçu, e em suas margens, ao longo de 65 km, com mantas absorventes e barreiras flutuantes para conter o avanço da mancha (FURTADO, 2002).

Dos 2,7 milhões de litros retidos na área interna da Petrobrás, a maior parte foi recuperada de imediato por bombas de vácuo e manualmente por uma equipe de 2.700 pessoas. Restaram 132 mil litros de petróleo no solo, dos quais quase todos os 36 mil em fase livre foram removidos pelo lençol freático superior (a menos de 1 metro da superfície) por meio de um sistema de canalização que arrasta o óleo do fluxo subterrâneo para separadores. Para a remoção dos 96 mil litros restantes do óleo, agregados no solo da floresta nativa local, foi necessário o emprego de métodos de biorremediação (FURTADO, 2002; MELO, 2006).

Após isso, Furtado (2002) menciona que para que se pudesse iniciar os tratamentos de remediação do desastre, o ponto central foi avaliado e percebeu-se que o vazamento seguiu 4 fluxos, sendo as imediações do desastre divididas em 4 banhados diferentes. A área de contaminação pode ser verificada na Figura 2.



**Figura 2 - Mapa da Área do Scraper e dos Demais Banhados na Região que Ocorreu o Derramamento.**  
**Fonte: FURTADO, 2002.**

Avaliando-se as quantidades de petróleo em cada um dos banhados, verificou-se que no Banhado 1 houve marcas na vegetação, o que indicou que o óleo foi parcialmente represado, acumulando-se uma lâmina com 0,50 m de espessura.

Nos Banhados 2 e 3, o petróleo extravasou o canal do Arroio Saldanha, não sendo esse suficiente para canalizar todo o volume de óleo derramado. Desse modo, verificaram-se marcas no solo que indicaram uma contaminação contínua das margens.

No sentido do Banhado 3 ao 4, o petróleo foi novamente canalizado no rio, de modo que não havia manchas e infiltrações nas margens. Apesar disso, ao chegar no Banhado 4, novamente verificou-se que o óleo extravasou, espalhando-se na várzea do rio.

Avaliando-se toda a área, verificou-se que a superfície total contaminada foi de 17,70 ha, sendo: 1,20 ha no entorno do scraper e encosta; 3,0 ha no conjunto de Banhados 1, 2 e 3; e 13,5 ha no Banhado 4 (FURTADO, 2002; PUERARI, 2011).

Cada local foi tratado de acordo com as quantidades de contaminantes encontrados, em qual fase esses se encontravam e, de acordo com as limitações impostas pelas características locais (PUERARI, 2011). Desse modo, pode-se dividir o tratamento nos 4 banhados e ainda a pluma de contaminação dispersa na água do rio.

Nas regiões do *scraper* e nas imediações do Banhado 1 instalou-se um sistema de drenagem subaérea, o qual possui o objetivo de retirar o óleo em fase livre desse setor. De acordo com Melo (2006), no início a quantidade do volume de óleo em fase livre era de 42,9 m<sup>3</sup> e após 10 meses esse era de 5,42 m<sup>3</sup>, o que indica uma redução de 87% no volume de fase livre, indicando o funcionamento do sistema. Esse resíduo (13%) pode ser encontrado em uma fração milimétrica, mas ainda considera-se uma fonte de contaminação constante, visto que nos períodos chuvosos ainda se verifica um aumento das concentrações de hidrocarbonetos mais solúveis em água. Já os HPAs e demais alcanos continuam adsorvidos nas partículas do solo e sedimento.

Nas áreas dos Banhados 2 e 3 não se verificou contaminação significativa nas margens, o que desfavorece a utilização de métodos de drenagem ou inundação (MELO, 2006; PUERARI, 2011). Desse modo, utilizaram-se apenas processos de bioestimulação, aplicando-se maiores quantidades de nutrientes e aumentando as taxas de biodegradação.

Já no Banhado 4, no qual verificou-se maior área de dispersão dos contaminantes, foi aplicado um sistema de inundação controlada, o qual utiliza a diferença de densidade entre a fração oleosa e a aquosa, como método para separação da fração oleosa (MELO, 2006). Além disso, a fração que não fosse separada poderia ainda ser retida através de técnicas de adsorção, passando o líquido proveniente de inundação por carvão ativado.

#### 4.4.1 Estudos Sobre a Região Afetada

Em junho e agosto de 2000, a Petrobrás iniciou o monitoramento desses locais fornecendo relatórios contendo análises dos hidrocarbonetos em água (DIQUIM/SEQUOR<sup>2</sup>, 2000 apud PUERARI, 2011). Verificou-se que o óleo derramado possui HPAs do tipo alquinaftalenos, alquifenantrenos e alquifluorenos, podendo a composição detalhada ser verificada na Tabela 1.

Tabela 1 – HPAs Presentes no Óleo Derramado no Desastre da REPAR

Composto	Concentrações (µg/g de petróleo)
Naftalenos	982,5
2-MetilNaftalenos	3200,7
1-MetilNaftalenos	1257
C2-Naftalenos	3243,7
C3-Naftalenos	2299,6
C4-Naftalenos	1087,7
Acenafteno	4,7
Acenaftileno	7,6
Fluoreno	105,3
C1-Fluoreno	193
C2-Fluoreno	288,7
C3-Fluorenos	231,1
Fenantreno	269,7
C1- Fenantreno	1104,7
C2- Fenantreno	818,8
C3- Fenantreno	456,7
C4- Fenantreno	113,7
Antraceno	1,9
Fluoranteno	15,2
Pireno	13,5
C1-Pirenos	91,3
C2-Pirenos	135,3
Benzo(a)antraceno	3,5
Criseno	21,7
C1-Crisenos	99,4
C2-Crisenos	107,8
Benzo(b) fluoranteno	5,7
Benzo(k)fluoranteno	ND
Benzo(a)pireno	ND
Indeno(123-cd)pireno	ND
Dibenzo(a,h)antraceno	ND
Benzo(ghi)perileno	2,3
Somatório HPAs	16163

Fonte: PUERARI, 2011.

<sup>2</sup>DIQUIM/SEQUOR, 2000. **Laudos de análises efetuadas para REPAR/SUPER (SAST n°08.23.05.015).**

Algumas conclusões preliminares a respeito dos impactos do derramamento foram verificadas por uma equipe da Universidade Tuiuti do Paraná. Entre essas, tem-se o detalhamento da poluição por esgotos e lixo doméstico, como ocorreu o escoamento do fluxo e se foi possível a contenção, bem como se elaboraram algumas suposições quanto os impactos futuros (NACHORNIK, et al., 2000).

Em 2001, o SENAI-PR foi contratado para efetuar novas análises nos mesmos locais. Os dados resultantes dessas análises indicaram que os valores de HPAs, HTPs e BTEX na água já eram inferiores aos valores de intervenção (600 µg/l), sendo os tratamentos da água então interrompidos e novos estudos feitos quanto a contaminação dos sedimentos, voltando-se as análises pra esses e para o solo (REPAR/SMS<sup>3</sup>, 2001 apud PUERARI, 2011).

Ao longo dos anos, a Petrobras criou uma parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a qual realizava análises do local e testava diferentes técnicas de tratamento. Como exemplo das análises desenvolvidas, tem-se a tese elaborada por Melo (2006), que testou técnicas de tratamento do solo e sedimentos da região do Banhado 4 e verificou a eficiência dessas quanto a redução das quantidades de HPAs, HTPs e BTEX nessas matrizes.

Em 2008, Albarello (2008) avaliou as quantidades de HPAs, HTPs e BTEX nas águas subterrâneas e sedimento do Banhado 4, utilizando coletas com profundidades variadas (horizontes A e B, níveis intermediário, aproximadamente de 1 m, e profundo, aproximadamente 2,5m). Verificou que os HTP foram encontrados em maiores quantidades no horizonte A, o que indica que a região do banhado teve pouco manejo após o desastre e parte do óleo aderiu-se nas partículas superficiais do solo. A autora sugere novas operações de tratamento da região.

Posteriormente, Puerari (2011) repetiu em 2007 as quantificações HPAs, HTPs e BTEX, e acrescentou as análises de esteróis a esse conjunto. O autor comparou os resultados de HPAs, HTPs e BTEX de 2007 com os anteriores de 2000 e 2001, verificando que não há presença desses compostos em água e esses ainda ocorrem nos sedimentos. Para esteróis verificou resultados altos, que, juntamente dos valores de nutrientes, atestam o fato de que os rios continuam sendo continuamente contaminados com esgotos e lixo domésticos.

---

<sup>3</sup>REPAR/SMS, 2001. **Relatório de monitoramento dos rios Barigüi e Iguaçu e área do Arroio Saldanha, pós derrame de óleo ocorrido em 16 de julho de 2000.** Relatório interno preparado em março de 2001.

Além de pesquisadores da UFRGS, pesquisadores de outras universidades também analisaram a região. Silva (2007), da Universidade Federal do Paraná, analisou a qualidade da água em 3 pontos próximos a região do desastre: no Arroio Saldanha e no Rio Barigui, a Jusante e a Montante do encontro com o arroio. Expôs peixes da espécie *Astyanax* sp. por 96 horas à água desses locais, utilizando biomarcadores bioquímicos e morfológicos para verificar os impactos da água na biota local. Verificou alterações nos biomarcadores, o que indica um meio contaminado, não podendo afirmar a fonte da contaminação.

Com base nesses diversos trabalhos, pode-se estabelecer uma relação entre o tempo e as quantidades dos HPAs e n-alcanos encontradas na água, sedimentos superficiais e mais profundos, verificando-se se os componentes do petróleo ainda correspondem a fontes de contaminação do meio.

#### 4.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE

Para as análises de petróleo, diversas técnicas podem ser utilizadas. Os métodos clássicos para essas medidas são: métodos que medem a concentração de HTPs, métodos que medem a concentração de um determinado grupo de componentes do petróleo e métodos que medem um constituinte individual do petróleo (TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).

Esses três métodos medem diferentes hidrocarbonetos que podem estar presentes em uma área contaminada. Os métodos de HTPs, geralmente, medem um número de componentes que representam todos os hidrocarbonetos presentes no petróleo em uma determinada amostra. Amostras de grupos de petróleo medem, separam e quantificam diferentes categorias de hidrocarbonetos (saturados, aromáticos e outros). O método individual mede grupos de hidrocarbonetos individualmente, como amostras de BTEX e HPAs (TPH CRITERIA WORKING GROUP, 1998).

Outro fator a ser analisado é a técnica de extração empregada tanto pra HPAs como HTPs. Esses compostos, ambos orgânicos, podem ser extraídos dos sedimentos através de métodos como Soxhlet, Sonicação, Extração em fase sólida, Agitação Mecânica, entre outros. Cavalcante (2007) efetuou uma comparação entre

os métodos Soxhlet, Sonicação e Agitação Mecânica e concluiu que o segundo é o método mais eficiente, apesar do primeiro ser o mais recomendado pela EPA. Esses dois métodos resultaram em eficiências semelhantes, sendo melhores que a agitação mecânica. Entretanto o método Soxhlet é mais longo (cerca de 6 a 8 horas) e consome mais água ( $22\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ) do que a sonicação, que apesar de mais rápida (cerca de 40 minutos) consome mais energia. Considerando esses fatores, o método recomendado é a sonicação, que é mais viável economicamente e demanda um tempo menor de análise.

## 5 METODOLOGIA

### 5.1 ÁREA DE ESTUDO E PONTOS DE AMOSTRAGEM

#### 5.1.1 Área de Estudo

Próximo ao local amostrado fica a refinaria Presidente Getúlio Vargas, com 10 km<sup>2</sup>, situada na Rodovia do Xisto BR 476 – km 16, em Araucária, PR, que entrou em operação em 1977. Essa unidade da Petrobrás é responsável por 12% da produção nacional de derivados de petróleo, destinando 85% de seus produtos para Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul e São Paulo. Os principais produtos da refinaria são: GLP, gasolina, óleo diesel, óleos combustíveis, querosene de aviação, asfaltos e nafta, sendo que sua capacidade de produção é de 189 mil barris/dia (PETROBRÁS, 2009).

Outro fator importante que deve ser considerado sobre a região amostrada, é o fato de que, no dia 16 de julho de 2000 ocorreu um acidente envolvendo o derramamento de aproximadamente 4 milhões de litros de óleos. O vazamento foi na cabeceira do arroio Saldanha, num ponto de ligação do oleoduto com a refinaria. O óleo escorreu por aproximadamente 2,25 km atingindo o Rio Barigui e, depois de percorrer cerca de 5 km acabou contaminando também o Rio Iguaçu, como pode ser visualizado na Figura 3. A área afetada pelo desastre tem um total de 17,70 ha (MELO, 2006).

Araucária, situada na porção central da Região Metropolitana de Curitiba (RMC), ao sul da capital, apresenta uma extensão territorial de 471 km<sup>2</sup>. O relevo é ondulado a plano, desenvolvido em grande parte sobre os complexos do embasamento do primeiro planalto, além dos sedimentos da Formação Guabirota e da planície aluvionar do Rio Iguaçu, que atravessa o território de leste a oeste (DNPM/MINEROPAR, 2004).

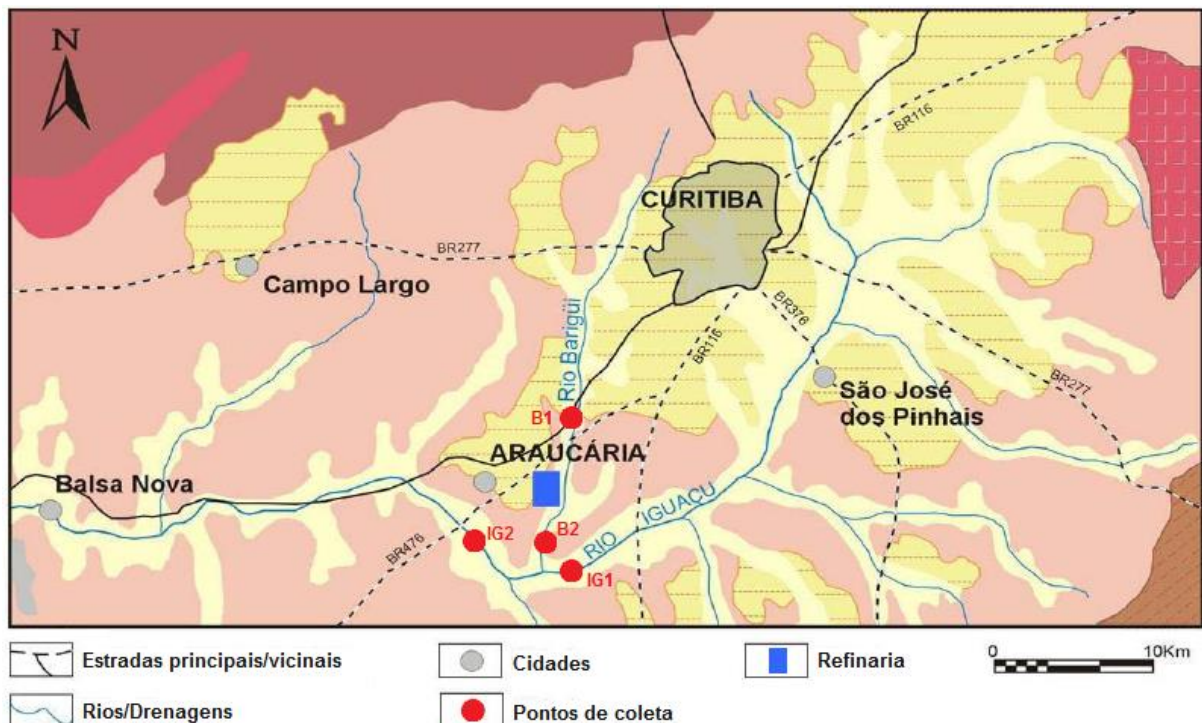
O clima da região é classificado como mesotérmico, sem estação seca, com verões quentes e com média do mês mais quente superior a 22°C. As chuvas são



bem distribuídas ao longo do ano, tendo a média anual compreendida entre 1250 e 2000 mm (MELO, 2006).

### 5.1.2 Locais de Amostragem

A coleta foi realizada nos Rios Barigüi e Iguaçu, nas proximidades da REPAR no dia 8 de agosto de 2012. No Rio Barigüi as amostras foram coletadas à montante e à jusante do local do vazamento ocorrido em 2000. Além dessas, foram coletadas amostras do Rio Iguaçu à montante e jusante da foz do Rio Barigüi, para verificar o espalhamento do conteúdo do vazamento. Os pontos de amostragem podem ser verificados na Figura 3.



**Figura 3 - Pontos de Coleta nos Rios Barigüi e Iguaçu.**  
 Fonte: Adaptado, MÔNACO<sup>4</sup> et al., 1974 apud MELO, 2006.

<sup>4</sup>MÔNACO, O. A., ZIR F<sup>o</sup> J. A., TRAMONTINA, H. C. (1974). **Carta Geológica do Brasil ao milionésimo**. Folha Assunción (SG-21) e Folha Curitiba (SG – 22). DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília, 1974.

Foram realizadas, em todos os pontos, análises físicas e químicas da água *in situ*: pH, oxigênio dissolvido, condutividade, sólidos, salinidade, potencial redox, temperatura e resistividade, com a sonda multiparâmetros Hanna e turbidez, através do turbidímetro Hanna.

Nos pontos citados foram coletadas amostras de água, de sedimento superficial e testemunhos, sendo que os testemunhos foram coletados apenas nos pontos B1, B2 e IG1 em função das características da margem do Rio Iguaçu. Após a junção do Rio Barigui, o Rio Iguaçu possui uma vazão cerca de 5 vezes maior que o Barigui (PUERARI, 2011), possuindo altas encostas em suas margens e grande profundidade. Esse fato torna a retirada de testemunhos inviável, visto que é necessário que se entre no rio. E no ponto B1 coletaram-se dois testemunhos, uma vez que durante a coleta desses percebeu-se que a quantidade de material retido dentro dos tubos era pequena, coletando-se em duplicata para que se obtivessem melhores amostras.

As amostras de água foram coletadas e transferidas para garrafas âmbar, identificadas. Para as amostragens de sedimento superficial foi utilizada uma draga de Petersen modificada. O sedimento coletado no ponto IG2 foi homogeneizado e transferido para um recipiente de alumínio, devidamente identificado e lacrado. As amostras, tanto de água quanto de sedimento, foram acondicionadas em caixas térmicas contendo gelo.

Os testemunhos foram coletados utilizando um testemunhador. O dispositivo consiste em um tubo de aço com um peso e uma válvula na parte superior para facilitar a penetração do dispositivo no sedimento, e posteriormente criar vácuo e não permitir perda do sedimento na retirada do amostrador. Na parte interna possui um tubo de PVC de 1 m de comprimento e 8 cm de diâmetro. Após a coleta, o tubo de PVC é fechado e identificado.

Para preservar as amostras, ao chegar ao laboratório, o sedimento foi estocado em freezer, e a água em geladeira.

Depois de congelados, os tubos de PVC foram divididos em frações de 5 cm. Como os testemunhos apresentaram diferentes profundidades, nem todos obtiveram o mesmo número de frações. Os valores dos números de amostras por ponto, e qual sua profundidade verifica-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Representação das Frações Obtidas para os Testemunhos dos Diferentes Pontos de Amostragem

Pontos de coleta	B1	B1*	B2	IG1	IG2
	5	5	5	5	5
	10	10	10	10	
	15	15	15	15	
Profundidade (cm)	20	20	20	20	
	25	25	25	25	
			30	30	
			35	35	
			40		

## 5.2 ANÁLISES DE ÁGUA

Nas amostras de água, realizaram-se análises além de n-alcanos e HPAs, mas também de Nutrientes (Séries de Nitrogênio e Séries de Fósforo) e Matéria Orgânica Dissolvida, uma vez que essas podem auxiliar na identificação de outras fontes e tipos de contaminação nos rios avaliados. Para compreensão das metodologias utilizadas, têm-se os itens a seguir.

Todas as análises físicas e químicas da água e a determinação dos n-alcanos, HPAs foram realizadas no Laboratório de Estudos Avançados em Química Ambiental (LEAQUA), do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBi) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

### 5.2.1 Análises de Nutrientes

No laboratório foram realizadas as análises das séries de nitrogênio (nitrogênio amoniacal, nitrito, nitrato, nitrogênio orgânico e nitrogênio total) e de fósforo (ortofosfato dissolvido e fósforo total). As análises de nitrogênio amoniacal, nitrito e ortofosfato foram realizadas no mesmo dia da coleta e os demais parâmetros, até 48 horas após as amostras terem sido coletadas. As metodologias utilizadas podem ser visualizadas no Quadro 2.

Análise	Metodologia	Referência
Nitrogênio amoniacal	4500-NH <sub>3</sub> F. Método do fenato	APHA (2005)
Nitrito	4500-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B. Método colorimétrico	
Nitrato	4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> D. Método da redução por Cd	
Nitrogênio total	4500-N C. Método da digestão com persulfato	
Ortofosfato	4500-P E. Método do ácido ascórbico	
Fósforo total	4500-P J. Método da digestão com persulfato	

**Quadro 2 - Análises Realizadas nas Amostras de Água**

Fonte: APHA, 2005.

### 5.2.2 Análise da Matéria Orgânica Dissolvida

Para o estudo da matéria orgânica dissolvida foram realizadas análises de carbono orgânico dissolvido. As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose 0,45 µm.

As determinações de carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas no analisador de carbono orgânico total – HiPerTOC (Thermo Scientific) com detector de infravermelho não-dispersivo de 15 polegadas, seguindo a metodologia descrita por Thermo (2005). A determinação do carbono total foi feita pelo método da combustão em alta temperatura (1000°C), com um volume analisado de 2,00 mL e fluxo de oxigênio ajustado em 10,0 mL/minuto durante a combustão e 250 mL/minuto durante as demais etapas. A determinação do conteúdo de carbono inorgânico foi feita pelo método da acidificação com ácido nítrico e a determinação do carbono orgânico dissolvido foi feita pela subtração da fração inorgânica da fração total.

### 5.2.3 Análises de n-alcanos e HPAs

Para as análises de n-alcanos e HPAs efetuou-se a extração desses compostos passando o volume de 1L das amostras de águas por cartuchos de SPE de octadecil (C18) acoplados a um sistema de vácuo tipo *manifold*, separando-se assim os compostos orgânicos na fase sólida do cartucho. Os n-alcanos foram extraídos da fase sólida com a passagem de hexano pela coluna, sendo então avolumados para 1 mL em *vials* e direcionados à cromatografia. Esse processo de

extração também foi efetuado para os HPAs, trocando-se o solvente utilizado para diclorometano.

Para a análise dos n-alcanos em CG-MS a temperatura inicial do forno foi 50°C com uma elevação de 12°C/minuto até 80°C, e então uma elevação de 8°C/minuto até 300°C. Foi ajustada uma isoterma com tempo igual a 30 minutos. A temperatura do injetor foi ajustada a 250°C e a injeção foi realizada com 2 µL da amostra em modo *splitless*. Para a detecção no espectrômetro de massas a linha de transferência foi ajustada em uma temperatura de 280°C, o *ion trap* a uma temperatura de 250°C e *manifold* 40°C. O atraso do filamento foi ajustado em 3,50 minutos e a aquisição de massa se deu na faixa de 40 a 150 m/z. Para a quantificação foi utilizada uma curva analítica externa com concentrações de 0,5; 0,8; 1,0; 1,5 e 2,0 µg/mL preparada a partir de um padrão de n-alcanos com cadeias de 8 a 40 carbonos (Supelco Co.). A identificação dos compostos foi realizada a partir de seus tempos de retenção.

Para a análise dos HPAs, em CG-MS, a temperatura inicial do forno foi igual 60°C com uma elevação de 20 °C /minuto até 120°C permanecendo em 120°C por 1 minuto, logo após uma elevação de 10°C/minuto até 200°C e então uma elevação de 5°C/minuto até 300°C permanecendo em 300°C por 4 minutos, então foi ajustada uma isoterma com tempo igual a 30 minutos. A temperatura do injetor foi ajustada a 280°C e a injeção realizada com 2 µL da amostra em modo *splitless*. Para a detecção no espectrômetro de massas a linha de transferência foi ajustada a temperatura de 220°C, o *ion trap* a uma temperatura de 180°C e *manifold* 40°C. O atraso do filamento foi ajustado em 4,00 minutos e a aquisição de massa se deu na faixa de 100 a 280 m/z. Para a quantificação foi utilizada uma curva analítica externa com concentrações entre 0,5; 0,8; 1,0; 2,0 e 5,0 µg/mL preparada a partir de um padrão contendo 16 HPAs (Supelco Co.).

Os compostos foram quantificados por cromatografia gasosa, através do equipamento GC 431-Varian acoplado a um espectrômetro de massas do tipo *ion trap*, modelo 210 MS-Varian, com coluna capilar modelo VF-5ms (30m x 0,25 mm x 25 µm). O gás de arraste utilizado é o Hélio (6.0) a um fluxo constante de 1mL/minuto.

A Tabela 3 relaciona os íons escolhidos para a quantificação de cada um dos 16 tipos de HPA na detecção feita pelo espectrofotômetro de massa. Com relação ao íon escolhido na determinação dos n-alcanos esse foi o 57.

Tabela 3 - Íons Utilizados na Determinação dos HPAs no Espectrofotômetros de Massas

HPA	Íon
Naftaleno	128,1
Acenaftileno	152,0
Naftaleno, 2-bromo-	153,0 e 154,0
Acenafteno	165,0 e 166,0
Fluoreno	178,0
Fenantreno	178,1
Antraceno	202,2
Fluoranteno	202,2
Pireno	228,2
Benzo[a]antraceno	228,2
Criseno	206,0 e 127,0
Benzo[e]acefenantrileno	252,2 e 253,0
Benzo[a]pireno	252,2 e 253,0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276,3
Dibenzo[a,h]antraceno	278,4 e 279,0
Benzo[g,h,i]perileno	276,3

Fonte: CORDEIRO, 2003.

### 5.3 ANÁLISES DE SEDIMENTO

#### 5.3.1 Validação do Método para Determinação de HPAs e n-Alcanos

Para a validação do método, foram utilizados os critérios da ANVISA (2005) e do INMETRO (2003). A seletividade foi determinada a partir da injeção dos padrões e posterior análise dos cromatogramas. Já o gráfico analítico, a linearidade e a sensibilidade foram avaliados após a realização e a plotagem da curva analítica, na qual o coeficiente angular corresponde à sensibilidade (S).

A precisão do método para os HPAs e n-alcanos foi testada realizando-se o teste de repetitividade. Para isso, foram feitas três análises para o mesmo padrão, com concentrações diferentes, pelo mesmo analista, no mesmo equipamento, no mesmo local e no mesmo dia. Outro teste foi feito, sob as mesmas condições, sendo que em dois dias diferentes. A partir da equação (3) calculou-se o coeficiente de variância (CV%), sendo  $s$  o desvio padrão e  $M$  o valor médio das amostras.

$$CV\% = \frac{s}{M} \times 100 \quad (3)$$

Para a obtenção dos limites detecção (LD) utilizou-se a equação (4), sendo  $s$  o desvio padrão dos brancos injetados e  $S$  a sensibilidade.

$$LD = \frac{3 \times s}{S} \quad (4)$$

O limite de quantificação (LQ), por sua vez, foi calculado da mesma forma que o de detecção, variando apenas o fator de multiplicação, que ao invés de três passa a ser dez, segundo a equação (5).

$$LQ = \frac{10 \times s}{S} \quad (5)$$

### 5.3.2 Análises de n-Alcanos e HPAs

Para extração dos hidrocarbonetos do sedimento foi utilizado a metodologia com ultra-som seguido de eluição, apresentada por Mater et al. (2004). Foram utilizados 20 g de sedimento, secos em estufa a 40°C. Os compostos foram obtidos com três sucessivas extrações com hexano (40 mL), uma mistura de hexano e diclorometano (1:1 v, 40 mL) e diclorometano (40 mL), através da utilização de ultra-som, por 20 minutos. Cada extração foi seguida de filtração e evaporação em um rota-evaporador. Posteriormente, os extratos obtidos foram redissolvidos em 3 mL de hexano. Essa fração foi transferida para uma coluna preparada com 1g de sulfato de sódio, 2 g de alumina e 2 g de sílica gel ativados (4 horas em mufla a 450°C), condicionada com 20 mL de hexano. Para a aquisição dos alcanos a coluna foi

eluída com 20 mL de hexano. Para obtenção de HPAs a coluna foi eluída com 20 mL de diclorometano. Essas frações foram rota-evaporadas, avolumadas em 1,0 mL de solvente, sendo esses os mesmos citados anteriormente para cada fração, e armazenadas em *vials* em -18°C até análise cromatográfica. Sendo que, para a análise e quantificação foram utilizados os mesmos equipamentos e procedimentos citados no item 5.2.3 e 5.2.4, respectivamente.



## 6 RESULTADOS

### 6.1 ÁGUA

#### 6.1.1 Nutrientes e Parâmetros Físicos

Os resultados dos parâmetros físicos feitos na análise *in situ* efetuadas usando a sonda Multiparâmetros e Turbidímetro estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados das Análises *in situ*

	B1	B2	IG1	IG2
Turbidez (ntu)	16,3	18,7	47,8	47,0
pH	7,03	7,25	7,26	7,01
OD (ppm e Saturação %)	1,2 – 16,1	0,55 – 6,4	0,61 – 6,9	0,5 – 5,3
Condutividade ( $\mu$ S)	594	476	263	279
Sólidos dissolvidos totais (g)	0,349	0,267	0,145	0,161
Salinidade	0,34	0,26	0,14	0,15
Potencial Redox (mV)	+1,61	+88,2	-37	+73,4
Resistividade ( $\Omega$ )	0,0014	0,0019	0,0035	0,0031
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	17,1	19,2	20,31	18,1

Classificando-se os rios de acordo com a resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) pode-se observar que os valores de Condutividade, Sólidos totais, Potencial Redox e Resistividade estão variando entre as classificações de classe I e II para ambos os rios. Entretanto, ao observar-se o valor do Oxigênio Dissolvido (OD) percebe-se que esse se encontra abaixo do mínimo estabelecido na classe IV, que é 2 mg/L. Desse modo, classificam-se os rios como classe IV, podendo esses serem usados apenas para navegação e harmonia paisagística. Os baixos valores encontrados de OD podem ser em função da alta carga de matéria orgânica encontrada (Tabela 6), que consome o oxigênio ao ser oxidada.

Com relação ao pH, pode-se dizer que os rios apresentam natureza neutra, visto que os valores encontrados foram de 7,03 e 7,25 para o Barigui e 7,26 e 7,01

para o Iguaçu. Com relação à temperatura pode-se perceber a diferença entre os pontos, o que é justificado pelo fato de que o ponto B1 era profundo, mais arborizado e foi coletado no período da manhã com a menor temperatura ambiente, enquanto nos pontos B2 e IG1 a água foi coletada de pontos mais rasos. O ponto IG2 é o mais profundo dos quatro, entretanto, foi coletado no horário do meio dia, sendo a temperatura ambiente a mais alta das demais.

Os resultados obtidos para a os nutrientes da água podem ser visualizados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores Obtidos para as Análises dos Nutrientes da Água

Ponto	N-Total (mg.L <sup>-1</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	N-NH <sub>3</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	P-total (mg.L <sup>-1</sup> )	PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )
B1	8,81	1,15	0,123	6,32	1,10	0,481
B2	30,44	0,885	0,100	8,07	2,01	0,912
IG1	30,41	0,202	0,028	7,84	1,65	0,669
IG2	24,62	0,243	0,033	8,75	1,61	0,644

De acordo com a resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005), os resultados de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) classificam os rios como classe II. Entretanto, para os valores de Nitrogênio Amoniaco (N-NH<sub>3</sub>) e Fósforo total esses rios são classificados como de classe III, visto que os valores obtidos encontram-se entre o valor máximo para classe I, respectivamente, 3,7 e 0,025 mg/L, e o máximo para classe III, 13,3 e 0,075mg/L.

### 6.1.2 Matéria Orgânica

Os valores obtidos para as análises de Carbono Orgânico Dissolvido podem ser verificados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de Carbono Orgânico Dissolvido Encontrados nas Amostras dos Rios Barigui e Iguaçu

Pontos	Média	Desvio padrão
B1	38,56	0,25
B2	46,23	0,59
IG1	30,21	0,72
IG2	32,33	0,42

A resolução CONAMA 357 não classifica os rios quanto às quantidades máximas de Carbono Orgânico Dissolvido. Esses valores podem ser explicados pela sazonalidade, visto que as coletas foram feitas no período mais seco do ano, e pelas altas cargas de esgotos domésticos que os Rios Barigui e Iguaçu recebem. Com o maior aporte de substâncias alóctones advindas de efluentes, principalmente domésticos, verificam-se as altas concentrações de nitrogênio Amoniacal e Fósforo e também os baixos valores de OD. Outra fonte possível do COD é alóctone pedogênico (substâncias húmicas), que pode estar relacionado com a ressuspensão do sedimento.

Esses resultados sugerem que os rios continuam tão poluídos por esgotos e lixo doméstico quanto na época do desastre, fato afirmado pela Petrobrás e utilizado como justificativa para as dificuldades na limpeza dos rios após o desastre (NACHORNIK et al., 2001; PUERARI, 2011).

### 6.1.3 n-Alcanos e HPAs

Nas análises de água não foram encontradas quantidades de HPAs e n-alcanos acima do limite de detecção do método. Sabendo-se que a legislação brasileira não regulamenta os valores máximos de HPAs em nenhuma matriz, utilizou-se os valores da lista holandesa, cujo limite de intervenção é de 600 µg/L (CETESB, 1999). Como nenhum dos pontos obteve resultados acima desses, verifica-se que a água do local não está contaminada com esses compostos. Analisando-se os trabalhos de Puerari (2011), os relatórios do SENAI-PR (DIQUIM/SEQUOR<sup>2</sup>, 2000 apud PUERARI, 2011) e da própria PETROBRAS (REPAR/SMS<sup>3</sup>, 2001 apud PUERARI, 2011) verifica-se que foram encontradas

quantidades significativas desses compostos apenas na campanha efetuada logo após o desastre. Para explicar esse fato, tem-se a sugestão de que esses compostos se depositaram no leito e margens ou foram carregados pelas águas. Isso ocorre em função das características desses compostos orgânicos, que possuem maior tendência de se acumularem na matéria orgânica, não ficando na fase aquosa, mas sim aderidos nos sedimentos, solo e material húmico das margens e leito dos rios (ATSDR, 1999; FURTADO, 2002; SILVA, 2002; BENTO, 2005; MELO, 2006; ALBARELLO, 2008).

## 6.2 SEDIMENTO

### 6.2.1 Validação do Método para Determinação de n-Alcanos e HPAs

Para que os resultados dos HPAs e n-alcanos tenham confiabilidade, anteriormente às análises foram necessárias as validações dos métodos descritos para a determinação desses compostos. Os valores obtidos para os Limites de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Coeficiente de Variação (CV) dos métodos podem ser verificados nas Tabelas, respectivamente, 7 e 8.

Tabela 7 - Limites de Detecção e Quantificação do Método de Determinação de HPAs

	LD (ng.mL <sup>-1</sup> )	LQ (ng.mL <sup>-1</sup> )
Naftaleno	1,20	3,65
Acenaftileno	1,18	3,60
Naftaleno, 2-bromo-	1,76	5,36
Acenafteno	1,16	3,54
Fluoreno	1,01	3,07
Fenantreno	0,46	1,40
Antraceno	0,81	2,47
Fluoranteno	0,84	2,57
Pireno	0,61	1,85
Benzo[a]antraceno	1,00	3,06
Criseno	1,27	3,88
Benzo[e]acefenantrileno	0,10	0,29
Benzo[a]pireno	0,38	1,17
Indeno[1,2,3-cd]pireno	16,11	49,12
Dibenzo[a,h]antraceno	20,38	62,16
Benzo[g,h,i]perileno	23,57	71,88

Tabela 8 - Limites de Detecção e Quantificação e Coeficiente de Variação do Método de Determinação de n-Alcanos

Número de Carbonos do n-alcano	LD ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ )	CV (%; n=5)
C14	0,18	0,54	5,94
C15	0,20	0,61	9,03
C16	0,03	0,09	12,13
C17	0,21	0,65	13,91
C18	0,21	0,63	15,46
C19	0,21	0,65	15,22
C20	0,15	0,45	11,89
C21	0,17	0,52	14,63
C22	0,09	0,28	14,83
C23	0,14	0,43	15,24
C24	0,14	0,42	13,51
C25	0,09	0,28	13,84
C26	0,12	0,38	13,58
C27	0,20	0,63	14,38
C28	0,22	0,67	11,78
C29	0,21	0,64	11,88
C30	0,09	0,28	5,55
C31	0,05	0,14	6,64
C32	0,19	0,58	4,41
C33	0,23	0,69	5,62
C34	0,12	0,38	5,85
C35	0,11	0,34	5,60
C36	0,07	0,22	6,79
C37	0,06	0,18	5,87
C38	0,18	0,56	9,38
C39	0,29	0,88	10,15
C40	0,09	0,27	12,35

### 6.2.2 n-Alcanos

Os resultados obtidos dos n-alcanos para os diferentes pontos e profundidades de coleta podem ser visualizados nas Tabelas 9, 10 e 11. As maiores concentrações de n-alcanos encontrados são referentes aos pontos de coleta no Rio Iguaçu, para o n-nonacosano (C29), com 3007 ng/g no IG2-5 e 3745 ng/g no IG1-20.

Tabela 9 - Valores Encontrados para os n-Alcanos de 13 a 20 Carbonos pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra

	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20
Concentração em ng.g <sup>-1</sup>								
B1-10	ND	15,545	ND	78,905	59,244	70,637	53,206	31,324
B1-20	ND	41,621	32,716	76,592	84,838	86,339	ND	25,985
B1-25	25,140	48,892	79,570	140,152	364,071	234,440	86,975	90,740
B1*-5	23,559	55,623	55,630	165,292	579,475	391,965	111,628	170,304
B1*-10	ND	ND	ND	13,892	ND	ND	ND	ND
B2-5	ND	46,241	46,463	20,062	59,718	70,368	ND	20,995
B2-10	ND	ND	11,894	5,910	22,507	40,584	ND	14,075
B2-15	23,369	84,836	64,425	53,133	83,058	151,058	38,926	52,225
B3-20	ND	ND	40,011	23,819	57,179	67,746	ND	30,401
IG1-20	ND	ND	ND	ND	ND	132,809	ND	ND
IG2-5	ND	ND	71,745	128,060	227,313	457,013	172,073	255,316

Tabela 10 - Valores Encontrados para os n-Alcanos de 21 a 27 Carbonos pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra

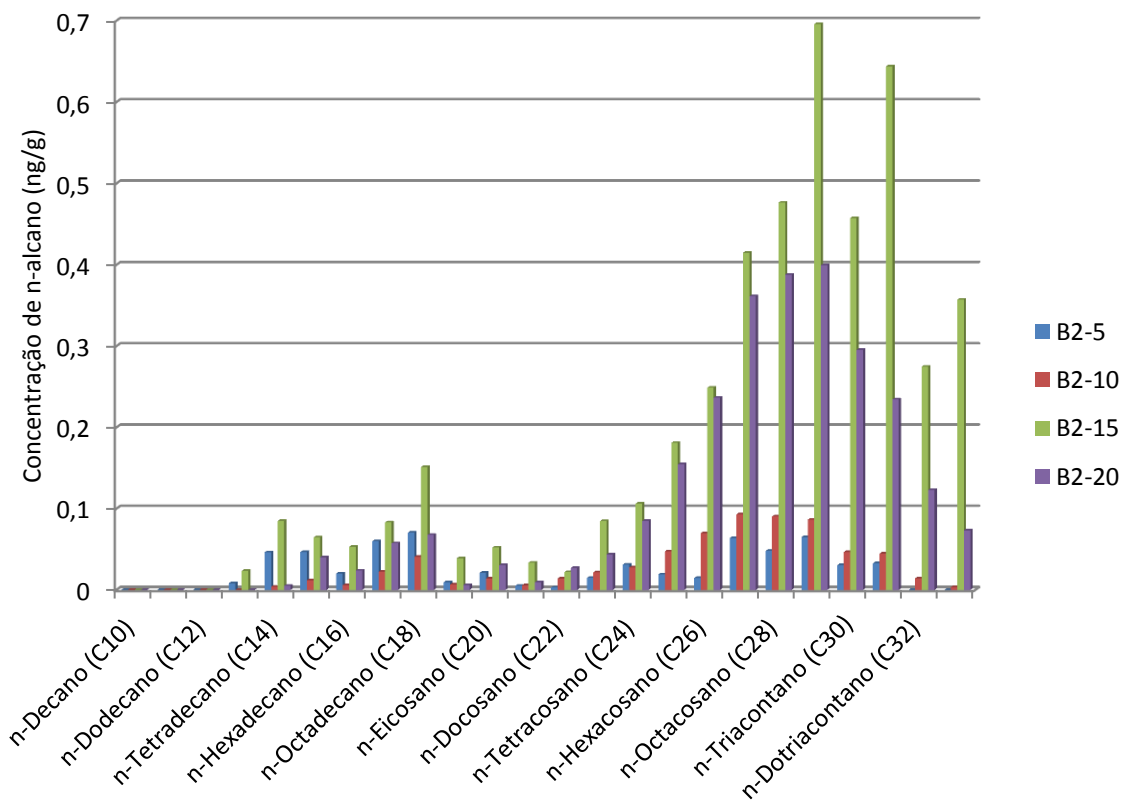
	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27
Concentração em ng.g <sup>-1</sup>							
B1-10	11,038	19,256	26,610	31,195	59,208	35,460	160,145
B1-20	ND	16,016	20,999	16,847	14,726	6,350	37,758
B1-25	67,473	102,201	66,624	94,906	14,726	151,473	165,750
B1*-5	58,407	212,650	247,144	376,866	686,549	945,308	1.539,985
B1*-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B2-5	ND	2,840	14,690	31,113	19,056	14,633	62,888
B2-10	ND	13,999	21,607	27,570	47,455	69,694	92,930
B2-15	33,446	21,749	84,474	106,209	180,989	248,840	414,823
B3-20	9,369	26,798	43,355	84,749	154,603	236,627	361,318
IG1-20	69,857	84,002	201,275	397,999	979,784	1.309,282	2.393,792
IG2-5	158,859	213,640	288,604	321,347	728,558	906,832	1.817,996

Tabela 11 - Valores Encontrados para os n-Alcanos de 28 a 33 Carbonos pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra

	C28	C29	C30	C31	C32	C33
Concentração em ng.g <sup>-1</sup>						
B1-10	113,020	435,283	92,889	357,028	48,854	49,777
B1-20	15,709	91,796	6,734	72,126	ND	26,404
B1-25	141,177	313,025	160,870	204,168	76,170	99,398
B1*-5	1.600,101	3.373,347	1.722,360	2.830,718	1.341,130	1.760,722
B1*-10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
B2-5	47,965	64,825	30,300	32,688	ND	ND
B2-10	90,277	86,524	46,517	44,534	14,205	ND
B2-15	476,505	695,994	457,448	643,670	274,695	357,233
B3-20	387,837	399,587	295,352	234,422	122,987	73,223
IG1-20	2.691,992	3.744,916	2.934,603	4.347,880	2.238,595	2.780,217
IG2-5	1.697,962	3.007,017	1.725,532	2.768,431	1.343,048	1.739,148

Sabe-se que dentre os componentes do petróleo, os n-alcenos são os mais facilmente degradados, sendo que essa degradação é facilitada para cadeias menores, e que hidrocarbonetos de menores massas molares tendem a evaporar mais facilmente. Dessa forma, percebe-se que as maiores concentrações de n-alcenos encontradas foram para compostos de cadeias maiores.

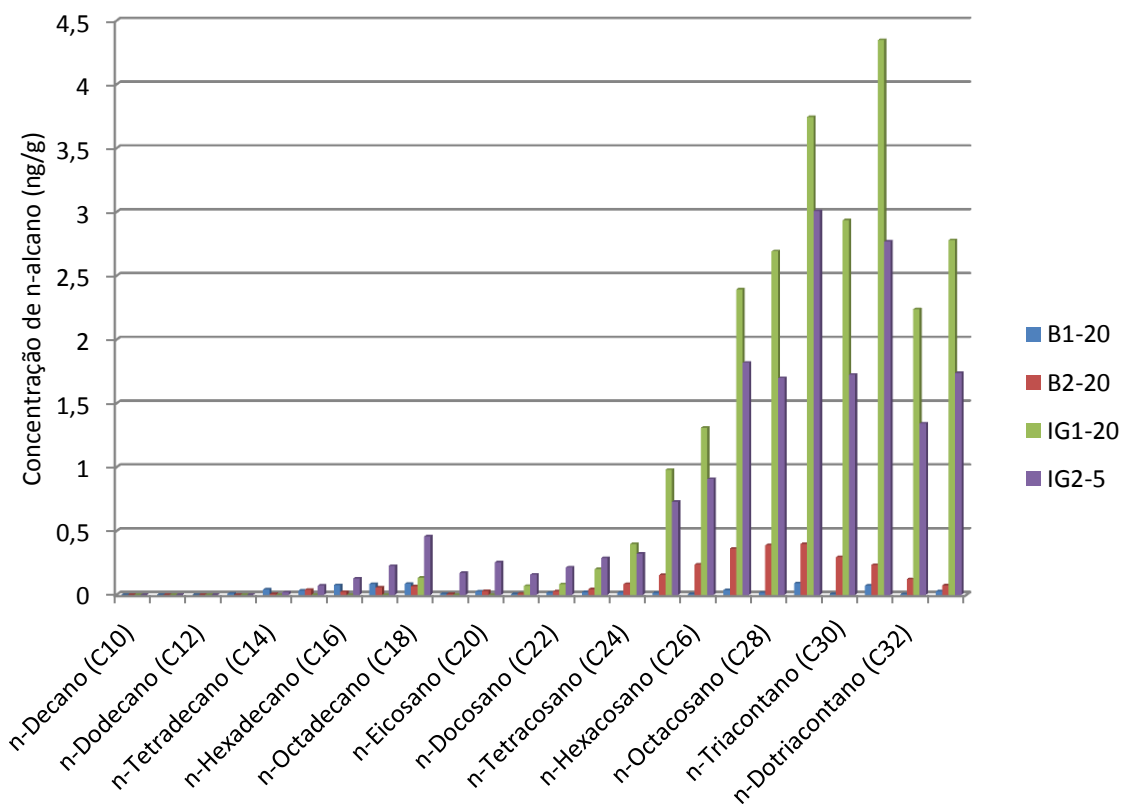
Comparando-se as profundidades para um mesmo ponto de coleta, percebe-se que, em geral, há uma maior quantidade de hidrocarbonetos em maiores profundidades (Gráfico 1). A predominância de n-alcenos em maiores profundidades é reflexo da baixa solubilidade desses compostos e de suas massas molares, que propiciam essa deposição (BENTO, 2005).



**Gráfico 1 - Concentrações dos n-Alcanos nas Diferentes Profundidades do Ponto de Coleta**

Ao se compararem os 4 diferentes pontos de coleta, observa-se uma predominância de n-alcenos no Rio Iguaçu, sendo que o ponto IG1 apresentou uma maior carga de hidrocarbonetos que o IG2. Da mesma forma, percebe-se uma maior quantidade de desses compostos no segundo ponto do Rio Barigui, comparado ao

primeiro (Gráfico 2). Esses fatos podem ser em função de resquícios da contaminação devido ao acidente ocorrido em 2000, uma vez que o contaminante tende a migrar de acordo com o curso fluvial. Entretanto, o fato de haver maiores concentrações de n-alcenos no Rio Iguaçu pode ser também resultado de contaminação pelas areiras nas proximidades do rio, justificativa também usada por Melo (2006) para as altas concentrações de HTP obtidas para o Rio Iguaçu. Além dessas, deve-se também avaliar a possibilidade dos resultados serem em função de matéria orgânica biogênica.



**Gráfico 2 - Concentrações de n-Alcanos nos Diferentes Pontos de Amostragem**

Para auxiliar quanto a determinação das possíveis fontes de n-alcenos, utilizaram-se as equações do IPC (Equação 1) e da razão LMW/HMW (Equação 2). Os valores obtidos constam na Tabela 12.



Tabela 12 - Resultados do IPC e da LMW/HMW para os Pontos Amostrados

Pontos de coleta	IPC	Fonte Sugerida	LMW/HMW	Fonte Sugerida
B1-10	3,39	Nada se pode afirmar	0,21	Biogênica
B1-20	4,32	Biogênica	1,09	Petrogênica
B1-25	0,59	Nada se pode afirmar	0,41	Biogênica
B1*5	1,62	Nada se pode afirmar	0,09	Biogênica
B2-5	1,56	Nada se pode afirmar	0,86	Biogênica
B2-10	1,18	Nada se pode afirmar	0,19	Biogênica
B2-15	1,42	Nada se pode afirmar	0,14	Biogênica
B2-20	1,11	Nada se pode afirmar	0,09	Biogênica
IG1-20	1,40	Nada se pode afirmar	0,01	Biogênica
IG2-5	1,60	Nada se pode afirmar	0,08	Biogênica

De acordo com a metodologia, valores de IPC maiores que 4 sugere fonte biogênica e próximos a 1 fonte petrogênica. Já para a razão entre o LMW/HMW valores menores que 1 indicam fonte biogênica, próximos a 1 podem ser petrogênicos ou plactônicos. Desse modo, verifica-se que os resultados obtidos na Tabela 12 são contraditórios, não sendo suficientes para confirmar a fonte desses compostos no sedimento.

Analisando-se os picos gerados e os valores encontrados para cada n-alcano, aqueles que obtiveram maiores concentrações foram os n-alcanos contendo entre 27 e 31 carbonos. Esses resultados sugerem que a fonte desses hidrocarbonetos pode ser biogênica, uma vez que n-alcanos com preponderância entre n-C27, n-C29 e n-C31 são frequentemente associados a plantas superiores e gramíneas (FARRINGTON; TRIPP, 1977; VOLKMAN et al., 1992; PRAHL et al., 1994).

### 6.2.3 HPAs

Segundo os resultados obtidos para os HPAs (Tabela 13) verificou-se que dos HPAs analisados aquele com maior quantidade nessas amostras foram os da família dos Fenantrenos, sendo esses verificados na maioria dos pontos de amostragem, variando os valores entre 11,241 e 59,999 ng/g de sedimento. Esses resultados são compatíveis com os demais verificados na literatura, visto que PUERARI (2011) também encontrou quantidades significativas desses compostos em suas campanhas nos Rios Barigui e Iguaçu.

Tabela 13 - Valores Encontrados para os HPAs pelas Diferentes Profundidades de Cada Amostra

Pontos de coleta	Naftaleno	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Naftaleno, 2-bromo
Concentração em ng.g <sup>-1</sup>							
B1-5	ND	ND	11,456	ND	ND	ND	ND
B1-10	3,480	ND	13,799	ND	11,664	20,461	12,325
B1-15	ND	ND	14,676	ND	12,096	21,682	ND
B1-20	ND	ND	14,312	ND	11,944	20,520	ND
B1-25	ND	ND	24,429	0,677*	15,853	24,877	ND
B1*-5	ND	ND	14,893	ND	13,080	20,483	1,197*
B1*-10	ND	ND	15,911	ND	11,873	23,210	ND
B1*-15	ND	ND	12,966	ND	12,284	21,392	ND
B1*-20	ND	ND	14,899	ND	12,848	21,395	ND
B1*-25	ND	ND	14,441	ND	11,139	21,461	ND
B2-5	ND	ND	11,481	ND	15,305	25,213	ND
B2-10	ND	ND	30,675	2,613	14,868	26,012	ND
B2-15	9,121	ND	25,843	0,410*	14,282	23,422	ND
B2-20	18,040	ND	19,151	ND	13,264	21,948	ND
B2-25	ND	ND	ND	ND	10,963	20,228	ND
B2-30	ND	ND	12,689	ND	11,164	20,599	ND
B2-35	ND	ND	11,751	ND	ND	ND	ND
B2-40	ND	ND	18,702	0,947	13,388	22,053	65,796
IG1-5	ND	0,401*	29,685	9,623	20,950	28,329	ND
IG1-10	ND	ND	32,904	6,730	20,135	28,980	ND
IG1-15	6,5005	ND	33,186	6,740	28,235	39,430	ND
IG1-20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
IG1-25	25,522	1,487	53,265	25,134	28,828	49,770	1,826
IG1-30	ND	ND	19,385	ND	14,150	23,836	ND
IG1-35	65,470	ND	59,999	10,925	25,820	37,836	ND
IG2-5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Legenda: \*Valores abaixo do LQ.

Os Fenantrenos são HPAs com 3 anéis benzênicos, sendo encontrados em quantidades significativas no óleo derramado (cerca de 17%). Desse modo, a presença desses nos sedimentos pode sugerir a contaminação por petróleo. Radke e Willsch (1994) verificaram que apenas a família dos fenantrenos não é o suficiente para afirmar a fonte desses HPAs, sabendo-se que existem diferentes isômeros desses compostos. Os isômeros mudam de acordo com a fonte, podendo essa ser petrolífera ou ainda de matéria orgânica sedimentar do próprio meio.

Para que se possam obter mais informações a respeito da fonte dos HPAs encontrados pode-se utilizar as razões mostradas no Quadro 1, sendo escolhida a proposta por Yunker et al. (2002), Zhang et al. (2004) e Li et al. (2006), que utiliza a

relaciona a quantidade de Fluorantenos (Fl) e Pirenos (Pir), de acordo com a equação (6).

$$R = \frac{Fl}{(Fl+Pir)} \quad (6)$$

Sabendo que valores menores que 0,4 indicam fonte petrogênica e que valores entre 0,4 e 0,5 não há distinção de fonte, tanto os valores obtidos para essas razões e a fonte dos HPAs sugerida pelo método podem ser verificados na Tabela 14.

Tabela 14 - Valor Obtido pela Razão entre as Quantidades de Fluorantenos e Pirenos

Amostra	Valor encontrado para a Razão	Fonte Sugerida
B1-5	-	-
B1-10	0,364	Petrogênica
B1-15	0,358	Petrogênica
B1-20	0,368	Petrogênica
B1-25	0,389	Petrogênica
B1*-5	0,390	Petrogênica
B1*-10	0,338	Petrogênica
B1*-15	0,365	Petrogênica
B1*-20	0,375	Petrogênica
B1*-25	0,352	Petrogênica
B2-5	0,378	Petrogênica
B2-10	0,364	Petrogênica
B2-15	0,379	Petrogênica
B2-20	0,377	Petrogênica
B2-25	0,351	Petrogênica
B2-30	0,351	Petrogênica
B2-35	-	-
B2-40	0,378	Petrogênica
IG1-5	0,425	Nada se pode afirmar
IG1-10	0,410	Nada se pode afirmar
IG1-15	0,417	Nada se pode afirmar
IG1-20	-	-
IG1-25	0,367	Petrogênica
IG1-30	0,373	Petrogênica
IG1-35	0,406	Nada se pode afirmar
IG2-5	-	-

Observando-se a tabela pode-se constatar que grande parte dos valores para a razão efetuada resultaram em valores menores que 0,4, o que, de acordo com Yunker et al. (2002), Zhang et al. (2004) e Li et al. (2006), sugere que os HPAs nas amostras tem origem petrogênica. Com base nisso, sugere-se que a contaminação desses locais pode ser ainda em função do desastre ocorrido em 2000, sendo necessárias novas e mais aprofundadas análises para a confirmação dos resultados.

## 7 CONCLUSÕES

Durante a elaboração das pesquisas todos os objetivos previamente estabelecidos puderam ser cumpridos, podendo-se determinar os valores dos HPAs e n-alcanos dos Rios Barigui e Iguaçu a fim de se efetuar um levantamento dos efeitos ainda sofridos na área. Entretanto, diversas dificuldades foram enfrentadas durante esse processo.

Verificaram-se dificuldades na coleta, uma vez que o número de pontos estabelecidos no pré-projeto era muito elevado, o que tornava os custos da pesquisa inviáveis. Verificaram-se dificuldades para encontrar locais nos quais a amostragem pudesse ser efetuada, visto que a acessibilidade a esses era difícil, pela presença de taludes altos. Além desses, o amostrador de testemunhos não se mostrou eficiente na coleta, o que repercutiu em amostras menos profundas e pouco se pode afirmar quanto a influência da profundidade na distribuição dos HPAs e n-alcanos.

Apesar disso, pode-se verificar que os valores de HPAs encontrados nas amostras de sedimentos de ambos os pontos sugerem uma fonte de contaminação petrogênica, o que pode ser em função do desastre ocorrido em 2000 ou ainda proveniente da alta atividade industrial presente na Região e do uso de Combustíveis. Com relação aos n-alcanos e suas fontes os resultados obtidos são inconclusivos quanto a relação das quantidades encontradas e o derramamento de 2000. Para que se verifiquem melhor esses fatores sugere-se para próximos trabalhos um maior número de pontos de amostragem associados a melhores técnicas de amostragem, visto que grande parte dos possíveis erros podem ser em função desses.

## REFERÊNCIAS

ABDANUR, A. **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de petróleo: Estudo de saco na refinaria Duque de Caxias/RJ.** 2005. 156f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Setor de Ciências do Solo, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

ALBARELLO, L.C. **Avaliação Ambiental Da Área do Banhado 4 Afetada Por Vazamento De Petróleo – REPAR, Araucária, PR.** 2008. 111f. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

AMARANTE JR, O. P. D.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R.; VALE, M. L. B F. Validação de Métodos Analíticos: uma breve revisão. **Caderno de Pesquisas**, v. 12, n. 1-2, p. 15, 2001.

ANVISA. **Guia para Qualidade em Química Analítica: Uma Assistência à Habilitação ANVISA.** Brasília/DF: 46 p. 2005.

ATSDR. **Toxicological Profile For Total Petroleum Hydrocarbons (TPH).** Atlanta: ATSDR, 1999.

BENTO, D. M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/RS.** 2005. 112f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Departamento de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.

BRASIL. **CONAMA (2005):** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em de 12 de abril de 2013.

BRAY, E. E.; EVANS, E. D. Distributions of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. **Geochimica et Cosmochimica Acta.** V. 22, p. 2–15, 1961.

CAVALCANTE, R. M. **Otimização de Metodologias de Extração de e análise de HPA's para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza.** 2007. 130f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

CARMOUZE, J.P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos - Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análise químicas**. São Paulo, Editora Edgar Blucher, FAPESP, 253p, 1994.

CETESB. **Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI**. 1999. Disponível em <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas\\_contaminadas/anexos/download/6530.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/anexos/download/6530.pdf)> . Acesso em 13 de abril de 2013.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.I., COLOMBO, J.C. Hydrocarbons in coastal Sediments of Patagonia, Argentina: Levels and probable sources. **Marine Pollution Bulletin**. V. 40, p.989–998, 2000.

CORDEIRO, L. H. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos Sedimentos do Estuário da Laguna dos Patos –RS**. 2003. 131f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica) – Departamento de Geociências, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, 2003.

CORSEUIL, H.X.; WEBER, W.J. **Potential Biomass Limitations on Rates of Degradation of Monoaromatic Hydrocarbons by Indigenous Microbes in Subsurface Soils**, *Wat.Res.*, v.28, p.1407-1414, 1994.

CRANWELL, P. A.; EGLINTON, G.; ROBINSON, N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. **Organic Geochemistry**. V. 11, p.513–527, 1987.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105-126, May 1999.

DNPM/MINEROPAR. **Plano diretor de mineração para a Região Metropolitana de Curitiba**. Curitiba, PR: DNPM/MINEROPAR, 2004. 288 p.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 1998.

EPA - United States environmental protection agency, **Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water**, Ohio, 1998.

FARRINGTON, J.W.; TRIPP, B.W. Hydrocarbons in western North Atlantic surface

sediments. **Geochimica et Cosmochimic Acta**. V. 41, p.1627–1641, 1977.

FURTADO, M. Petrobrás descontamina Vazamento com Micróbios. **Revista Química e Derivados**. Edição nº404 - Maio de 2002.

GEARING, P.; GEARING, J.; LYTLE, T.F.; LYTLE, J. Hydrocarbons in 60 northeast Gulf of Mexico shelf sediments: a preliminary survey. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V. 40, p. 1005–1017, 1976.

HONDA, K.; MIZUKAMI, M.; UEDA, Y.; HAMADA, N.; SEIKE, N. **Residue level of polycyclic aromatic hydrocarbons in Japanese paddy soils from 1959 to 2002**. Chemosphere, v. 68, issue9, p. 1763-1771, ago. 2007.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**; DOQ-CGCRE-008, março de 2003.

LI, G.; XIA, X.; YANG, Z.; WANG, R.; VOULVOULIS, N. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China. **Environmental Pollution**. V.144, p. 985–993, 2006.

LOCATELLI, M. A. F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. 2006. 86f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 2006.

LOPES, A. P. **Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio negro na orla urbana de Manaus**. 2010. 98f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Amazonas. 2010.

MAGI, E.; BIANCO, R.; IANNI, C.; Di CARRO, M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. **Environmental Pollution**. V. 119, p. 91–98, 2002.

MANSOR, M. T. C. **Potencial de poluição de Águas Superficiais por Fontes não Pontuais de Fósforo na Bacia Hidrográfica do ribeirão do Pinhal, Limeira, SP**. 2005. 189 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade de Campinas, Campinas, 2005.



MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 162f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MATER, L.; ALEXANDRE, M. R.; HANSEL, F. A.; MADUREIRA L. A. S. **Assessment of lipid compounds and phosphorus in mangrove sediments of Santa Catarina Island, SC, Brazil**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 15, n. 5, p. 725-734, set./out., 2004.

MELO, C. L. **Evolução da Contaminação na Área do Vazamento de Óleo Cru na REPAR (2000): Estudo do Sistema “Banhado 4” e Aplicação do Método de Polarização Induzida na Investigação da Biodegradação de Hidrocarbonetos**. 2006. V.1, 252f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

MENICONI, M.F.G.; GABARDO, I.T; CARNEIRO, M.E.R.; BARBANTI, S.M.; SILVA, G.C.; MASSONE, C.G.; **Brasilian Oil Spills chemical Characteriation – Case studies. Environmental forensics** (2002). Vol. 3. P. 303-321. 2002.

MESQUITA, A.C.; **Uso de técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. 2004. 171f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2004.

MIZUKAWA, A. **Avaliação de hidrocarbonetos no litoral do Paraná, através de análises de HPAs e n-alcenos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos na água**. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

NADIM, F.; HOAG, G. E.; LIU, S.; CARLEY, R. J.; ZACK, P. **Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: an overview**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v.26, p. 169-178, 2000.

NAM, J. J; THOMAS, G. O.; JAWARD F. M.; STEINNES, E.; GUSTAFSSON, O.; JONES, K. C. **PAHs in backgrounds soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter**. Chemosphere, v. 70, issue 9, p. 1596-1602, fev. 2008.

NANNI, A. S. **Contaminação do meio físico por hidrocarbonetos e metais na área da refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS**. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

NACHORNIK, V.L; LIMA, E.C.;, HONEGER, A.B.; BRISKI, S.J. **Acidente Petrolífero No Rio Iguaçu: Considerações Preliminares**. Disponível em <[http://200.195.174.230/Materiais/1286\\_632.pdf](http://200.195.174.230/Materiais/1286_632.pdf)>. Acesso em 13 de Abril de 2013.

PETROBRÁS. **Mercado brasileiro é destaque de palestra no IBEF**, 2011. Disponível em <<http://fatosedados.blogspetrobras.com.br/2011/09/14/barbassa-destaca-importancia-do-mercado-brasileiro-para-a-companhia/>>. Acesso em 18 de outubro de 2011.

PETROBRÁS. **Principais Operações**, 2009. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/>>. Acesso em: 22 de outubro de 2011.

POFFO, Í. R. F. **Vazamentos De Óleo No Litoral Norte Do Estado De São Paulo: Análise Histórica (1974-1999)**. 2000. 133f. Dissertação (Mestrado) - Programa De Pós-Graduação Em Ciência Ambiental. Universidade De São Paulo. São Paulo, 2000.

PRAHL, F.G.; ERTEL, J.R.; GONI, M.A.; SPARROW, M.A.; EVERSMEYER, B. Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. V.58, p.3035–3048, 1994.

PUERARI, L. **Avaliação Ambiental dos Rios Barigui e Alto Iguaçu (Paraná): A contaminação atual e a contaminação residual relacionada ao acidente da REPAR (2000)**. 2011. 111f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

QUEIROZ, S.; MAXIMIANO, A.; SIQUEIRA, A.F.; CRUZ, Z.M.A.; RAMOS, A.C.; Parâmetros físico-químicos e microbiológicos do processo de atenuação natural monitorada em área contaminada por solventes clorados. **Natureza on line** 5 (1): 10-18. 2007.

RADKE, M.; WILLSCH, H. Extractable alkylidibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 58, No. 23, pp. 5223-5244, 1994.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validation for chromatographic and electrophoretic methods. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, Sep-Oct 2004.

ROCHER, V.; AZIMI, S.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the Le Marais' catchment (Paris, France): stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environment**. V. 323, p.107–122, 2004.

SILVA, C.A. **Avaliação da qualidade da água após cinco anos de derramamento de petróleo no município de Araucária, Paraná. 2007. 67f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Conservação) - Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.**

SILVA, E.M.; PESO-AGUIAR, M.C.; NAVARRO, M.F.T.; CHASTINET, C.B.A. **Impact Of Petroleum Pollution On Aquatic Coastal Ecosystems In Brazil**. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 16, No. 1, pp. 112–118, 1997.

SILVA, J. A. F. **Sistematização e avaliação de técnicas de investigação aplicadas à caracterização e diagnóstico de área contaminada por hidrocarbonetos de petróleo**. 2002. 138f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2002.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P., EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**. V.40, p. 387–396, 2000.

SOJINU, S.O.; SONIBARE, O.O.; EKUNDAYO, O.; ZENG, E.Y.; Anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators. **Science of the Total Environment**. 441 (2012) 89–96

SPAIN, J.C.; VAN VELD, P.A. **Adaptation of Natural Microbial Communities to Degradation of Xenobiotic Compounds: Effects of Concentration, Exposure Time, Inoculum, and Chemical Structure**. Applied and Environmental Microbiology, p. 428-435, fev. 1983.

TIBURTIUS, E.R.L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S.; Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova** 27: 441-446. 2004.

TPH CRITERIA WORKING GROUP. **Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media**. Vol.1. Amherst Scientific Publishers. Amherst, Massachusetts. Mar, 1998.

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

WANG, X.C.; SUN, S.; MA, H.Q.; LIU, Y.; Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China. **Marine Pollution Bulletin**. V. 52, p.129–138, 2006.

YANG, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. **Environmental Pollution**. V. 108, p. 163-171, 2000.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.R.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**. V.33, n.4, p. 489–515, 2002.

ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**. V.130, p.249–261, 2004.