

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MYLENE GISELI DO NASCIMENTO

**MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA RASA PARANAENSE.**

PONTAL DO PARANÁ 2011

MYLENE GISELI DO NASCIMENTO

**MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA RASA PARANAENSE.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos, Linha de pesquisa: Biogeoquímica e Poluição Marinha, Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos.

Orientador: Prof^o Dr. César de Castro Martins

PONTAL DO PARANÁ

2011

Nascimento, Mylene Giseli do
N244m Marcadores orgânicos geoquímicos em sedimentos superficiais da
Plataforma rasa paranaense. / Mylene Giseli do Nascimento. – Pontal
do Paraná, 2011.
102 f.; 29 cm.

Orientador: Prof. Dr. César de Castro Martins.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em
Sistemas Costeiros e Oceânicos, Centro de Estudos do Mar, Setor
de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

1. Hidrocarbonetos. 2. Esteróis fecais. 3. HPAs 4. Sedimentos.
5. Plataforma Rasa Paranaense I. Título. II. César de Castro Martins.
III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 551.4601



Curso de Pós-Graduação em Sistemas
Costeiros e Oceânicos da UFPR
Centro de Estudos do Mar - Setor Ciências da Terra - UFPR
Avn. Beira-mar, s/n.º - Baía, Pontal do Sul - Paraná - Brasil
Tel. (41) 3511 8644 - Fax (41) 3511 8644 - www.cem.ufpr.br/pgsisco - pgsisco@ufpr.br

TERMO DE APROVAÇÃO

Mylene Giseli do Nascimento

MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA PLATAFORMA RASA PARANAENSE

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Sistemas Costeiros e Oceânicos, da Universidade Federal do
Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Dr. César de Castro Martins
Orientador e Presidente

Dr. Marcelo Renato Lamour
Membro Examinador

Dr. Rafael André Lourenço
Membro Examinador

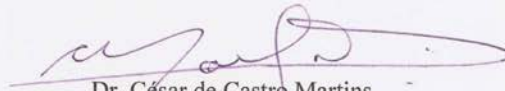
Pontal do Paraná, 30/06/2011.

*“MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS
SUPERFICIAIS DA
PLATAFORMA RASA PARANAENSE”*

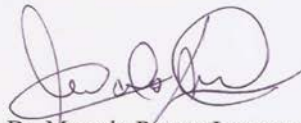
POR

Mylene Giseli do Nascimento

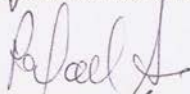
Dissertação nº 86 aprovada como requisito parcial do grau de Mestre no Curso de Pós-Graduação em Sistemas Costeiros e Oceânicos da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:



Dr. César de Castro Martins
Orientador e Presidente



Dr. Marcelo Renato Lamour
Membro Examinador



Dr. Rafael André Lourenço
Membro Examinador

Pontal do Paraná, 30/06/2011.

“O homem é parte da natureza e sua guerra contra a natureza é inevitavelmente uma guerra contra si mesmo... Temos pela frente um desafio como nunca a humanidade teve, de provar nossa maturidade e nosso domínio, não da natureza, mas de nós mesmos”.
Rachel Carson (1907 – 1964)

**À minha mãe, Gislene, e ao meu filho Miguel,
por todo apoio e amor**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta ou indiretamente permitiram a conclusão desta dissertação.

Ao Prof^o Dr. César de Castro Martins pela oportunidade de trabalho, suporte e pela orientação neste período.

Ao Remplac e Rafael Bet pelas coletas de amostras, assim como também a Michelle Abreu pelo auxílio nas análises.

A Juliane Castro pela elaboração dos mapas do trabalho.

Aos membros da banca examinadora Marcelo Lamour e Rafael Lourenço pelas sugestões e críticas.

Aos meus caros e queridos amigos, Catherine e Wagner pelo apoio técnico, teórico e emocional, valeu muito a força!! Muitas idéias... rsrs e pela grande amizade!!

Ao Augusto, Michelle, Paloma, Conrado, Léo, por tantas conversas e momentos e principalmente, o apoio.

A minha amada família por tudo! Sem eles seria impossível este momento.

E é claro, ao CNPq pela bolsa.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 A importância dos estudos de matéria orgânica em sedimentos marinhos.....	1
1.2 Justificativa do estudo.....	3
1.3 Marcadores Orgânicos Geoquímicos	4
1.3.1 Esteróides.....	5
1.3.2 Esteróis marcadores de origem de matéria orgânica biogênica.....	5
1.3.3 Esteróis Fecais.....	8
1.4 Hidrocarbonetos.....	10
1.4.1 n-alcanos e alcanos isoprenóides	10
1.4.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	16
3.1. Área de Estudo.....	16
3.2. Amostragens.....	23
3.3. Cuidados laboratoriais.....	24
3.3.1 Extração de Esteróis e Análise Cromatográfica.....	25
3.3.2 Extração de Hidrocarbonetos e Análise Cromatográfica.....	28
3.4 Avaliação do método analítico.....	31
3.5 Análises Granulométricas.....	36
3.6 Tratamento Estatístico.....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Granulometria.....	38
4.2 Esteróis Fecais.....	41
4.3. Esteróis biogênicos e suas fontes.....	42
4.4 Hidrocarbonetos Alifáticos (n-alcanos e isoprenóides).....	49
4.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).....	56
4.6 Integração dos resultados	61
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	69
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
7 ANEXOS.....	80

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura básica dos esteróis.....	6
FIGURA 2 - Estrutura química dos esteróis analisados neste estudo, conforme nomenclatura usual e IUPAC.....	7
FIGURA 3 – Etapas da transformação do colesterol.....	9
FIGURA 4 – Estrutura do alcano n-C ₁₃	11
FIGURA 5 – Estrutura dos isoprenóides pristano e fitano.....	12
FIGURA 6 – Estruturas químicas dos 16 HPAs prioritários da USEPA.....	13
FIGURA 7 - Mapa de localização do Litoral paranaense.....	18
FIGURA 8 – Mapa batimétrico da plataforma continental do estado do Paraná e norte de Santa Catarina.....	19
FIGURA 9 - Distribuição do diâmetro médio nos sedimentos de fundo da plataforma interna da porção central do litoral paranaense.....	20
FIGURA 10 - Pontos amostrados na plataforma rasa paranaense.....	23
FIGURA 11 – Reação de derivação do colesterol.....	26
FIGURA 12 - Rampa de aquecimento e temperatura e condições cromatográficas vigentes durante a determinação dos esteróis no GC-FID.....	27
FIGURA 13 - Rampa de aquecimento e temperatura e condições cromatográficas otimizadas para análise de hidrocarbonetos alifáticos (GC-FID) e HPAs (GC-MS).....	29
FIGURA 14 - Distribuição do diâmetro médio nos sedimentos de fundo coletados no presente estudo.....	39
FIGURA 15 – Concentração de esteróis totais, em $\mu\text{g.g}^{-1}$, nos pontos estudados.....	43
FIGURA 16 –. Gráfico da distribuição dos compostos insaturados, em $\mu\text{g.g}^{-1}$, nos pontos analisados na plataforma rasa paranaense.....	44
FIGURA 17 – Concentração de n-alcenos totais encontradas nas amostras.....	49

FIGURA 18 – Somatório de n-alcenos de cadeia curta e cadeia longa ($\mu\text{g.g}^{-1}$), nos pontos amostrados.....	50
FIGURA 19 - Cromatograma de sedimento da plataforma rasa paranaense com MCNR, referente a amostra 11.....	52
FIGURA 20 - Distribuição de HPAs totais, em ng.g^{-1} , nos pontos amostrados.....	57
FIGURA 21 – Representação do MDS referente a formação dos grupos “Raso e Fundo”.....	61
FIGURA 22 – Representação do MDS referente ao Grau de Seleção do sedimento em cinco categorias.....	63
FIGURA 23 - Representação do MDS referente a porcentagem de finos.....	64
FIGURA 24 - Representação do MDS referente às concentrações de HPAs totais.....	65
FIGURA 25 - Representação do MDS referente aos valores de hidrocarbonetos alifáticos totais.....	66
FIGURA 26 - Representação do MDS referente às concentrações de Esteróis totais.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 – ORIGENS E FONTES DE ESTERÓIS (VOLKMAN, 1996; MUDGE et al., 1999; LAUREILLARD et al., 1993).....	8
TABELA 03 – FAIXA DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES SUBROGADOS DETERMINADOS NO PRESENTE ESTUDO.....	33
TABELA 04 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (EM $\mu\text{g.g-1}$) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS.....	34
TABELA 05 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HPAs (ng.g-1) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS.....	35
TABELA 08 – VALORES DAS RAZÕES INDICATIVAS DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E DA RAZÃO INDICATIVA DAS FONTES PREDOMINANTES DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS.....	47
TABELA 12 - PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO QUANTO A ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	60
TABELA 13 - SIMPER PARA AS PERCENTAGENS DE CONTRIBUIÇÃO E PERCENTAGEM ACUMULADA PARA AS VARIÁVEIS MAIS REPRESENTATIVAS.....	62

ABREVIATURAS

CEP – Complexo Estuarino de Paranaguá

CPI - Índice preferencial de carbono (“**C**arbon **P**referencial **I**ndex”)

L.D e L.Q - Limite de detecção e Limite de quantificação

TAR – terrestrial/aquatic ratio

HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

M.O. - Matéria Orgânica

UCM - Mistura complexa não resolvida (“**U**nresolved **C**omplex **M**ixture”)

Σ -n-alcanos - Soma das concentrações de n-alcanos entre n-C12 até n-C35

razão UCM / R - Razão entre a concentração da mistura complexa não resolvida e a concentração dos alifáticos resolvidos

razão Pris/Fit - Razão entre os isoprenóides pristano e fitano

razão Pris/n-C17 - Razão entre o isoprenoíde pristano e o n-alcano n-C17

razão Fit/n-C18 - Razão entre o isoprenoíde fitano e o n-alcano n-C18

Σ -PAHs - Soma das concentrações de todos os PAHs analisados

Σ -alquil-PAHs - Soma das concentrações dos PAHs que apresentam grupos alquil ligados a cadeia aromática

Σ -PAHs (2 – 3 anéis) - Soma das concentrações dos PAHs de menor peso molecular e não substituídos, contendo de 2 a 3 anéis aromáticos

Σ -PAHs (4 – 6 anéis) - Soma das concentrações dos PAHs de maior peso molecular, contendo de 4 a 6 anéis aromáticos

% perileno - Porcentagem da concentração de perileno em relação ao total de PAHs não substituídos

RESUMO

Biomarcadores lipídicos, tais como hidrocarbonetos e esteróis, têm sido usados para determinar a origem da matéria orgânica (MO) em sistemas estuarinos e como marcadores para as atividades humanas ao longo das áreas costeiras. A área de estudo (Plataforma Rasa Paranaense) tem atraído alguma atenção devido ao potencial econômico (reservas de petróleo, pesca, etc) e importância ecológica. Neste trabalho, os biomarcadores lipídicos foram utilizados para caracterizar a composição e a distribuição da MO em 26 amostras de sedimentos coletadas em outubro/2008, de 10 até 50 quilômetros longe da costa (10 a 30 m de profundidade). Esteróis fecais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram determinados para avaliar o estado de contaminação dos sedimentos costeiros. Concentrações de esteróis totais oscilaram de 0,44 e 27,9 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Estes compostos estão associados a comunidade de fito e zooplâncton, que consiste em algas, diatomáceas, cianobactérias e copépodos. Esteróis fecais (coprostanol e epicoprostanol) apresentaram valores abaixo dos limites de detecção (<DL), sugerindo que o esgoto não contribui significativamente para a matéria orgânica sedimentar. Os valores de n-alcenos totais variaram de 0,017 a 2,517 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A forte predominância de compostos de número ímpar de carbono (n-C29 e n-C31) sugere entradas de aporte terrígeno derivado de ceras de plantas superiores. A concentração de HPAs total variou de <DL para 27,1 ng.g^{-1} (exceto # 11; 145,2 ng.g^{-1}). Estas concentrações foram inferiores aos níveis de efeito limiar (TEL). Impactos antropogênicos causados pela introdução de derivados de petróleo não foram verificados, como pode ser evidenciado pela ausência de mistura complexa não resolvida (encontrada em apenas um ponto) e baixas concentrações de alquil-HPAs. A integração estatística (MDS) de compostos orgânicos e os parâmetros de tamanho de grão mostrou que a distribuição dos compostos analisados é possivelmente afetada por processos hidrodinâmicos. A área de estudo pode ser classificada como intocada, assim, programas de monitoramento são necessários para determinar as tendências e para evitar impactos antropogênicos.

Palavras - chave: Esteróis; Hidrocarbonetos; HPAs; Sedimentos; Plataforma Rasa Paranaense.

ABSTRACT

Lipid biomarkers, such as hydrocarbons and sterols, have been used to determine the origin of organic matter (OM) in estuarine systems and as tracers for human activities along coastal areas. The study area (the shallow shelf of Paraná) has attracted some attention due the great economic (petroleum reserves, fisheries) and ecological significance. In this work, lipid biomarkers were used to characterize the composition and distribution of OM in 26 surface sediments collected in October/2008, between 10 until 50 Km far from the coastline (10 to 30 m water depth). Fecal sterols and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined to assess the contamination status of coastal sediments. Total sterols concentrations ranged from 0.44 to 27.9 $\mu\text{g.g}^{-1}$. These compounds are associated to phyto and zooplankton community that consists in algae, diatoms, cyanobacteria and copepods. Fecal sterols (coprostanol and epicoprostanol) were below the detection limits (< DL), suggesting that sewage was not a significant contributor to sedimentary organic matter. Total n-alkanes concentrations ranged from 0,017 a 2,517 $\mu\text{g.g}^{-1}$. The strong predominance of odd-numbered carbon compounds (meanly n-C29 and n-C31) suggest terrigenous inputs derived from higher plant waxes. Total PAH concentration varied from <DL to 27.1 ng.g^{-1} (except #11;145.2 ng g^{-1}). These concentrations were below that threshold effect levels (TEL). Anthropogenic impacts caused by the introduction of petrol and related derivatives were not verified, as evidenced by an absence of unresolved complex mixtures and low concentrations of alkyl-PAHs. The statistical integration (MDS) of organic compounds and grain size parameters showed that the distribution of the analyzed compounds is possibly affected by hydrodynamic processes. The study area can be classified as pristine; thus, monitoring programs are required to determine trends, to prevent anthropogenic impact.

Keywords: sterols, hydrocarbons, shallow shelf, sediment

1 INTRODUÇÃO

1.1 A IMPORTÂNCIA DOS ESTUDOS DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS MARINHOS

Os oceanos representam um depósito natural de material continental. Após a sua entrada no ambiente marinho, o material dissolvido e particulado é consolidado por meio de processos biológicos e geoquímicos e é depositado no fundo marinho, juntamente com as partículas de rochas intemperizadas. Deste modo, os sedimentos marinhos incorporam a história dos continentes, dos oceanos e de massas de água associadas. Fornecem, portanto, a chave para compreender as mudanças ambientais recentes da Terra, especialmente valiosa para a reconstrução do passado, principalmente de condições ambientais dos continentes e oceanos (FÜTTERER, 2006).

Em margens passivas com limitadas descargas fluviais, como em alguns ambientes de plataforma, os processos sedimentares envolvendo fluxos de matéria orgânica são controlados principalmente pelo deslocamento das massas de água e correntes, pelas taxas de produção primária, pelo clima do continente adjacente e pelas alterações do nível do mar (MAHIQUES *et al.*, 2004). O processo de transporte de sedimentos é um dos mecanismos de redistribuição de matéria orgânica. Este processo depende de uma série de fatores, variáveis no tempo e no espaço, tais como: variações no regime de correntes, fontes potenciais de fluxos de sedimentos, rugosidade do fundo, tamanho do grão e ação das ondas sobre o fundo (TRENHAILE, 1997).

Estes fatores são responsáveis pela entrada e redistribuição dos sedimentos, e, conseqüentemente, da matéria orgânica. A falta de um processo dominante definido leva a necessidade de uma abordagem realizada por multiparâmetros para a caracterização das fontes, transporte e destino dos sedimentos superficiais e de sua composição orgânica (MADUREIRA *et al.*, 1997).

Os sedimentos costeiros são importantes para o ciclo global de carbono, pois recebem o aporte de material orgânico de fontes terrestres e marinhas, realizando cerca de 90% do enterramento de carbono nos oceanos (HEDGES & KEIL, 1995; MEYERS, 1997).

A natureza do sedimento marinho deve, de uma maneira geral, espelhar variações na quantidade de material orgânico originalmente produzido na zona eufótica da coluna d'água, as possíveis transformações bioquímicas que ocorrem durante o afundamento dessa biomassa, bem como variações no fluxo de material procedente do continente (MADUREIRA, 2002).

As informações sobre os processos que controlam a chegada do material orgânico nos sedimentos recentes da plataforma continental, assim como o reflexo das assinaturas deste aporte, são fundamentais para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos globais, visto que a deposição e a preservação da matéria orgânica são maiores nos sedimentos costeiros do que em qualquer outro ambiente oceânico (HEDGES & KEIL, 1995).

Embora estes mecanismos de controle da preservação de matéria orgânica (M.O.) nos depósitos sedimentares não sejam completamente compreendidos, vários fatores têm sido propostos para explicá-los, incluindo a intensidade da produção primária, taxas de sedimentação, profundidade, fontes e reatividade da M.O., adsorção de M.O. por superfícies minerais e tempo de exposição ao oxigênio (WAKEHAM & CANUEL, 2006).

Como a matéria orgânica pode ser originada por inúmeras fontes marinhas e terrestres, as quais variam em um espectro de reatividade, abrangendo compostos lábeis (provenientes, por exemplo, de diatomáceas e pelotas fecais do zooplâncton) e compostos refratários (material de origem terrestre) (WAKEHAM & CANUEL, 2006). O estudo de classes lipídicas (como ácidos graxos, esteróis e hidrocarbonetos, por exemplo) permite o reconhecimento das principais fontes da matéria orgânica em sedimentos oceânicos (GOGOU & STEPHANOU, 2004).

Mesmo com as alterações que, às vezes, as estruturas moleculares e a distribuição da matéria orgânica possam sofrer devido a processos geoquímicos e bioquímicos, estudos moleculares em sedimentos recentes fornecem informações específicas sobre o aporte sedimentar atual e dos processos subsequentes de alteração a que foram sujeitos, permitindo que sejam utilizados para o entendimento da dinâmica ambiental (LU & ZHAI, 2006).

Os estudos sobre a composição orgânica de sedimentos marinhos enfocam, por exemplo, a importância que o registro quantitativo dos compostos orgânicos tem para estudos sobre produtividade primária (biomassa de fitoplâncton), fluxo de material terrestre, mudanças climáticas e presença de poluentes (MADUREIRA, 2002).

1.2 JUSTIFICATIVA DO ESTUDO

O litoral paranaense apresenta crescente atividade antrópica, caracterizada pela presença de terminais portuários, marinas, municípios costeiros, pólos industriais, desenvolvimento da aquicultura, entre outras atividades humanas (LAMOUR *et al.*, 2004), conferindo à região um risco de contaminação ambiental por substâncias químicas, devido ao lançamento de material fecal, petrogênico e pirolítico para o ambiente estuarino e de plataforma.

A presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e hidrocarbonetos alifáticos (FROEHNER *et al.*, 2009; MANSUR, 2009) já foi determinada em regiões do interior do Complexo Estuarino de Paranaguá, assim como de esteróides fecais (BRAUN, 2006; MARTINS *et al.*, 2010).

Entretanto, é necessário que sejam realizados estudos sobre a presença e concentrações de compostos orgânicos que forneçam informações sobre a matéria orgânica local e possíveis contaminações em áreas submersas rasas próximas à costa, muito pouco conhecidas em escala de detalhe na costa paranaense (VEIGA 2005). Assim, a relevância deste trabalho está justificada pela falta de informações e estudos mais abrangentes sobre a distribuição de marcadores orgânicos geoquímicos no ambiente de plataforma rasa, visando a caracterização das fontes e do destino da matéria orgânica de origem natural e antrópica presentes nos sedimentos superficiais da plataforma rasa paranaense.

Estas informações são fundamentais para a avaliação da qualidade ambiental da região, para o entendimento dos processos biogeoquímicos e das mudanças ambientais que vem ocorrendo na plataforma rasa paranaense. Pois visa uma descrição sobre os compostos orgânicos e o grau de contaminação da região analisada, ainda não detalhada.

1.3 MARCADORES ORGÂNICOS GEOQUÍMICOS

Os compostos resistentes à hidrólise (p.e. hidrocarbonetos de cadeias longas, esteróis, alquenonas e lignina) são seletivamente preservados nos registros sedimentares (RULLKÖTTER, 2000) e são amplamente utilizados como marcadores orgânicos geoquímicos. A avaliação dos níveis desses marcadores pode auxiliar na identificação do aporte marinho (autóctone) ou continental (alóctone) da matéria orgânica sedimentar e indicar origens e a intensidade de atividades humanas e eventos naturais em uma região, tendo em vista que estão diretamente associados a fontes conhecidas de matéria orgânica (MUDGE & NORRIS, 1997).

Diante da diversidade de fontes de material orgânico em ambientes costeiros existem dificuldades na distinção das principais origens destes materiais. Deste modo, os marcadores orgânicos moleculares fornecem uma idéia de como os sistemas aquáticos processam, metabolizam e seqüestram o carbono na coluna d'água e nos sedimentos, em diferentes escalas de tempo, sendo extremamente úteis no entendimento de sistemas complexos, com múltiplas fontes de carbono orgânico (YUNKER *et al.*, 2005).

Ao entrar na coluna d'água, estes compostos podem associar-se ao material particulado em suspensão chegando ao fundo, onde são soterrados e preservados por longo período de tempo. Esse processo é facilitado devido suas características químicas, como elevada massa molecular, caráter lipofílico e baixa solubilidade em água (TAKADA & EGANHOUSE; 1998).

Os marcadores orgânicos geoquímicos se caracterizam por apresentarem natureza específica, resistência aos processos de degradação e estabilidade química para manter o registro de sua origem, sendo substâncias utilizadas como indicadores de eventos e processos ocorrentes na natureza, pois apresentam estrutura molecular estável que sofre pouca ou nenhuma alteração em uma determinada escala de tempo (COLOMBO *et al.*, 1989).

As principais classes de marcadores orgânicos estudadas em geoquímica orgânica marinha são os ácidos graxos, alcoóis, trigliceróis, hidrocarbonetos e os esteróis.

Os marcadores orgânicos geoquímicos utilizados neste trabalho foram os esteróis (fecais e biogênicos) , n-alcenos, alcenos isoprenóides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

1.3.1. Esteróides

A formação dos compostos esteroidais é resultado da oxidação enzimática do esqualeno ($C_{30}H_{50}$), que é um hidrocarboneto poliinsaturado de cadeia aberta, ocorrendo frequentemente em tecidos vegetais e animais. O resultado desta oxidação é a formação do 2,3-epóxido esqualeno e conseqüente ciclização (STEFENS, 2006).

Animais e fungos ciclizam o composto 2,3-epóxido esqualeno para lanosterol como primeiro intermediário cíclico na biossíntese de esteróides, enquanto vegetais superiores, microalgas e muitos protozoários convertem o mesmo substrato para o cicloartenol. A reação de oxidação enzimática e a descarboxilação converte o lanosterol (C_{30}) em colesterol (C_{27}), precursor de todos os esteróides de origem animal, enquanto que o cicloartenol converte em esteróis originários de vegetais superiores, como por exemplo, o sitosterol, estigmasterol e campesterol (STEFENS, 2006). Os esteróides podem ser divididos em duas classes, os esteróis e as estanoanas, amplamente distribuídos na natureza. Os esteróis pertencem ao grupo dos álcoois, quando na posição 3 está ligado ao grupo hidroxila, já as estanoanas ocorrem quando na posição 3 liga-se um grupo cetônico. Os esteróis possuem esqueleto carbônico básico cujas moléculas podem conter de 17 a 30 átomos de carbono, grupos metílicos nos carbonos 10 e 13 e cadeia carbônica no carbono 17 (MORRISON *et al*, 1995).

No presente estudo foram analisados 15 diferentes esteróis (biogênicos e fecais) (FIGURA 1). Estes compostos são utilizados como indicadores de origem de matéria orgânica natural assim como marcadores de poluição fecal. Apresentam boa especificidade em relação à sua origem e são mais resistentes à degradação microbiana, por isso atuam como eficientes marcadores moleculares, sendo indicadores químicos bastante citados em trabalhos envolvendo poluição fecal e de efluentes domésticos (TAKADA *et al.*, 1994).

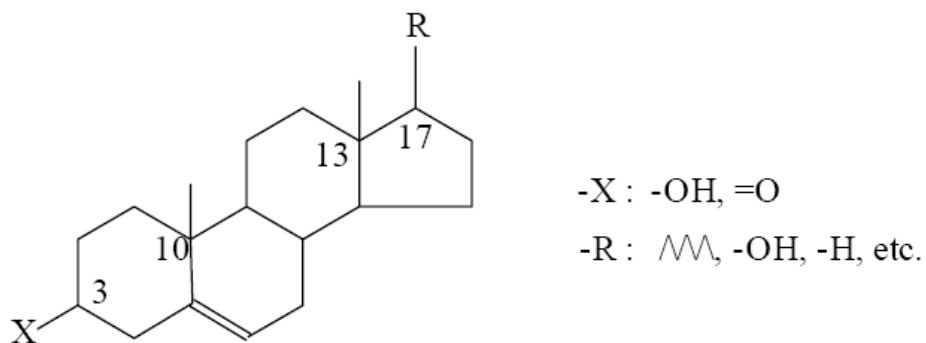


FIGURA 1 - ESTRUTURA BÁSICA DOS ESTERÓIS (MARTINS, 2001)

1.3.2 Esteróis marcadores de origem de matéria orgânica biogênica

Os esteróis (FIGURA 2) constituem uma das três classes principais componentes moleculares da matéria orgânica no material algal e são usados freqüentemente para determinar as fontes e o estado da alteração da matéria orgânica (CHRISTODOULOU *et al.*, 2009).

Por estes compostos apresentarem baixa solubilidade em água à temperatura ambiente, tendem a se associar ao material particulado, acumulando-se nos sedimentos e fornecendo importantes informações a cerca dos processos atuantes ao longo do tempo (HERNANDES, 2009). Também é possível ocorrer formas não saturadas de esteróis (colestanol, brassicastanol, dehidrocolestanol, campestanol, estigmastanol e sitostanol).

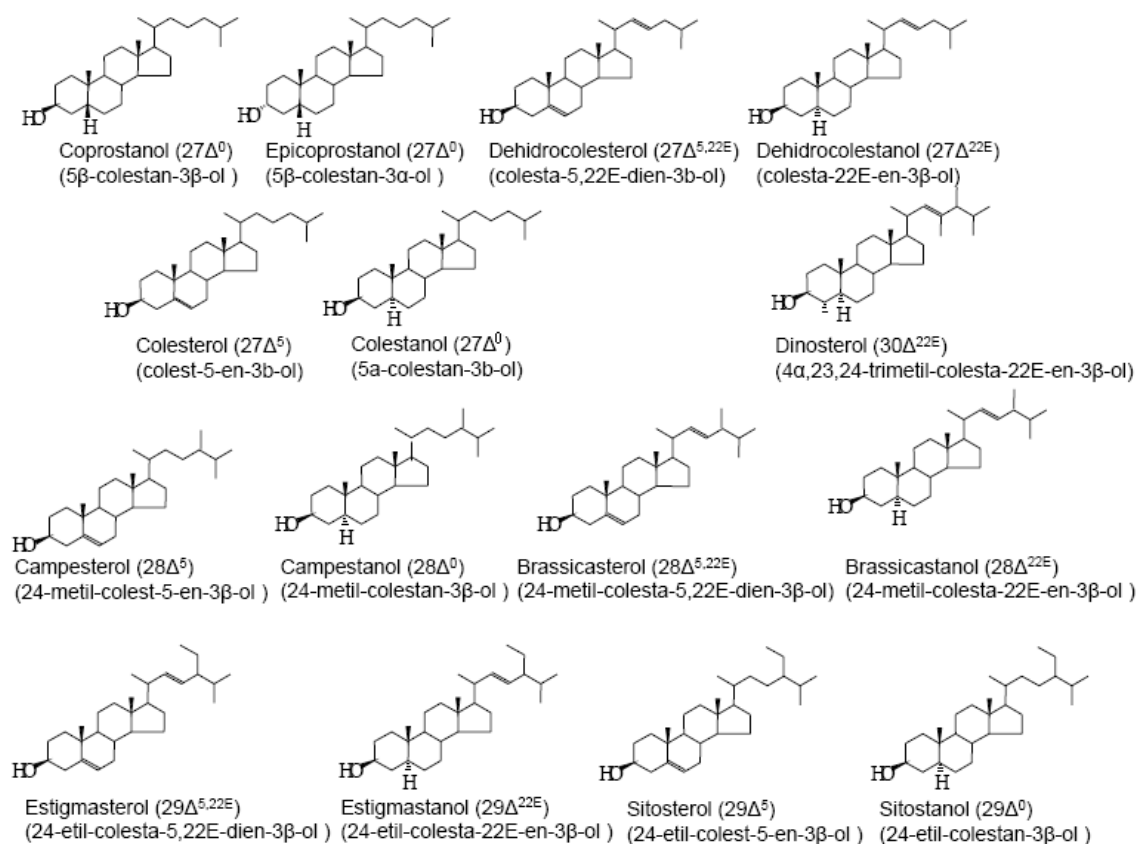


FIGURA 2 – ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO, CONFORME NOMENCLATURA USUAL E IUPAC. FONTE: CESCHIM, 2010.

Os esteróis saturados podem estar presentes em quantidades reduzidas nos organismos, e serem formados nos sedimentos marinhos como resultado da redução bacteriana de outros esteróis, ou ainda, pela hidrogenação bacteriana de moléculas parentais, sendo que a taxa destas reações aumenta com a diminuição do potencial redox do ambiente (WAKEHAM *et al.*,2006).

Deste modo, são encontrados nos sedimentos alguns esteróis em pares, ou seja, o esteroal parental e o isômero não insaturado (VOLKMAN, 2005), sendo os não insaturados utilizados para caracterizar processos de preservação e degradação da matéria orgânica sedimentar (JENG & HUH, 2004).

A seguir os esteróis parentais (formas insaturadas) analisados neste trabalho e suas possíveis fontes já consolidadas na literatura científica (TABELA 1).

TABELA 1 – ORIGENS E FONTES DE ESTERÓIS (VOLKMAN, 1996; MUDGE *et al.*, 1999; LAUREILLARD *et al.*, 1993)

NOME USUAL	ORIGEM	FONTE
CAMPESTEROL	TERRESTRE/MARINHA	PLANTAS SUPERIORES, CLORÓFITAS, PRIMNESIÓFITAS
ESTIGMASTEROL	TERRESTRE/MARINHA	PLANTAS SUPERIORES, DIATOMÁCEAS E PRIMNESIÓFITAS
SITOSTEROL	TERRESTRE/MARINHA	PLANTAS SUPERIORES E MICROALGAS
COLESTEROL	MARINHA	ORGANISMOS MARINHOS, FITO E ZOOPLÂNCTON
BRASSICASTEROL	MARINHA	BLOOMS DE DIATOMÁCEAS, PRIMNESIÓFITAS E DINOFLAGELADOS
DEHIDROCOLESTEROL	MARINHA	FITOPLÂNCTON
DINOSTEROL	MARINHA	DINOFLAGELADOS

1.3.3 Esteróis Fecais

O uso dos esteróis como indicadores de contaminação fecal é aplicável em regiões próximas a grandes centros populacionais e industriais, visto que na maioria das vezes o esgoto não é tratado ou sofre apenas tratamentos primários.

Neste trabalho foram analisados os esteróis fecais coprostanol e epicoprostanol. As etapas de biotransformação do colesterol por hidrogenação direta e via os intermediários colestenona e colestanona são apresentados a seguir (FIGURA 3).

O colesterol aparece nos animais homeotermos como produto de excreção. Chegando ao intestino, o colesterol é convertido a colestanol e coprostanol (maior quantidade), através de redução bacteriana que promove a hidrogenação direta do colesterol (GRIMALT *et al.*, 1990). Em regiões costeiras, são associados a fezes de vertebrados superiores onde o homem é considerado a principal fonte dos esteróides (GREEN & NICHOLS, 1995).

O coprostanol representa cerca de 40 a 60% dos esteróis presentes em fezes humanas. Assim, este composto pode ser diretamente associado a efluentes de esgoto doméstico (BULL *et al.*, 2002).

Já o epicoprostanol é um esteroide fecal epímero do coprostanol, não estando presente de forma significativa nas fezes humanas, entretanto este composto tem sua origem associada a esgotos que receberam tratamento, pois surge a partir de processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de efluentes (MARTINS *et al.*, 2007).

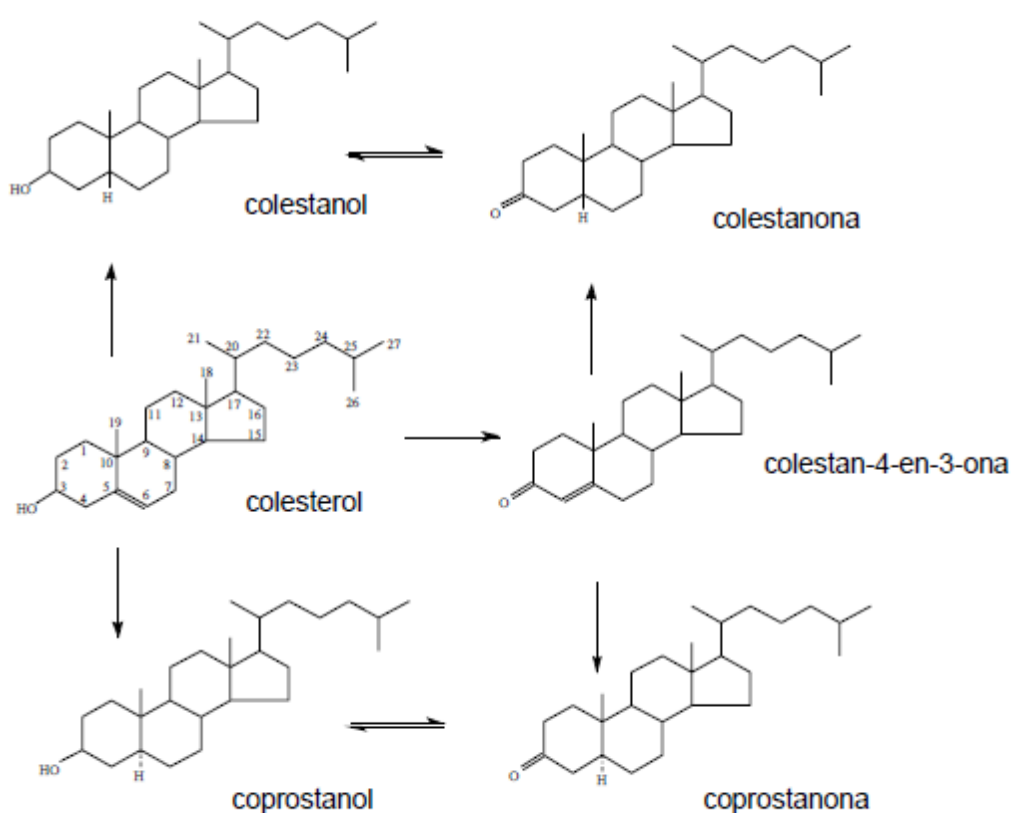


FIGURA 3 – ETAPAS DA TRANSFORMAÇÃO DO COLESTEROL (GRIMALT, *et al.*, 1990).

1.4 HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos têm sido utilizados como biomarcadores e como indicadores do aporte de matéria orgânica de origem marinha e continental e também da introdução de petróleo. São compostos que apresentam uma boa estabilidade química em água e sedimento e podem ser caracterizados por suas fontes específicas e estabilidade molecular que atuam como “digitais” de suas origens (SIMONEIT, 1984).

São compostos químicos presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal e na composição do petróleo (UNEP, 1992), e têm sido utilizados como indicadores de eventos e processos naturais e antrópicos no ambiente.

A biossíntese e a diagênese (transformações naturais da matéria orgânica através de reações de descarboxilação e aromatização) são os processos responsáveis pela produção de hidrocarbonetos biogênicos (VOLKMAN *et al.*, 1992; CLARK, 2001). As principais fontes biogênicas estão relacionadas a plantas terrestres, bactérias, microalgas, macroalgas além de animais.

Já em relação as fontes antrópicas para o ambiente marinho pode-se citar os aportes pirolíticos (referentes a processos de queima e combustão) e petrogênicos (em geral, atividades e operações que liberam petróleo e seus derivados, assim como aportes naturais de fendas oceânicas). O esgoto doméstico e industrial também é uma importante fonte responsável pela entrada de hidrocarbonetos para o ambiente marinho (YUNKER *et al.*, 2002).

As classes de hidrocarbonetos como os n-alcenos, alcenos isoprenóides e os policíclicos aromáticos têm sido, largamente, utilizadas em estudos geoquímicos e de poluição abrangendo as diversas regiões do planeta (WAKEHAM, 1996).

1.4.1 n-Alcanos e alcenos isoprenóides

Os n-alcenos (FIGURA 4) são hidrocarbonetos alifáticos saturados e de cadeia aberta não-ramificada. Podem ser sintetizados por organismos terrestres, como plantas superiores e bactérias, ou por seres marinhos como fitoplâncton e zooplâncton sendo

que há o predomínio da síntese de n-alcanos com número ímpar de carbono (VOLKMAN *et al.*, 1980).

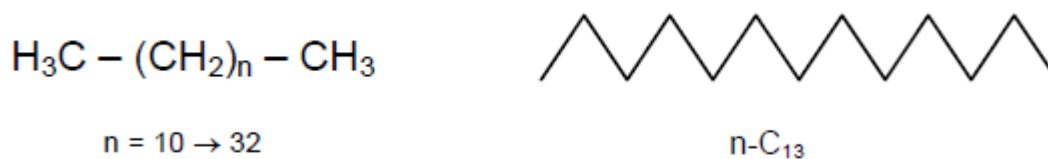


FIGURA 4 – ESTRUTURA DO ALCANO N-C₁₃ (MARTINS 2001).

No fitoplâncton marinho e algas bentônicas, os n-alcanos mais abundantes são os ímpares, entre o n-C₁₅ e n-C₂₁, predominando o n-C₁₅ e o n-C₁₇ (BLUMER *et al.*, 1971). Os compostos de origem terrestre estão associados, principalmente, às plantas superiores, cujas ceras cuticulares são caracterizadas por n-alcanos com massa molecular mais elevada, onde predominam os de cadeias ímpares (devido a forma de síntese realizada) entre n-C₂₃ a n-C₃₃ (VOLKMAN *et al.*, 1992).

Já os diferentes tipos de petróleo, apresentam em sua constituição uma vasta diversidade de n-alcanos variando de 1 a 40 átomos de carbono formados sob distintas condições físico-químicas, caracterizados pela ausência de dominância par ou ímpar no número de carbonos nas cadeias moleculares (LOURENÇO, 2003). Os n-alcanos derivados de petróleo são introduzidos no ambiente marinho principalmente através de drenagem urbana, efluentes industriais e domésticos, atividades náuticas e derrames de óleo. Processos de exsudação natural de óleo também são fontes relevantes e devem ser consideradas.

Uma fração destes compostos pode permanecer nos sedimentos marinhos por longos períodos de tempo, sendo que a maior parte destes hidrocarbonetos, entretanto, sofre processos de remoção ou degradação (VOLKMAN *et al.*, 1992).

Os alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos alifáticos de cadeia ramificada com estrutura molecular comum derivada do isopreno, um alceno ramificado com cinco átomos de carbono (MORRISON & BOYD, 1995). Os compostos pristano (1,6,10,14 - tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10,14 - tetrametil-hexadecano) (FIGURA 5) são bastante utilizados em trabalhos biogeoquímicos, pois a relação pristano/fitano auxilia

na determinação da origem dos hidrocarbonetos e do caráter redox dos sedimentos marinhos.

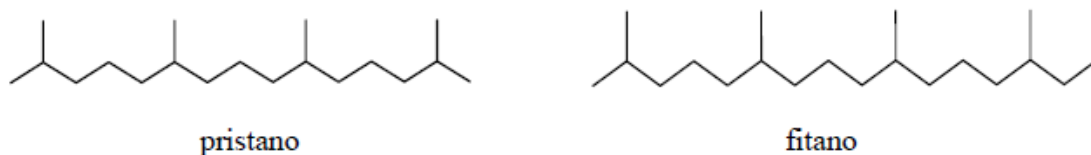


FIGURA 5 – ESTRUTURA DOS ISOPRENÓIDES PRISTANO E FITANO (MARTINS, 2005).

Estes compostos são originados da degradação do fitol (álcool constituinte da clorofila e derivado do isopreno) presente na composição de diversos organismos marinhos (VOLKMAN, 1992) e também no petróleo bruto e derivados (STEINHAUHER *et al.*, 1992).

A formação de um ou outro isoprenóide está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano), sendo o pristano, encontrado em concentrações superiores ao fitano no meio marinho (CRIPPS, 1989), visto que os organismos marinhos como fitoplâncton, zooplâncton e bactérias apresentam estes compostos e privilegiam a formação de pristano (VOLKMAN *et al.*, 1992).

1.4.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos orgânicos que contém carbono e hidrogênio organizados em dois ou mais anéis aromáticos fundidos, podendo haver substituição. Estão presentes no petróleo e derivados bem como são oriundos da pirólise ou combustão incompleta de diversas formas de matéria orgânica (WANG *et al.*, 2004). A alta toxicidade, os potenciais efeitos carcinogênico e mutagênico fazem com que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) sejam considerados poluentes de controle prioritário por agências ambientais de diversos países, incluindo o Brasil.

A Figura 6 apresenta os HPAs prioritários, segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA).

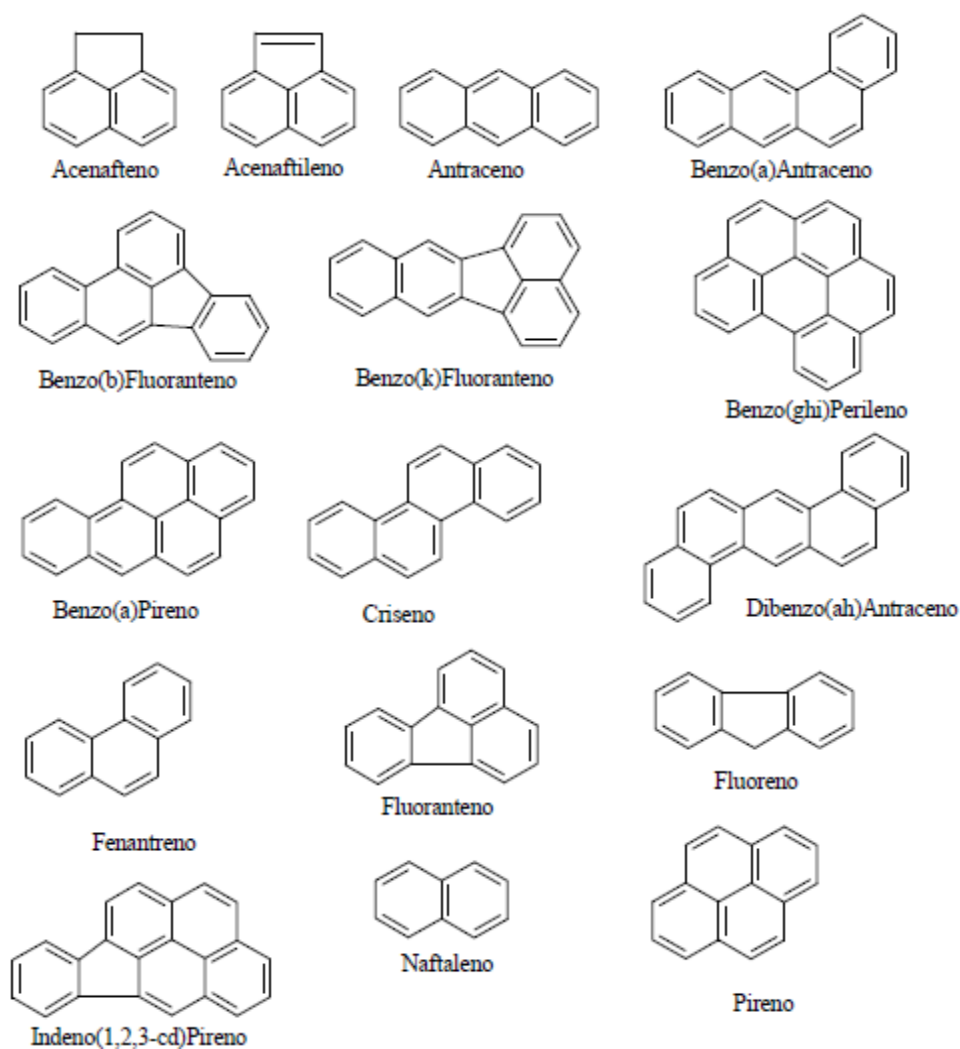


FIGURA 6 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS 16 HPAs PRIORITÁRIOS DA USEPA (SCHIRMER *et al.*, 1998).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos químicos apolares, tipicamente de dois a seis anéis aromáticos (BARRA *et al.*, 2006) sendo o naftaleno (C₁₀H₈) o composto mais simples deles. Com base na massa molecular, os

HPAs podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixa massa molecular, que possuem dois ou três anéis aromáticos e os de elevada massa molecular, compostos por quatro a seis anéis aromáticos.

Os HPAs podem ser provenientes de fontes naturais e antropogênicas. As fontes antropogênicas incluem a queima de combustíveis fósseis, carvão e biomassa vegetal (fontes pirolíticas) e da liberação dos produtos de petróleo (fontes petrogênicas). O esgoto também é um considerável meio de introdução de HPAs para o ambiente marinho.

As fontes naturais de HPAs incluem o escoamento natural do petróleo e sua consequente deposição assim como processos diagenéticos, e também, em escala menor, a biossíntese realizada por algumas bactérias, plantas e fungos (YUNKER *et al.*, 2002).

Os HPAs de origem petrôgenica, geralmente apresentam dois ou três ciclos aromáticos em sua estrutura. Em relação ao petróleo bruto, os principais HPAs encontrados são o naftaleno e seus derivados alquilados, podendo apresentar ainda o fenantreno e seus derivados alquilados e o antraceno (UNEP, 1992).

Os HPAs de origem pirolítica mais abundantes são: fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indeno (1,2,3-c,d)pireno e benzo(ghi)perileno. São caracterizados pela presença de três ou mais ciclos aromáticos e apresentam um baixo grau de alquilação, em relação aos petrogênicos.

O ecossistema hídrico representa o maior sumidouro de hidrocarbonetos poliaromáticos (TAO *et al.*, 2003). Quando presentes neste ambiente, devido as suas características bioacumulativas, os HPAs podem gerar diversos problemas as comunidades aquáticas. Os efeitos toxicológicos dos HPAs de menor massa molar nos organismos são mais severos devido ao caráter agudo enquanto os HPAs que apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos apresentam alto potencial cancerígeno e de mutagenicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Os compostos de cadeias curtas, mais tóxicos e voláteis, tendem a permanecer por menos tempo no ambiente enquanto os HPAs de maior número de anéis tendem a ser mais estáveis (BRAUNER *et al.*, 1999).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Determinar a concentração dos marcadores orgânicos geoquímicos em amostras de sedimentos superficiais da Plataforma Rasa Paranaense visando compreender a distribuição dos compostos na área estudada.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Associar os marcadores geoquímicos encontrados com as possíveis fontes biogênicas (marinha e/ou terrestre) e antrópicas (material fecal/ petrogênico/ pirolítico) da matéria orgânica nas amostras de sedimento.
- Avaliar a introdução de contaminantes orgânicos (HPAs), bem como determinar as fontes primárias destes compostos para a região da Plataforma Rasa Paranaense.
- Relacionar as concentrações encontradas com as características sedimentológicas dos pontos amostrais a fim de identificar sítios preferenciais de acumulação de matéria orgânica na Plataforma Rasa Paranaense.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. ÁREA DE ESTUDO

As plataformas continentais constituem extensões submersas dos continentes, apresentam pequena declividade e têm origem essencialmente sedimentar (TEIXEIRA *et al.*, 2003). O formato das plataformas varia de acordo com a configuração topográfica do continente e ocorrem muito frequentemente, depressões e elevações de até 20m de desnível sobre estas (LEINZ & AMARAL, 1978).

A plataforma continental é um ambiente com grande variabilidade das condições ambientais, principalmente quando comparada a ambientes profundos, como talude continental e assoalho oceânico, ambos com parâmetros ambientais estáveis. Uma das causas da grande heterogeneidade ambiental e biológica é a proximidade com a zona costeira, responsável por um significativo aporte de água fluvial, sedimentos, matéria orgânica e nutrientes (NYBAKKEN, 2001).

O sistema deposicional de plataformas é influenciado fortemente por variações do nível relativo do mar, causando alterações no perfil de equilíbrio e mudanças na posição da linha da costa. Os sedimentos mais abundantes presentes nas plataformas continentais são os detríticos, transportados para o oceano pelas correntes fluviais e como produto da erosão costeira causada por ondas (SEIBOLD & BERGER, 1993).

A plataforma interna corresponde à porção proximal, inicia-se no nível de maré baixa média e estende-se até cerca de 30 m de profundidade. Situa-se entre a zona de surfe e a profundidade de alcance dos movimentos orbitais das ondas de bom tempo, sendo, portanto, uma região delimitada por mecanismos hidrodinâmicos, cuja extensão depende diretamente do clima de ondas (WALKER & PLINT, 1992).

Em termos físicos, a plataforma interna é a zona de transição entre a região da plataforma dominada pelo movimento orbital das ondas (SUGUIO, 2003) e aquela dominada pelos fluxos unidirecionais da plataforma, que seria a plataforma externa. O limite entre as plataformas interna e externa é dado pela profundidade máxima de influência do movimento orbital das ondas na sedimentação (SWIFT, 1976). Nesta região, a temperatura e a salinidade são extremamente variáveis

A plataforma continental próxima funciona como via de fornecimento de sedimentos continentais para zonas profundas da bacia oceânica, bem como modula as forçantes hidrodinâmicas que controlam os processos costeiros na zona de *surf* e nos estuários. Nestas áreas, os processos de transporte são mais intensos do que nas áreas profundas da costa, devido as pequenas profundidades que expõem a superfície de fundo as ondas (WRIGHT, 1995).

O perfil da plataforma continental na costa sul-brasileira é considerado de gradiente suave, acompanha a planície litorânea e estende-se por dezenas de quilômetros, onde há a transição para a planície abissal (CHANG *et al.*, 1992).

O Litoral do Paraná (FIGURA 7) está incluído na região marítima sudeste do Brasil, situada entre Cabo Frio (RJ) e o Cabo de Santa Marta (SC), (MATSUURA, 1986), sendo a plataforma rasa paranaense incluída no setor correspondente a plataforma sul-sudeste. Esta região apresenta diversas massas de água de origens contrastantes (a Água Central do Atlântico Sul, ACAS; Água Costeira, AC; Água Tropical, AT), que interagem entre si e formam um ambiente complexo, dinâmico e sob o ponto de vista biológico muito produtivo, pois a interação entre essas massas de água permite diferentes níveis de nutrientes para a zona eufótica.

Em relação a batimetria, a plataforma interna do litoral paranaense apresenta gradientes suaves, o que resulta em um padrão de isóbatas bastante afastadas (FIGURA 8). A costa paranaense apresenta cerca de 98 km de extensão, com a largura da plataforma continental variando entre 175 e 190 km e a quebra do talude ocorrendo próximo ao 150 metros de profundidade. A costa é recortada por dois complexos estuarinos, ao norte pela Baía de Paranaguá e ao sul pela Baía de Guaratuba, ambas originadas por ingressão marinha (BIGARELLA, 1978). Estes estuários são fontes de material continental para as áreas da plataforma rasa adjacente. Apresentam uma grande diversidade de ambientes, incluindo planícies de maré, baixios, ilhas, costões rochosos, marismas, rios de maré (gamboas) e manguezais (LANA *et al.*, 2001).

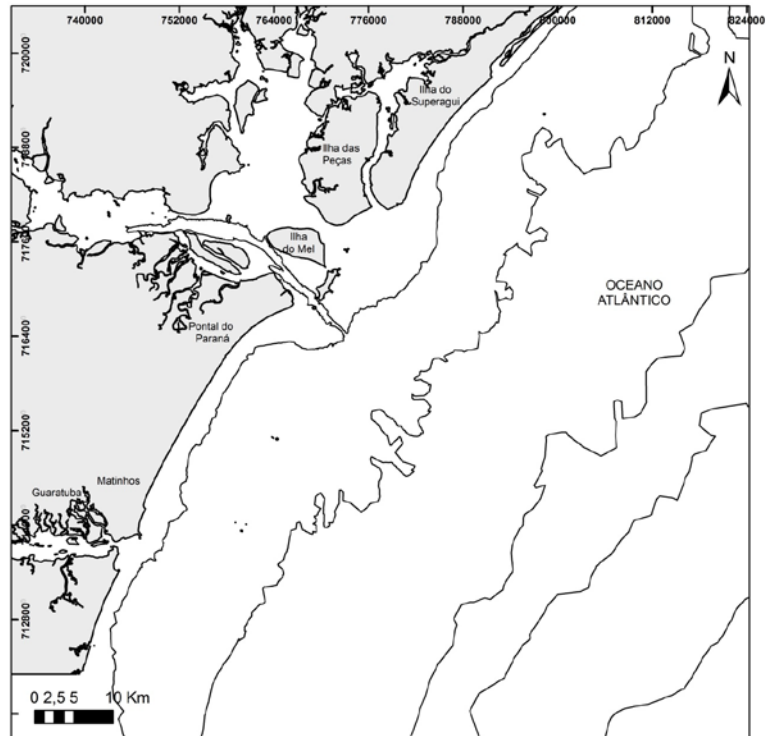


FIGURA 7 – MAPA DE LOCALIZAÇÃO DO LITORAL PARANAENSE. FONTE: LOGEO-CEM/UFPR, 2010.

Os ventos no litoral paranaense são definidos pelo anticiclone do Atlântico Sul e pelo anticiclone migratório polar na sua ação sobre o ramo atlântico da massa polar (BIGARELLA, 1978). MARONE *et al.* (1995), baseando-se no deslocamento de garrafas de deriva ao longo da costa, concluíram que o fluxo principal das correntes de deriva litorânea na região ocorre na direção norte.

Já as variações sazonais de temperatura e salinidade da água na plataforma interna do Paraná são controladas por três fatores físicos principais: intrusões laterais de águas subantárticas (Frente Subtropical) no inverno, intrusões de fundo da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) na primavera e drenagem continental no verão (BRANDINI *et al.*, 1990; MAHIQUES *et al.*, 1999).

As características sedimentológicas da região central da plataforma rasa paranaense sugerem que vários processos geológicos e hidrodinâmicos contribuíram na configuração dos depósitos sedimentares na plataforma interna paranaense (VEIGA *et al.*, 2004).

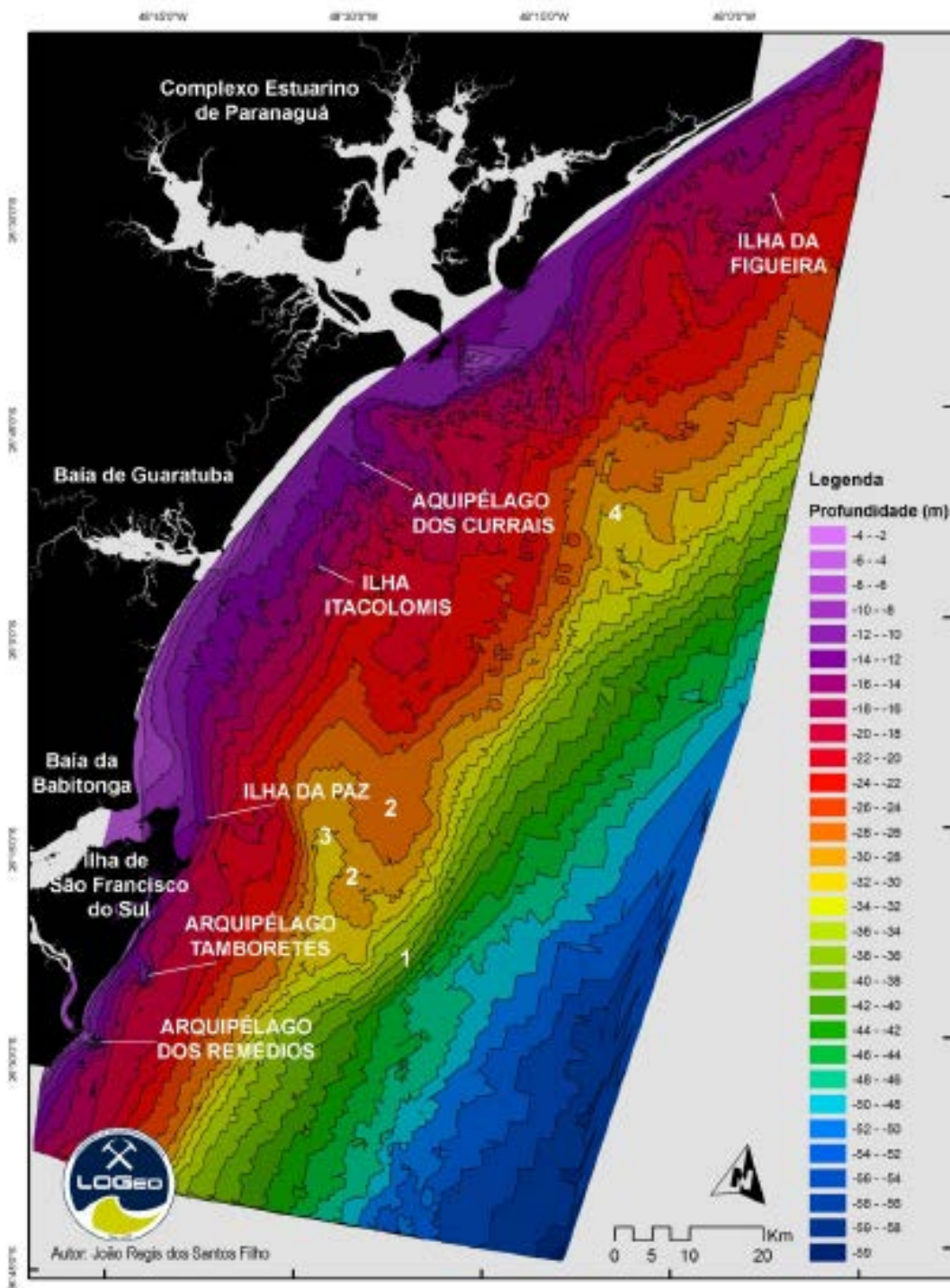


FIGURA 8 - MAPA BATIMÉTRICO DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESTADO DO PARANÁ E NORTE DE SANTA CATARINA COM A LOCALIZAÇÃO DOS ESTUÁRIOS, ILHAS OCEÂNICAS E DE ALGUMAS DAS PRINCIPAIS FEIÇÕES GEOMORFOLÓGICAS, SENDO ELAS: 1 - ESTRANGULAMENTO DA FAIXA DE PROFUNDIDADES DE 34 A 44 M, 2 - PLATÔS, 3 - MAIOR INFLEXÃO E 4 - MENOR INFLEXÃO (SANTOS FILHO, 2009).

A cobertura sedimentar do substrato, entre as Baías de Paranaguá e Guaratuba, é predominantemente composta por areias finas, ocorrendo faixas de deposição de areias muito finas entre as isóbatas de 5 e 10 metros e de areias médias e grossas entre 10 e 15 metros de profundidade (VEIGA *et al.*, 2005).

A Figura 9 apresenta a distribuição do diâmetro médio dos sedimentos de fundo determinados por VEIGA (2005), na porção central da plataforma rasa paranaense.

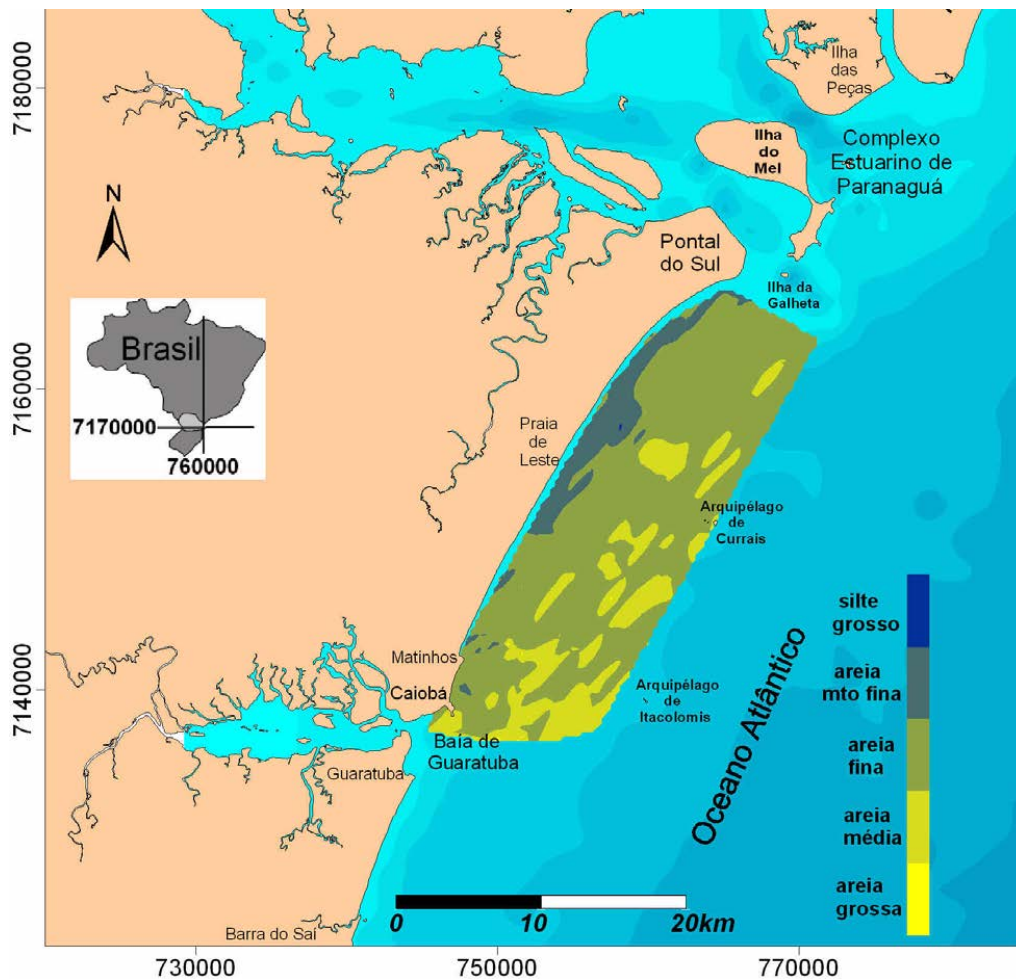


FIGURA 9 - DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA INTERNA DA PORÇÃO CENTRAL DO LITORAL PARANAENSE, SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO NOMINAL DE FOLK & WARD (1957) FONTE: VEIGA, 2005.

A plataforma continental do Paraná é dominada por fundos arenosos com poucas possibilidades de fixação e abrigo para organismos marinhos, com exceção dos poucos substratos rochosos que margeiam as ilhas paranaenses (SILVA, 2001).

A presença dos estuários ao sul e ao norte garante um bom suprimento de sedimentos finos na região, apesar de não existirem rios importantes desaguardando na área. A interação dos estuários com a região de plataforma adjacente resulta em inúmeros processos de mistura entre as águas estuarinas e as águas costeiras. As trocas entre estuário e plataforma não ocorrem de forma unidirecional e estão relacionadas com características físicas, trocas biológicas, geológicas e químicas (NOERNBERG, 2001).

As plumas marinhas representam a maior fonte de interação entre o estuário e a plataforma continental, sendo estas formadas quando as águas mais leves deixam a área confinada dos estuários (geralmente devido aos movimentos de maré e pela influência do aporte de água continental), dispersando-se sobre as águas costeiras e da plataforma (mais densas). As bordas da pluma (chamadas de frentes) são regiões de intensos gradientes horizontais, onde se formam intensas zonas de mistura. Deste modo, são caracterizadas por elevada produtividade biológica e capacidade de concentrar poluentes (NOERNBERG, 2001).

A baía de Paranaguá recebe aporte de material terrígeno dos rios Cachoeira, Faisqueira, Nhundiaquara e Guaraguaçu, além do Itiberê e o Anhaia, que margeiam a cidade de Paranaguá (LANA *et al.*, 2001). Já no eixo norte-sul do Complexo estuarino de Paranaguá encontra-se a região de Guaraqueçaba, com extensos manguezais e pouca ação antrópica, destacando-se: Área de Proteção Ambiental Federal de Guaraqueçaba, Parque Nacional do Superagüí, Área de Proteção Ambiental da Serra do Mar e Estação Ecológica e Parque Estadual da Ilha do Mel (IAP, 2010).

Em relação a comunidade marinha planctônica da região da baía de Paranaguá e plataforma continental rasa paranaense destaca-se a associação costeira, composta por espécies de diatomáceas (*Skeletonema costatum*, *Chaetoceros* sp, *Diploneis* sp, etc.), cianobactérias (*Trichodesmium*), algas (*Bostrychia*, *Caloglossa* e *Catenella*) e copépodes (*Acartia tonsa*, *O. oswaldocruzi*, *A. lilljeborgi*, etc.) ((BRANDINI *et al.*, (1996); LANA *et al.*, (2001).

As regiões litorâneas e costeiras, de forma geral, sofrem com forçantes antrópicas de distintas fontes. O litoral paranaense é um evidente exemplo da complexa interação de atividades humanas, principalmente relacionadas à ocupação urbana,

atividades portuárias, industriais, pesqueiras e agrícolas. Estas atividades são responsáveis pela geração de grandes quantidades de resíduos e esgotos urbanos. Sendo estes responsáveis em inúmeros casos por quadros de contaminação marinha e degradação ambiental.

Nas margens do Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP), umas das mais importantes regiões do Litoral Paranaense e do Brasil, encontra-se a maior fixação humana da costa do estado, com aproximadamente 178.000 pessoas (IBGE, 2006), distribuídas entre os municípios de Guaraqueçaba, Antonina e Paranaguá. Atualmente o crescimento urbano e o desenvolvimento econômico da cidade e do Porto de Paranaguá têm contribuído para o aumento progressivo no despejo de efluentes domésticos além de efluentes provenientes de 14 indústrias extrativistas e 109 indústrias de transformação (IBGE, 2009).

Vale ressaltar que os sistemas de esgoto nestas cidades não são eficientes, sendo que a maior parte do esgoto produzido pela população de Paranaguá é descarregada nos rios Itiberê e Emboguaçú ou diretamente no estuário (KOLM *et al.*, 2002).

As atividades do Porto de Paranaguá com intenso movimento de navios ao longo do ano, dragagens (para manutenção do canal que dá acesso a estes portos), atividades industriais, principalmente das indústrias de fertilizantes que liberam produtos fosfatados, têm contribuído para um progressivo aumento no despejo de efluentes industriais no Complexo Estuarino de Paranaguá, elevando os níveis de matéria orgânica e contaminantes como metais pesados nos sedimentos e na água (SÁ, 2003). Os acidentes com vazamento de óleo, colisões e naufrágios resultando na perda de carga, lavagem dos tanques de petróleo com água do mar ou tanques com vazamentos aparecem como formas crônicas de entrada de contaminantes oriundos de derivados do petróleo para a região em questão.

3.2. AMOSTRAGENS

As coletas de sedimento superficial da Plataforma Rasa Paranaense foram realizadas em duas campanhas amostrais, sendo a primeira em outubro de 2008 e a segunda em janeiro de 2010. A primeira coleta foi realizada pelo Navio de Pesquisas do IBAMA/CEPSUL, Soloncy Moura. Para a segunda amostragem (11 amostras) foi utilizada a Embarcação Nauru (FIGURA 10 e TABELA 2 - Anexos).

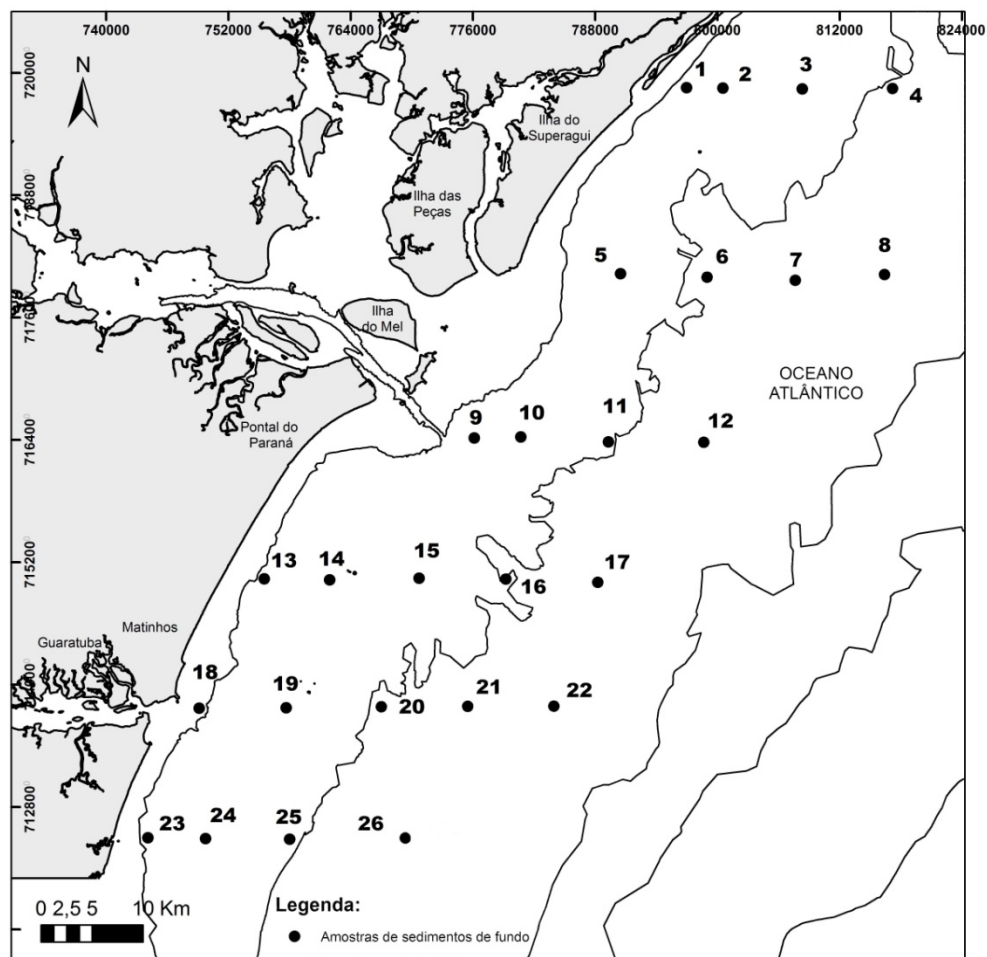


FIGURA 10 – PONTOS AMOSTRADOS NA PLATAFORMA RASA PARANAENSE.

Os sedimentos superficiais (0-3 cm) foram coletados em diferentes pontos da Plataforma Rasa Paranaense e obtidos através de uma draga tipo *Van-Veen* na primeira coleta e através de pegador de fundo de inox tipo *Petit ponar*, para a segunda campanha amostral.

A amostragem dos sedimentos foi realizada entre as isóbatas de 10m e 20m. Os pontos foram coletados em transectos perpendiculares à costa, para permitir a avaliação da distribuição dos marcadores orgânicos geoquímicos em relação a um gradiente de distância do continente e a sua profundidade e também permitir avaliar possíveis variações nas porções sul, central e norte da plataforma rasa paranaense, em relação as concentrações dos compostos analisados, identificando, deste modo, possível influência dos estuários (Paranaguá e Guaratuba) na região de plataforma adjacente estudada, visto que os pontos estão distribuídos pela área da plataforma rasa paranaense.

Após a coleta, as amostras foram devidamente acondicionadas e armazenadas em recipientes de alumínio, previamente calcinados a 400° C por 4 horas. Para inibir a atividade biológica, foto-oxidação ou evaporação dos compostos presentes nas amostras, os sedimentos permaneceram congelados em freezer a -20 °C até o início do tratamento prévio, que consiste na secagem dos sedimentos em estufa a 40°C, por 3 dias, para eliminação de água. Após este período, os sedimentos foram macerados e acondicionados em frascos de vidro previamente limpos e então, destinados à análise laboratorial.

3.3. CUIDADOS LABORATORIAIS

Toda a vidraria utilizada para a extração dos compostos foi previamente lavada. Para tal, estas foram imersas por pelo menos 12 horas em solução contendo detergente alcalino (Extran® Merck), com posterior enxágüe em água corrente e água destilada. Após este procedimento, as mesmas foram secas por, aproximadamente, 1 hora em estufa a 150°C e em seguida calcinadas (protegidas por papel alumínio) a 450°C por 4 horas.

Os solventes utilizados na extração dos compostos e lavagem dos materiais (etanol, *n*-hexano e diclorometano – J.T. Baker®) possuíam alto grau de pureza, assim

como os reagentes inorgânicos utilizados como adsorventes: sílica, alumina e sulfato de sódio, que foram previamente calcinados em forno mufla por 4 horas a 450°C e mantidos em dessecador sob vácuo, até o momento do uso, impedindo a hidratação dos adsorventes.

Em especial, a alumina foi desativada com 5% de água destilada (extraída 5 vezes com *n*-hexano, para assegurar a ausência de possíveis interferentes orgânicos) antes do seu uso nas colunas cromatográficas.

O cobre utilizado para eliminar a interferência do enxofre nas análises, foi previamente tratado antes do seu uso. Para tal, estes foram emersos por 30 minutos em solução de ácido clorídrico (HCl 2 mol.L⁻¹), enxaguados com água destilada e, por fim, imersos em etanol.

3.3.1 Extração de Esteróis e Análise Cromatográfica

O processamento das amostras, a extração e a purificação, assim como as análises no cromatógrafo a gás com detector de ionização de chama (GC-FID) foram realizados no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Poluição Marinha (LaGPoM) do CEM/UFPR. As análises que utilizaram o cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS) foram feitas no Instituto Oceanográfico da USP.

O método analítico utilizado para a análise de esteróis em sedimentos está descrito em KAWAKAMI & MONTONE (2002). Foram utilizados, para cada amostra, 20 g de sedimentos secos, destinados para posterior extração em Soxhlet com 70 mL de etanol e cobre por 8 horas. Para cada frasco de extração foi adicionado 100 µL de 5α-colestano (10 ng.µL⁻¹), utilizado como padrão subrogado. Ao término do tempo de extração, o extrato foi concentrado até 2 mL num evaporador rotativo a vácuo, sendo submetido à cromatografia de adsorção (*clean-up*) em uma coluna contendo 2 g de alumina (5% desativada) e sulfato de sódio. Eluiu-se a coluna com 15 mL de etanol, recolhendo-se uma única fração. O extrato resultante foi concentrado a aproximadamente 1 mL, em evaporador rotativo a vácuo e o volume obtido transferido para frascos afunilados com tampas esmerilhadas, onde foi evaporado com nitrogênio até a *secura*.

Em seguida, adicionou-se 40µL do reagente N,O-bis (trimetil-silil-trifluoracetamida) / trimetil-cloro-silano (BSTFA/TMCS – 99:1 - Supelco®) para a reação de derivação (FIGURA 11), que ocorre a uma temperatura aproximada de 70°C, por um período de 90 minutos, em banho-maria. Ao término da reação, este é evaporado com nitrogênio até a secura, sendo o extrato final dissolvido em *n*-hexano e transferido para ampolas de 0,5 mL, para posterior determinação por cromatografia gasosa.

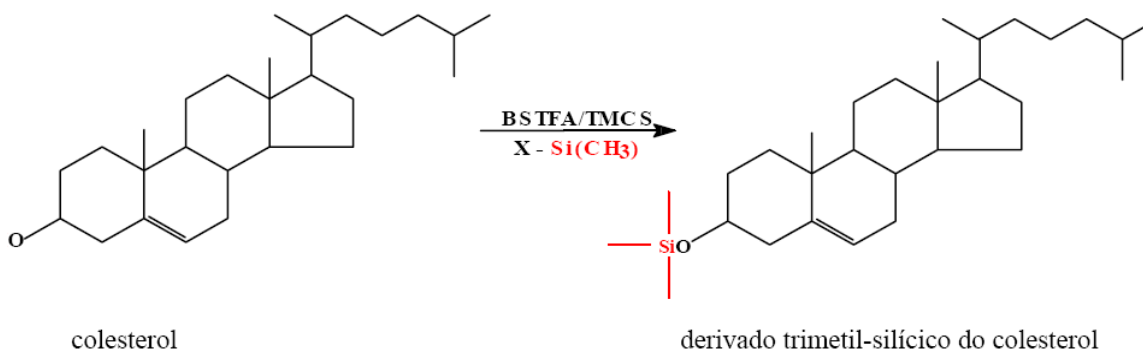


FIGURA 11 - REAÇÃO DE DERIVAÇÃO DO COLESTEROL, FONTE: MARTINS, 2001.

Esta reação consiste na conversão dos esteróis a ésteres trimetil-silícicos através da substituição do hidrogênio da hidroxila (-OH) da posição 3 dos esteróis por um grupo trimetil-silícico (-Si(CH₃)₃) do reagente utilizado (BSTFA/TMCS), tornando os compostos mais voláteis, aumentando, assim, a resolução por cromatografia gasosa (LOURENÇO, 2003).

A mistura dos esteróis na forma de derivados trimetil-silícicos foi resolvida através da injeção de 2 µL de extrato de amostra em um cromatógrafo a gás (Agilent GC System 7890A Series), equipado com um detector de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna cromatográfica Agilent 122-50-32 (DB5), de 30,0 m de comprimento, 0,25 mm de espessura do filme e 0,25 µm de diâmetro interno (FIGURA 12).

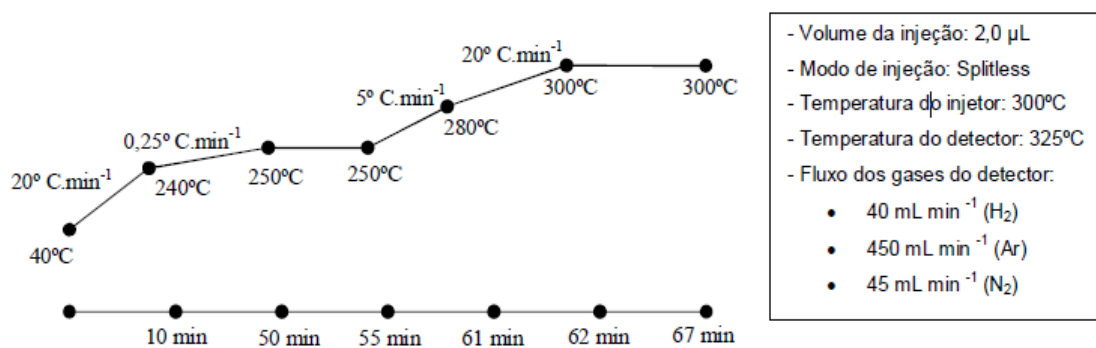


FIGURA 12 - RAMPA DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS VIGENTES DURANTE A DETERMINAÇÃO DOS ESTERÓIS NO GC-FID. FONTE: CESCHIM, 2010.

A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas com o auxílio de soluções de padrões externos, que continham a maioria dos esteróis de interesse (com concentrações de 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$). Estas soluções de calibração foram derivadas e injetadas, constituindo a curva de calibração, onde o índice de correlação linear de Pearson foi igual ou superior a 99,5% ($r^2 = 0,995$) para todos os compostos analisados.

Assim, o sinal resultante dos compostos presentes nas amostras foram identificados na forma de picos e integrados através do programa HP *Chemstation* (3365) (o mesmo utilizado para os hidrocarbonetos alifáticos), determinando o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão subrogado, sendo que para os tempos de retenção dos padrões externos coincidentes com os picos verificados nas amostras, foram considerados como sendo dos mesmos compostos.

Para a quantificação das amostras, considerou-se a área do sinal de cada composto multiplicada pelo fator de resposta do mesmo presente na curva de calibração, em relação à razão massa/área do padrão subrogado adicionado em cada amostra no início de cada extração (MARTINS, 2001).

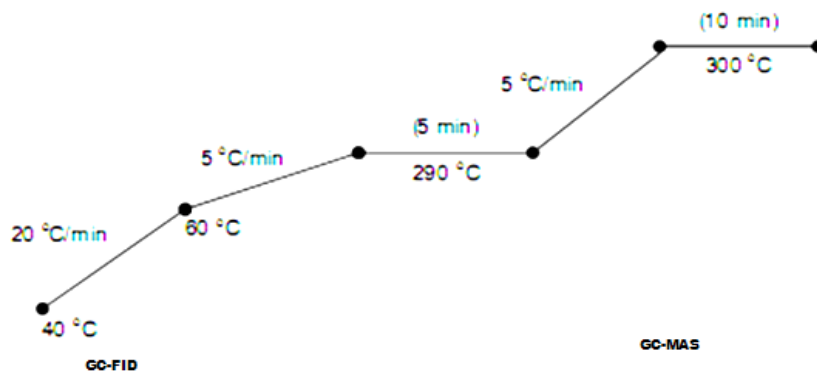
3.3.2 Extração de Hidrocarbonetos e Análise Cromatográfica

O método utilizado nas análises de hidrocarbonetos em sedimentos está descrito em UNEP (1992). Para cada amostra 20 g de sedimento seco foram extraídos em Soxhlet com 75 mL de uma mistura 50% em volume de n-hexano e DCM por 8 horas. A cada frasco de extração foi adicionado cobre (para eliminação de enxofre inorgânico) e 100 μL de uma solução de padrões subrogado contendo: hexadeceno (para análise de n-alcanos entre C_{12} e C_{19} , pristano e fitano), eicoseno (para análise de n-alcanos entre C_{20} e C_{34}) ($50 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deuterados (naftaleno- d_8 e acenafteno- d_{10} – para HPAs com até dois anéis aromáticos; fenantreno- d_{10} - para HPAs com três anéis aromáticos; criseno- d_{12} - para HPAs com quatro e cinco anéis aromáticos, e perileno- d_{12} - para HPAs com cinco e seis anéis aromáticos) ($5 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$).

O extrato foi concentrado até 2 mL em um evaporador rotativo a vácuo. O volume restante foi submetido à cromatografia de adsorção em uma coluna contendo 3,2 g de sílica, 1,8 g de alumina (desativadas). Eluiu-se a coluna com 10 mL de n-hexano (Fração F1) e 15 mL de uma mistura 30% DCM em n-hexano (Fração F2). Estas frações foram concentradas em evaporador rotativo a vácuo e transferidas para ampolas de 0,5 mL. A fração F1 concentra os hidrocarbonetos alifáticos. Já a fração F2 contém os HPAs.

Na etapa anterior à injeção no cromatógrafo, um padrão chamado interno cromatográfico (PICG) foi adicionado aos extratos finais de cada amostra, sendo 100 μL de tetradeceno ($50 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) para a fração F1 e 100 μL de benzo(b)fluoranteno- d_{12} ($5 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$) para a fração F2. Utilizado para avaliar a porcentagem de recuperação dos compostos nas amostras e propiciar a quantificação dos mesmos.

A identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos foram realizadas de modo similar ao dos esteróis. As condições cromatográficas, otimizadas neste trabalho para a análise de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs, são apresentadas na Figura 13.



Temperatura do injetor : 300 °C
Temperatura do detector: 325 °C
Modo de injeção: splitless
Tempo de abertura da purga: 1,25 min.
Fluxo dos gases do detector: 40 mL/min (H₂);
450 mL/min: (Ar)
45 mL/min; (N₂)

Temperatura do injetor: 280 °C
Temperatura da interface: 300 °C
Temperatura da fonte de íons: 230 °C
Fluxo do gás de arraste : 1 mL/min (H₂)
Modo de injeção: splitless
Multiplicadora de elétrons: 70 eV
Faixa de massa (m/z): 40 a 550 u.m.a (3 scans/s)

FIGURA 13 - RAMPA DE AQUECIMENTO E TEMPERATURA E CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS OTIMIZADAS PARA ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (GC-FID) E HPAS (GC-MS). FONTE: MARTINS, 2005.

Os n-alcenos estudados neste trabalho continham entre 10 e 40 átomos de carbono em sua cadeia alifática, sendo denominados por n-C₁₀ até n-C₄₀. Pristano e fitano foram os alcanos isoprenóides analisados.

Para avaliação e interpretação das fontes de HPAs, foram estudados os seguintes compostos: (a) Alquil- HPAs : Σ -C₂-naftaleno (2-etil-naftaleno, 1-etil-naftaleno, (2,6+2,7) dimetilnaftaleno, (1,3+1,7)-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, (1,4+2,3)-dimetilnaftaleno, 1,5-dimetilnaftaleno, 1,2-dimetilnaftaleno e 2,3-dimetilnaftaleno), Σ -C₃-naftaleno (1,6,7-trimetilnaftaleno, 1,4,6-trimetilnaftaleno, 2,3,6-trimetilnaftaleno, 1,5,7-trimetilnaftaleno, 2,3,5 trimetilnaftaleno, 3,4,5 trimetilnaftaleno, 1,3,7 trimetilnaftaleno e 1,4,5-trimetilnaftaleno), Σ -C₁-fenantreno (9-metilfenantreno + 1-metil-antraceno, 2-metilfenantreno, 3-metilfenantreno, 4-metilfenantreno e 1-metilfenantreno),

metilfluoranteno e metilpireno; (b) HPAs (2-3 anéis): naftaleno,acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno,bifenil e antraceno; (c) HPAs (4-6 anéis): fluoranteno, pireno, benzo(c)fenantreno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b + j + k)fluoranteno, benzo(a+e)pireno, indeno [1,2,3-c,d]pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno; (d) outros: reteno e perileno.

A curva de calibração dos n-alcanos e alcanos isoprenóides foi feita utilizando-se soluções de padrões externos (*AccuStandard* – 99,0 % de pureza), de massa conhecida, contendo n-alcanos de 10 a 40 átomos de carbono e os isoprenóides pristano e fitano. Os picos obtidos no GC-FID foram integrados pelo sistema de aquisição de dados (HP *Chemstation* 3365), sendo determinado o fator de resposta de cada composto em relação ao padrão subrogado, através da relação massa/área de cada padrão externo pela massa/área do padrão subrogado

A identificação dos compostos foi realizada através da comparação com soluções de padrões externos, que continham os compostos de interesse. Para a curva de calibração foram utilizadas as concentrações de 0,25; 0,50; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 ng.µL⁻¹.

Os HPAs foram analisados pela injeção de 2 µL da amostra em um cromatógrafo a gás (*Agilent GC System 6890 Series*) acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS *Agilent Mass Selective Detector 5973 Network*) no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*), sendo registrados apenas os picos relacionados aos dois principais fragmentos (m/z), característicos de cada um dos compostos analisados, conforme procedimento descrito em MARTINS (2005).

A quantificação dos compostos aromáticos foi feita através da injeção de soluções de padrões externos cujas massas são conhecidas. Os picos obtidos no GC/MS foram integrados pelo sistema de aquisição de dados (HP *Enhanced Chemstation* G1701 CA), determinando o fator de resposta, os tempos de retenção e a curva de calibração.

A identificação dos HPAs foi baseada nos tempos de retenção dos padrões externos e nos espectros de massa de cada composto. As curvas analíticas foram utilizadas para quantificação de composto cuja concentração foi, então, obtida pelo método de cálculo por padronização interna utilizando-se os padrões deuterados naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂. A curva de calibração para cada composto foi obtida a partir de seis concentrações diferentes (0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,20 e 1,50 ng.µL⁻¹

3.4 AVALIAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A avaliação dos métodos analíticos de esteróis e hidrocarbonetos foi realizada através dos seguintes parâmetros:

- *Branco de extração*

As análises dos brancos de extração indicam a ausência ou presença de contaminação inerente aos solventes orgânicos (n-hexano, DCM e etanol) e aos reagentes inorgânicos. É possível, deste modo, avaliar a presença de compostos que podem ser introduzidos nas amostras durante o trabalho laboratorial, sendo prontamente descontados das amostras aqueles que indicaram traços de contaminação.

- *Recuperação dos padrões subrogados*

Consiste na comparação entre a quantidade adicionada no início e a obtida ao término do processo, permitindo assim, correções quanto a perdas durante a análise das amostras.

No cálculo da porcentagem de recuperação para os hidrocarbonetos, a quantidade de padrão interno cromatográfico (PICG) é conhecida, e sua concentração é calculada em função do padrão subrogado. A comparação entre a concentração de padrão *surrogate* e a concentração do PICG obtida em relação ao padrão subrogado fornece a recuperação do método.

Na análise dos esteróis não foi adicionado PICG no final do processo, deste modo, são relacionadas a resposta (área) de padrão subrogado adicionado nas amostras e a média das respostas (em termos de área do pico cromatográfico) obtidas para o padrão subrogadas obtidas da curva de calibração.

Segundo QIAN *et al.* (1997) os valores recomendados que norteiam esta avaliação devem ficar dentro de uma ampla faixa (variável de 40 a 130%), embora cada laboratório deva estabelecer sua faixa ideal de trabalho.

- *Material de referência.*

A precisão analítica foi avaliada através da análise de amostras de intercomparação (IAEA-417) preparado pela “*Marine Environmental Laboratory of International Atomic Energy Agency*” (MEL/IAEA).

Foram realizadas análises de HPAs e hidrocarbonetos alifáticos em 5 replicatas de amostras de sedimento. O cálculo do desvio padrão relativo entre essas permite avaliar a precisão analítica do método.

Estes parâmetros de avaliação citados anteriormente são indicados pelo o Guia para Qualidade em Química Analítica (*“Guide to Quality in Analytical Chemistry”*, CITAC/EURACHEM, 2002) para que se possa ter controle sobre a qualidade do método utilizado, em relação a determinação de compostos numa escala variável entre nanograma a micrograma de analito por grama de sedimento.

Um branco de extração foi realizado para cada extração realizada durante a análise de esteróis e hidrocarbonetos (simultaneamente as amostras), totalizando 4 brancos para os esteróis e 3 para os hidrocarbonetos. Os valores de compostos identificados nos brancos foram descontados das respectivas amostras de sedimento, as quais os brancos estavam relacionados.

Para os esteróis, os compostos dehidrocolesterol e colesterol foram detectados em todos os brancos, com valores médios de $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $0,20 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. O colestanol e dinosterol foram identificados apenas em um dos brancos apresentando valores de $0,02$ e $0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. O composto sitosterol foi detectado em três brancos de extração, com valor médio de $0,03 \mu\text{g.g}^{-1}$.

O limite de detecção utilizado para o método de esteróis foi $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$, como base em determinações recentes efetuadas por Ceschim (2010).

Nos brancos realizados para os hidrocarbonetos alifáticos foram determinados os compostos n-C₁₀, n-C₁₁, n-C₁₆, n-C₁₉, n-C₂₁ e n-C₂₂ n-C₂₇, n-C₂₈, n-C₂₉, n-C₃₀, n-C₃₁ e n-C₃₂ (com valores máximos de $0,006 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Para o n-alcanos e alcanos isoprenóides, os limites variaram entre $0,001$ e $0,005 \mu\text{g.g}^{-1}$, de modo que valores de concentração inferior a $0,001 \mu\text{g.g}^{-1}$ não foram considerados. Estes valores são compatíveis com aqueles verificados por MARTINS (2005), o qual empregou o mesmo método. Em geral, os limites de detecção para os HPAs variaram entre $0,50$ e $1,00 \text{ ng.g}^{-1}$, de modo que valores de concentração inferior a $0,50 \text{ ng.g}^{-1}$ não foram considerados nas análises (MARTINS, 2005).

Os brancos de HPAs apresentaram os seguintes compostos: naftaleno, bifenil, acenaftileno e 1-metilnaftaleno. Sendo deste modo, desconsiderados na discussão por apresentarem traços de contaminação em concentrações superiores a 10 vezes o limite de detecção do método ($0,5 \text{ ng.g}^{-1}$).

A análise dos brancos de extração permite a obtenção do valor do limite de detecção (LD), sendo considerada a menor concentração de analíto determinada como sendo estatisticamente diferente do branco. É recomendado que este valor seja três vezes o desvio padrão das replicatas dos brancos.

Em geral, os valores de recuperação do padrão subrogado utilizado nas análises de esteróides estiveram na faixa de 40 - 150%. Na análise dos hidrocarbonetos alifáticos, houve valores mais baixos do que esta faixa, entretanto os valores menores foram determinados para apenas duas amostras do estudo. Embora os HPAs tenham apresentado valores abaixo da faixa considerada satisfatória, as médias das porcentagens de recuperação permaneceram dentro de valores aceitáveis, validando a utilização destes dados.

A TABELA 3 apresenta os valores do padrão subrogado encontrados para todos os compostos analisados e para os brancos extraídos.

TABELA 3 – FAIXA DE RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES SUBROGADOS DETERMINADOS NO PRESENTE ESTUDO.

Padrão Subrogado	Faixa de recuperação (%)	Média ± Desvio Padrão
<i>Esteróides</i>		
5α-colestano	53,7 → 108,9	77,5 ± 13,2
<i>Hidrocarbonetos Alifáticos</i>		
Hexadeceno	29,9 → 91,9	67,3 ± 17,0
Eicoseno	26,8 → 108,8	71,8 ± 23,2
<i>HPAs</i>		
naftaleno-d₈	18,4 → 78,1	45,3 ± 16,2
acenafteno-d₁₀	32,9 → 144,5	82,0 ± 24,7
fenantreno-d₁₀	42,8 → 257,5	109,2 ± 45,4
criseno-d₁₂	38,6 → 98,3	70,1 ± 16,8
perileno-d₁₂	49,1 → 124,6	93,1 ± 20,4

Em relação aos exercícios de intercomparação do MEL/IAEA, é recomendável que seis replicatas de sedimento sejam analisadas, sendo que o resultado a ser submetido para avaliação deve ser no mínimo em triplicata (VILLENEUVE *et al.*, 1998). O relatório apresentado pela MEL/IAEA consiste em resultados de concentração e desvio padrão de diversos laboratórios que participam desta intercomparação. A partir desses resultados é estabelecida uma faixa de valores, na qual são comparados os dados do presente trabalho.

As TABELAS 04 e 05 apresentam os valores médios de concentração de hidrocarbonetos alifáticos e HPAs e as faixas aceitáveis de concentração na avaliação do método analítico empregado.

TABELA 04 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (EM $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS

Hidrocarbonetos Alifáticos	BCO	Média	Média IAEA 417	Faixa-IAEA	Avaliação	Faixa Aceitável	Avaliação
n-C17	0.000	0.105	0.200±0.140	0.06→0.34	BOM	0.04→0.44	BOM
n-C18	0.000	0.030	0.230±0.200	0.03→0.430	BOM	0.02→0.56	BOM
pristano	0.000	0.092	0.420±0.630	0→1.05	BOM	0→1.36	BOM
fitano	0.020	0.380	0.370±0.330	0.04→0.70	BOM	0.03→0.91	BOM
Alcanos Totais	0.049	5.428	9.500±6.800	2.70→16.30	BOM	1.89→21.2	BOM
HAs R	0.154	11.36	14.00±5.20	8.80→19.20	BOM	6.16→24.96	BOM
MCNR	n.d.	126.01	230.0±190.0	40.0→420.0	BOM	28.0→546.0	BOM

Como o sedimento utilizado nos exercícios de intercalibração não é certificado, é possível trabalhar com uma faixa de concentração acrescida de $\pm 30\%$ sobre o valor apresentado no relatório do exercício, a fim de corrigir possíveis variações que podem ocorrer devido aos diferentes métodos utilizados pelos laboratórios participantes, ou ainda, pelo número reduzido de resultados considerados na análise de determinados compostos (DENOUX *et al.*, 1998).

Apesar de dois compostos, bifenil e acenaftileno, não mostrarem valores de concentração compatíveis com as faixas de valores aceitáveis, a avaliação da metodologia pelos valores médios do exercício de intercomparação mostrou que 90% dos compostos analisados estiveram dentro da faixa adequada e como todos os compostos foram analisados pelo mesmo método foi possível a utilização dos dados obtidos.

TABELA 05 - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MÉDIOS DE CONCENTRAÇÃO DE HPAs (ng.g⁻¹) OBTIDOS PELA ANÁLISE DE CINCO REPLICATAS DE SEDIMENTO DO EXERCÍCIO DE INTERCOMPARAÇÃO IAEA-417 COM VALORES ACEITÁVEIS E OBTIDOS POR OUTROS LABORATÓRIOS

HPAs (2-3 anéis)	BCO	Média	Média IAEA 417	Faixa-IAEA	Avaliação	Faixa Aceitável	Avaliação
bifenil	4.62	143.50	42±4	38→46	RUIM	27→60	RUIM
acenaftileno	2.80	160.64	42±35	7→77	RUIM	5→100	RUIM
acenafteno	0.00	292.62	180±62	11→242	RUIM	83→315	BOM
fluoreno	0.00	423.04	230±110	120→340	RUIM	84→442	BOM
fenantreno	6.02	4542.89	3900±1500	2400→5400	BOM	1680→7020	BOM
antraceno	0.00	662.90	630±240	390→870	BOM	273→1131	BOM
HPAs (4-6 anéis)							
fluoranteno	2.34	10858.14	7700±3000	4700→10700	RUIM	3290→13910	BOM
pireno	0.77	6663.77	6000±2200	3800 - 8200	BOM	2660→10660	BOM
benzo(a)antraceno	0.00	3991.73	3200±1200	2000 - 4400	BOM	1400→5720	BOM
criseno	0.64	5177.70	3600±1700	1900 - 5300	BOM	1330→6890	BOM
benzo(b)fluoranteno	0.00	3359.10	4100±2000	2100 - 6100	BOM	1470→7930	BOM
benzo(j+k)fluoranteno	0.00	3666.99	2000±300	1700 - 2300	BOM	1190→2990	BOM
benzo(e)pireno	0.00	3066.02	3000±830	2170 - 3830	BOM	1519→4979	BOM
benzo(a)pireno	0.00	3246.82	2800±1200	1600 - 4000	BOM	1120→5200	BOM
indeno [1,2,3-c,d]pireno	0.82	3751.25	2700±370	2330 - 3070	RUIM	1631→3991	BOM
dibenzo(a,h)antraceno	0.00	934.40	1100±1100	0 - 2200	BOM	0→2860	BOM
benzo(g,h,i)perileno	1.09	2809.70	2300±1300	1000 - 3600	BOM	700→4680	BOM
perileno	0.00	1066.71	1200±460	740 - 1660	BOM	518→2158	BOM
Alquil HPAs							
2-metilfenantreno	0.00	634.36	580±230	350 - 810	BOM	245→1053	BOM
1-metilfenantreno	0.00	306.87	320±150	170 - 470	BOM	119→611	BOM

3.5 ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Estudos Sedimentológicos (LabESed) da UFPR, para as amostras da primeira campanha, e no Laboratório de Oceanografia Geológica do Centro de Estudos do Mar, para as amostras da segunda campanha, pelo método descrito por SUGUIO (1973) com modificações para o peneiramento com intervalos de 0,5 ϕ e pelo método de CARVER (1971) para a pipetagem com intervalos de 1 ϕ .

A análise baseia-se nas seguintes etapas: preparação das amostras, que consiste, a partir da amostra úmida, eliminar a matéria orgânica através da oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2 -30 v), com posterior secagem.

Aproximadamente 50 g de sedimentos secos e já sem matéria orgânica, são desagregados com água destilada e antifloculante (pirofosfato de sódio - $Na_4P_2O_7$) em um agitador mecânico, e, finalmente na medição propriamente dita (pipetagem e peneiramento), com quantificação das frações granulométricas pelo método gravimétrico (relacionado ao peso das frações), que consiste em separá-las por lavagem, utilizando água destilada sobre uma peneira de malha 0,062 mm.

O material que atravessou a peneira foi utilizado para a pipetagem (intervalos de 1 ϕ), enquanto que aquele retido na peneira foi seco e levado para peneiramento (intervalos de $\frac{1}{2}$ ϕ). O peneiramento foi realizado de forma mecânica, fazendo uso do equipamento *rot-up*, durante 15 minutos, em peneiras com malhas variando de 4 ϕ a - 1,5 ϕ . O material retido em cada uma destas peneiras foi pesado em balança semi-analítica.

Em seguida as amostras foram processadas no aplicativo SysGran 3.0 (CAMARGO, 2006) para o cálculo dos parâmetros granulométricos segundo FOLK & WARD (1957).

3.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Com o intuito de descrever a distribuição espacial dos pontos em relação às variáveis amostradas, foi empregada uma análise de ordenação ou escalonamento multidimensional (MDS), com base na matriz de similaridade calculada pelo método de distância euclidiana. Devido ao grande número de variáveis selecionadas, foi realizado um procedimento de *standartização* a fim de padronizar as diferentes escalas de medida entre as mesmas, a matriz de dados resultante não sofreu nenhum tipo de transformação. A análise de similaridade (ANOSIM; One-way com 999 permutações) foi aplicada para avaliar a significância dos agrupamentos formados pelo MDS e em seguida a análise de percentual de similaridade (SIMPER) referente à contribuição das variáveis responsáveis pelas separações entre pontos e grupos. Ainda foi empregado o método de visualização “Bubble” acoplado aos MDS, com a finalidade de mostrar a concentração relativa a cada ponto, de determinada variável preferencial, junto ao ordenamento demonstrado pelo MDS.

Todas as análises acima citadas foram realizadas pelo pacote de aplicativos estatísticos PRIMER (Plymouth Routine in Multivariate Ecological Research) versão 6 para Windows (CLARK & WARWICK, 1994).

Para o MDS – Bubbles da porcentagem de finos foi acrescentada uma informação qualitativa (CoreIDRAW Graphics) para destacar o aspecto sedimentológico da análise.

As variáveis utilizadas na elaboração do MDS foram as seguintes: Finos, Grau de seleção dos sedimentos, Alifáticos Totais, Soma de Cadeia Curta, Soma de Cadeia Longa, HPAs, Esteróis Totais, Dehidrocolesterol, Colesterol, Colestanol, Brassicasterol, Campesterol, Estigmasterol, Sitosterol, Sitostanol, Dinosterol.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GRANULOMETRIA

Para auxiliar a compreensão das condições oceanográficas existentes na região de estudo e a localização de áreas preferenciais de deposição de compostos orgânicos, a granulometria foi determinada para cada amostra coletada na região da plataforma rasa paranaense. As amostras analisadas neste estudo caracterizam-se por apresentar, predominantemente, a fração de areia fina, variando de areia grossa a silte grosso.

A distribuição granulométrica depende da forma como cada mecanismo de transporte seleciona os grãos e posteriormente os deposita. Os processos de erosão e deposição sedimentar envolvem diversas variáveis (clima, padrão de ondas, correntes de maré e intervenção humana), além das características da fonte e do sítio deposicional (LAMOUR, 2007)

O ponto 1 apresentou a classificação de sedimentos menos grossos entre as amostras analisadas (silte grosso), seguido pelo ponto 9, o qual apresentou a segunda maior porcentagem de silte e argila das amostras investigadas. Os pontos 2, 24 e 25 foram classificados como areia grossa. A maior parte dos pontos apresentaram sedimentos classificados como areia fina. Os pontos 11, 13 e 18 foram classificados como areia média.

Os resultados da análise granulométrica dos pontos 1, 5 e 9 sugerem que ocorre nestas áreas maior deposição de materiais menos grossos, revelando uma importante característica dos padrões deposicionais da plataforma rasa paranaense. Estes pontos estão presentes nos transectos mais próximos a costa, fato que também pode contribuir para um acúmulo de sedimentos mais finos, visto que estão mais próximos de fontes continentais.

Segundo LAMOUR (2007), na região da desembocadura da Baía de Paranaguá predominam areias finas à médias na desembocadura sul, e areias finas à grossas na norte, de moderadamente a bem selecionados na sul e moderadamente à pobremente selecionados na norte. Os sedimentos finos, provenientes da cabeceira do complexo estuarino, ficam retidos na Zona de Máxima Turbidez (ZMT) e um grande montante de sedimentos chega à área de desembocadura no sistema costeiro.

A FIGURA 14 e TABELA 6 (anexos) apresentam os dados granulométricos determinados.

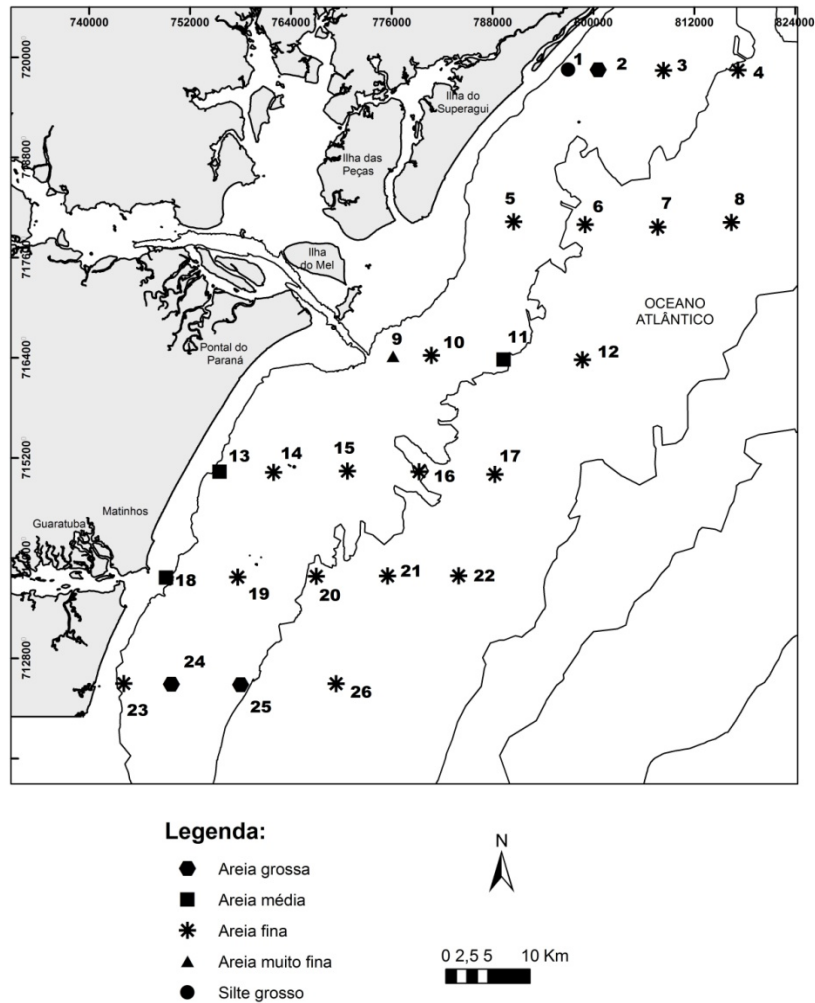


FIGURA 14 – DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO COLETADOS NO PRESENTE ESTUDO. FONTE: LOGeo-CEM/UFPR, 2010.

As informações sobre características estratigráficas e sedimentológicas da plataforma interna paranaense são pouco conhecidas. Borzone *et al.*, (1999), encontraram uma complexa variação granulométrica em estudo realizado nas proximidades do balneário de Matinhos.

Segundo estes autores, foram determinados para a plataforma interna da região, sedimentos com teores superiores a 10% de silte e argila entre as isóbatas de 6 e 10 metros. Locais com areias finas intercaladas com lentes de areias médias e grossas foram encontradas em profundidades superiores.

Já a região entre o complexo estuarino de Paranaguá e Guaratuba recebe a pluma de material em suspensão transportado por marés vazantes de ambas as desembocaduras, conforme a incidência de ondas de NE ou de SE (NOERNBERG, 2001).

O Complexo Estuarino de Paranaguá (CEP) apresenta vasta importância para a região costeira em relação ao transporte de sólidos em suspensão (sedimentos, nutrientes e poluentes), assim como para processos físicos e ecológicos desencadeados por este aporte. Aparentemente, a Baía de Guaratuba, também apresenta certa influência para a região de plataforma, mas em escala mais modesta em comparação ao CEP.

Veiga *et al.*, (2004) observaram na região da plataforma interna rasa paranaense entre as profundidades de 5 a 15 m e entre os estuários de Guaratuba e Paranaguá, uma grande predominância de areia fina, porém a média granulométrica dos sedimentos varia do silte grosso até a areia grossa. A partir dos dados morfológicos e estruturas observadas por estes autores, foi possível determinar que a área em questão é dominada por tempestades, sendo as formas de fundo geradas por ondas. As estruturas sedimentares refletem a passagem de eventos episódicos de maior energia, com evidências de deposição em menor energia.

A composição granulométrica geral da plataforma interna encontrada neste trabalho foi a mesma apontada por Lorenzi (2004), ou seja, uma composição sedimentar relativamente homogênea, com baixos teores de silte e argila. Apresentando, da mesma forma, grande predominância de areia fina que varia de moderadamente a bem selecionada (VEIGA *et al.*, 2004).

A distribuição de sedimentos finos está relacionada a uma variedade de mecanismos hidráulicos (como correntes de maré e deriva longitudinal) responsáveis pelo transporte desses sedimentos em direção ao continente ou em direção a plataforma devido aos fluxos de maré vazante (SWIFT, 1976; POSTMA, 1967 *apud* LAMOUR, 2007). Maiores informações sobre estes processos locais auxiliará o entendimento da dinâmica sedimentar e conseqüentemente distribuição de compostos orgânicos na plataforma rasa paranaense.

Assim, o conhecimento escasso a respeito dos processos de interação entre as partes estuarinas e a plataforma rasa adjacente no litoral paranaense, assim como os tipos de processos costeiros associados ao transporte de sedimentos na área em questão (NOERNBERG, 2001), torna complexa a definição da influência das áreas continentais sobre a região da plataforma rasa de forma específica.

4.2 ESTERÓIS FECALIS

No presente estudo, as concentrações dos compostos coprostanol e epicoprostanol obtidos em todas as amostras analisadas estiveram abaixo do limite de detecção ($0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$) do método utilizado.

Apesar do litoral paranaense apresentar grande influência antrópica em relação a efluentes de diversas fontes, como esgoto doméstico, portos e indústrias, os principais indicadores de material fecal utilizados neste trabalho não foram detectados (coprostanol e epicoprostanol). Este padrão encontrado sugere que a região da plataforma rasa paranaense não recebe a influência direta dos aportes de esgotos que ocorrem nas porções mais urbanizadas do CEP, confirmando a tendência esperada de um gradiente decrescente de concentração conforme a distância da fonte (BÍCEGO *et al.* 2007).

Este gradiente decrescente de concentrações foi observado por Martins *et al.*, (2010). Estes autores encontraram concentrações de coprostanol e epicoprostanol detectáveis no estuário de Paranaguá, no entorno das cidades litorâneas de Paranaguá e Antonina, as quais apresentam sistemas de esgoto deficientes. Na maior parte das amostras analisadas nas regiões de Pinheiros e Laranjeiras, assim como o Canal da Cotinga, que são locais distantes a cidade de Paranaguá, foram detectados níveis de coprostanol inferiores a $0,10 \mu\text{g.g}^{-1}$, já as amostras coletadas próximas a cidade de Paranaguá (Rio Anhaia, considerado contaminado por efluentes de esgoto) apresentaram concentrações elevadas ($>1.00 \mu\text{g.g}^{-1}$), o que indica contaminação por esgoto.

No citado trabalho, os autores acreditam que uma das justificativas para não haver concentrações elevadas em porções mais distantes da fonte seria a deposição do esgoto nas regiões da plataforma adjacente.

Entretanto, o presente estudo indica que o material de origem fecal também não é encontrado na região da plataforma rasa paranaense. Este fato pode reforçar a hipótese que os esteróis fecais ficam restritos a região próxima a Paranaguá. Assim como as questões relacionadas aos processos de diluição e da distância das fontes de matéria orgânica

As concentrações de esteróis fecais encontradas na região da desembocadura (BET, 2010) apresentam valores máximos de $0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$, valores estes também menores do que os encontrados no interior do CEP, em regiões mais próximas de prováveis fontes.

Os valores de coprostanol encontrados neste trabalho foram bem menores que os encontrados na Baía de Guanabara, RJ, $40,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, (CARREIRA *et al.*, 2004), e na Baía de Santos, SP, $8,51 \mu\text{g.g}^{-1}$, próximo ao emissário submarino (MARTINS *et al.*, 2008), locais que apresentam valores elevados de coprostanol associados a contaminação fecal.

Deste modo, pode-se sugerir que o ambiente em questão, a plataforma rasa paranaense, não recebe contribuições significativas relacionadas à introdução de esgoto doméstico oriunda da drenagem continental.

4.3. ESTERÓIS BIOGÊNICOS E SUAS FONTES

A TABELA 7 (em anexo) apresenta as concentrações dos esteróis quantificados neste trabalho. O valor médio encontrado de esteróis totais ($6,12 \pm 7,31 \mu\text{g.g}^{-1}$) na porção norte da plataforma rasa paranaense foi mais elevado do que a média das concentrações da região sul ($3,06 \pm 1,67 \mu\text{g.g}^{-1}$). De um modo geral, a média de esteróis totais da plataforma rasa paranaense foi de $4,47 \pm 5,34 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Os valores de esteróis totais (FIGURA 15) variaram entre 0,44 (ponto 2) e $27,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ (ponto 1). A segunda maior concentração de esteróis totais ($13,7 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi encontrada na porção norte da plataforma rasa paranaense, no ponto 9. Os pontos 5 e 16 também apresentaram valores de esteróis totais mais elevados do que as médias por setores, alcançando $7,66$ e $7,20 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Os pontos 1, 5 e 9 são classificados em sua granulometria como silte grosso, areia fina e areia muito fina,

respectivamente. Estes pontos estão localizados na parte mais interna da plataforma rasa paranaense amostrada, sendo os locais que apresentaram argila.

As maiores concentrações de esteróis totais nos pontos 1, 5 e 9 podem estar ligadas ao fato de que os compostos orgânicos têm maior capacidade de adsorção a sedimentos finos (silte e argila) que a grãos mais grossos (KUBICKI e APITZ, 1999).

O ponto 1 também apresentou as maiores concentrações de colesterol, estigmasterol, campesterol, brassicasterol e sitosterol, em comparação aos demais locais estudados. Este ponto apresentou teores iguais a 61,9 % de finos.

Bet (2010) encontrou valores de esteróis totais na faixa de 0,07 a 7,89 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para a região de desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR), concentrações mais baixas do que as determinadas neste estudo. Carreira *et al.*, (2009), encontraram valores de esteróis totais na ordem de 0,77 a 9,24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, em sedimentos superficiais da Baía de Sepetiba, RJ.

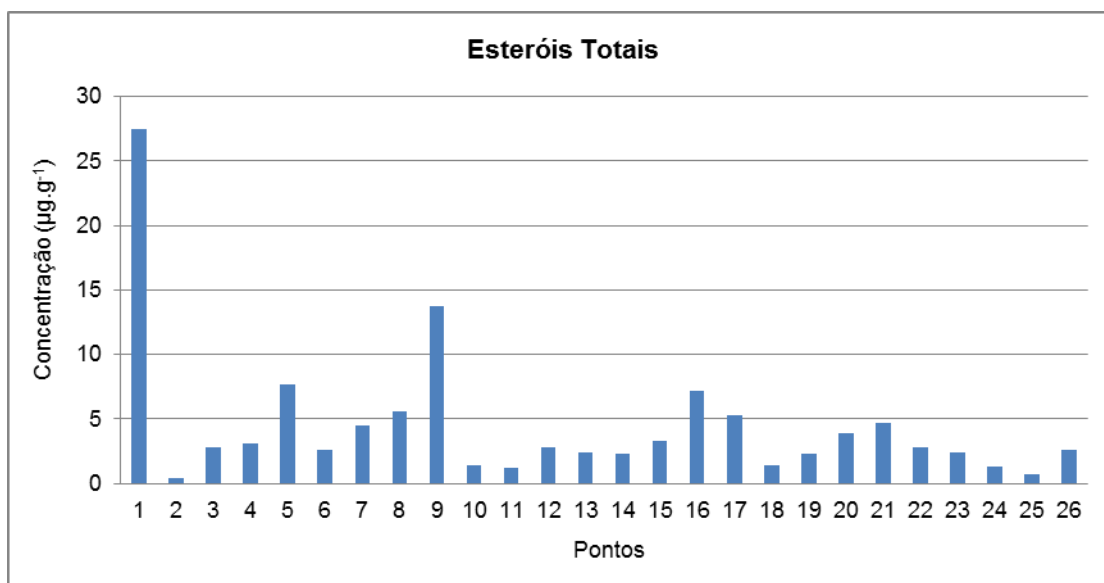


FIGURA 15 – CONCENTRAÇÃO DE ESTERÓIS TOTAIS, EM $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, NOS PONTOS ESTUDADOS.

O esterol mais abundante nas amostras estudadas foi o dinosterol com concentração máxima de 8,66 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, no ponto 1. Concentrações elevadas deste composto também foram encontradas nos pontos 9 (4,23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) e 5 (2,02 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Estes compostos são indicadores de material orgânico de origem marinha, sendo sintetizados por dinoflagelados (VOLKMAN *et al.*, 1998).

A seguir, na FIGURA 16, são apresentadas as contribuições de cada composto analisado (moléculas insaturadas) nos pontos amostrados.

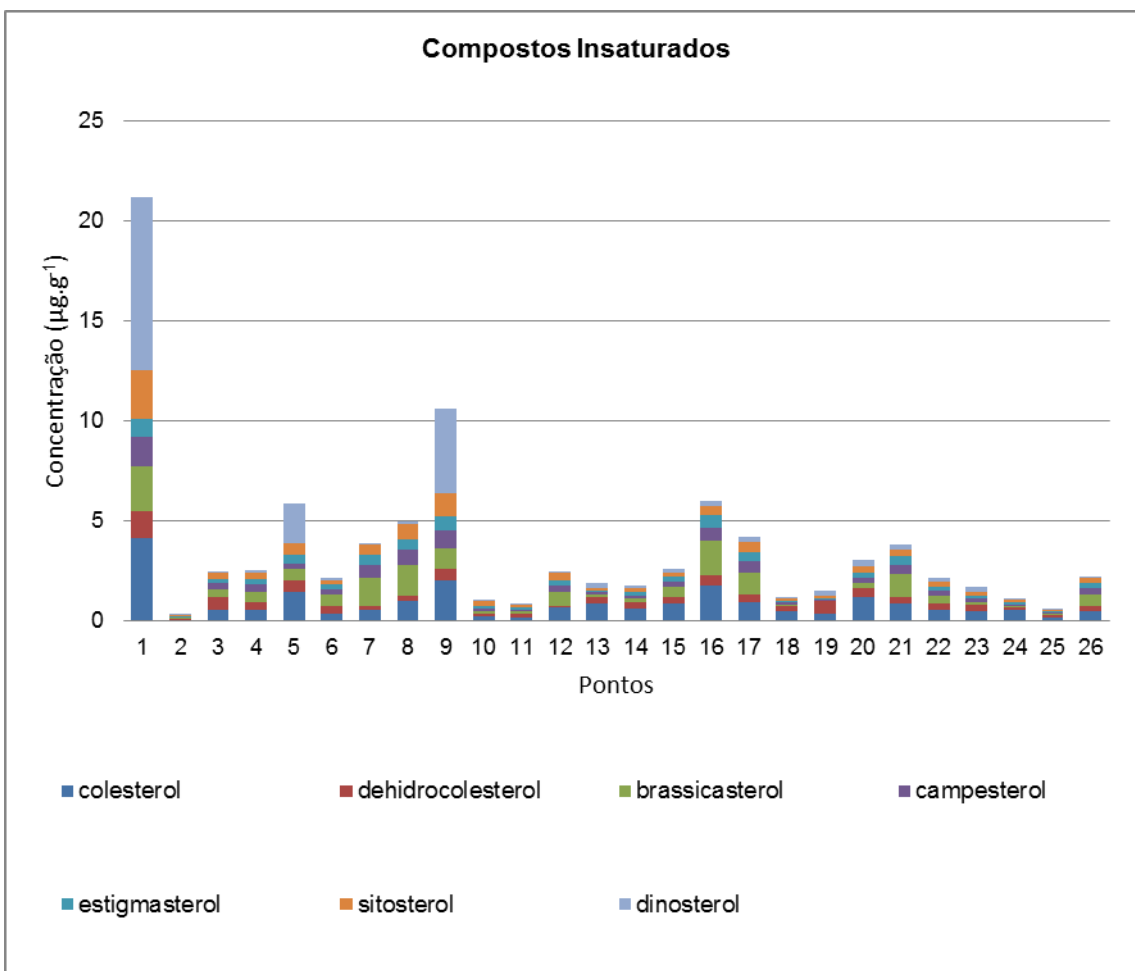


FIGURA 16 – GRÁFICO DA DISTRIBUIÇÃO DOS COMPOSTOS INSATURADOS, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, NOS PONTOS ANALISADOS NA PLATAFORMA RASA PARANAENSE.

Os três compostos que apresentaram os maiores valores médios entre os pontos são os esteróis: colesterol ($0,84 \mu\text{g.g}^{-1}$), dinosterol ($0,70 \mu\text{g.g}^{-1}$) e brassicasterol ($0,60 \mu\text{g.g}^{-1}$). Estes compostos estão presentes em organismos marinhos, deste modo, indicando relevante contribuição de fontes autóctones de matéria orgânica para a plataforma rasa paranaense.

Os valores de colesterol ($0,05$ a $4,17 \mu\text{g.g}^{-1}$) encontrados sugerem a importante contribuição de fontes marinhas para o material analisado, como fitoplâncton, zooplâncton, cianobactérias e primnesiófitas (VOLKMAN, 1986). O colesterol é

normalmente o mais abundante em ambientes aquáticos por ser o principal esteroide no fitoplâncton e zooplâncton (VOLKMAN *et al.*, 1998).

É possível notar a ampla distribuição dos compostos determinados neste trabalho em praticamente todos os pontos investigados, o que denota uma aparente contribuição de múltiplas fontes de matéria orgânica para esta região. Esta multiplicidade de fontes de matéria orgânica é característica dos ecossistemas marinhos (VOLKMAN, 1986).

É válido considerar a proximidade da região amostrada com a costa, a dinâmica sedimentar local e a drenagem continental, fatores que podem ocasionar introdução de matéria orgânica alóctone na plataforma interna. Entretanto, é necessário considerar que a malha de amostragem pode não ter sido a mais interessante para apontar as diferenças ou semelhanças entre as regiões analisadas.

Entretanto, como já observado, os esteróis indicadores de material de origem marinha (autóctone) apresentam concentrações mais relevantes, no caso, colesterol, dinosterol e brassicasterol (VOLKMAN, 1986; MUDGE *et al.*, 1999).

Para confirmar as fontes dos compostos encontrados é importante conhecer os organismos que ocorrem nas áreas analisadas. Segundo Brandini *et al.*, (1996), a comunidade fitoplanctônica da plataforma paranaense pode ser classificada em duas categorias: as associações costeiras, sujeitas ao aporte de nutrientes pela drenagem continental e ressuspensão do sedimento, e a comunidade da plataforma afastada da costa, mais afetada pela sazonalidade do regime hidrográfico.

As associações costeiras são dominadas por diatomáceas, principalmente *Pseudonitzschia seriata*, *Pseudonitzschia delicatissima*, *Leptocylindrus danicus*, *Leptocylindrus minimus*, *Chaetoceros affinis*, *Chaetoceros debilis*, *Ozaetoceros didymus*, *Chaetoceros curvisetum*, *Chaetoceros compressum*, *Guinardia (=Rhizosolenia) striata*.

Os dinoflagelados são menos abundantes e são dominados pelos gêneros *Gymnodinium*, *Amphidinium*, *Cochlodinium*, *Gyrodinium* e *Torodinium robustum*. Os cocolitoforídeos são representados normalmente por *Gephyrocapsa oceanica* e *Emiliania huxleyii*. Já a comunidade afastada da costa é dominada por dinoflagelados, cocolitoforídeos, diatomáceas e cianobactérias (*Oscillatoria erythraea*).

Os maiores valores de dinosterol encontrados na plataforma rasa paranaense estão localizados nos pontos 1, 5 e 9, considerados mais próximos ao continente. O estudo não detectou concentrações mais elevadas nos pontos mais profundos, onde encontra-se uma estrutura de comunidade dominada por dinoflagelados, segundo a

referência citada. Entretanto, Abreu (2011) também encontrou em regiões internas ao Estuário de Paranaguá o composto dinosterol em maiores concentrações em relação aos outros esteróis biogênicos.

Este fato pode indicar que outros organismos podem ser uma fonte de dinosterol para sedimentos marinhos onde não existem contribuições destacadas de dinoflagelados. O composto dinosterol já foi identificado em culturas de diatomáceas (VOLKMAN *et al.*, 1993). Assim sendo, os valores elevados deste composto nos pontos 1, 5 e 9 poderiam refletir a comunidade de diatomáceas, visto que é um grupo dominante na região costeira paranaense. Entretanto, a granulometria também deve ser considerada como fator que pode ter ocasionado os valores determinados.

Para uma melhor visualização e compreensão dos processos de degradação e preservação, bem como condições redox que atuam sobre os sedimentos analisados, foram calculadas, para cada ponto analisado, as seguintes razões envolvendo as moléculas *parentais* e as saturadas: colesterol/colestanol (JENG *et al.*, 1996) e sitosterol/sitostanol (MUDGE *et al.*, 1999). Outra proporção também foi utilizada para a distinção da origem da matéria orgânica: campesterol:estigmasterol:sitosterol (VOLKMAN, 1986). A TABELA 8 apresenta os valores destas razões.

Os valores de sitosterol ocorreram na faixa de 0,07 a 2,44 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Os pontos que apresentaram maiores concentrações foram os pontos 1, 5 e 9, que podem ter influência terrígena, devido a sua proximidade com o continente.

A origem do sitosterol nos sedimentos marinhos é relativamente dúbia, pois devido às condições analíticas empregadas neste trabalho, não se faz possível a identificação da posição espacial do grupo 24-etil: o 24 α (clionasterol) é derivado do plâncton, enquanto o 24 β (β sitosterol) é produzido por vegetais superiores (VOLKMAN, 2006).

É importante salientar que esse composto também pode estar presente em sedimentos com significativo aporte de efluentes domésticos, uma vez que estes esteróis fazem parte da composição dos óleos vegetais liberados nos mesmos (QUÉMÉNEUR & MARTY, 1994).

TABELA 08 – VALORES DAS RAZÕES INDICATIVAS DO GRAU DE TRANSFORMAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA E DA RAZÃO INDICATIVA DAS FONTES PREDOMINANTES DE MATÉRIA ORGÂNICA NOS SEDIMENTOS.

Pontos	colesterol/colestanol	sitosterol/sitostanol	campesterol : estigmasterol : sitosterol
1	3.21	0.92	1.0 : 0.6 : 1.6
2	1.67	1.17	1.0 : 1.3 : 1.8
3	6.63	2.58	1.0 : 0.7 : 0.9
4	5.50	1.94	1.0 : 0.6 : 0.9
5	3.35	0.82	1.0 : 1.4 : 2.0
6	4.33	1.71	1.0 : 1.1 : 1.0
7	5.89	2.52	1.0 : 0.8 : 0.9
8	9.00	3.55	1.0 : 0.6 : 1.0
9	3.06	1.06	1.0 : 0.9 : 1.3
10	4.60	1.33	1.0 : 0.8 : 1.4
11	4.00	1.20	1.0 : 1.0 : 2.0
12	9.57	3.25	1.0 : 1.0 : 1.3
13	5.06	2.60	1.0 : 0.9 : 0.8
14	4.13	2.86	1.0 : 0.8 : 0.8
15	4.30	1.82	1.0 : 1.1 : 1.2
16	6.00	2.45	1.0 : 1.0 : 1.0
17	3.65	2.94	1.0 : 0.9 : 1.2
18	12.0	1.83	1.0 : 1.0 : 0.8
19	1.89	1.00	1.0 : 0.9 : 1.0
20	5.13	1.72	1.0 : 0.6 : 1.2
21	4.10	2.20	1.0 : 1.1 : 1.1
22	3.12	2.09	1.0 : 0.7 : 0.9
23	2.68	1.57	1.0 : 0.8 : 1.2
24	11.6	2.17	1.0 : 0.9 : 0.8
25	3.40	n.c ¹	1.0 : 1.0 : 1.3
26	5.75	2.45	1.0 : 1.0 : 1.3
Média	5.14 ± 2.59	1.99 ± 0.73	1.0 : 0.9 : 1.2

nc¹: sitostanol < LD

A utilização da razão campesterol/estigmasterol/sitosterol proposta por Volkman (1986) pode ajudar a elucidar a origem marinha ou terrígena desse esterol. Valores desta razão entre 1: 1.4: 4.0 e 1: 1.6: 6.6 indicam a predominância de fontes terrestres sobre as marinhas. Valores menores são atribuídos ao fitoplâncton, marinho ou dulcícola (VOLKMAN, 1986).

Os valores menores desta proporção encontrados para a região da plataforma rasa paranaense indicam a contribuição marinha como sendo a mais significativa para o material orgânico analisado.

Além disso, o sitosterol apresentou uma distribuição semelhante à encontrada para o colesterol e dinosterol, de origem tipicamente marinha, o que sugere a importância de fontes autóctones de sitosterol para a região (VOLKMAN, 1986; MUDGE *et al.*, 1999).

Para este trabalho, considerou-se que valores das razões colesterol/colestanol e sitosterol/sitostanol superiores a 1,25 indicam o predomínio dos esteróis insaturados, enquanto que valores inferiores a 0,75 indicam predomínio dos esteróis na forma reduzida, ou seja, saturado.

Pelos valores médios das razões encontradas de 5,14 (colesterol/colestanol) e 1,99 (sitosterol/sitostanol) pode-se perceber que, de forma geral, a região analisada apresenta uma tendência a maiores concentrações do isômero insaturado, indicando que existem fontes destes compostos para a região e que não estão ocorrendo transformações diagenéticas no material depositado.

Os valores de ambas as razões conferem à região um caráter óxico, visto que valores maiores do esterol em relação ao estanol indicam matéria orgânica recentemente produzida e/ou que não sofreu intensos processos de degradação biótica/abiótica na coluna d'água (COSTA *et al.*, 2011).

Carreira *et al.*, (2001) encontraram valores da razão colestanol/colesterol, em sedimentos estuarinos, maiores do que 1,73 (valor considerado elevado). Este valor foi atribuído a entrada natural de colestanol ou a redução microbiana de esteróis a estanois nos sedimentos.

Abreu (2011) encontrou valores das razões entre os isômeros estanol/esterol baixos em amostras de sedimento superficial do interior do estuário de Paranaguá. Esses valores são indicativos de matéria orgânica recentemente depositada nos sedimentos, ou sujeita a pouco retrabalhamento na coluna d'água. Em pontos mais internos do estuário, os valores médios da razão encontrados foram maiores, indicando sedimentos com maior taxa de processos de redução anaeróbica.

Este fato pode ser explicado pelas menores concentrações de oxigênio dissolvido nas águas de fundo das regiões mais internas do estuário, que favorecem a degradação bacteriana anaeróbica da matéria orgânica sedimentar, assim como a maior quantidade de material em suspensão que favorece, por sua vez, a degradação biótica/abiótica da matéria orgânica na coluna d'água (JENG & HUH, 2004).

Já para a plataforma rasa, os valores da razão indicam que o material analisado foi recentemente depositado e que provavelmente sofreu poucas transformações na

coluna d'água. Esta característica sedimentar pode ser ocasionada pelas forçantes hidrodinâmicas locais (como marés, correntes, ressacas, ventos, etc.) que tornam a região bastante dinâmica, não favorecendo o acúmulo do sedimento no fundo marinho, devido à intensa remobilização do material superficial.

4.4 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS (n-ALCANOS E ISOPRENÓIDES)

As concentrações de n-alcenos totais ($\Sigma C_{10} - C_{40}$) variaram de 0,017 a 2,517 $\mu\text{g.g}^{-1}$ peso seco, nos pontos 12 e 2, respectivamente (FIGURA 17). Os pontos 2 e 11, nos quais foram encontradas as maiores concentrações, apresentaram em sua classificação granulométrica areia grossa e areia média, respectivamente.

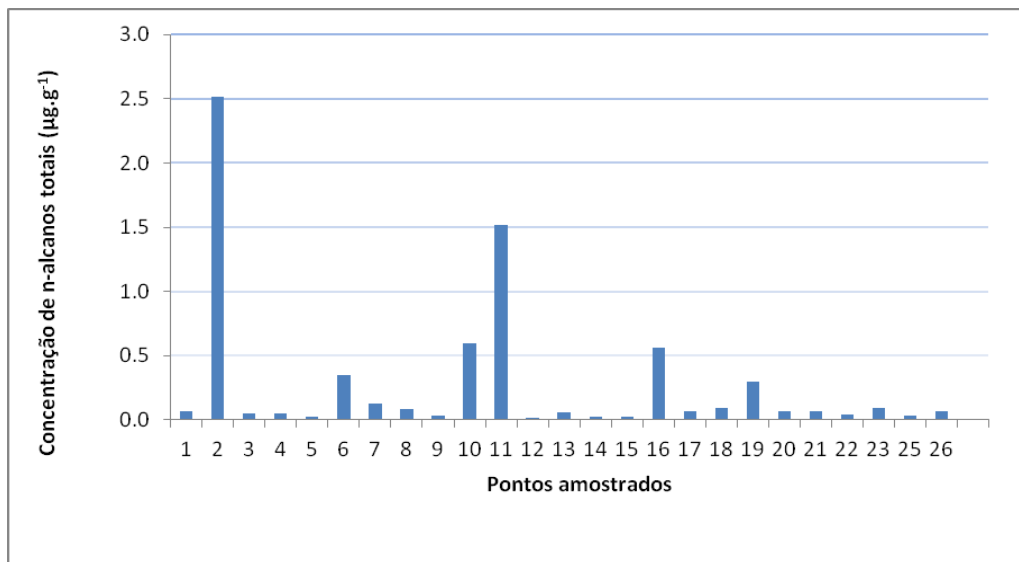


FIGURA 17 – CONCENTRAÇÃO DE N-ALCANOS TOTAIS ENCONTRADAS NAS AMOSTRAS.

As concentrações de alifáticos totais encontradas em sedimentos não poluídos normalmente apresentam valores médios de 5,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$, chegando a 10,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$ em sedimentos estuarinos ou valores maiores onde há contribuição significativa de plantas

superiores (VOLKMAN *et al.*, 1992), entretanto, concentrações maiores que 100,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$ estão frequentemente associados à contaminação por petróleo (READMAN *et al.*, 2002). Já para concentrações inferiores a 50,00 $\mu\text{g.g}^{-1}$, uma análise detalhada dos hidrocarbonetos individuais é requerida para acessar a magnitude da contribuição antropogênica (READMAN *et al.*, 2002).

A presença de cadeias longas de n-alcenos e com número ímpar de carbono nas ceras epicuticulares das folhas de plantas superiores sugere o uso destes compostos como indicadores da origem da matéria orgânica terrígena (CARREIRA *et al.*, 2009). Por sua vez, o aporte de matéria orgânica de origem planctônica é caracterizado pela presença de n-alcenos leves, principalmente n-C₁₇ (GAO *et al.*, 2007). Ainda, os baixos valores de n-alcenos de cadeia curta (< C₁₉) podem estar associados a altas taxas de degradação dos compostos mais leves na coluna d'água ou a uma baixa produtividade marinha local (XU *et al.*, 2006). A FIGURA 18 apresenta o somatório de n-alcenos de cadeia curta e cadeia longa nos pontos analisados.

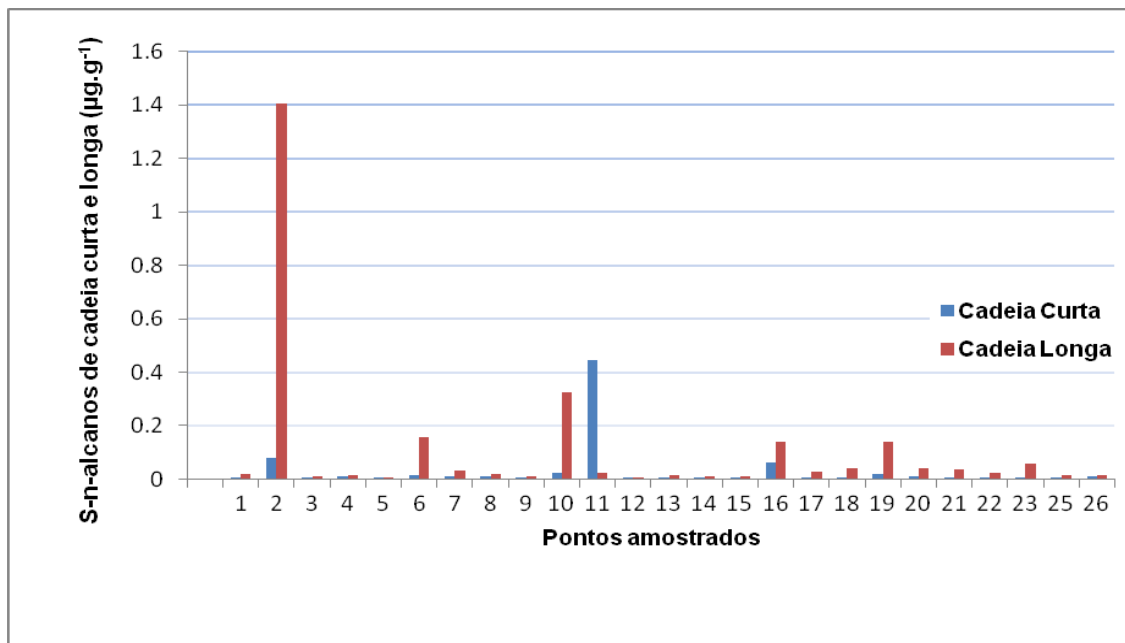


FIGURA 18 – SOMATÓRIO DE N-ALCANOS DE CADEIA CURTA E CADEIA LONGA ($\mu\text{G.G}^{-1}$), NOS PONTOS AMOSTRADOS.

A distribuição dos n-alcenos nas amostras analisadas apresentou, para praticamente todos os pontos, maiores concentrações de alcanos ímpares de maior

massa molecular. Desta forma, é sugerido que a maior fonte de contribuição de hidrocarbonetos biogênicos para a região da plataforma rasa é a de origem continental, ou seja, alóctone. Pode-se considerar a contribuição de hidrocarbonetos de origem biogênica continental, oriundas de ceras cuticulares de plantas superiores, por exemplo (YUNKER *et al.*, 2002). No entanto, segundo Volkman *et al.* (1992), algumas espécies de bactérias e de zooplâncton podem produzir n-alcenos de cadeia longa, sem predomínio ímpar ou par do número de carbonos.

Entretanto, para a região da plataforma é possível considerar como a principal fonte do material biogênico, a matéria orgânica terrígena oriunda de manguezais e de canais de drenagem continental presentes nas porções referentes aos sistemas estuarinos do litoral paranaense, que podem ser responsáveis pela intrusão de material vegetal em decomposição. A soma dos n-alcenos de cadeia curta e ímpar é associada ao fito e zooplâncton marinho e algas bentônicas, sendo freqüentemente relacionada a origem biogênica marinha - Σ -(n-C₁₅+n-C₁₇+n-C₁₉) (MEYERS, 1993). Já a soma dos n-alcenos de cadeia longa e ímpar, presentes nas ceras cuticulares de plantas vasculares, é característica de aportes biogênicos de origem continental - Σ -(n-C₂₇+n-C₂₉+n-C₃₁) (JENG *et al.*, 2003).

Os pontos 2, 6, 10 e 19, que apresentaram predominância de hidrocarbonetos de cadeias longas, estão localizados em frente às principais saídas dos estuários (Baía de Guaratuba, Baía de Paranaguá, Canal do Norte da Ilha do Mel, Baía de Pinheiros e Canal /Barra do Ararapira), e em regiões posteriores às zonas de influência direta da intensa hidrodinâmica gerada pelos fluxos de maré enchente e vazante. Fatores estes que colaboram para o acúmulo de compostos encontrado nestes locais.

Em sedimentos contaminados por óleo degradado, encontram-se um amplo espectro de n-alcenos e a MCNR (mistura complexa não resolvida ou UCM - *Unresolved Complex Mixture*), que é composta por um conjunto de hidrocarbonetos diversos resistentes a biodegradação, e que não podem ser resolvidos através das técnicas cromatográficas atuais (VOLKMAN *et al.*, 1992; SUTTON *et al.*, 2005). A FIGURA 19 apresenta um exemplo de MCNR. A existência da MCNR pode ser observada em um cromatograma que apresente uma elevação abrupta da linha de base, sob a forma de uma rampa podendo ser unimodal ou bimodal (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

A MCNR está associada a resíduos degradados ou intemperizados do petróleo (READMAN *et al.*, 2002). Entretanto, há indícios de que esta mistura possa ser

resultado de processos de degradação bacteriana da matéria orgânica (VENKATESAN & KAPLAN,1982).

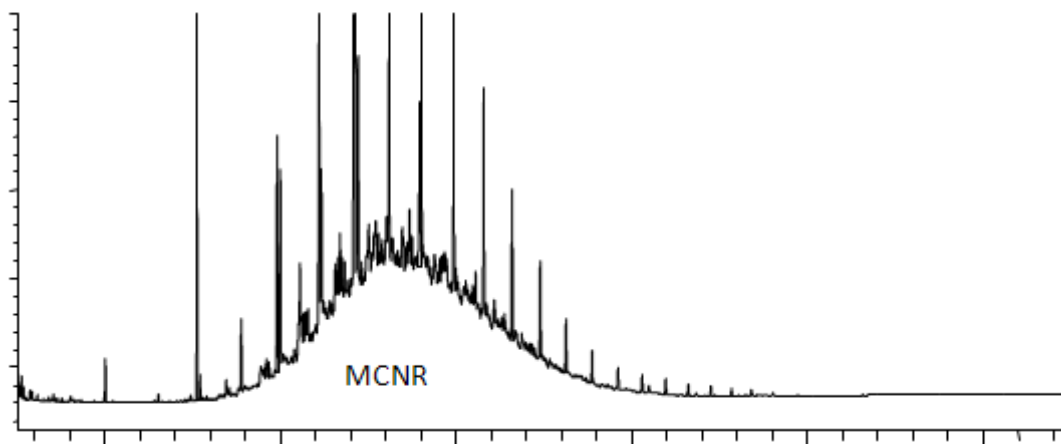


FIGURA 19 – CROMATOGRAMA DE SEDIMENTO DA PLATAFORMA RASA PARANAENSE COM MCNR, REFERENTE A AMOSTRA 11.

A MCNR foi encontrada apenas na amostra 11 ($16,11 \mu\text{g.g}^{-1}$), a qual apresenta a segunda maior concentração de n-alcenos totais. Em locais com aporte significativo de matéria orgânica, e sem hidrocarbonetos petrogênicos, pode-se encontrar a MCNR, em concentrações inferiores a $10 \mu\text{g.g}^{-1}$, possivelmente oriunda da degradação bacteriana (VENKATESAN *et al.*, 1982). Deste modo, a ausência de MCNR sugere que as amostras analisadas não recebem aportes significativos de hidrocarbonetos de origem antrópica, exceto o ponto 11.

A razão MCNR/n-alcenos permite avaliar a origem e grau de contaminação dos sedimentos, sendo que valores inferiores a 10 podem indicar introdução recente e/ou abundância de hidrocarbonetos naturais (ZAGHDEN *et al.*, 2005). A razão entre a mistura complexa não resolvida e o somatório dos n-alcenos foi determinada apenas para o ponto 11 (10,6), pois este foi o único que apresentou MCNR. Este valor elevado é um indicativo de introdução de hidrocarbonetos antrópicos para esta amostra. O ponto 11 está localizado aproximadamente na isobáta de 20 m, na direção da entrada do Complexo Estuarino de Paranaguá. Neste local há intenso tráfego de embarcações e navios, principalmente em direção ao Porto de Paranaguá, sendo estas embarcações

possíveis fontes de hidrocarbonetos de origem antrópica para o local citado. Ainda, o padrão observado pode estar relacionado a sedimentos oriundos de dragagens que podem ser depositados em áreas próximas ao ponto 11.

O quociente entre a matéria orgânica terrestre e marinha (TAR), representado pela equação $[C_{27} + C_{29} + C_{31}]/[C_{15} + C_{17} + C_{19}]$, também foi obtido para distinção das fontes da matéria orgânica biogênica encontrada nos sedimentos da área estudada. Segundo PETERS *et al.* (2005) e BOURBONIERE *et al.* (1997), altos valores indicam maior contribuição terrígena em relação às fontes marinhas de matéria orgânica.

Os valores da TAR foram de 0,05 a 18,0. Os pontos 5 (0,67) e 11 (0,05) apresentaram valores baixos desta razão indicando que nestes pontos a maior contribuição de matéria orgânica é a de origem marinha. Para todos os outros pontos, os valores encontrados da razão, maiores, indicam aporte de material continental como sendo a principal origem de matéria orgânica para a região da plataforma rasa paranaense.

Outro parâmetro utilizado no trabalho foi o índice preferencial de carbono (IPC), o qual associa a concentração de n-alcenos de cadeia longa com número par e ímpar de carbonos indicando, assim, origem biogênica ou antrópica dos hidrocarbonetos em sedimentos marinhos. Nos sedimentos marinhos, os valores de IPC em torno de 1,00 indicam, geralmente, predominância de n-alcenos de origem antrópica, provenientes de contaminação petrogênica (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996). Já maiores valores, principalmente entre 4,00 e 7,00, indicam n-alcenos de origem biogênica e terrígena, podendo estar associados a processos de deposição de material continental (HOSTETTLER *et al.*, 1999).

Como pode ser observado na TABELA 9 (anexos), o parâmetro IPC para os pontos 5 e 11 estiveram próximos do valor 1,00. Sendo, desta forma, indicativo de predominância de n-alcenos de origem antrópica. Os outros pontos apresentaram maiores valores para o IPC, o que indica aporte de n-alcenos biogênicos de origem continental. As fontes de material continental biogênico são principalmente associadas aos sistemas de manguezais localizados nos dois complexos estuarinos do litoral paranaense, o de Paranaguá e o de Guaratuba.

De forma geral, como em apenas um ponto do estudo foi encontrada a MCNR (ponto 11), e por terem sido obtidos valores relativamente baixos dos n-alcenos totais, abaixo de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$, (VOLKMAN *et al.* 1992), é possível afirmar que os sedimentos da plataforma rasa paranaense, de forma geral, não apresentam contaminação por

hidrocarbonetos petrogênicos, e que a maior contribuição de hidrocarbonetos para a região é de origem biogênica terrígena.

Os valores das concentrações de pristano e fitano em todos os pontos foram próximos ou abaixo do limite de detecção do método ($< 0,001 \mu\text{g.g}^{-1}$). A maior concentração de pristano foi verificada no ponto 11 ($0,095 \mu\text{g.g}^{-1}$), enquanto o ponto 1 apresentou o maior valor de fitano ($0,131 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Esses hidrocarbonetos são produzidos a partir da degradação do fitol, um álcool abundante na natureza, constituinte da clorofila-a, e a formação de um ou de outro está associada a condições oxidantes (pristano) ou redutoras (fitano), sendo que o pristano é geralmente encontrado em concentrações superiores ao fitano no meio marinho (CRIPPS, 1989).

A razão pristano/fitano menor do que 0,6 indica a degradação do fitol em condições anóxicas, a razão maior do que 3,0 indica degradação do fitol em condições oxidantes. Além disso, a razão pristano/fitano é afetada também pela maturidade do sedimento (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Entretanto, tendo em vista as baixas concentrações, ou seja, inferiores a $0,010 \mu\text{g.g}^{-1}$, de pristano, fitano e n-alcenos de menor massa molecular (C_{17} e C_{18}), bem como os valores de n-alcenos totais inferiores a $10 \mu\text{g.g}^{-1}$, a utilização das razões envolvendo os isoprenóides é pouco conclusiva.

A razão entre os compostos pristano e fitano também pode ser utilizada como indicador de contaminação por petróleo (VOLKMAN et al., 1992). O pristano é encontrado em maiores proporções que o fitano em sedimentos marinhos não contaminados por petróleo. Os valores dessa razão superior a 1,00 e tipicamente entre 3,00 e 5,00 indicam sedimentos não contaminados, enquanto valores inferiores ou próximos a 1,00 sugerem origem petrogênica desses compostos (STEINHAUER & BOEHM, 1992).

As razões Pris/n-C_{17} e Fit/n-C_{18} também foram utilizadas para a avaliação de contaminação da região estudada. Estes parâmetros correspondem a razão entre a concentração do pristano e a do fitano com o n-alceno de massa molecular mais próximo, ou seja, n-C_{17} e n-C_{18} .

Em áreas contaminadas, os valores destas razões superiores a 2 indicam a presença de resíduos degradados, pois os n-alcenos tendem a ser degradados preferencialmente em relação ao respectivo isoprenóide. Os valores mais baixos sugerem a contaminação de óleo de origem recente (COLOMBO et al., 1989).

Estes parâmetros foram calculados apenas para o ponto 11, o qual apresentou vestígios de contaminação por hidrocarbonetos antrópicos, para confirmação da fonte de hidrocarboneto encontrada neste local. O valor da razão Pris/Fit, para este ponto indica origem petrogênica aos hidrocarbonetos encontrados. As razões Pris/n-C₁₇ e Fit/n-C₁₈ apresentaram valores baixos sugerindo a contaminação de óleo de origem recente.

As TABELAS 09 e 10 (anexos) apresentam as concentrações individuais dos n-alcanos (contendo entre 10 a 40 átomos de carbono) e alcanos isoprenóides (pristano e fitano), assim como os parâmetros de avaliação que possibilitam a distinção da origem dos hidrocarbonetos (biogênica ou antropogênica) encontrados no presente estudo.

4.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Para avaliação e interpretação das fontes de HPAs na região de estudo foram obtidos o somatório do total de 42 compostos quantificados (Σ HPAs) para cada amostra. Os compostos perileno e reteno foram contabilizados separadamente, visto que apresentam possíveis fontes naturais. A TABELA 11 (em anexo) apresenta as concentrações e parâmetros utilizados no presente estudo.

Os parâmetros avaliados para os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos são apresentados a seguir:

- Σ -HPAs: corresponde a soma das concentrações dos 42 compostos quantificados e não inclui a concentração do perileno e reteno.
- Σ -alquil-HPAs: indica a soma das concentrações de HPAs que apresentam grupos alquil (como dimetil e trimetilnaftalenos, metil-fenantrenos metilpireno e metilfluoranteno) ligados a cadeia aromática, sendo indicadores da introdução de combustíveis fósseis.
- Σ -HPAs (2 – 3 anéis): consiste na soma das concentrações dos HPAs de menor massa molecular não-substituídos, contendo de 2 a 3 anéis aromáticos, sendo indicadores da introdução de combustíveis fósseis e processos de combustão. (WANG *et al.*, 1999).
- Σ -HPAs (4 – 6 anéis): Corresponde a soma dos HPAs de maior massa molecular, com exceção do perileno e reteno, já que estes compostos podem estar relacionados a fontes naturais. São indicadores de queima de combustíveis fósseis, carvão e diversos outros processos de combustão. (YUNKER *et al.*, 2002).
- % perileno: indica a porcentagem da concentração de perileno em relação ao total de HPAs não-substituídos, sendo que valores superiores a 10 % sugerem origem natural deste composto (COLOMBO *et al.*, 1989; READMAN, *et al.*, 2002).

O somatório dos 42 HPAs analisados variou de <LD a 145,24 ng.g⁻¹ (ponto 11) sendo que as maiores concentrações encontradas foram nos pontos 3, 1 e 9, sucessivamente. A FIGURA 20 apresenta estes valores.

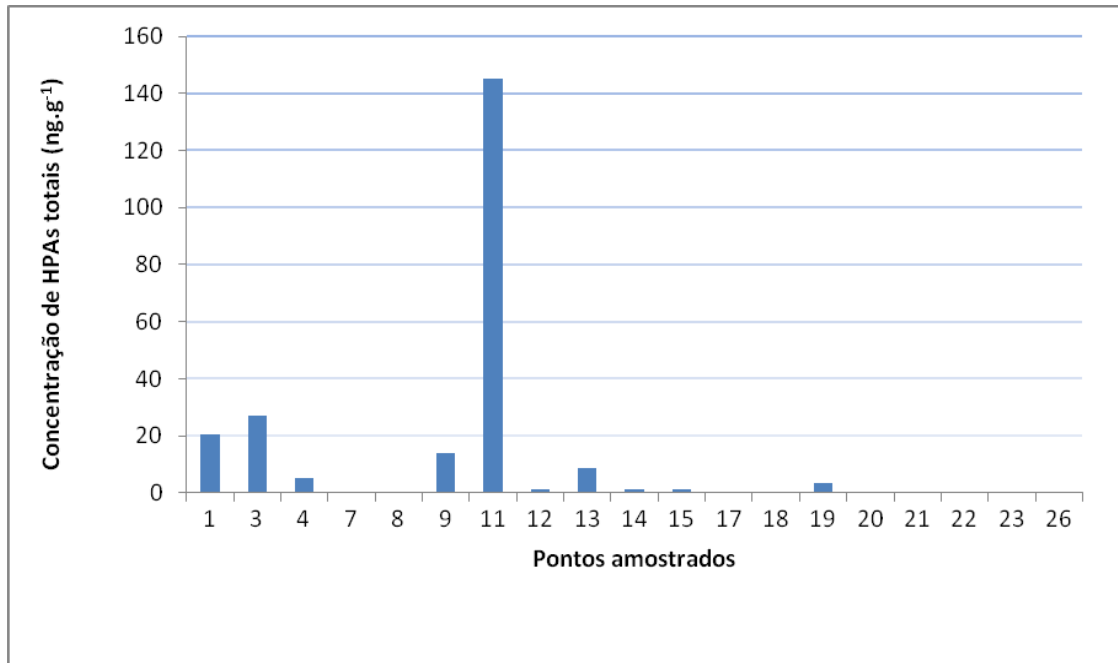


FIGURA 20- DISTRIBUIÇÃO DE HPAS TOTAIS, EM ng.g⁻¹, NOS PONTOS AMOSTRADOS.

Estes pontos apresentaram em sua granulometria a seguinte classificação: areia fina, silte grosso e areia muito fina, respectivamente, o que pode ter contribuído para a acumulação destes compostos.

Froehner *et al.* (2009) encontraram valores para a Baía de Paranaguá na faixa de 23,33 a 406,76 ng.g⁻¹. Mansur, (2009) encontrou concentrações de HPAs totais variando de 1,72 a 168,5 ng.g⁻¹. Valores da Costa do Mar Negro ocorreram entre a faixa de 7,2 a 635 ng.g⁻¹ (READMAN *et al.*, 2002). Martins *et al.*, (2004) encontraram valores de 9,45 a 270 ng.g⁻¹ para a Baía do Almirantado, Península Antártica. Em um estudo realizado na Lagoa dos Patos por Medeiros *et al.*, (2005), um valor máximo de 11779.9 ng.g⁻¹ foi encontrado em uma amostra coletada próxima a um ponto de distribuição de petróleo.

Os valores de HPAs totais encontrados no presente estudo são relativamente baixos em relação a outras áreas indicando uma presença não relevante dos compostos na região analisada. Pode-se inferir que as atividades antrópicas que

ocorrem na região do litoral paranaense não causam impacto intenso na plataforma rasa.

Nos pontos 4, 11, 13, 14, 15 e 19 foi observado o predomínio de HPAs de 2 - 3 anéis aromáticos, os quais podem indicar introdução de combustíveis fósseis.

Para os pontos 1, 9 e 3 houve o predomínio de HPAs de 4 – 6 anéis aromáticos. Estes compostos são indicadores de queima de combustíveis fósseis, carvão e diversos outros processos de combustão.

Para a distinção entre as fontes petrogênicas e pirolíticas de HPAs pode-se utilizar a relação entre o somatório dos compostos de menor massa molecular metilados (Σ HPAs de 2 – 3 anéis aromáticos não substituídos) e o somatório daqueles com maior massa molecular não metilados (Σ HPAs de 4 – 6 anéis aromáticos). Segundo WANG *et al.* (1999), a relação entre os compostos contendo 2 – 3 anéis e 4 – 6 anéis pode fornecer informações quanto à origem (fonte predominante) destes HPAs nas amostras. Valores maiores que 1,00 para esta razão (Σ 2-3/ Σ 4-6) indicam fonte predominantemente petrogênica (pontos 11, 13 e 19) e valores menores que 1,00 podem indicar maior contribuição de HPAs pirolíticos (pontos 3 e 9).

O somatório dos Alquil HPAs foi obtido pois se caracteriza como indicador da introdução dos combustíveis fósseis no meio ambiente (YUNKER *et al.*, 2002). A maioria dos tipos de petróleo e seus derivados apresentam altas concentrações de HPAs alquilados, desta forma estes compostos são utilizados como indicadores da introdução de combustíveis fósseis, no entanto, menos frequentemente, também podem estar associados a processos de queima envolvendo carvão e biomassa vegetal (WANG *et al.*, 1999; YUNKER *et al.*, 2002).

Os pontos que apresentaram estes compostos foram 1, 4, 9, 10, 13, 14 e 15. O ponto 11 apresentou o maior valor (129,04 ng.g⁻¹) encontrado. A porcentagem de perileno determinadas nas amostras 1, 9 e 19 são mais elevadas do que o valor de 10%, indicando maior contribuição do aorte de origem biogênica.

Os HPAs são considerados os principais poluentes do petróleo pela EPA, pela Comunidade Européia e segundo a Resolução CONAMA 344/04, sendo alguns deles identificados como carcinogênicos e/ou mutagênicos.

Para a caracterização da qualidade dos sedimentos quanto à introdução dos HPAs, o valor do somatório de HPAs foi comparado aos níveis estabelecidos pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) sendo 1684 ng.g⁻¹

para TEL e 16770 ng.g⁻¹ PEL. Observa-se que os valores encontrados no presente estudo são inferiores aos limites propostos pela EPA.

Os valores-guia de grau de contaminação química do sedimento estabelecido pela EPA e utilizados neste trabalho foram: *TEL (Threshold Effect Level)*: representa a concentração abaixo da qual raramente são esperados efeitos deletérios a biota e *PEL (Probable Effect Level)* representa a concentração acima da qual é freqüentemente esperado efeito adverso na biota. A TABELA 12 apresenta os parâmetros de avaliação utilizados no trabalho referente a origem dos HPAs (sendo razões entre os compostos de mesma massa molecular a partir de concentrações individuais de determinados HPAs) que complementam a interpretação da relação $\Sigma 2-3/\Sigma 4-6$ (YUNKER *et al.*, 2002).

A razão Ant/ Σ -178 foi determinada apenas para o ponto 13, indicando para esta amostra de sedimento fontes múltiplas de HPAs, oriundas de petróleo e combustão. A razão FI/ Σ -202 foi determinada para os pontos 1, 3, 9, 11, 13 e 19. O ponto 11 apresenta valores referentes a introdução petrogênica. Os outros pontos estão relacionados com introdução de material referente à combustão de biomassa vegetal e carvão.

Os pontos 1, 3, 9 e 11 apresentaram a razão BzA/ Σ -228 com valores que indicam introdução de hidrocarbonetos relacionados à combustão. A relação Ind/ Σ -276 foi encontrada nas amostras 1 e 9 com valores que indicam contribuição de compostos referentes a combustão de biomassa vegetal e carvão.

A razão C_o-fen/ Σ -(C_o+C₁)fens foi determinada para apenas no ponto 11, com valores que indicam introduções de material de origem petrogênica. De forma geral, a maior contribuição nestas amostras parece estar relacionada com as fontes pirolíticas. Sendo o ponto 11 o qual mais se destacou em relação a contribuições petrogênicas.

O ponto 11 se destaca em relação aos hidrocarbonetos antrópicos, tanto em relação aos valores encontrados de n-alcanos totais, MCNR, e as razões que indicam aporte preferencial de material de origem petrogênica.

TABELA 12 - PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO QUANTO A ORIGEM DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS. FONTE - MANSUR, 2009.

Parâmetros de Avaliação	Critérios	Fontes
Razão Ant/ Σ-178 Razão entre o antraceno e a soma dos isômeros de massa molecular 178 (fenantreno e antraceno)	0,00 – 0,10 0,10 – 0,20 > 0,20	- Introduções petrogênicas - Múltiplas fontes (petróleo e combustão) - Combustão (diferentes tipos)
Razão Fl/ Σ-202 Razão entre o fluoranteno e a soma dos isômeros de massa molecular 202 (fluoranteno e pireno)	0,00 - 0,40 0,40 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão
Razão BzA/ Σ-228 Razão entre o benzo(a)antraceno e a soma das concentrações dos isômeros de massa molecular 228 (benzo(a)antraceno e criseno)	0,00 – 0,20 0,20 – 0,35 > 0,35	- Introduções petrogênicas - Múltiplas fontes (petróleo e combustão) - Combustão (diferentes tipos)
Razão Ind/ Σ-276 Razão entre o indeno[1,2,3-c,d]pireno e a soma dos isômeros de massa molecular 276 (indeno[1,2,3-c,d]pireno e benzo(g,h,i)perileno)	0,00 – 0,20 0,20 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão
C_0-fen/ Σ-(C_0+C_1)fens Associa a concentração do fenantreno (C_0) com a soma das concentrações dos metilfenantrenos (C_1) e o isômero não-alkilado (fenantreno)	0,00 – 0,40 0,40 – 0,50 > 0,50	- Introduções petrogênicas - Combustão de petróleo e derivados - Combustão de biomassa vegetal e carvão

Apesar de apresentar influência de aporte de hidrocarbonetos derivados de origem antrópica, tanto pirolíticos quanto petrogênicos, de forma geral, as concentrações de HPAs são relativamente baixas na área analisada. Deste modo, pode-se considerar que a plataforma rasa paranaense não apresenta um grau elevado de contaminação por hidrocarbonetos.

4. 6 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS

Para a análise de escalonamento multidimensional (MDS) foi adotada a seguinte hipótese inicial: a de que os fatores distância da costa e profundidade podem induzir algum padrão detectável na distribuição das variáveis amostradas, desta forma, convencionou-se chamar de grupo “Raso” os pontos que estão entre as isóbatas de 10 a 20 metros, sendo eles: 1- 2 - 3 - 5- 9- 10- 13- 14- 15- 18- 19- 23- 24. O grupo “Fundo” é representado pelos pontos que se encontram muito próximos à isóbata de 20 metros, e além dela : 4- 6- 7- 8- 11- 12- 16- 17- 20- 21- 22- 25- 26 . A FIGURA 21 demonstra esta representação.

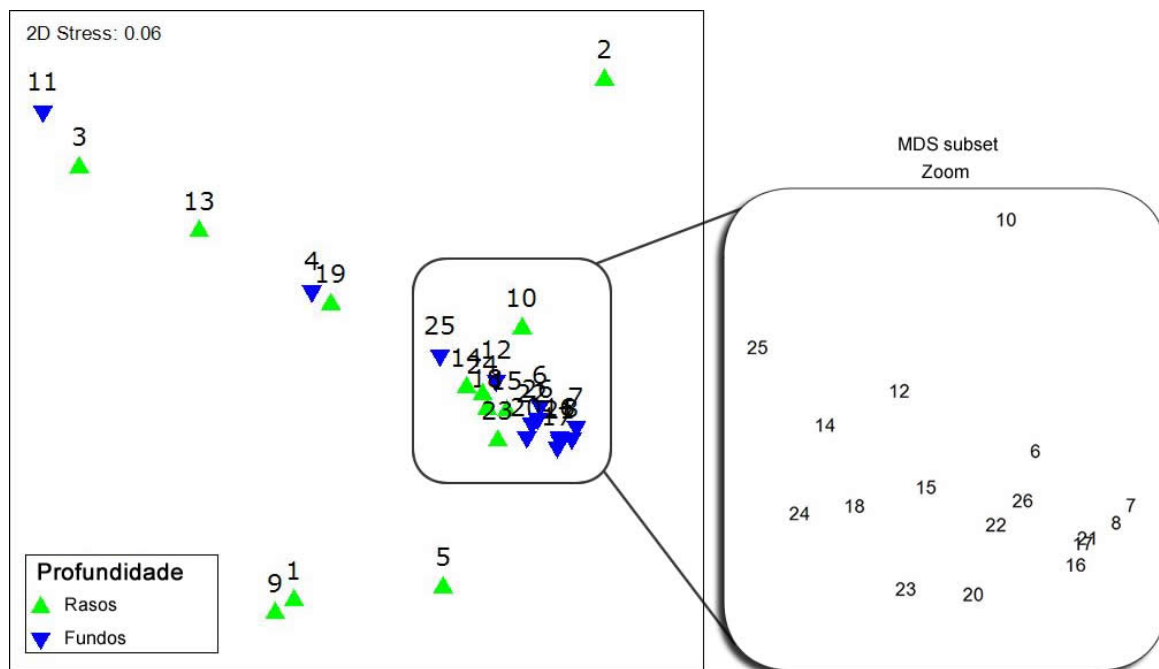


FIGURA 21. REPRESENTAÇÃO DO MDS REFERENTE A FORMAÇÃO DOS GRUPOS “RASO E FUNDO”

Neste MDS os pontos 1, 5 e 9 formaram um pequeno agrupamento distante dos demais, este agrupamento pode ter ocorrido devida a proximidade destas amostras com a costa, sugerindo influência direta de aportes continentais oriundos do CEP. Os pontos

11 e 2 destacaram-se pela distância dos demais devido às concentrações elevadas de HPAs e hidrocarbonetos de cadeia longa, respectivamente.

A maior agregação de pontos encontrada revela um grupo bem destacado contendo pontos fundo e rasos. Este fato sugere que a profundidade não é um fator determinante de diferenciação entre a distribuição dos pontos. Aliada a esta constatação visual, a análise de similaridade (ANOSIM) indicou que não há diferenciação entre as profundidades, através de seu valor muito baixo de R Global (0,137) e grau de significância de 0,7%.

Entretanto, mesmo sem atingir grau de significância da ANOSIM (0,05), utilizou-se a análise SIMPER, para constatar quais foram as variáveis responsáveis pela configuração de pontos apresentada (TABELA 13).

TABELA 13. ESTATÍSTICA SIMPER PARA AS PERCENTAGENS DE CONTRIBUIÇÃO E PERCENTAGEM ACUMULADA PARA AS VARIÁVEIS MAIS REPRESENTATIVAS NA FORMAÇÃO DOS GRUPOS.

	Variáveis	% Contribuição	% Acumulada
Grupo Raso	HPAs	41.59	41.59
	Finos	24.88	66.47
	Esteróis Totais	13.47	79.94
	Alifáticos Totais	12.47	92.41
Grupo Fundo	HPAs	70.82	70.82
	Esteróis Totais	22.46	93.28
	Brassicasterol	2.46	95.74
	Colesterol	1.41	97.15
Grupo Fundo e Raso	HPAs	46.32	46.32
	Esteróis Totais	20.01	66.33
	Finos	18.08	84.41
	Alifáticos Totais	7.33	91.74

De acordo com os valores apresentados, a análise SIMPER mostrou que, das 16 variáveis analisadas, apenas quatro (HPAs, Esteróis Totais, Finos e Alifáticos totais) foram responsáveis por 91,74% da configuração dos pontos representados no MDS.

No MDS (FIGURA 22) a proximidade dos pontos 1, 5 e 9 pode ser referente a influência dos aportes oriundos do CEP. O ponto 1 (em frente à Barra do Ararapira) apresentou a pior classificação (muito pobremente selecionado), os pontos 5 e 9 apresentaram sedimentos pobremente selecionados (oriundo do Canal Norte e Canal da Galheta).

Os pontos 6, 10 e 26 apresentaram sedimentos muito bem selecionados indicando locais com hidrodinâmica mais acentuada, provavelmente devido a topografia adjacente favorável ou confluência de correntes de maré ou ambos, enquanto que a grande maioria dos pontos foi classificada de moderadamente a bem selecionados.

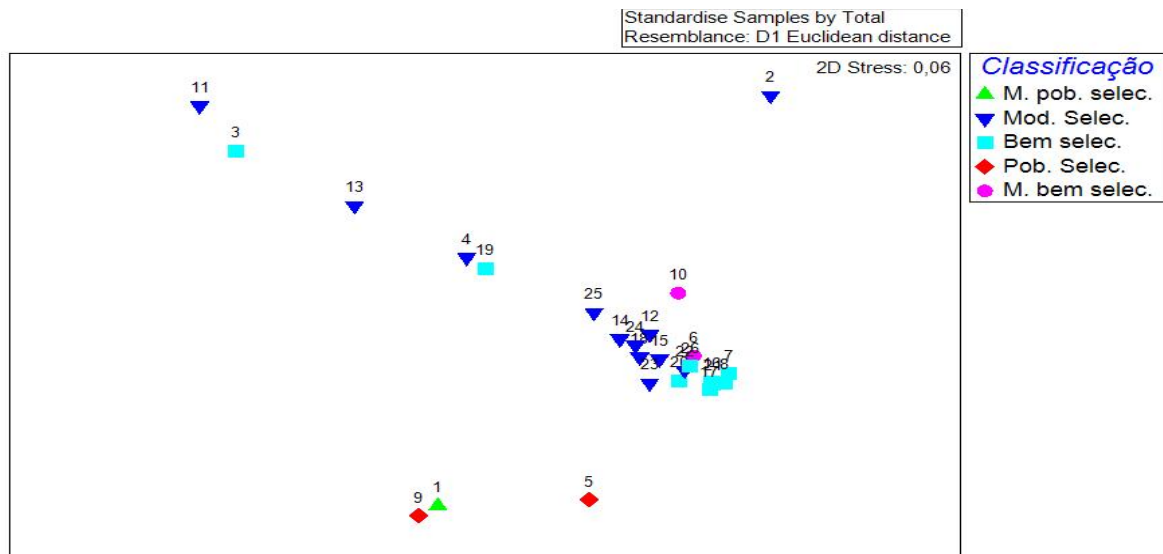


FIGURA 22 - REPRESENTAÇÃO DO MDS REFERENTE AO GRAU DE SELEÇÃO DO SEDIMENTO EM CINCO CATEGORIAS: MUITO POBREMENTE SELECIONADO; POBREMENTE SELECIONADO; MODERADAMENTE SELECIONADO; BEM SELECIONADO; MUITO BEM SELECIONADO.

Uma adicional característica granulométrica foi introduzida artificialmente na FIGURA 23 (elipse no agrupamento de pontos central), para evidenciar a composição sedimentar, na análise referente ao MDS de finos. A maioria dos pontos teve uma classificação de areia fina e bem selecionada à areia média e moderadamente selecionada. Apenas os pontos 25, 24 e 2 foram classificados como areia grossa e moderadamente selecionada.

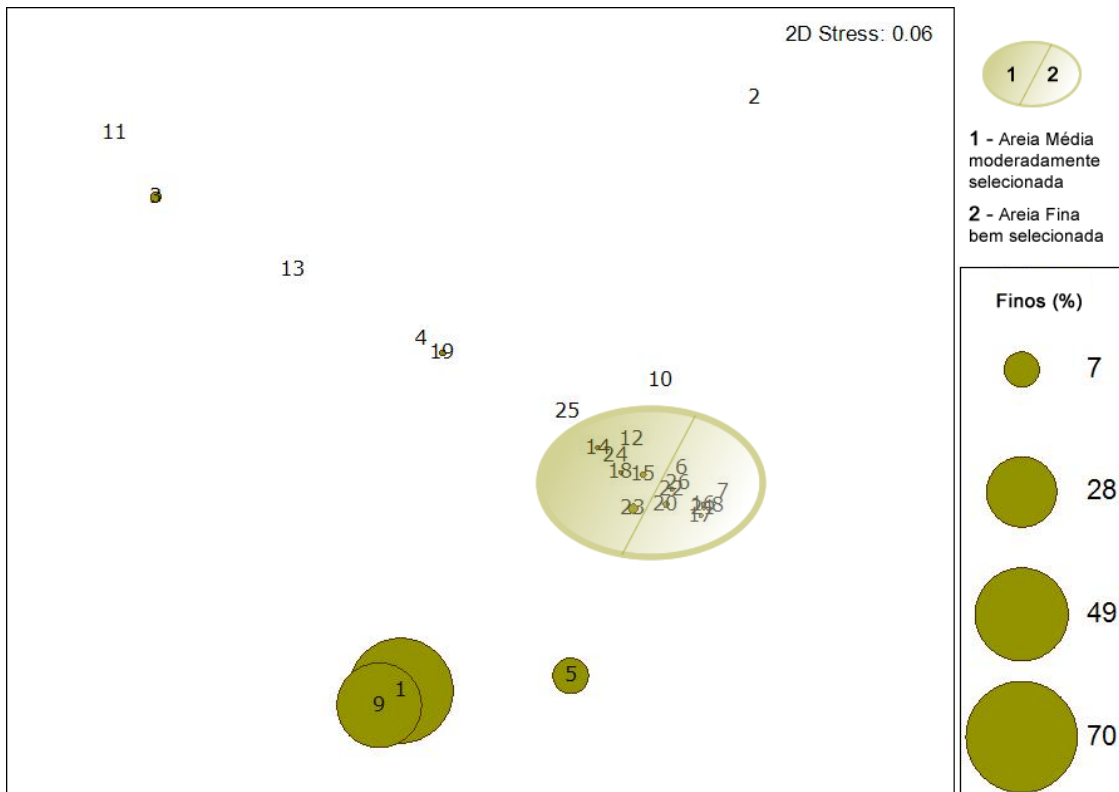


FIGURA 23 - REPRESENTAÇÃO DO MDS REFERENTE A PORCENTAGEM DE FINOS.

O MDS – Bubbles para a porcentagem de finos explicou a separação dos pontos 1, 5, e 9 em relação aos demais. A proximidade com o CEP pode ser um dos fatores responsáveis por estes valores encontrados. Os eventos reguladores dos ambientes deposicionais nos ambientes costeiros no Estado do Paraná estão diretamente relacionados com a ocorrência de sistemas frontais provenientes de sul.

Este mecanismo, descrito por ANGULO (1992), pode explicar por que as fontes de aporte continental de finos mostraram-se pouco eficientes no transporte de finos para regiões mais profundas da plataforma interna, destacando-se apenas o ponto 9 (próximo da saída do canal da Galheta), o ponto 5 (com uma alguma contribuição do canal norte da Ilha do Mel e da Baía de Pinheiros), e finalmente o ponto 1 (que provavelmente recebe aporte sedimentar do canal do Ararapira, local que se encontra em intenso processo de erosão).

É válido ressaltar que todos pontos dentro da parte 2 da elipse (a direita), fazem parte do agrupamento “fundo” e a análise sugere que isto esteja ocorrendo pelas

contribuições somadas de HPA's, Brassicasterol, Colesterol e a composição sedimentar.

O MDS-Bubbles para as concentrações de HPAs totais (FIGURA 24) sugere uma explicação para a grande distância que os pontos 11, 3 e 13 apresentam em relação aos demais. A presença do elevado valor de HPAs para o ponto 11 pode estar relacionada ao tráfego intenso de embarcações nesta área (devido ao Porto de Paranaguá) ou até mesmo a processos de exsudação natural.

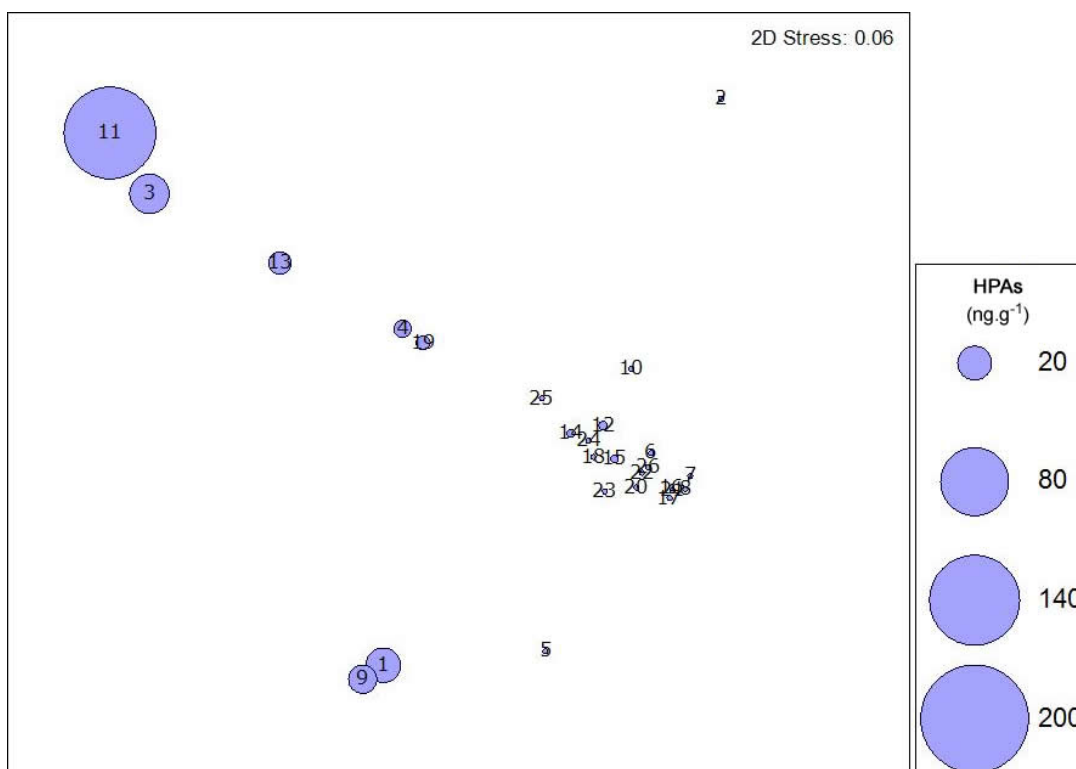


FIGURA 24 - REPRESENTAÇÃO DO MDS REFERENTE ÀS CONCENTRAÇÕES DE HPAs TOTAIS.

As concentrações nos pontos 1 e 9 podem estar relacionadas à características granulométricas menos grossas, que possuem maior capacidade de adsorção e acúmulo de hidrocarbonetos. Deve-se considerar a possibilidade da ocorrência de janelas estratigráficas nestes pontos.

O MDS-Bubbles elaborado para os valores de hidrocarbonetos alifáticos totais destaca os pontos 11 e 2. Estes pontos apresentaram as maiores concentrações destes compostos no estudo. Como dito anteriormente, o ponto 11 é relacionado com a presença da MCNR, enquanto os pontos 2 e 10 estão associados a maiores concentrações de hidrocarbonetos de cadeia longa encontradas.



FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DO MDS REFERENTE AOS VALORES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS TOTAIS

O MDS-Bubbles para as concentrações de Esteróis totais (FIGURA 26) apresentou a característica mais distinta das variáveis descritas acima, denotando distribuição ampla em todos os pontos. Novamente, os pontos 1, 5 e 9 destacaram-se pelas concentrações elevadas, sugerindo uma possível sobreposição de aporte continental e marinho.

Por outro lado, os pontos mais distantes e profundos retrataram, possivelmente, a ação de pluma estuarina e/ou encontro com águas que propiciam maior incidência

luminosa, possibilitando incrementos de aporte biogênico através da produção fitoplanctônica.

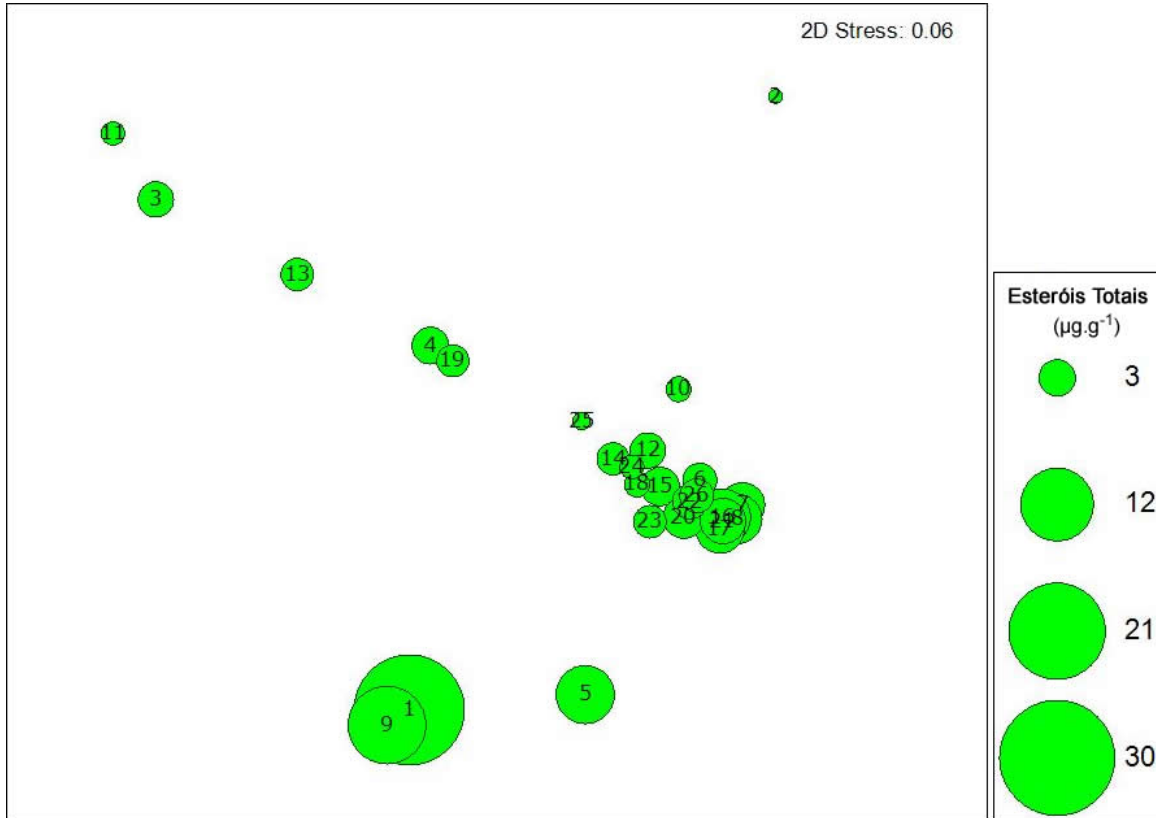


FIGURA 26 - REPRESENTAÇÃO DO MDS REFERENTE ÀS CONCENTRAÇÕES DE ESTERÓIS TOTAIS.

O intenso hidrodinamismo da plataforma rasa aparentemente pode ter sido o fator responsável pelo favorecimento dos valores relativamente homogêneos das concentrações dos compostos analisados, exceto em locais com características específicas (como nos pontos 1, 5 e 9, que apresentaram maior concentração de finos, ou do ponto 11, que apresenta a questão significativa de valor elevado de HPAs).

Como a maior parte dos pontos amostrados foi classificada granulometricamente como areia, deve-se considerar a dificuldade de acumulação e a preservação dos compostos nestes sedimentos. Sendo assim, sugere-se que o padrão de compostos encontrado reflete deposição recente, constituindo um retrato momentâneo da distribuição destes compostos.

A ampla escala amostral dos pontos não permitiu identificar gradientes de contaminação ou acúmulo de matéria orgânica que possam estar operando em escalas menores. Do mesmo modo, a falta de um conhecimento profundo sobre a distribuição granulométrica e dos processos de transporte e deposição de sedimentos ao longo da plataforma rasa continental inviabiliza a construção de um desenho amostral que contemple possíveis locais de acúmulo de material.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos são dados inéditos que possibilitam o início de uma caracterização local, a qual pode elucidar questões sobre origem e composição de material orgânico assim como o auxílio no entendimento dos ciclos biogeoquímicos nesta área. Esta pesquisa também colabora com informações sobre a possível introdução recente de poluentes orgânicos e a qualidade do ambiente marinho em questão.

As análises de esteróis fecais revelaram que não há contaminação fecal na região da plataforma rasa, fato indicado pela ausência de indicadores de contaminação por esgoto. Este quadro pode ser causado pela distância de fontes de efluentes e/ou pela capacidade de diluição da área, a qual ainda não teria sido atingida, assim como pelas condições da hidrodinâmica local, as quais poderiam dispersar os indicadores de contaminação.

É possível notar a ampla distribuição dos esteróis biogênicos determinados na pesquisa, em praticamente todos os pontos investigados, denotando a contribuição de múltiplas fontes de matéria orgânica para esta região marinha analisada. Entretanto, as fontes autóctones são mais relevantes.

As razões de esteróis utilizadas indicaram a origem marinha como a principal fonte de matéria orgânica para a região da plataforma rasa paranaense estudada.

A distribuição dos n-alcanos nas amostras analisadas apresentou, para praticamente todos os pontos, maiores concentrações de alcanos ímpares de maior massa molecular. Indicativos de um aporte maior de material biogênico de origem continental. A razão TAR foi compatível com esta distribuição, indicando também maior aporte de matéria orgânica de origem alóctone.

A MCNR foi encontrada em apenas um ponto, local que apresenta tráfego de embarcações, podendo através destes, ocorrer liberação de hidrocarbonetos petrogênicos na área. A razão MCNR / Alcanos Totais indica, para este ponto, contribuição de material de origem antrópica.

De um modo geral, a região da plataforma rasa não apresenta contaminação por hidrocarbonetos alifáticos de origem antrópica. Os parâmetros primordiais, como n-alcanos e MCNR, utilizados para confirmação deste tipo de contaminação, indicaram não haver um quadro severo de introdução destes marcadores.

Os dados obtidos neste estudo podem servir como base para futuros trabalhos de monitoramento ambiental e de avaliação de quadros de contaminação na plataforma continental paranaense.

Para auxiliar no entendimento da distribuição dos compostos analisados neste estudo são indicados trabalhos futuros que venham a investigar possíveis variações sazonais e em maior escala temporal. Também são indicados trabalhos com testemunhos de sedimento na região da plataforma interna rasa paranaense, a fim de determinar um histórico de distribuição e concentrações dos compostos analisados, permitindo definir um padrão de avaliação para os processos biogeoquímicos que ocorrem na área.

São indicados trabalhos geológicos mais específicos na região a fim de determinar de forma mais refinada os padrões de acumulação e distribuição de sedimentos e, conseqüentemente, a distribuição dos marcadores orgânicos geoquímicos. Esta abordagem possibilitaria uma melhor prospecção da área da plataforma rasa, revelando características com maior resolução.

Estudos específicos e abrangentes sobre a comunidade de fitoplâncton, zooplâncton e fauna local também poderiam auxiliar na determinação das fontes de matéria orgânica da plataforma rasa paranaense.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ABREU, M.A . 2011. **Aplicação de multiparâmetros geoquímicos na caracterização do gradiente de contaminação do ambiente estuarino no entorno da cidade de Paranaguá, PR.** Dissertação (Sistemas costeiros e oceânicos) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BARRA, R., POPP, P., QUIROZ, R., TREUTLER, H., ARANEDA, A., BAUER, C., URRUTIA, R., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons fluxes during the past 50 years observed in dated sediment cores from Andean mountain lakes in central south Chile. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 63, 52–60.

BET, R. 2010. **Origem e destino da matéria orgânica sedimentar na região de desembocadura do complexo estuarino de paranaguá – paraná/brasil utilizando marcadores orgânicos geoquímicos. Monografia (Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar.** Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BÍCEGO, M.C.; SEYFFERT, B.H.; MARTINS, C.C.; FILLMANN, G. Poluição por Petróleo. 2008. In: **Poluição Marinha.** BAPTISTA NETO, J.A.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S.M. São Paulo: Interciência. p. 77-96.

BIGARELLA, J.J. 1978. A Serra do mar e a porção oriental do Estado do Paraná: um problema de segurança ambiental e nacional; contribuição à geografia, geologia e ecologia regional. Curitiba: Secretaria de Estado do Planejamento do Paraná, Associação de Defesa e Educação Ambiental, 248p.

BLUMER, M.; R. R. GUILARD & T. CHASE. 1971. Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 8: 183-189.

BORZONE, C.A.; PEZZUTO, P.R.; MARONE, E. 1999. Oceanographic Characteristics of a Multi-Specific Fishing Ground of the Central South Brazil Bight. *Mar. ecol.*, Berlim, v.20, n.2, p.131-146.

BOURBONIERE, R.A. & MEYER, P.A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the water sheds and productivities of Lakes Ontario and Eire. *Limnology and Oceanography*, v. 41, p. 352-359.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *Oceanologica Acta* 16, 145-161.

BRANDINI, F.P. 1990. Hydrography and characteristics of the phytoplankton in shelf and oceanic waters off southeastern Brazil during winter (July/August 1982) and summer (February/ March 1984) *Hydrobiologia*, Holanda, v.196,n.2, p.111-148.

BRANDINI, F. P.; FERNANDES, L. F. 1996. Microalgae of the continental shelf off Paraná state, southeastern Brazil: a review of studies. **Revista Brasileira de Oceanografia** 44, 69-80.

BRAUN, J. F. M., 2006. **Uso de esteróides na avaliação de aportes antrópicos e naturais da matéria orgânica no Complexo Estuarino de Paranaguá**. Tese (Mestrado em Oceanografia). Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Física, Química e Geológica, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rio Grande da Sul, Brasil.

BRAUNER, C.J.; BALLANTYNE, C.J.; VIJAYAN, M.M.; VAL A.L. 1999. Crude oil exposure affects air-breathing frequency, blood phosphate levels and ion 70 regulation in an air-breathing teleost fish, *Hoplosternum littorale*. **Pharmacology, Toxicology and Endocrinology**, n. 123, p. 127 – 134.

CAMARGO, M. G. 2006. *SysGran*: um sistema de código aberto para análises granulométricas do sedimento. **Revista Brasileira de Geociências** 36, 371-378.

CARREIRA, R.; WAGENER, A. L. R.; FILEMAN, T.; READMAN, J. W.; 2001. Distribuição de coprostanol (5B(H)-COLESTAN-3B-OL) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: Indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Quim. Nova** 24, 37.

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

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

CARVER R.E. 1971. Settling analysis. In: **Procedures in sedimentary petrology**. Wiley-Interscience, New York, 427-452p.

CHANG, H. K., *et al.*, 1992. Tectonics and stratigraphy of the Rast Brazil Rift system: an overview. **Tectonophysics**, 213: p.97-138.

CESCHIM, L.M.M. 2010. **Estudo das variações temporais no aporte de matéria orgânica sedimentar das ilhas deception e pingüim, península antártica: uma aplicação dos esteróis como marcadores de processos geoquímicos**. Dissertação (Sistemas costeiros e oceânicos) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CHRISTODOULOU, S.; MARTY, J. C.; MIQUEL, J. C; VOLKMAN, J. K. ; RONTANI, J. F. 2009. Use of lipids and their degradation products as biomarkers for carbon cycling in the northwestern Mediterranean Sea. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 113, p. 25-40.

CITAC/EURACHEM GUIDE. 2002. **Guide to Quality in Analytical Chemistry**.

Prepared jointly by: CITAC (The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry) and **EURACHEM** (A Focus for Analytical Chemistry in Europe). 57p.

COSTA, T.L.F.; ARAÚJO, M.P.; KNOPPERS, B.A.; CARREIRA, R.S. 2011. Sources and distribution of particulate organic matter of a tropical estuarine-lagoon system from NE Brazil as indicated by lipid biomarkers. *Aquatic Geochemistry*, vol 17, p. 1-19.

CLARKE, K. R.; WARWICK, R. M. (1994). Change in marine communities: an approach to statistical analysis and interpretation. *Natural Environmental Research Council*, UK, 144pp

COLOMBO, J. C.; PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M. & CATOGGIO, J. A. 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 888-894.

CRIPPS, G. C. 1989. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. *Antarct. Sci.*, 1: 307-312.

DENOUX, G. J.; P. GARDINALI & T. L. 1998. WADE. **Quantitative determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by gas chromatography/mass spectrometry - selected ion monitoring (SIM) mode.** NOAA TECHNICAL MEMORANDUM NOS ORCA 130. P. 129-139.

FOLK R. L., WARD W.C. 1957. Brazos River Bay: Study of the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27:3-27.

FROEHNER, S.; MACENO, M.; DA LUZ, E. C.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S. 2009. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments and their potential toxic effects. *Environmental Monitoring and Assessment* 168, 205-213.

FÜTTERER, D.K. 2006. **The Solid Phase of Marine Sediments.** In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 129-172. SCHULZ, H. D; ZABEL, M. 2006. *in Marine Geochemistry*. Springer Berlin Heidelberg New York.

GAO, X.; CHEN, S.; XIE, X.; LONG, A.; MA, F. 2007. Non-aromatic hydrocarbons in surface sediments near the Pearl River estuary in the South China Sea. *Environmental Pollution*, v. 148, p. 40-47.

GRIMALTI, J. O.; FERNANDEZ, P., BAYONA, J. M.; ALBAIGES, J. 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicator of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science & Technology* 24, 357-363.

HOSTETTLER, F.D., PEREIRA, W.E., KVENVOLDEN, K.A., Van GREEN, A., LUOMA, S.N., FULLER, C.C. & ANIMA, R. 1999. A record of hydrocarbon input to San Francisco Bay as traced by biomarkers profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, v. 64, p. 115-127.

IAP. Instituto Ambiental do Paraná, 2010. Disponível em: <http://www.uc.pr.gov.br>. Acessado em 21/05/2010.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2009. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=411820>.

JENG, W. L.; HUH C. A. 2004. Lipids in suspended matter and sediments from the East China Sea Shelf. ***Organic Geochemistry***, Oxford, v. 35, p. 647-660.

JENG, W. L.; HAN, B. C. 1996. Coprostanol in a Sediment Core from the Anoxic Tan-Shui Estuary, Taiwan. ***Estuarine, Coastal and Shelf Science*** 42, 727-735.

KAWAKAMI, S. K.; MONTONE, R. C. 2002 . An Efficient Ethanol-Based Analytical Protocol to Quantify Faecal Steroids in Marine Sediments. ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, São Paulo, v. 13, n. 2, p. 226-232.

KOLM, H. E.; SCHOENENBERGER, M. F.; PIEMONTE, M. R.; SOUZA, P. S. A.; SCÜHLI, G. S.; MUCCIATTO, M. B.; MAZZUCO, R. (2002). Spatial variation of bacteria in surface waters of Paranaguá and Antonina Bays, Paraná, Brazil. ***Brazilian Archives of Biology and Technology*** 45, 27-34.

KUBICKI, J.D.; APITZ, S. E. 1999. Models of natural organic matter and interactions with organic contaminants. ***Organic Geochemistry***, Oxford, v. 30, p. 911-927.

LAMOUR, M.R.; SOARES, C.R.; CARRILHO, J.C. 2004. Mapas de parâmetros texturais de sedimentos de fundo do complexo Estuarino de Paranaguá – PR. ***Boletim Paranaense de Geociências***, n. 55, p. 77-82.

LAMOUR, M. R. 2007. **Morfodinâmica sedimentar da desembocadura do Complexo Estuarino de Paranaguá – PR**. Dissertação (Tese de Doutorado em Geologia Ambiental), Curso de pós-graduação em Geologia. Universidade Federal do Paraná, Paraná.

LANA, P. C.; MARONE, E.; LOPES, R. M.; MACHADO, E. C. 2001. The subtropical estuarine complex of Paranaguá Bay. ***Coastal Marine Ecosystems of Latin America*** 144, 132-145.

LAUREILLARD, J.; SALIOT, A. 1993. Biomarkers in organic matter produced in estuaries: a case study of the Krka estuary (Adriatic Sea) using the sterol marker series. ***Marine Chemistry***, Amsterdam, v. 43, p. 247-261.

LAW, R. J. Hydrocarbon concentrations in water and sediments from UK marine waters determined by fluorescence spectroscopy. ***Marine Pollution Bulletin***, v.12, p.153-157, 1981.

LEINZ, V.; AMARAL, S.E. 1978. Geologia Geral, São Paulo: Ed. Nacional, 7 ed. Ver.,397.

LOURENÇO, R. A. 2003. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos, e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. Tese (Mestrado em Oceanografia Química e Geológica) - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

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

MADUREIRA, L.A.S., CONTE, M., EGLINGTON, G., 1997. Early diagenesis of lipid biomarker compounds in North Atlantic sediments. **Paleoceanography** 10, 627–642.

MADUREIRA, 2002. Compostos orgânicos em sedimentos marinhos: uma viagem ao fundo do Oceano Atlântico Norte. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 5, 814-82.

MAHIQUES, M.M., MISHIMA, Y., RODRIGUES, M., 1999. Characteristics of the sedimentary organic matter on the inner and middle continental shelf between Guanabara Bay and São Francisco do Sul, south-eastern Brazilian margin. **Continental Shelf Research** 19, 775–798.

MAHIQUES, M.M.; TESSLER, M. G.; CIOTTI, A. M.; SILVEIRA, I. C. A.; SOUSA, S. H. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; TASSINARI, C. C. G.; FURTADO, V. V.; PASSOS, R. F. 2004. Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil. **Continental Shelf Research** 24, 1685–1697.

MANSUR, A. V. 2009. **Evolução Histórica do aporte de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em sedimentos recentes do eixo leste-oeste da Baía de Paranaguá, PR**. 94 f. Monografia (Bacharelado em Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MARONE, E.; GUIMARÃES, M. R. F.; CAMARGO, R.; PRATA, V. P.; KLINGENFUSS, M. S. 1995. Caracterização física das condições oceanográficas, meteorológicas e costeiras das zonas estuarinas da Baía de Paranaguá. **VI Congresso Latino Americano de Ciências do Mar**. Mar del Plata, Argentina.

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

MARTINS, C. C.; BÍCEGO, M. C. ; TANIGUCHI, S. ; MONTONE, R. C. 2004. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, Inglaterra, v. 16, n. 2, p. 117-122.

MARTINS, C.C. 2005. **Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, São Paulo, SP. 211p.

MARTINS, C. C.; FILLMANN, G.; MONTONE, R. S. 2007. Natural and anthropogenic inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, n. 1, p. 106-115.

MARTINS, C.C.; GOMES; F.B.A.; FERREIRA; J. A.; MONTONE; R.C. 2008. Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. **Quim. Nova**, Vol. 31, No. 5, 1008-1014.

MARTINS, C. C.; BRAUN, J. A. F.; SEYFFERT, B. H.; MACHADO, E. C.; FILLMANN, G. 2010. Anthropogenic organic matter inputs indicated by sedimentary fecal steroids in a large South American tropical estuary (Paranaguá estuarine system, Brazil). **Marine Pollution Bulletin**.

MATSUURA, Y. 1986. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da região sudeste entre Cabo Frio – RJ e Cabo de Santa Marta Grande - SC. **Ciência e Cultura**, vol. 38, n.8, p.1439-1450.

MEDEIROS, P. M., BICEGO, M. C., CASTELAO, R. M., DEL ROSSO, C., FILLMANN, G. & ZAMBONI, A. J. 2005. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. **Environment International** 31, 77-87.

MEYERS, P.A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes. **Organic Geochemistry** 27, 213–250.

MORRISON, R. & R. BOYD. 1995. **Química Orgânica**. Trad: Silva, M. A. 12a ed. Fundação Calouste / Gulbenkian, Lisboa.

MUDGE, S. M.; NORRIS, C. E. 1997. Lipid biomarkers in the Conwy Estuary (North Wales, U. K.): a comparison between fatty alcohols and sterols. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 57, p. 61-84.

MUDGE, S. M.; LINTERN, D.G. 1999. Comparison of sterol biomarkers for sewage with other measures in Victoria Harbour, B.C. Canada. **Estuar. Coast. and Shelf Sci.**, 48: 27-38.

NIBAKKEN, J. W. 2001. Marine Biology: an ecological approach. 5 Ed. 516 p.

NOERNBERG, M. A. 2001. **Processos morfodinâmicos no complexo estuarino de Paranaguá – Paraná – Brasil**. Um estudo a partir de dados in situ e LandSat TM. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Tese de Doutorado, 180 p.

QIAN, Y.; JACKSON, T. 1997. **Coprostanol/sterol analysis aqueous and sediment samples**. Standard Operating Procedures from Geochemical and Environment Research Group. RSOP-9725: 1-17.

QUE´ME´NEUR, M., MARTY, Y. 1994. Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. **Water Research**, v. 28, p. 1217-1226.

PARRISH, C. C. *et al.* 2000. Lipid and phenolic biomarkers in marine ecosystems: analysis and applications. In: The handbook of environmental Chemistry. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 5, part D, p. 194-223.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. 2005. **The Biomarkers Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. Cambridge University Press, 1155p.

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

RULLKÖTTER, J., 2000. Organic matter: the driving force for early diagenesis. In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, pp. 129-172. SCHULZ, H. D; ZABEL, M. 2006. **Marine Geochemistry**. Springer Berlin Heidelberg New York.

Sá, F. **Distribuição e fracionamento de contaminantes nos sedimentos superficiais e atividades de dragagem no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá (PR)**. Dissertação de Mestrado. Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 85p. 2003.

SANTOS FILHO, J.R. 2009. Geomorfologia da plataforma continental do estado do Paraná e norte de Santa Catarina. **Monografia (Oceanografia) – Centro de Estudos do Mar**. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SILVA, A.S. 2001. **Estrutura e dinâmica de comunidades epilíticas de habitats artificiais e suas relações com os fatores ambientais na plataforma rasa do Estado do Paraná**. Curitiba, 166f. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.

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

STEINHAEUER, M. S.; BOEHM P. D. 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. **Marine Environmental Research** 33, 223-253.

SUGUIO, T. 1973. **Introdução à sedimentologia**. São Paulo, Edgard Blucher, EDUSP, 317 p.

SUTTON, P.A., LEWIS, C.A., ROWLAND, S.J., (2005). Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography. **Org. Geochem.** 36, 963–970.

SWIFT, D. J. P. (1976). **Continental Shelf Sedimentation**. Marine Sediment Transport and Environmental Management (Eds. STANLEY, D. J. & SWIFT, D. J. P). John Wiley and Sons, Nova Iorque, p. 311-350

TAKADA, H.; FARRINGTON, J. W., BOTHNER, M. H., JOHNSON, C. G. & TRIPP, B. W. 1994. Transport of sludge-derived organic pollutants to deep-sea sediments at deep water dump site 106, **Envir. Sci. Technol.**, 28: 1062-1072.

TAKADA, H.; EGANHOUSE, R. P. 1998. In **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**; Meyers, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.; Nova York, p 2883.

VENKATESAN, M. I. & I. R. KAPLAN. 1982. Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan outer continental shelf. **Geochim. Cosmochim. Ac.**, **46**: 2135-2149.

VOLKMAN, J. K.; R. B. JOHNS, F. T. GILLAN. & G. Y. PERRY. 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment – I. Fatty acids and hydrocarbons. **Geochim. Cosmochim. Ac.**, **44**:1133-1143.

VOLKMAN, J. K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 9, p. 83-100.

VOLKMAN, J. K.; G. D. HOLDSWORTH, G. P. NEILL & J. H. BAVOR Jr. 1992. Identification of natural, anthroge and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Sci. Total Environ.**, **112**: 203-219.

VOLKMAN, J. K. 2006. Lipid Markers for Marine Organic Matter. In: HUTZINGER, O. (Ed). **The Handbook of Environmental Chemistry**, Germany, v. 2, p. 27-70.

VOLKMAN, J.K., BARRETT, S.M., BLACKBURN, S.I., MANSOUR, M.P., SIKES, E.L., GELIN, F., 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. **Organic Geochemistry** 29, 1163-1179.

VOLKMAN, J. K. 2005. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways. **Organic Geochemistry** 36, 139-159.

WAKEHAM, S.G.1996. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments. **Mar Chem**; 53:187– 205.

WAKEHAM, S. G.; CANUEL, E. A. 2006. Degradation and Preservation of Organic Matter in Marine Sediments. **Environmental Chemistry**, 2: 295-321.

WANG, Z.; FINGAS M.; PAGE D. S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatografy A* 843, 369-411.

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

WRITER, J. H.; LEENHEER, J. A.; BARBER, L. B.; AMY, G. L.; CHAPRA, S. C. 1995. Sewage contamination in the upper Mississipi River as measured by fecal sterol, coprostanol, **Water Research**, 29:1427-1436.

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

YUNKER, M. B.; BELICKA, L. L.; HARVEY, H. R. & MACDONALD, R. W. 2005. Tracing the inputs and fate of marine and terrigenous organic matter in Artic Ocean sediments: A

multivariate analysis of lipid biomarkers. *Deep-Sea Research II*, Oxford, v. 52, p. 3478-3508.

XU, Y.; MEAD, R. N.; JAFFÉ, R. 2006. A molecular marker-based assessment of sedimentary organic matter sources and distributions in Florida Bay. *Hydrobiologia* 569, 179-192.

ZAGHDEN, H., KALLEL, M., LOUATI, A., ELLEUCH, B., JEANOUDOT & SALIOT, A. 2005. Hydrocarbons in surface sediments from the Sfax coastal zone (Tunisia) Mediterranean Sea. *Marine Pollution Bulletin* 50, 1287-1294.

7 ANEXOS

LISTA DE TABELAS – ANEXOS

TABELA 2	PONTOS AMOSTRADOS NO PRESENTE ESTUDO.....	81
TABELA 6	DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHO, AREIA, SILTE E ARGILA), DIÂMETRO MÉDIO E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS.....	82
TABELA 7	CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO.....	83
TABELA 9	CONCENTRAÇÕES DOS n-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	85
TABELA 10	CONCENTRAÇÕES DOS n-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	87
TABELA 11	CONCENTRAÇÕES DOS HPAs EM ng.g^{-1} E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DAS FONTES.....	89

TABELA 2 - PONTOS AMOSTRADOS NO PRESENTE ESTUDO.

Pontos	Latitude (S)	Longitude (W)
1	25 ° 18' 01"	48 ° 03' 02"
2	25 ° 17' 59"	48 ° 00' 55"
3	25 ° 17' 57"	47 ° 56' 16"
4	25 ° 17' 49"	47 ° 50' 60"
5	25 ° 27' 58"	48 ° 06' 39"
6	25 ° 28' 03"	48 ° 01' 35"
7	25 ° 28' 06"	47 ° 56' 25"
8	25 ° 27' 42"	47 ° 51' 13"
9	25 ° 36' 51"	48 ° 15' 01"
10	25 ° 36' 45"	48 ° 12' 18"
11	25 ° 36' 54"	48 ° 07' 09"
12	25 ° 36' 49"	48 ° 01' 34"
13	25 ° 44' 33"	48 ° 27' 10"
14	25 ° 44' 32"	48 ° 23' 20"
15	25 ° 44' 21"	48 ° 18' 05"
16	25 ° 44' 18"	48 ° 12' 60"
17	25 ° 44' 22"	48 ° 07' 36"
18	25 ° 51' 29"	48 ° 30' 51"
19	25 ° 51' 22"	48 ° 25' 44"
20	25 ° 51' 13"	48 ° 20' 09"
21	25 ° 51' 06"	48 ° 15' 05"
22	25 ° 50' 59"	48 ° 10' 01"
23	25 ° 58' 24"	48 ° 33' 42"
24	25 ° 58' 24"	48 ° 30' 19"
25	25 ° 58' 21"	48 ° 25' 22"
26	25 ° 58' 10"	48 ° 18' 34"

Pontos 1 a 12, 24, 25 e 26 coletados em outubro de 2008; pontos 13 a 23 coletados em janeiro de 2010.

TABELA 6 - DADOS GRANULOMÉTRICOS (PORCENTAGEM DE CASCALHO, AREIA, SILTE E ARGILA), DIÂMETRO MÉDIO E CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DOS GRÃOS, SEGUNDO FOLK & WARD (1957).

Pontos	Diâmetro médio	Classificação	% Cascalho	% Areia	% Silte	% Argila
1	Silte grosso	Muito pobremente selecionado	-	38.1	51.9	9.99
2	Areia grossa	Moderadamente selecionado	0.5	99.5	-	-
3	Areia fina	Bem selecionado	-	99.4	0.3	0.3
4	Areia fina	Moderadamente selecionado	-	100	-	-
5	Areia fina	Pobremente selecionado	-	92.8	2.8	4.4
6	Areia fina	Muito bem selecionado	-	100	-	-
7	Areia fina	Bem selecionado	-	100	-	-
8	Areia fina	Bem selecionado	-	100	-	-
9	Areia muito fina	Pobremente selecionado	-	59.4	33.2	7.4
10	Areia fina	Muito bem selecionado	-	100	-	-
11	Areia média	Moderadamente selecionado	-	100	-	-
12	Areia fina	Moderadamente selecionado	-	100	-	-
13	Areia média	Moderadamente selecionado	0.9	99.1	-	-
14	Areia fina	Moderadamente selecionado	-	99.9	0.1	-
15	Areia fina	Moderadamente selecionado	0.1	99.8	0.2	-
16	Areia fina	Bem selecionado	-	99.9	0.1	-
17	Areia fina	Bem selecionado	0.1	99.9	0.1	-
18	Areia média	Moderadamente selecionado	-	99.9	0.1	-
19	Areia fina	Bem selecionado	-	99.8	0.2	-
20	Areia fina	Bem selecionado	-	99.8	0.2	-
21	Areia fina	Bem selecionado	-	99.9	0.1	-
22	Areia fina	Moderadamente selecionado	0.1	99.9	0.1	-
23	Areia fina	Moderadamente selecionado	0.1	99.5	0.5	-
24	Areia grossa	Moderadamente selecionado	2.0	98.0	-	-
25	Areia grossa	Moderadamente selecionado	5.0	95.1	-	-
26	Areia fina	Bem selecionado	-	100	-	-

TABELA 07 - CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< 0,010 $\mu\text{g.g}^{-1}$). PONTOS 1 A 12.

Setor Norte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Menor	Maior	Média e DesvPad
dehidrocolesterol ($27\Delta^{5,22E}$)	1.34	0.08	0.67	0.41	0.62	0.34	0.23	0.28	0.60	0.16	0.14	0.10	0.08	1.34	0.41±0.34
dehidrocolestanol ($27\Delta^{22E}$)	0.19	< LD	< LD	< LD	0.08	< LD	< LD	< LD	0.11	< LD	0.12	< LD	< LD	0.19	0.04±0.06
colesterol ($27\Delta^5$)	4.17	0.05	0.53	0.55	1.44	0.39	0.53	0.99	2.02	0.23	0.20	0.67	0.05	4.17	0.98±1.10
colestanol ($27\Delta^0$)	1.30	0.03	0.08	0.10	0.43	0.09	0.09	0.11	0.66	0.05	0.05	0.07	0.03	1.30	0.26±0.36
brassicasterol ($28\Delta^{5,22E}$)	2.21	0.03	0.38	0.47	0.52	0.60	1.40	1.51	1.01	0.12	0.14	0.67	0.03	2.21	0.76±0.63
brassicastanol ($28\Delta^{22E}$)	1.11	0.01	0.04	0.09	0.27	0.08	0.14	0.15	0.53	0.05	0.06	0.06	0.01	1.11	0.22±0.30
campesterol ($28\Delta^5$)	1.52	0.04	0.30	0.41	0.29	0.23	0.61	0.79	0.88	0.12	0.09	0.31	0.04	1.52	0.47±0.41
campestanol ($28\Delta^0$)	0.98	< LD	0.04	0.07	0.20	0.07	0.08	0.09	0.51	0.09	0.04	0.05	< LD	0.98	0.19±0.27
estigmasterol ($29\Delta^{5,22E}$)	0.85	0.05	0.22	0.25	0.41	0.26	0.51	0.51	0.72	0.12	0.09	0.27	0.05	0.85	0.36±0.24
estigmastanol ($29\Delta^{22E}$)	0.10	< LD	0.08	0.09	0.07	0.09	0.11	0.08	0.11	< LD	0.04	0.05	< LD	0.11	0.07±0.04
sitosterol ($29\Delta^5$)	2.44	0.07	0.31	0.35	0.59	0.24	0.53	0.78	1.19	0.24	0.12	0.39	0.07	2.44	0.60±0.63
sitostanol($29\Delta^0$)	2.64	0.06	0.12	0.18	0.72	0.14	0.21	0.22	1.12	0.18	0.10	0.12	0.06	2.64	0.48±0.72
dinosterol ($30\Delta^{22}$)	8.66	0.02	0.08	0.10	2.02	0.07	0.10	0.10	4.23	0.06	0.06	0.06	0.02	8.66	1.30±2.53
Esteróis Totais	27.5	0.44	2.85	3.07	7.66	2.60	4.54	5.61	13.7	1.42	1.25	2.82	0.44	27.5	6.12±7.31

TABELA 07 (CONTINUAÇÃO) – CONCENTRAÇÃO INDIVIDUAL DOS ESTERÓIS ANALISADOS NESTE ESTUDO, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$ DE SEDIMENTO SECO. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO (< 0,010 $\mu\text{g.g}^{-1}$). PONTOS 13 A 26.

Setor Sul	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	Menor	Maior	Média e DesvPad
dehidrocolesterol (27 $\Delta^{5,22E}$)	0.36	0.32	0.36	0.54	0.37	0.28	0.65	0.46	0.31	0.36	0.29	0.10	0.12	0.31	0.10	0.65	0.35±0.14
dehidrocolestanol (27 Δ^{22E})	< LD	< LD	< LD	< LD	0.06	< LD	0.07	0.08	0.08	0.06	0.07	< LD	< LD	< LD	< LD	0.08	0.07±0.01
colesterol (27 Δ^5)	0.86	0.62	0.86	1.74	0.95	0.48	0.34	1.18	0.86	0.53	0.51	0.58	0.17	0.46	0.17	1.74	0.72±0.38
colestanol (27 Δ^0)	0.17	0.15	0.20	0.29	0.26	0.04	0.18	0.23	0.21	0.17	0.19	0.05	0.05	0.08	0.04	0.29	0.16±0.08
brassicasterol (28 $\Delta^{5,22E}$)	0.11	0.20	0.50	1.76	1.12	0.07	0.03	0.28	1.18	0.39	0.14	0.08	0.06	0.57	0.03	1.76	0.46±0.51
brassicastanol (28 Δ^{22E})	0.05	0.08	0.09	0.21	0.14	0.03	0.08	0.10	0.16	0.07	0.07	0.04	0.02	0.09	0.02	0.21	0.09±0.05
campesterol (28 Δ^5)	0.10	0.15	0.26	0.64	0.56	0.09	0.07	0.26	0.44	0.23	0.18	0.07	0.06	0.31	0.06	0.64	0.24±0.18
campestanol (28 Δ^0)	0.10	0.11	0.12	0.22	0.19	0.05	0.13	0.13	0.13	0.11	0.12	0.03	0.05	0.05	0.03	0.22	0.11±0.05
estigmasterol (29 $\Delta^{5,22E}$)	0.10	0.15	0.24	0.60	0.47	0.10	0.07	0.23	0.46	0.20	0.11	0.09	0.05	0.23	0.05	0.60	0.22±0.16
estigmastanol (29 Δ^{22E})	0.13	0.14	0.20	0.25	0.27	0.09	0.32	0.18	0.13	0.12	0.12	0.04	< LD	0.05	< LD	0.32	0.16±0.08
sitosterol (29 Δ^5)	0.13	0.20	0.20	0.49	0.47	0.11	0.07	0.31	0.33	0.23	0.22	0.13	0.07	0.27	0.07	0.49	0.23±0.13
sitostanol(29 Δ^0)	0.05	0.07	0.11	0.20	0.16	0.06	0.07	0.18	0.15	0.11	0.14	0.06	< LD	0.11	< LD	0.20	0.11±0.05
dinosterol (30 Δ^{22})	0.24	0.15	0.21	0.26	0.30	0.06	0.26	0.31	0.22	0.19	0.25	0.05	0.06	0.08	0.05	0.31	0.19±0.09
Esteróis Totais	2.40	2.34	3.35	7.20	5.32	1.46	2.34	3.93	4.66	2.77	2.41	1.32	0.71	2.61	0.71	7.20	3.06±1.67

TABELA 09: CONCENTRAÇÕES DOS n-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; NC: NÃO CALCULADO; ND: NÃO DETECTADO; n.c¹: PRISTANO < LD; n.c²: n-C₁₇ < LD; n.c³: n-C₁₈ < LD; n.c⁴: MCNR < LD; ALCANOS TOTAIS: SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS n-C10 AO n-C40; Pris/Fit: RAZÃO ENTRE O PRISTANO E O FITANO; TAR: $\frac{\Sigma(C27+C29+C31)}{\Sigma(C15+C17+C19)}$; IPCA : $\frac{1}{2} * ((\Sigma C25+C27+C29+C31+C33) + (\Sigma C27+C29+C31+C33+C35)) / (\Sigma C26+C28+C30+C32+C34)$. PONTOS DE 1 A 12. CONTINUA.

Hidrocarbonetos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Alifáticos												
n-C10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C11	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	< LD
n-C12	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C13	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	0.001	0.002	< LD
n-C14	0.001	0.002	0.002	< LD	< LD	0.006	0.004	0.003	< LD	0.001	0.009	< LD
n-C15	0.001	0.007	0.001	0.001	< LD	0.003	0.001	0.002	< LD	0.003	0.032	< LD
n-C16	< LD	0.002	0.001	< LD	< LD	0.001	0.002	0.002	< LD	0.001	0.093	< LD
n-C17	0.004	0.057	0.004	0.006	0.001	0.007	0.007	0.006	0.002	0.016	0.187	< LD
n-C18	0.001	0.005	0.004	0.004	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001	0.002	0.215	< LD
n-C19	0.002	0.014	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.005	0.226	0.001
n-C20	0.001	0.008	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.203	0.001
n-C21	0.003	0.026	0.002	0.003	0.002	0.021	0.006	0.015	0.001	0.007	0.167	0.001
n-C22	0.001	0.011	0.002	0.002	0.001	0.003	0.004	0.001	0.001	0.003	0.124	0.001
n-C23	0.001	0.049	0.001	0.002	0.001	0.008	0.005	0.001	0.001	0.011	0.087	0.001
n-C24	0.001	0.022	0.001	0.001	< LD	0.006	0.005	0.001	0.001	0.006	0.063	< LD
n-C25	0.002	0.181	0.001	0.002	< LD	0.028	0.007	0.002	0.001	0.041	0.035	< LD
n-C26	0.003	0.042	0.001	0.001	0.001	0.008	0.007	0.001	0.002	0.011	0.026	0.001
n-C27	0.004	0.292	0.002	0.002	0.002	0.034	0.008	0.003	0.002	0.071	0.012	0.001
n-C28	0.003	0.103	0.001	0.001	0.001	0.013	0.005	0.002	0.002	0.025	0.009	0.001
n-C29	0.009	0.673	0.005	0.006	0.001	0.065	0.012	0.008	0.003	0.157	0.006	0.002
n-C30	0.005	0.092	0.005	0.002	0.002	0.015	0.008	0.004	0.004	0.025	0.007	0.002
n-C31	0.008	0.442	0.004	0.006	0.001	0.056	0.013	0.008	0.004	0.097	0.004	0.001
n-C32	0.003	0.062	0.001	0.002	0.001	0.011	0.005	0.003	0.002	0.014	0.004	0.001
n-C33	0.005	0.264	0.004	0.005	0.001	0.032	0.009	0.006	0.003	0.052	0.003	0.002
n-C34	0.002	0.021	0.002	< LD	0.001	0.004	0.001	0.001	0.001	0.008	0.001	< LD
n-C35	0.007	0.098	0.003	0.002	< LD	0.012	0.008	0.005	0.002	0.028	0.001	0.001
n-C36	< LD	0.006	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	0.001	< LD	0.002	< LD	< LD
n-C37	< LD	0.014	< LD	< LD	< LD	0.002	0.001	0.001	< LD	0.004	< LD	< LD
n-C38	< LD	0.007	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	< LD	< LD	0.004	< LD	< LD

Continuação

n-C39	< LD	0.010	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	< LD
n-C40	< LD	0.004	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PRISTANO	< LD	0.006	0.001	0.001	< LD	0.001	0.002	0.001	0.001	0.006	0.095	< LD	
FITANO	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.003	0.002	0.002	0.131	0.001	
Alcanos Totais	0.067	2.517	0.053	0.054	0.022	0.346	0.127	0.082	0.035	0.599	1.516	0.017	
MCNR	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16.11	nd	
Alifáticos Totais	0.067	2.517	0.053	0.054	0.022	0.346	0.127	0.082	0.035	0.599	17.62	0.017	
□-cadeia curta	0.007	0.078	0.008	0.010	0.003	0.013	0.011	0.010	0.003	0.024	0.445	0.001	
□-cadeia longa	0.021	1.407	0.011	0.014	0.004	0.155	0.033	0.019	0.009	0.325	0.022	0.004	
impar/par	2.19	5.49	1.30	2.38	1.00	3.74	1.70	2.57	1.33	4.76	1.01	1.43	
pristano/fitano	n.c ¹	2.00	1.00	1.00	n.c ¹	1.00	0.50	0.33	0.50	3.00	0.73	n.c ¹	
pristano/C17	n.c ¹	0.11	0.25	0.17	n.c ¹	0.14	0.29	0.17	0.50	0.38	0.51	n.c ^{1,2}	
fitano/C18	2.00	0.60	0.25	0.25	0.50	1.00	1.33	1.50	2.00	1.00	0.61	n.c ³	
MCNR/Alcanos Totais	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	10.6	n.c ⁴	
TAR	3.00	18.0	1.38	1.40	0.67	11.9	3.00	1.90	3.00	13.5	0.05	4.00	
IPC	1.81	5.78	1.69	3.25	0.92	4.14	1.76	2.45	1.18	5.10	0.91	1.20	

TABELA 10: CONCENTRAÇÕES DOS n-ALCANOS, ALCANOS ISOPRENÓIDES, MCNR, EM $\mu\text{g.g}^{-1}$, E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DE FONTES DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; nc: NÃO CALCULADO; nd: NÃO DETECTADO; n.c¹: PRISTANO < LD; n.c²: n-C17 < LD; n.c³: n-C18 < LD; n.c⁴: MCNR < LD; ALCANOS TOTAIS: SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS n-C10 AO n-C40; Prís/Fit: RAZÃO ENTRE O PRISTANO E O FITANO; TAR: $\frac{\Sigma(\text{C27}+\text{C29}+\text{C31})}{\Sigma(\text{C15}+\text{C17}+\text{C19})}$; IPC: $\frac{1}{2} * ((\Sigma \text{C25}+\text{C27}+\text{C29}+\text{C31}+\text{C33})+(\Sigma \text{C27}+\text{C29}+\text{C31}+\text{C33}+\text{C35})) / (\Sigma \text{C26}+\text{C28}+\text{C30}+\text{C32}+\text{C34})$. PONTOS DE 13 A 26. CONTINUA.

Hidrocarbonetos Alifáticos	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26
n-C10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C11	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C12	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C13	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C14	< LD	< LD	< LD	0.003	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C15	< LD	< LD	< LD	0.014	< LD	< LD	0.002	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001
n-C16	< LD	< LD	< LD	0.017	< LD	0.001	0.003	0.001	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001
n-C17	0.001	0.002	0.002	0.028	0.004	0.002	0.012	0.008	0.004	0.007	0.003	< LD	0.005
n-C18	< LD	0.001	0.001	0.028	0.001	0.002	0.006	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008
n-C19	0.002	0.001	0.002	0.020	0.003	0.002	0.006	0.002	0.003	0.001	0.002	0.001	0.006
n-C20	< LD	< LD	< LD	0.012	< LD	< LD	0.005	0.002	0.003	0.002	0.001	< LD	0.004
n-C21	0.004	0.001	0.001	0.017	0.003	0.001	0.007	< LD	0.002	0.001	0.003	0.002	0.005
n-C22	0.001	0.001	< LD	0.020	< LD	0.001	0.004	< LD	< LD	< LD	0.001	0.001	0.003
n-C23	0.001	< LD	< LD	0.018	< LD	0.001	0.007	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD	0.002
n-C24	< LD	< LD	< LD	0.020	< LD	< LD	0.006	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001
n-C25	0.001	< LD	< LD	0.031	0.001	0.003	0.020	0.001	< LD	< LD	0.002	0.002	0.002
n-C26	0.001	0.001	< LD	0.035	0.001	0.003	0.011	< LD	< LD	< LD	< LD	0.003	0.002
n-C27	0.004	0.003	0.003	0.046	0.005	0.010	0.032	0.006	0.005	0.002	0.008	0.004	0.003
n-C28	0.005	0.002	0.001	0.046	0.003	0.007	0.016	0.002	0.003	0.002	0.005	0.005	0.002
n-C29	0.006	0.005	0.005	0.056	0.011	0.019	0.056	0.017	0.016	0.010	0.024	0.006	0.007
n-C30	0.006	0.003	0.002	0.033	0.004	0.008	0.014	0.003	0.004	0.002	0.005	0.004	0.003
n-C31	0.004	0.003	0.004	0.039	0.010	0.012	0.052	0.018	0.017	0.010	0.024	0.003	0.004
n-C32	0.003	0.002	0.002	0.022	0.003	0.005	0.007	< LD	0.001	< LD	0.001	0.001	0.001
n-C33	0.006	0.004	0.004	0.023	0.009	0.009	0.027	0.008	0.008	0.004	0.013	0.002	0.004
n-C34	0.002	< LD	< LD	0.010	< LD	0.002	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001	0.001
n-C35	0.010	< LD	< LD	0.015	0.006	0.003	0.009	< LD	0.004	0.002	0.002	0.001	0.001
n-C36	< LD	< LD	< LD	0.003	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C37	< LD	< LD	< LD	0.002	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

													Continuação	
n-C38	< LD	< LD	< LD	0.005	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001	< LD
n-C39	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
n-C40	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
PRISTANO	< LD	< LD	< LD	0.012	< LD	< LD	0.002	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.001
FITANO	0.002	0.001	0.001	0.017	0.003	0.001	0.004	0.001	0.005	0.004	0.001	0.001	0.001	0.002
Alcanos Totais	0.057	0.029	0.027	0.563	0.064	0.091	0.302	0.070	0.071	0.044	0.096	0.038	0.066	
MCNR	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Alifáticos Totais	0.057	0.029	0.027	0.563	0.064	0.091	0.302	0.070	0.071	0.044	0.096	0.038	0.066	
□-cadeia curta	0.003	0.003	0.004	0.062	0.007	0.004	0.020	0.010	0.007	0.008	0.005	0.001	0.012	
□-cadeia longa	0.014	0.011	0.012	0.141	0.026	0.041	0.140	0.041	0.038	0.022	0.056	0.013	0.014	
impar/par	2.17	1.90	3.50	1.22	4.33	2.14	3.19	6.00	4.92	5.29	5.86	1.24	1.54	
pristano/fitano	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	0.71	n.c ¹	n.c ¹	0.50	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	0.50
pristano/C17	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	0.43	n.c ¹	n.c ¹	0.17	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	n.c ¹	n.c ^{1,2}	0.20	
fitano/C18	n.c ³	1.00	1.00	0.61	3.00	0.50	0.67	0.50	5.00	4.00	1.00	1.00	0.25	
MCNR/Alcanos Totais	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	n.c ⁴	
TAR	4.67	3.67	3.00	2.27	3.71	10.3	7.00	4.10	5.43	2.75	11.2	13.0	1.17	
IPC	1.32	1.88	3.20	1.29	3.27	2.21	3.68	10.0	5.75	6.50	6.45	1.26	2.22	

TABELA 11: CONCENTRAÇÕES DOS HPAs EM ng.g⁻¹ E PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DAS FONTES. < LD: ABAIXO DO LIMITE DE DETECÇÃO; ΣHPAs*: SOMATÓRIO DOS COMPOSTOS COM EXCEÇÃO DO perileno e reteno; ΣHPAs (14EPA)** : SEM naftaleno e acenaftileno; ΣAlquil-HPAs: SOMATÓRIO DOS HPAs ALQUILADOS; %perileno: RAZÃO ENTRE O PERILENO E Σ(floureno, fenatreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, indeno[1,2,3-c,d]pireno E dibenzo(a,h)antraceno); nc^a: perileno<LD; ; nc^b : Σ(HPAs 5 anéis) < LD; nc¹: antraceno<LD; nc²: fenatreno<LD; nc³: fluoranteno<LD; nc⁴: pireno<LD; nc⁵: benzo(a)antraceno<LD; nc⁶: criseno<LD; nc⁷: indeno<LD; nc⁸: benzo(g,h,i)perileno<LD; nc⁹: metilfenantrenos<LD; CONTINUA.

HPAs (ng.g ⁻¹)	1	3	4	7	8	9	11	12	13	14	15	17	18	19	20	21	22	23	26
HPAs (2-3 anéis)																			
acenafteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.96	< LD	0.74	0.54	0.52	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fluoreno	< LD	0.68	1.00	< LD	< LD	< LD	1.10	< LD	0.42	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
fenatreno	< LD	10.4	< LD	< LD	< LD	1.06	7.10	< LD	3.44	< LD	< LD	< LD	< LD	1.74	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.60	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HPAs (4-6 anéis)																			
fluoranteno	2.42	5.98	0.66	< LD	< LD	1.76	1.32	< LD	1.20	< LD	< LD	< LD	< LD	1.02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
pireno	0.88	3.62	< LD	< LD	< LD	0.72	2.94	< LD	0.56	< LD	< LD	< LD	< LD	0.64	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(c)fenatreno	0.56	0.58	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(a)antraceno	1.40	1.06	< LD	< LD	< LD	0.72	0.72	0.50	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
criseno	1.64	1.02	< LD	< LD	< LD	0.74	1.08	< LD	0.62	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(b)fluoranteno	4.46	1.84	< LD	< LD	< LD	2.56	0.98	0.82	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(j+ k)fluoranteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(e)pireno	2.08	1.34	< LD	< LD	< LD	1.14	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(a)pireno	1.38	0.62	< LD	< LD	< LD	0.66	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
indeno [1,2,3-c,d]pireno	1.94	< LD	< LD	< LD	< LD	1.34	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
dibenzo(a,h)antraceno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(b)criseno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
benzo(g,h,i)perileno	1.64	< LD	< LD	< LD	< LD	1.30	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Alquil HPAs																			
Σ-C2-naftaleno	1.68	< LD	3.56	< LD	< LD	1.76	37.32	< LD	1.28	0.64	0.52	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Σ-C3-naftaleno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	38.68	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Σ-C1-fenatreno	0.64	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	50.82	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Alquil-HPAs (> 3 anéis)	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2.22	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
outros																			
reteno	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	2.26	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
perileno	11.6	< LD	< LD	< LD	< LD	3.46	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.56	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Parâmetros de Avaliação	1	3	4	7	8	9	11	12	13	14	15	17	18	19	20	21	22	23	26
Σ HPAs*	20.7	27.1	5.22	< LD	< LD	13.8	145.2	1.32	8.86	1.18	1.04	< LD	< LD	3.40	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Σ HPAs (14EPA)**	15.7	25.2	1.66	< LD	< LD	10.9	16.20	1.32	7.58	0.54	0.52	< LD	< LD	3.40	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Alquil HPAs	2.32	< LD	3.56	< LD	< LD	1.76	129.0	< LD	1.28	0.64	0.52	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HPAs (2-3 anéis)	< LD	11.1	1.00	< LD	< LD	1.06	9.16	< LD	5.20	0.54	0.52	< LD	< LD	1.74	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
HPAs (4-6 anéis)*	18.40	16.06	0.66	< LD	< LD	10.94	7.04	1.32	2.38	< LD	< LD	< LD	< LD	1.66	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
%perileno	38.7	nc ^a	nc ^a	nc ^b	nc ^b	24.0	nc ^a	nc ^a	nc ^a	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	25.2	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b	nc ^b
Ant/ Σ -178	nc ^{1,2}	nc ¹	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ¹	nc ¹	nc ^{1,2}	0.15	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ¹	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}	nc ^{1,2}
Fl/ Σ -202	0.73	0.62	nc ⁴	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	0.71	0.31	nc ^{3,4}	0.68	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	0.61	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}	nc ^{3,4}
BzA/ Σ -228	0.46	0.51	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	0.49	0.40	nc ⁶	nc ⁵	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}	nc ^{5,6}
Ind/ Σ -276	0.54	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	0.51	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}	nc ^{7,8}
C ₀ -fen/ Σ -(C ₀ +C ₁)fens	nc ²	nc ⁹	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ⁹	0.12	nc ^{2,9}	nc ⁹	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ⁹	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}	nc ^{2,9}