

LETÚZIA MARIA DE OLIVEIRA

**HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM SOLOS E SEDIMENTOS
DO ENTORNO DA ESTAÇÃO ANTÁRTICA BRASILEIRA
COMANDANTE FERRAZ**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de "*Magister Scientiae*".

VIÇOSA

MINAS GERAIS - BRASIL

ABRIL - 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Aos meus pais *João Batista* e *Maria Helena*, que venceram dificuldades e obstáculos monumentais, para que eu tivesse uma educação singular e exemplar.

Dedico

A todos os amigos, que de uma forma ou outra, muito contribuíram para a realização desse sonho, em especial aos meus irmãos Leonardo, Luzinaldo, Luzia, Lavoisier, Lêda, Batista, Márcio e Maria.

Ofereço

AGRADECIMENTOS

Ao BOM DEUS por ter me concedido mais essa vitória em minha vida.

À Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa (MG), por intermédio dos Departamentos de Solos e de Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (Capes) pela concessão da bolsa de estudo, pelo apoio financeiro oferecido durante toda a execução do projeto proposto.

Ao Professor Eduardo de Sá Mendonça, pela dedicação e orientação e por uma relação carinhosa adquirida durante todo o período de convívio.

Ao professor Gulab Janh do departamento de Química, por ter concedido que eu tenha desenvolvido meu trabalho em seu laboratório. Ao técnico Eduardo Rezende, pelo apoio e incentivo constantes, pela paciência e criatividade nos ensinamentos pertinentes ao laboratório.

Aos professores do Departamento de Solos, em especial ao professor Carlos Ernesto Schaefer e sua esposa Miriam Albuquerque, pelo carinho, compressão e essencial ajuda no meu trabalho de tese.

Ao professor Ivo Ribeiro da Silva pelos bons conselhos e ensinamentos transmitidos.

A Márcio Francelino, pela contribuição singular durante toda a execução do meu trabalho.

Aos amigos do laboratório de Solos e Matéria Orgânica (UFV), em especial ao Sr. Braz.

A meu grande amigo de todas as horas, Júlio César, pelo apoio, carinho, dedicação e por todos os momentos inesquecíveis vividos em Viçosa.

Aos amigos e colegas da graduação e pós-graduação em especial, Roseli, Edgley, Paloma, Ricardinho, Eliane, Eulene, Karina, Beno, Elite, Sarita, e Meire.

À secretária da pós-graduação, Luciana, pelo pronto atendimento, ajuda e principalmente pelo carinho e dedicação em todos os momentos.

As amigas companheiras de república, em especial, a Valeria, Letícia e Ana Claudia.

A todos os meus familiares, meus pais João Batista e Maria Helena, meus irmãos, pelo amor, carinho, apoio, respeito e incentivo.

Enfim, a todos que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CONTEÚDO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1. Continente antártico	3
2.2. Hidrocarbonetos de petróleo	4
2.2.1. Fases de contaminação dos hidrocarbonetos	9
2.2.1.1. Fase livre	9
2.2.1.2. Fase adsorvida	9
2.2.1.3. Fase de vapor	10
2.3. Fontes antropogênicas de hidrocarbonetos no ambiente marinho antártico	11
2.4. Degradação microbiana dos hidrocarbonetos de petróleo	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1. Área de estudo	18
3.2. Amostragem de solos e sedimentos	19
3.3. Preparo das amostras para análise dos hidrocarbonetos	20
3.3.1. Limpeza do material	20
3.3.2. Reagentes	22

3.3.3. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos monoaromáticos	22
3.3.4. Fracionamento dos hidrocarbonetos aromáticos	22
3.5. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos alifáticos	23
3.6. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos	24
3.7. Análises químicas do solo	25
3.8. Atividade microbiana	26
3.9. Análises estatísticas	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Classificação morfológica e física dos solo/sedimentos	28
4.2. Características químicas do solos/sedimentos	30
4.3. Hidrocarbonetos monoaromáticos.....	34
4.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	41
4.5. Hidrocarbonetos alifáticos.....	42
4.6. Atividade microbiana	61
4.7. Integração dos resultados	66
5. CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
APÊNDICE	77

RESUMO

OLIVEIRA, Letúzia Maria de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, Abril de 2005. **Hidrocarbonetos de Petróleo em Solos e Sedimentos da Estação Antártica Comandante Ferraz**. Orientador: Eduardo Sá Mendonça. Conselheiros: Carlos Ernesto G. Reynau

sedimentos, porém o etilbenzeno apresentou uma maior área contaminada. Os hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos encontrados no solo e sedimentos assemelharam-se àqueles do diesel e a sua área de dispersão, principalmente em sub-superfície, foi maior que aquela dos hidrocarbonetos voláteis. Os hidrocarbonetos alifáticos que obteve maiores concentrações foram o pentadecano, octadecano e o pentacosano. Dentre os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos os compostos acenafteno, fluoranteno e criseno obtiveram maiores concentrações e uma maior área de dispersão.

ABSTRACT

OLIVEIRA, Letúzia Maria de, M.S., Universidade Federal de Viçosa, April of 2005. **Hydrocarbons of Petroleum in Soils and Sediments of the Station Antarctica Comandante Ferraz.** Adviser: Eduardo de Sá Mendonça. Committee members: Carlos Ernesto G. Reynaud Schaeffer e Ivo Ribeiro da Silva.

However remote and uninhabited the Antarctic Continent may be, it is not free from the impact of human presence. Among other contaminants, the oil-derived hydrocarbons have been a matter of concern. The ships operating in the region and the transportation of diesel oil to the power plants at Comandante Ferraz Antarctic Station (EACF) have contributed to the introduction of oil hydrocarbons into the environment. This work is part of the Criosol project and aimed to evaluate the degree of introduction of oil hydrocarbons at EACF. The soil samples were collected in a rigid grill during the austral summer of 2003 and transported to the UFV under refrigeration. Volatile hydrocarbons were detected in these samples using the Headspace methodology, and the non-volatile ones via Soxhlet extraction. The hydrocarbons were separated, identified, and quantified by gas chromatography, and their presence confirmed by gas chromatography/ mass spectrometry. The highest concentrations of volatile aromatic hydrocarbons occurred near the fuel storage tanks and at the greatest depths (10-20cm). Ortho-xylene was found at higher concentrations in soils and sediments while ethyl benzene covered a larger contaminated area. The aromatic polycyclic and aliphatic hydrocarbons found in

soils are similar to those found in diesel and their areas of dispersion, mainly in the sub-surface, were larger than those of the volatile aromatic hydrocarbons. The aliphatic hydrocarbons that had the highest concentrations were pentadecane, octadecane and pentacosane. Among the aromatic polycyclic hydrocarbons, acenaftene, fluorantene and chrisene had the highest concentrations and a larger area of dispersion.

1. INTRODUÇÃO

A Antártica é um continente situado quase inteiramente dentro do círculo polar antártico, sendo recoberto por uma camada de gelo que pode chegar mais de 5.000 m de espessura, e possuindo a maior elevação média entre os continentes. É também sendo também o mais isolado, frio, ventoso e seco continente da Terra.

Na Baía do Almirantado, Ilha Rei George parte do Arquipélago das Shetlands do Sul, encontra-se a Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) (Lat 62° 05'S- Long 05823',5 W), além de outras duas estações e refúgios. Esta baía é a principal Área de pesquisa brasileira na Antártica. É mantida em funcionamento durante todo o ano, sendo que no inverno permanece ocupada pelo “grupo base”, composto por dez militares, responsáveis pela manutenção das instalações. No verão aumenta o número de pessoas na estação brasileira, pela presença de pesquisadores, além de eventuais visitantes.

Toda energia utilizada na estação é gerada a partir de derivados de petróleo, por meio da queima de óleo diesel estocado em tanques, abastecidos pelo navio de apoio às Operações Antártica. O combustível mais utilizado na região é o DFA (“Diesel Fuel Artic”), o qual é composto principalmente por hidrocarbonetos semivoláteis, como os naftalenos e outros, assim como os alquil substituídos.

Os geradores de energia permanecem em funcionamento durante todo o ano, alimentando o sistema de aquecimento, eletricidade, cozinha, marcenaria e reciclagem do lixo. O diesel também é usado para abastecer lancha e navios. As aeronaves e veículos de campo (botes e motos de neve da estação) são abastecidos com gasolina.

Possíveis vazamentos de combustíveis, bem como a fumaça advinda da queima constante de combustível fóssil pelos motores e derramamentos de tintas utilizadas para a manutenção da estação, têm chamado atenção dos órgãos ambientais responsáveis, e da comunidade científica. Existe uma preocupação com a possível contaminação dos ecossistemas terrestres e marinhos da região próximos da estação, provocada na maior parte por hidrocarbonetos de petróleo.

Assim, o aparato antrópico na estação EACF pode estar adicionando hidrocarbonetos de petróleo nos solos e sedimentos, especialmente no entorno da estação.

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o grau de introdução de hidrocarbonetos de petróleo na área próxima da EACF.

Mais especificamente, pretendeu-se:

1. Avaliar a extensão da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo no entorno da EACF.
2. Identificar e quantificar compostos químicos das classes dos hidrocarbonetos de petróleo em sedimentos superficiais e subsuperficiais no entorno da EACF.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Continente antártico

No Continente Antártico, desde o início de exploração econômica, sempre houve consenso entre os exploradores sobre o impacto da presença humana neste ambiente, dada sua fragilidade (SANTOS et al., 2004). Atualmente, as nações que possuem estações de pesquisa na Antártica colocam em prática programas de diminuição do impacto humano através da adoção de regras e sanções de âmbito internacional, que limitam os tipos de atividades a serem exercidos na Antártica (DRAGGAN & WILKNISS, 1992).

Neste continente, a imagem popular de que seus mares têm sido pouco explorados é enganosa. Embora haja uma mínima atividade humana (cerca de 2000-3000 pessoas no período de verão) e nenhum processo industrial significativo, o longo histórico da exploração dos recursos vivos dos ecossistemas marinhos da Antártica, nos últimos dois séculos, indica que não se pode negligenciar os impactos da presença humana nessa região (CRIPPS, 1992a).

Nas últimas décadas, o aumento do interesse científico e das atividades em torno das estações de pesquisa no continente antártico, pode afetar diretamente as comunidades biológicas ali presentes. Este impacto pode ser caracterizado pela presença de agentes antropogênicos, como derivados de

petróleo, resíduos da combustão de combustíveis e dejetos, bem como pela descarga de esgotos e efluentes domésticos (MARTINS, 2004).

A princípio, na Antártica, poderiam ser realizadas pesquisas sem que seja considerado grande o efeito da atividade humana. Por ser uma área pouco explorada, pesquisas no continente têm sido conduzidas visando comparar os níveis de poluição em regiões costeiras, próximas a centros altamente industrializados e habitados (RISEBROUGHT, 1992).

A presença de hidrocarbonetos, pesticidas organoclorados (POCs) e bifenilos policlorados (PCBs) (RISEBROUGH, 1992) e a diminuição da camada de ozônio (KARENTZ, 1992) em torno da região antártica, detectados no início dos anos 70, e atribuídos à poluição industrial gerada nas zonas temperadas, contribuíram para um aumento da conscientização mundial. Assim, o ecossistema antártico possui grande potencial para ser utilizado como indicador de poluição ambiental global.

A assinatura do Tratado da Antártica em 1959 e as determinações do Protocolo de Proteção do Meio Ambiente para o Tratado da Antártica (Protocolo de Madri) (HARRIS & MEADOWS, 1992) têm levado as estações de pesquisa à elaboração de projetos de proteção contra vazamentos em tanques de armazenamento e descarga de combustíveis, tratamento de efluentes, diminuição na quantidade de material para incineração, dentre outras medidas. Esses projetos têm minimizado os efeitos do homem sobre o ecossistema antártico, e estão de acordo com as sanções propostas pelo Protocolo de Madri (MARTINS, 2001).

2.2. Hidrocarbonetos de petróleo

O petróleo apresenta vários compostos, formando uma mistura complexa de compostos orgânicos. Entre os principais componentes estão os hidrocarbonetos, que chegam a atingir 98 % da composição total. Enxofre, nitrogênio e oxigênio são os constituintes minoritários mais importantes. Há ainda metais traços como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio. A alta estabilidade química e a alta resistência aos processos de degradação no ambiente são características dos hidrocarbonetos, pois apresentam uma estrutura molecular estável, de modo a sofrer pouca ou nenhuma alteração ao longo do tempo.

Associados principalmente à ação antrópica, o petróleo e seus derivados como os hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos) e os policíclicos aromáticos (PAHs) têm sido exaustivamente utilizados em estudos abrangendo as mais diversas regiões do globo (VOLKMAN et al., 1992; WAKEHAN, 1996; ZANARDI et al., 1999; NISHIGIMA et al., 2001), inclusive a região antártica (CRIPPS, 1989; KENNICUTT II et al., 1991; CRIPPS, 1992ab; GREEN et al., 1992; KENNICUTT II et al., 1992; KENNICUTT II & SWEET, 1992; GREEN & NICHOLS, 1995; BÍCEGO et al., 1996; CRIPS & SHEARS, 1997; BÍCEGO et al., 1998; GOLDSWORTHY et al. (2003).

Entre os hidrocarbonetos alifáticos, os alcanos (normal e iso, ambos conhecidos como parafinas) são encontrados no petróleo e contém de 5 a 40 átomos de carbono. Os alcenos (alifáticos mono insaturados chamados olefinas) são raros no petróleo cru, mas são encontrados em vários produtos de refino oriundos de processos de craqueamento. Os hidrocarbonetos aromáticos voláteis compreendem o benzeno, os alquilbenzenos (tolueno, xilenos, etilbenzeno) e os policíclicos aromáticos (naftaleno, antraceno fenantreno, fluoranteno, perileno etc.) (SEABRA, 2001).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos químicos que apresentam em sua estrutura pelo menos dois anéis aromáticos condensados. Exemplos destes são, naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, fluoranteno, benzantraceno e benzopireno. São substâncias com dois ou mais anéis de benzeno e/ou pentacíclicos em arranjos lineares, angulares. Esses componentes têm baixa solubilidade em água e tendem a ser fortemente sorvidos ao solo e, portanto, são menos biodegradados. Como resultado, são persistentes ao ambiente além de carcinogênicos (Melo, 1999). Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais.

Os hidrocarbonetos aromáticos podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos, entretanto a origem destes compostos é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente de combustíveis fósseis e seus derivados através de processos de combustão parcial e pirolíse (contribuições pirolíticas), derrames acidentais de petróleo (contribuições petrolíticas) e o descarte de efluentes domésticos e industriais (Law & Biscaya 1994).

Contribuições provenientes de fontes naturais como a combustão de biomassa vegetal, emissões naturais de petróleo do fundo do oceano também são fontes de PAHs para o ambiente marinho (Law & Biscaya 1994).

A Figura 1 mostra os PAHs mais estudados por diversos autores. Estes compostos podem ser divididos em dois grupos principais, quando relacionados a contribuições antropogênicas:

a) PAHs de origem petrogênica:

Os PAHs de origem petrogênica geralmente são compostos que apresentam de 1 a 3 ciclos aromáticos em sua estrutura, sendo comum a presença de homólogos alquilados e compostos contendo heteroátomos com oxigênio e enxofre em sua estrutura (Neff, 1979).

Naftalenos e seus derivados alquilados e antraceno (UNEP, 1991). Óleos combustíveis como DFA (Diesel Fuel Artic), utilizado como fonte de energia nas estações de pesquisa na Antártica contém, principalmente, PAHs semivoláteis como naftaleno e os alquilnaftalenos (Kennicutt II et al. 1991).

Os derivados alquilados são degradados prontamente gerando os precursores não substituídos. A evaporação e dissolução são outros fatores que contribuem para uma menor acúmulo destes compostos no sedimento (Volkman et al. 1992).

b) PAHs de origem pirolítica:

Os PAHs derivados de combustão e pirolíse são caracterizados por apresentarem mais 3 ciclos aromáticos e apresentarem um baixo grau de alquilação, se comparados aos PAHs petrogênicos (Neff, 1979).

São mais resistentes a biodegradação do que os PAHs petrogênicos, devido a forte interação entre estes compostos e o material particulado consolidado que funciona como uma proteção ao ataque microbiano (Bouloubassi & Saliot, 1993).

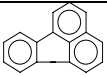
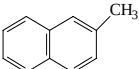
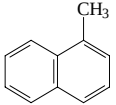
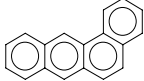
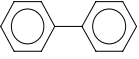
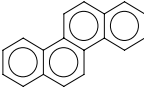
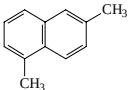
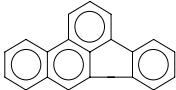
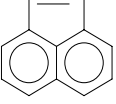
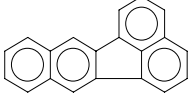
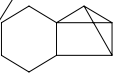
As PAHs pirolíticos mais abundantes são: fluoranteno, pireno, benzo(a) antraceno, criseno, benzo(a)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno (1,2,3-c)pireno e benzo(ghi)pireno (Bouloubassi & Saliot, 1993).

Os hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno, e os xilenos *orto*, *meta* e *para*, chamados BTEX, são hidrocarbonetos aromáticos voláteis encontrados em petróleo e seus subprodutos. Estes últimos estão entre os maiores poluidores ambientais, tendo como fonte de contaminação as perdas de petróleo no processo de extração, vazamentos, refinarias, oleodutos e, principalmente, na exaustão de automóveis e nos terminais de distribuição de óleo diesel e gasolina (OLIVEIRA, 2002). Dentre os BTEX, o benzeno é considerado o mais tóxico, com padrão de potabilidade de $10 \mu \text{L}^{-1}$ podendo, em exposições crônicas, causar leucopenia, câncer, vertigens, tremores e afetar o sistema nervoso central (LEIS, 1990).

Esses componentes têm baixa solubilidade em água e tendem a ser fortemente adsorvidos ao solo sendo, portanto, menos biodegradados. Como resultado, são persistentes no ambiente, além de serem carcinogênicos. Estas substâncias bem como seus derivados nitrogenados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (MELO, 1999).

Os hidrocarbonetos podem ser sintetizados por algumas bactérias, plantas ou fungos. Entretanto, a origem destes compostos é primariamente associada às fontes antrópicas, especialmente combustíveis fósseis e seus derivados, por meio de processos de combustão parcial e pirólise (contribuições pirolíticas), derrames acidentais de petróleo (contribuições petrolíticas) e o descarte de efluentes domésticos e industriais (LAW & BISCAYA, 1994).

Contribuições provenientes de fontes naturais como a combustão de biomassa vegetal, emanações naturais de petróleo do fundo do oceano, também são fontes de hidrocarbonetos para o ambiente marinho (LAW & BISCAYA, 1994).

Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura	Nomenclatura (IUPAC)	Estrutura
Naftaleno		Fluoranteno	
1-metilnaftaleno		Pireno	
2-metilnaftaleno		Benzo(a)antraceno	
Bifenil		Criseno	
2,6-dimetilnaftaleno		Benzo(b)fluoranteno	
Acenaftileno		Benzo(k)fluoranteno	
Acenafteno			

2.2.1. Fases de contaminação dos hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos que constituem os combustíveis como óleo diesel e gasolina são compostos de baixa densidade, e a maioria de seus componentes consiste de uma fase não solúvel em água, ou pelo menos, possui uma dificuldade de solubilizar seus componentes no aquífero. Normalmente, um vazamento de combustível em tanque de abastecimento, ao entrar em contato com o solo, promove diferentes fases de contaminação, conforme relatam MERCER & COHEB (1990).

2.2.1.1. Fase livre

Em um derramamento de hidrocarbonetos no solo, quando o produto atinge a zona saturada, passa a flutuar sobre o lençol freático, por possuir densidade menor que a da água e por ser, de forma geral, imiscível. Como consequência, esta fase é chamada de fase livre (PENNER, 2000).

Esta fase não é composta somente por hidrocarbonetos. Estudos experimentais referidos por SAUCK (2000) demonstram que apenas 50 % dos espaços vazios do solo são ocupados por hidrocarbonetos, sendo que a outra metade é ocupada por água e ar. O autor ainda relata que não existe um limite estrito entre a fase livre e as demais fases, mas existe uma faixa de transição, que pode ser mais ou menos espessa, de acordo com a viscosidade do hidrocarboneto, magnitude e frequência das oscilações freáticas, quantidades de oxigênio disponível, porosidade do solo e o tempo transcorrido desde o vazamento.

2.2.1.2. Fase adsorvida

Segundo GUIGUER (1994), quando os combustíveis líquidos são liberados no solo, hidrocarbonetos em fase líquida migram descendentemente graças à gravidade e às forças capilares. Algum espalhamento horizontal ocorre enquanto hidrocarbonetos em fase líquida, migram descendentemente devido, também, às forças capilares e a diferenças na condutividade hidráulica das camadas do solo. A presença de camadas de solo com condutividade hidráulica baixa também pode promover espalhamento horizontal dos hidrocarbonetos em

fase líquida nas camadas do solo sobrejacentes, com condutividade hidráulica maior. Fluídos em movimento descendente (água ou hidrocarbonetos em fase líquida), podem se acumular acima dessas camadas de condutividade muito baixa. Ao cessar o movimento vertical, seja pela presença de uma camada de condutividade muito baixa ou por se atingir o lençol freático, o produto que ficou retido nos poros do material geológico passa a ser denominado de fase adsorvida. Esta fase é mais importante para os produtos mais viscosos, como o diesel (PENNER, 2000).

2.2.1.3. Fase de vapor

Os hidrocarbonetos em fase de vapor resultam principalmente da volatilização dos hidrocarbonetos em fase adsorvida na zona não saturada. Os hidrocarbonetos nesta fase também podem se volatilizar a partir de hidrocarbonetos residuais em fase adsorvida e, numa escala menor, a partir de

2.3. Fontes antropogênicas de hidrocarbonetos no ambiente marinho antártico

Embora o continente antártico ainda seja considerado uma área relativamente impactada pouco explorada, a atividade humana nessa região têm contribuído para uma mudança na linha de base (concentração estável de compostos atribuída a fontes biogênicas da região) de hidrocarbonetos em pontos localizados (CRIPPS & PRIDDLE, 1991).

A Figura 2 mostra, resumidamente, as diversas fontes, transformações e o destino final dos hidrocarbonetos no meio marinho antártico.

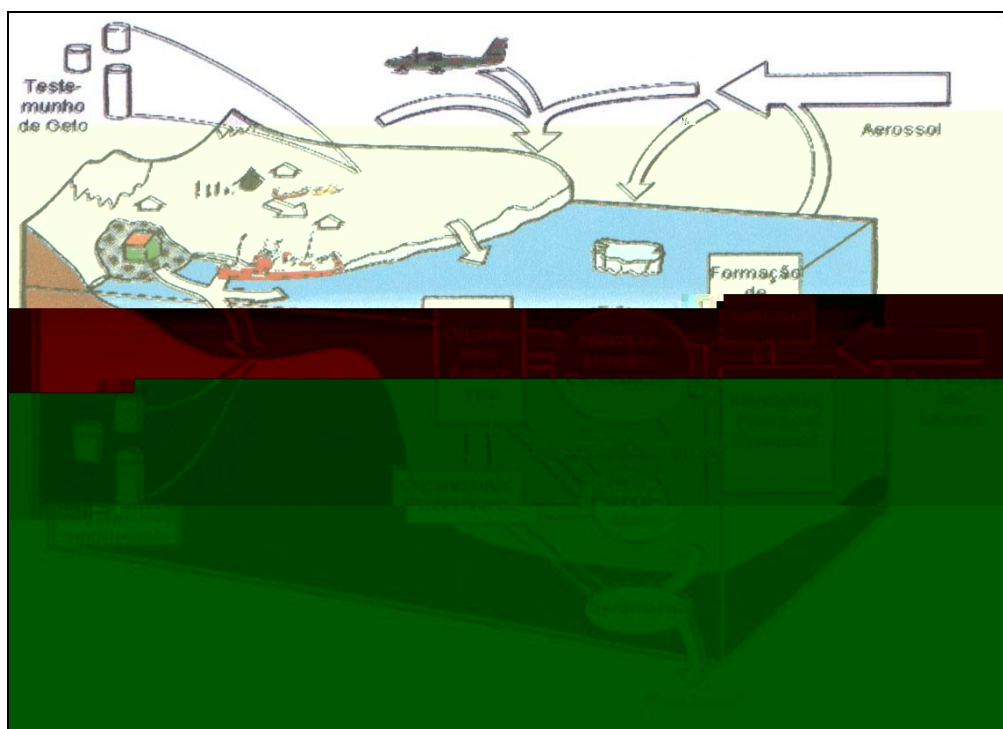


Figura 2. Ciclos dos hidrocarbonetos na Antártica (CRIPPS & PRIDDLE, 1991).

Por mais baixos que sejam os níveis de hidrocarbonetos no ambiente marinho antártico, quando comparados com outras regiões do globo, incidentes isolados como vazamentos de óleo ou naufrágios de navios têm contribuído para a inserção destes poluentes ao longo dos anos nas proximidades de estações baleeiras desativadas e estações de pesquisa. Nestas áreas, é esperada uma concentração elevada de hidrocarbonetos em função das inúmeras

atividades desenvolvidas envolvendo veículos de campo movidos a combustíveis fósseis, ao intenso tráfego de pequenos barcos e botes de apoio, uso de geradores a diesel ou como resultado de pequenas quantidades de combustíveis que acabam sendo introduzidos acidentalmente ao longo da costa, onde há concentração humana (CRIPS, 1992b).

Essas atividades antrópicas são uma fonte potencial de poluição na Antártica (KENNICUTT et al., 1995;

em 1981 e o Southern Quest próximo à estação de McMurdo. Em 1987, o navio Nella Dan derramou 270.000 L de óleo nas Ilhas MacQuarrie, matando imediatamente muitos invertebrados marinhos. Após um ano, o impacto ainda era visível nas comunidades bentônicas (SIMPSON et al., 1995).

Apesar da dramaticidade dos derramamentos, como o do navio Bahia Paraíso, KENNICUTT & SWEET (1992) sugerem que aportes locais controlaram a quantidade e distribuição desses contaminantes nos sedimentos litorâneos próximos ao local do derramamento dois anos após o seu naufrágio. KENNICUTT & SWEET (1992) ainda afirmam que é difícil associar efeitos biológicos ao baixo nível de exposição crônica associado a este derramamento. Contudo, MCDONALD et al. (1992) identificaram respostas metabólicas à contaminação por hidrocarbonetos de petróleo em peixes capturados próximos ao local de naufrágio, indicando exposição residual ao combustível ou aportes recentes.

De acordo com MAZZERA et al. (1999), os solos próximos a Base McMurdo, Estação Palmer (KENNICUTT et al., 1992a), Estação Davis (GREEN & NICHOLS, 1995) têm sido contaminados por hidrocarbonetos de origem antrópica. Tal fato Isto provavelmente ocorreu nas adjacências de todas as estações de pesquisa na Antártica. Além dos vazamentos, a incineração de resíduos também é uma importante fonte de hidrocarbonetos, (KENNICUTT et al., 1992a). Os hidrocarbonetos de petróleo acumulam-se em solos Antárticos devido a derramamentos, e migram para a sub-superfície (AISLABIE et al., 1999) (Figura 4). Como a biodegradação dos hidrocarbonetos é, em geral, muito reduzida, o óleo acumulado na subsuperfície em solos praticamente não foi alterado em um período de 10 anos (GORE et al., 1999). Devido a isso, os aportes de óleo para ecossistemas terrestres antárticos podem ser considerados uma forma de poluição persistente.

Na EACF, toda a energia consumida é oriunda de geradores a diesel. A estação possui um sistema de tanques de paredes duplas, capazes de armazenar 380 toneladas de óleo, sendo estes reabastecidos pelo navio de apoio oceanográfico NapOc Ary Rongel durante o período de verão. O transporte desde o navio ancorado até os tanques de armazenamento é realizado por pequenas embarcações, as chatas, que também apresentam fundo duplo visando minimizar possíveis vazamentos. A média mensal de consumo excede 23 t, apenas na geração de energia (BÍCEGO, 1996).

Barcos de apoio e veículos polares respondem por outra parcela do consumo de derivados de petróleo. Navios de turismo, embarcações de apoio de outras estações e helicópteros também são fonte de hidrocarbonetos na região da EACF (Figura 3).



Figura 3. Manchas de óleo diesel (à esquerda) e de esgoto, observada à frente da EACF em 2004 (FRANCELINO, 2004).

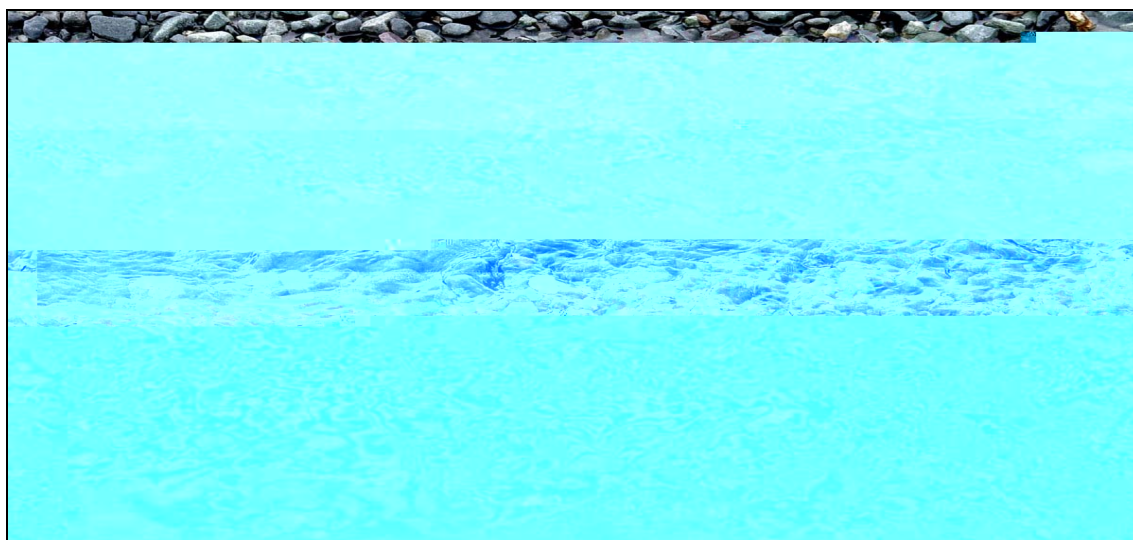


Figura 4. Detalhe da água de degelo contaminada com hidrocarbonetos de petróleo, próximo da EACF (FRANCELINO, 2004).

Um incinerador, dotado de filtro antipolvente, realiza, semanalmente, a queima dos dejetos de origem orgânica. J18.34 dA

2.4. Degradação microbiana dos hidrocarbonetos de petróleo

Após a entrada no ambiente, o petróleo sofre alterações de suas características originais, devido a fatores químicos, físicos e principalmente biológicos (biodegradação).

Para que ocorra a degradação, os microrganismos devem estar junto ao contaminante, que por sua vez deve estar disponível aos microrganismos com capacidade de participar de parte do processo de degradação. Uma dada população microbiana necessita de condições ambientais específicas. Não tendo estas condições específicas, os microrganismos ficam em estado latente até que estas condições ideais reapareçam. Dentre os fatores que têm influência na biodegradação, temos: fatores químicos e físicos (composição química, estado físico, concentração e toxicidade do hidrocarboneto, temperatura, potencial redox, umidade, nutrientes, pH, salinidade e teor de matéria orgânica do meio); fatores biológicos (distribuição dos microrganismos no meio, tipo de microrganismo degradador, adaptação) (SEABRA, 2001).

As transformações físicas e biológicas são reguladas pelas características específicas do derramamento e do ambiente atingido. Assim o grau de impacto ambiental e persistência do petróleo no ambiente dependem de fatores como: habitat atingido, tipo e quantidade do óleo derramado, espécies de organismos atingidos, época do ano, clima, frequência e duração da exposição ao petróleo e práticas utilizadas na tentativa de descontaminação (SLOAN, 1999).

O petróleo e seus derivados podem persistir por mais de 20 anos nos ambientes marinhos. Esta alta persistência é explicada pela lenta biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo, devido à limitação de oxigenação do meio e a lenta ciclagem de nutrientes, essenciais para a atividade aeróbica (SCHERRE & MILLE, 1989). A persistência dos hidrocarbonetos depende também da exposição do sítio contaminado aos fluxos de água marinha, influenciados pelas marés. A maior frequência de exposição a estes fluxos pode acelerar a remoção e dispersão dos hidrocarbonetos (MICHEL, 2002).

Os efeitos crônicos da poluição com petróleo são pouco conhecidos (STRICKLAND, 1990). Os efeitos tóxicos imediatos do petróleo tendem a ser causados principalmente por moléculas de baixa massa molecular, as quais se degradam mais rapidamente. Já os efeitos tóxicos crônicos são devidos às moléculas de alta massa molecular, geralmente aromáticas, que apresentam menor

toxicidade, mas são persistentes, causando efeitos mais duradouros (SPIES et al., 1996). Os efeitos crônicos são considerados mais significativos do que os imediatos (CLARK & FINLEY, 1982). Pequenas quantidades de petróleo podem ter efeitos de longo prazo na diminuição da diversidade de espécies em um sistema. A diminuição da diversidade de espécies vegetais e de invertebrados marinhos em um ambiente contaminado é causada principalmente por efeitos fisiológicos, carcinogênicos e citogenéticos de longo prazo, alterando a reprodução, crescimento, respiração, movimentação e susceptibilidade a doenças (SUCHANEK, 1993).

Muitos microrganismos são capazes de degradar os hidrocarbonetos do petróleo. Alguns são degradadores de alifáticos, outros de aromáticos e alguns conseguem metabolizar ambos (ATLAS, 1982). Alcanos C_{10} a C_{26} são mais facilmente degradados. Entre os aromáticos, os de baixa massa molecular como o benzeno, tolueno e xileno, estão entre os componentes tóxicos do petróleo são facilmente degradados pelos microrganismos marinhos. Moléculas com estruturas mais complexas, contendo ramificações e anéis aromáticos são degradados por um número menor de microrganismos.

O petróleo cru no ambiente nunca é completamente degradado, sempre persistindo resíduos mais complexos, geralmente contendo compostos alifáticos, os quais são mais inertes, possuem baixa disponibilidade e toxicidade e não apresentam grandes riscos ecológicos aparentes (ATLAS, 1982).

Quando um ambiente marinho é contaminado com petróleo, a proporção de microrganismos nos sítios contaminados é maior do que nos não contaminados. A proporção de degradadores de hidrocarbonetos aumenta rapidamente, com dominância de populações de bactérias que contêm plasmídeos com genes para a degradação de hidrocarbonetos. A proporção destes microrganismos aumenta de menos de 1 %, em ambientes marinhos não contaminados, para mais de 10 % em ambientes marinhos contaminados (ATLAS, 1982).

A biodegradação dos hidrocarbonetos do petróleo se inicia com a oxidação do substrato por oxidases, em condições aeróbicas. Os alcanos sofrem transformações em ácidos carboxílicos, os quais são também metabolizados pelos microrganismos. Os compostos aromáticos são geralmente hidroxilados, formando dióis, os quais são degradados. Em ambientes marinhos, a biodegradação dos hidrocarbonetos de petróleo é geralmente limitada pelas baixas concentrações de oxigênio, fosfato e nitrogênio (ATLAS, 1982).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

A área em estudo encontra-se nas imediações da Estação Antártica Comandante Ferraz, localizada na Bahia do Almirantado, situada na Ilha Rei George (Figura 5), que é a maior de um conjunto de 62 ilhas que formam o Arquipélago das Ilhas Shetland do sul, localizado ao largo da Península Antártica, região ocidental do continente Antártico (BROMBERG, 1999).

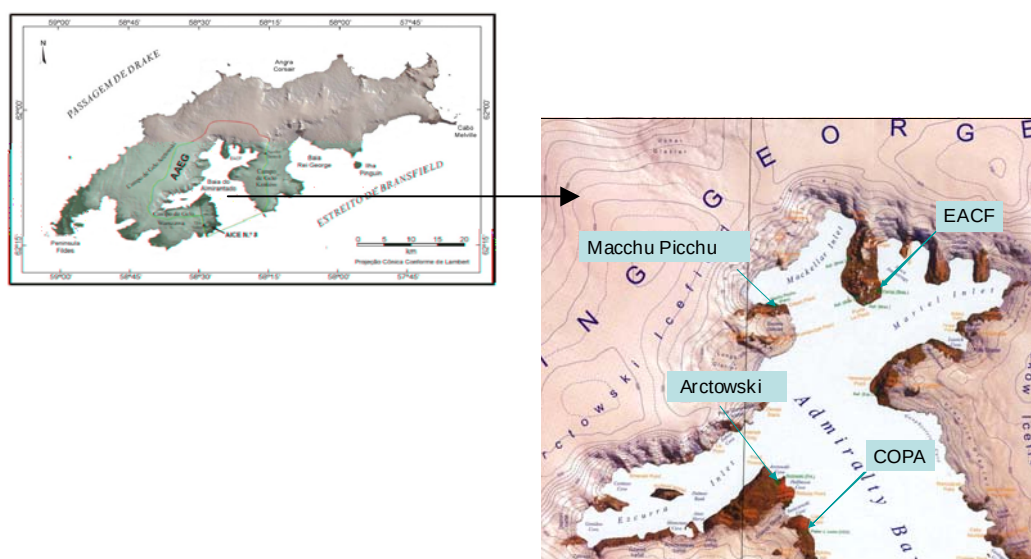


Figura 5. Localização da Baía do Almirantado na Ilha Rei George, com destaque para as estações de pesquisa. Adaptado de ARIGONY NETO (2001) e BRAUN (2000).

A Baía do Almirantado possui área de 131 km² e profundidade de até 530 m. A presença humana na baía é representada pela presença de três grandes estações e vários refúgios. Na enseada Martel localiza-se a estação brasileira Comandante Ferraz (EACF), na enseada Mackellar está a estação peruana Macchu Picchu e na enseada Ezcurra encontra-se a estação polonesa Henryk Arctowski. Além delas há mais dois refúgios de pesquisa: um americano e outro equatoriano. Nos meses de verão, a população fixa na costa é próxima de cem habitantes.

3.2. Amostragem de solos e sedimentos

As amostras de solo e sedimento foram coletadas durante a XXI Operação Antártica Brasileira (janeiro/ fevereiro de 2003), no entorno da EACF.

Foi realizada uma ampla amostragem, tendo como base uma grade contendo 243 quadrículas (Figura 6). Esta grade abrange a área do entorno dos tanques de armazenamento de óleo diesel (Área 1) e prosseguiu pelo entorno da estação (Área 2), avançando até o heliponto (Área 3). As quadrículas estabelecidas no entorno dos tanques de armazenamento de óleo diesel constituíram-se de uma área de 25 m² (5 x 5 m), enquanto que as demais possuem 100 m² (10 x 10 m). Para cada quadrícula da Área foram retiradas três amostras simples nas profundidades de 0 a 10 e 10 a 20 cm para a composição de uma amostra composta para cada profundidade. O material foi homogeneizado e passado em peneira de 4,0 mm, colocado em saco plástico, etiquetado e acondicionado em caixa para o transporte até a Universidade Federal de Viçosa.

Para escolha dessas áreas foram levadas em consideração fatores como: a presença de tanques de armazenamento, influência humana na área e viabilidade de execução da coleta das amostras. Além disso, foram escolhidos pontos de controle, considerados não terem sido contaminados pelas atividades exercidas na estação.

As análises efetuadas neste projeto não contemplaram a totalidade das amostras coletadas na grade. Foram utilizadas 50 amostras selecionadas de solo e sedimento nas profundidades 0-10 e 10-20 cm (Figura 7).

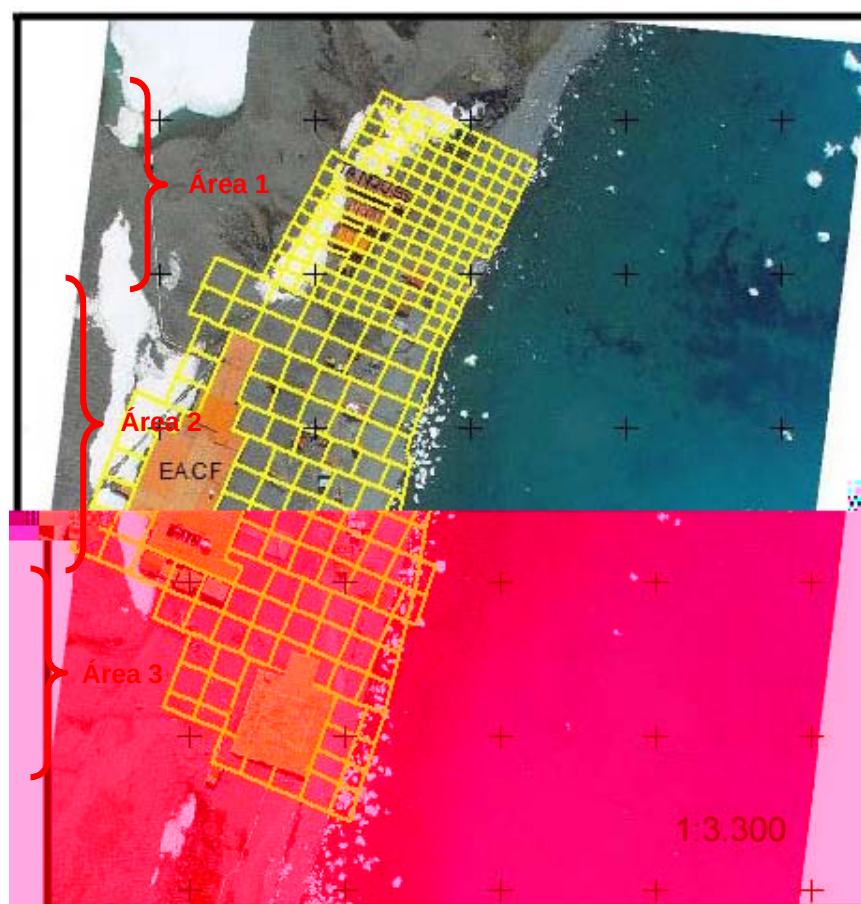


Figura 6. Visão aérea da EACF com detalhe da grade de amostragem.

3.3. Preparo das amostras para análise dos hidrocarbonetos

Solos e sedimentos antárticos coletados foram mantidos em atmosfera fria (visando refletir as condições do ambiente austral).

3.3.1. Limpeza do material

Toda a vidraria e objetos utilizados foram previamente lavados e deixados imerso em solução de detergente alcalino, durante aproximadamente 6 h a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. Após esse período, o material foi abundantemente enxaguado em água corrente e, por fim, em água destilada. A secagem foi feita em estufa a 100 °C, com exceção do material volumétrico que foi seco a temperatura ambiente, e devidamente armazenado. Quando da utilização, o material foi lavado três vezes com água destilada.

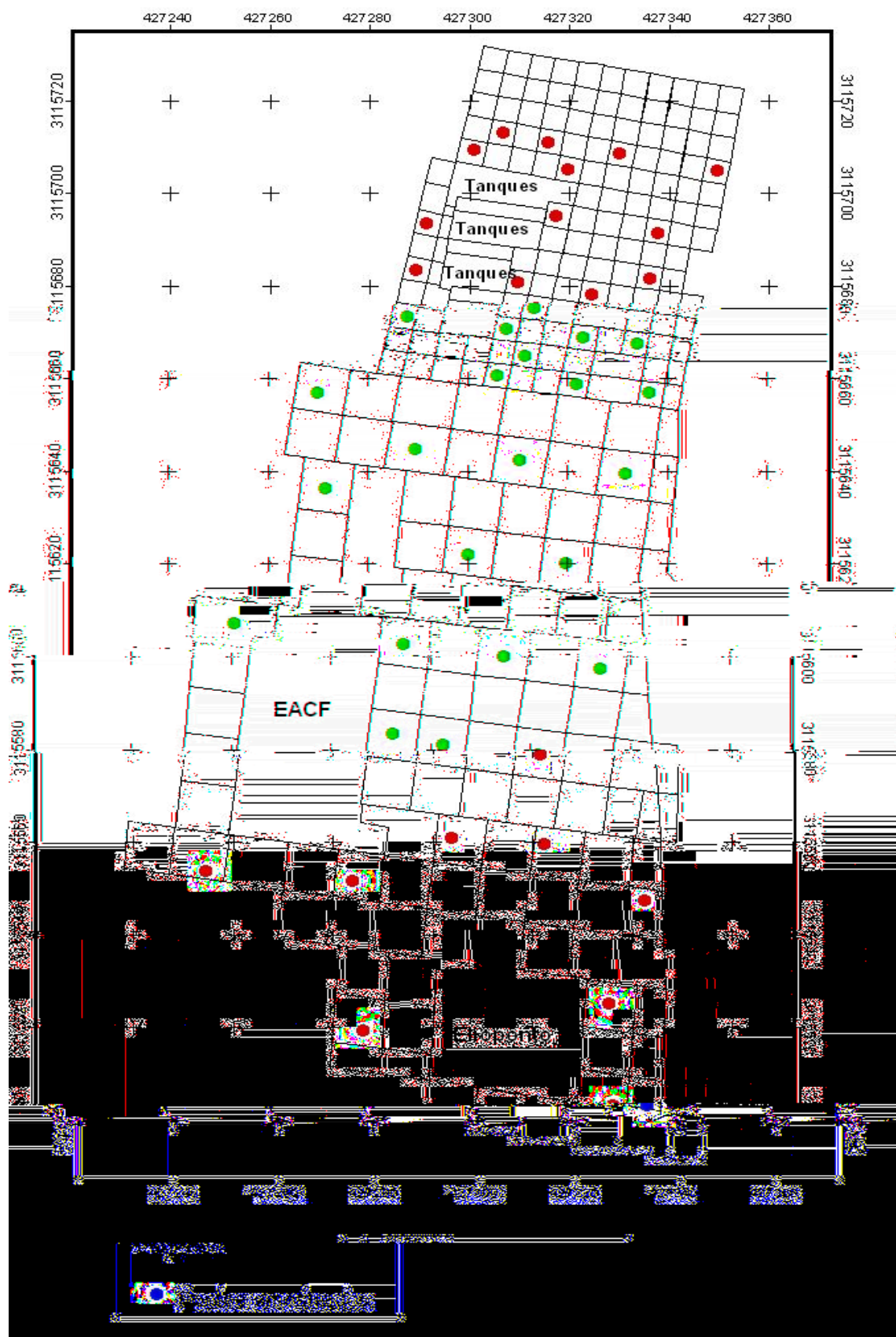


Figura 7. Detalhe das amostras utilizadas para as análises.

3.3.2. Reagentes

Todos os solventes empregados tiveram alto grau de pureza para que não interferissem nas análises. Dessa forma utilizaram-se apenas solventes graus resíduos.

3.3.3. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos monoaromáticos

Para a realização das análises dos hidrocarbonetos monoaromáticos utilizou-se um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo 17 A com injetor automático equipado com detector de ionização de chama (FID). As injeções foram feitas em modo “splitless”. O injetor foi programado com pressão constante de 7,24 psi e temperatura variando de 60 a 280 °C, conforme rampa mostrada na Figura 8.

A separação dos compostos foi feita numa coluna capilar de sílica fundida (Petrocol TM DH) com 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,5 µm. O gás de arraste utilizado foi o N₂ (pureza > 99,999 %), com pressão constante de 7,24 psi no injetor.

A rampa de temperatura no forno, para separação dos compostos, iniciou em 40 °C aumentando até 60 °C numa razão de 20 °C min⁻¹, elevando a temperatura até 300 °C, totalizando o tempo de corrida de 58,5 min. O detector foi mantido a 280 °C, recebendo fluxo de ar sintético e de N₂. A taxa de aquisição de sinal foi programada em 20 Hz.

3.3.4. Fracionamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos

O solo homogeneizado foi pesado (20 g) em frascos de vidro, com capacidade de 50 mL. Adicionou-se 15 mL de água destilada juntamente com 5 mL de solução salina de 0,25 % NaCl. Os frascos foram selados, agitados sob rotação de 160 rpm durante 30 min a temperatura usada foi de 70 °C para que ocorresse a partição dos hidrocarbonetos dentro do espaço vazio (isto é, o espaço de ar acima da amostra). O vapor formado no espaço vazio foi então coletado e medido no cromatógrafo a gás.

As injeções do vapor foram realizadas manualmente utilizando-se seringa com volume de 1 μL para gases, e com injetor do tipo “split-splitless” utilizando a técnica de headspace.

Para obter as concentrações dos compostos, foi preparada uma curva de calibração usando padrões dos hidrocarbonetos monoaromáticos (Figura 8). Os padrões utilizados tinham concentração de 10 mg L^{-1} de benzeno, tolueno e xilenos (SULPECO). A partir desses padrões, fez-se as diluições em água para as seguintes concentrações 1, 5 e 8 mg L^{-1} .

3.5. Condições cromatográficas para análise de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos

Na análise dos hidrocarbonetos alifáticos policíclicos aromáticos foi utilizado um cromatógrafo a gás Shimadsu modelo 17 A com injetor automático equipado com detector de ionização de chama (FID). As injeções foram feitas em modo splitless. A programação do injetor foi de pressão constante de 7,41 psi e temperatura variando de 40 a 300 $^{\circ}\text{C}$ conforme rampa mostrada na Figura 10

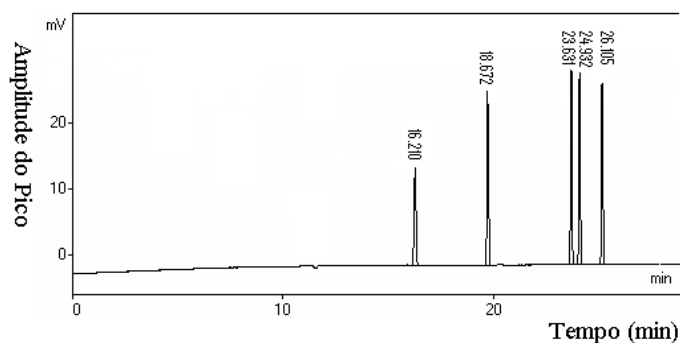


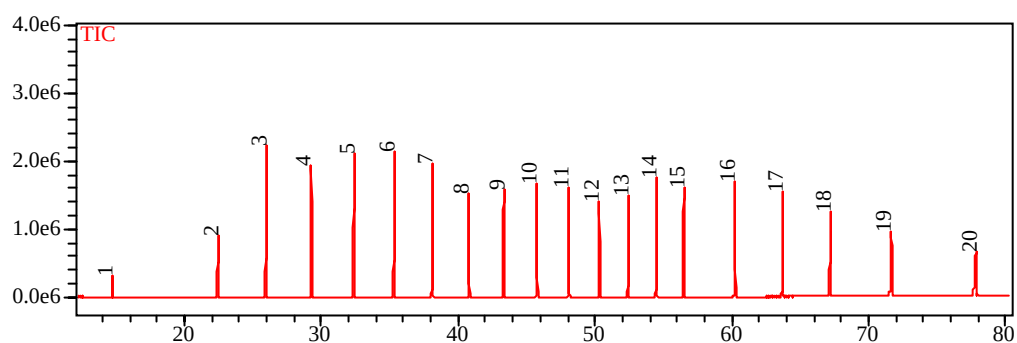
Figura 8. Cromatograma dos hidrocarbonetos monoaromáticos, utilizados como padrões.

A coluna cromatográfica utilizada foi a HP 1, com 50 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno x A espessura do filme era de 0,17 μm . O gás de arraste utilizado foi o N_2 (pureza > 99,999 %), com pressão constante de 7,24 psi no injetor.

A rampa de temperatura no forno, para separação dos compostos, iniciou em 40 °C, aumentando até 60 °C na razão de 20 °C min⁻¹, elevando a temperatura até 300 °C, totalizando o tempo de separação dos compostos em 58,5 min. O detector foi mantido a 300 °C, recebendo fluxo de ar sintético e de N₂. A taxa de aquisição de sinal foi programada em 20 Hz.

3.6. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos

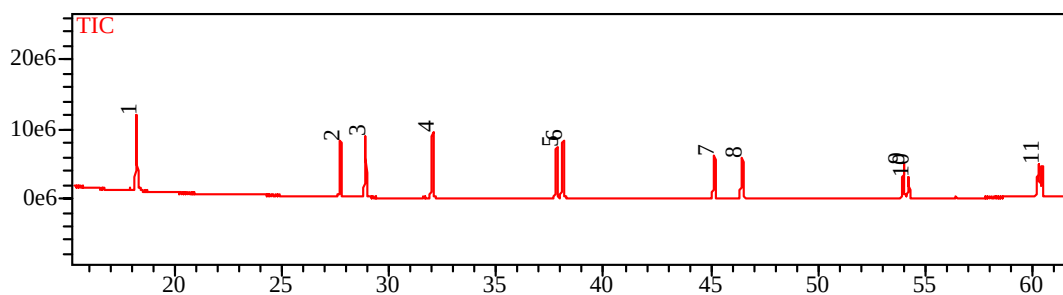
A identificação dos compostos foi feita em relação aos seus tempos de retenção, obtidos através de soluções de padrões externos contendo cada um dos hidrocarbonetos alifáticos de interesse (C₁₁ a C₃₀ exceto os C₁₂ e C₂₇) e policíclicos aromáticos (Figuras 11 e 12). Essas condições foram injetadas nas mesmas condições das amostras.



01 – Undecane
02 – Tetradecane
03 – Tridecane
04 – Pentadecane
05 – Hexadecane
06 – Heptadecane
07 – Octadecane
08 – Nonadecane
09 – Eicosane
10 – Heneicosane

11 - Docosane
12 - Tricosane
13 - Tetracosane
14 - Pentacosane
15 - Hexacosane
16 - Octacosane
17 - Triacontane
18 - Dotriacontane
19 - Tetratriacontane
20 - Hexatriacontane

Figura 11. Cromatograma dos padrões de hidrocarbonetos alifáticos, utilizados.



- | | |
|-----------------|----------------------------|
| 1- Naftaleno | 7 - Fluoranteno |
| 2- Acenaftaleno | 8 - Criseno |
| 3- Acenafteno | 9 - Diben (a,h) |
| 4- Fluoreno | 10 - Benzo (b) fluoranteno |
| 5- Antraceno | 11 - Benzo (a) pireno |
| 6- Pireno | |

Figura 12. Cromatograma dos padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, utilizados.

Na quantificação de cada um dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos, utilizaram-se curvas de calibração com soluções diluídas, contendo mistura de padrões desses hidrocarbonetos na faixa de 1 a 10 mg L⁻¹, onde foram injetadas sob mesmas condições das análises. A validação da cuo (f8(caeter0.151 meliCJ752.9

Para obtenção dos teores de C e N totais, foram utilizadas as amostras 17Kg, Kg 52, Kg 85, Kg 94, Kg 97, Kg 147, Kg 214, Kg 220 e Kg 229 da grade. Na determinação dos teores de carbono orgânico total (COT), as amostras de solo foram trituradas em almofariz e passadas em peneira de malha 0,21 mm. O COT quantificado por oxidação úmida, empregando solução de dicromato de potássio em meio ácido, com fonte externa de calor (YEOMANS & BREMNER, 1988). O nitrogênio total foi determinado por meio da digestão sulfúrica seguida de destilação Kjeldahl (BREMNER & MULVANEY, 1982).

3.8. Atividade microbiana

O em1aidaof se(NS)-7tro to4.7(3)1.2(3 deilizadas)]TJ-1.8978 TD0.0418 Tc-004189

probabilístico e a posição espacial (coordenadas x , y , z) das observações, para estudar a probabilidade dos valores observados. A fundamental ferramenta da geoestatística é o variograma. Este caracteriza as estruturas e as correlações espaciais da variável regionalizada em estudo.

As análises estatísticas dos valores de hidrocarbonetos alifáticos foram desenvolvidas por análises de Geoestatísticas. Inicialmente, vários testes foram realizados para verificar qual o interpolador mais adequado, em relação aos dados obtidos. Devido à grande variabilidade dos dados, o que é comum em dados de contaminação, e ao número de amostras, para realizar estas análises, poucos interpoladores se adequaram a estes dados. Dentre eles o interpolador “Inverso da distância”, foi o que melhor se adequou aos dados.

O interpolador com embasamento geoestatístico, denominado “Inverso da distância”, parte do pressuposto de que a amostra medida num determinado ponto têm uma influência local e que diminui com a distância. Esta abordagem explicita a dependência espacial entre valores de amostras vizinhas (GRIPP,1992).

Após conhecer o semivariograma das amostras analisadas, foi realizada uma interpolação das mesmas. A técnica de Inverso da distância assume que os dados recolhidos de uma determinada população se encontram correlacionados no espaço. Isto é, se próximo da Área em estudo (EACF) a concentração de hidrocarbonetos de petróleo foi x num determinado ponto, é muito provável que se encontrem resultados muito próximos de x quanto mais próximo se estiver do ponto x (princípio da geoestatística). Porém a partir de determinada distância de x , certamente não se encontrarão valores aproximados de x porque a correlação espacial pode deixar de existir.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Classificação morfológica e física dos solo/sedimentos

Os solos e sedimentos coletados ao entorno da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF), foram classificados como Criosolo Esquelético associado a Cambissolo Esquelético Gélido. São formados de terraços Marinhos, formados por sedimentos e rochas fragmentada e seixosas, com pouca atuação de processos de intemperismo. A razão do termo esquelético é de possuir entre 40 e 90 % (em peso) de calhaus ou outros fragmentos grossos até uma profundidade de 100 cm a partir da superfície do solo. O caráter gélido é função de possuir *permafrost* dentro dos 200 cm iniciais a partir da superfície do solo (FRANCELINO, 2004).

As amostras de solos e sedimentos apresentam aparência semelhante a cinzas vulcânicas, muito pouco intemperizadas, com predominância de partículas do tamanho de areia grossa (Qua425 316(1F))-5.9o. Amaiforua Osbaeixoo

Quadro 1. Análise Granulométrica dos solos e sedimentos no entorno da EACF

Amostra	Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	Granulometria
%					
Profundidade de 0-10 cm					
Kg 17	86	4	3	7	Areia
Kg 21	81	4	7	8	Areia –Franca
Kg 52	96	0	0	4	Areia
Kg 76	77	7	8	8	Areia-Franca
Kg 85	83	3	6	8	Areia-Franca
Kg 90	77	4	10	9	Areia-Franca
Kg 94	77	5	10	8	Areia-Franca
Kg 97	88	2	5	5	Areia
Kg 101	73	5	12	10	Franco-Arenosa
Kg 104	74	5	10	11	Franco-Arenosa
Kg 114	80	4	12	4	Areia-Franca
Kg 136	73	6	14	7	Areia-Franca
Kg 147	62	8	28	2	Franco-Arenosa
Kg 162	61	9	24	6	Franco-Arenosa
Kg 164	68	11	19	2	Areia-Franca
Kg 175	83	2	9	6	Areia-Franca
Kg 177	71	7	21	1	Areia-Franca
Kg 186	96	0	1	3	Areia
Kg 188	97	1	2	0	Areia
Kg 190	83	3	8	6	Franco-Arenosa
Kg 205	79	6	13	2	Areia-Franca
Kg 214	81	7	6	6	Areia-Franca
Kg 220	96	1	2	1	Areia
Kg 229	66	6	21	7	Franco-Arenosa
Kg 234	97	0	1	2	Areia
Kg 17	79	7	8	6	Areia-Franca
Profundidade de 10-20 cm					
Kg 21	89	2	4	5	Areia
Kg 52	95	0	1	4	Areia
Kg 76	79	6	8	7	Areia-Franca
Kg 85	74	6	11	9	Areia-Franca
Kg 90	76	7	9	8	Areia-Franca
Kg 94	70	6	14	10	Franco-Arenosa
Kg 97	82	4	7	7	Areia-Franca
Kg 101	71	5	12	12	Franco-Arenosa
Kg 104	82	4	5	9	Areia-Franca
Kg 114	22	5	8	5	Areia-Franca
Kg 136	75	5	13	7	Areia-Franca
Kg 147	55	8	33	4	Franco-Arenosa
Kg 162	46	9	44	1	Franco-Arenosa
Kg 164	58	14	23	5	Franco-Arenosa
Kg 175	83	3	6	8	Areia-Franca
Kg 177	65	10	21	4	Areia-Franca
Kg 186	96	0	3	1	Areia
Kg 188	91	2	3	4	Areia
Kg 190	78	3	8	11	Franco-Arenosa
Kg 205	84	2	13	1	Areia
Kg 214	77	6	9	8	Areia-Franca
Kg 220	98	0	1	1	Areia
Kg 229	65	5	25	5	Franco-Arenosa
Kg 234	96	0	3	1	Areia

Nos solos e sedimentos é possível notar uma grande variabilidade da textura com a profundidade, indicando que a movimentação e mistura de materiais diferentes, provocadas pela crioturbação, impede a homogeneização do perfil.

Da mesma forma que a textura, a cor dos solos no entorno da EACF é bastante variável, principalmente em função do material de origem, da posição da paisagem e do hidromorfismo (ALBUQUERQUE FILHO et al., 2004). As cores dos solos variam de acinzentado a brunadas, em função do ambiente variando de redutor a ligeiramente oxidante.

4.2. Características químicas dos solos/sedimentos

Os solos possuem caráter alcalino, com valores de pH variando de 6,5 a 8,5 nas profundidades de 0-10 cm e de 6,9 a 8,6 nas profundidades de 10-20 cm (Quadros 2 e 3). De acordo com SCHAEFER et al. (2004) esses valores evidenciam elevados níveis de elementos alcalinos dissolvidos, presentes nestes solos/sedimentos, devido ao spray marinho.

Os teores de P são elevados, situando-se entre 87,4 e 260,8 a 80 mg dm⁻³ e 239,2 mg dm⁻³ nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente. A distribuição espacial deste elemento mostra que as concentrações mais elevadas ocorreram na área próxima do mar, ou seja, nos sedimentos costeiros, nos quais possuem contribuições de fezes de aves e focas comuns em terraços marinhos mais baixos (Figura 11). SCHAEFER et al. (2004) relata que parte importante do P transferido biogenicamente no sentido mar-terra não retorna substancialmente por erosão, e isto pode ser devido tanto à sua rápida imobilização pelo plâncton nas plumas de degelo que alcançam o ambiente costeiro, quanto pela imobilização em fosfatos secundários de P nos solos, onde predominam minerais amorfos de Al. Os valores de Ca²⁺, Mg²⁺ e K apresentaram tendência dos solos de regiões áridas e desérticas (LUZIO, 1987). Os maiores teores de Ca²⁺ e sua maior distribuição ocorreram na parte entre a EACF e os tanques de armazenamento de combustíveis, ou seja, na área onde existem muitas estruturas que utilizam blocos de concreto (piso) e cimentos. No entanto, em maior profundidade o teor elevado de Ca²⁺, se estendeu até a área que está localizado o Heliponto, próximo do esgoto da estação (Figura 11). Os teores de Mg²⁺, em média, foram sempre maiores que os de Ca²⁺

tanto em superfície quanto em subsuperfície, mostrando a proveniência máfica dos sedimentos. Os valores de K também foram elevados, em todas as três áreas, sendo que as maiores concentrações estão nas proximidades do mar (Figura 11), devido aos elevados teores do nutriente nas águas marinhas ascendendo por capilaridade ou advindos de sprays marinho.

Quadro 2. Características químicas dos solos e sedimentos no entorno da EACF, na profundidade de 0-10 cm

Solo	pH H ₂ O	P	K	Ca ²⁺ 2+
------	------------------------	---	---	---------------------

Quadro 3. Características químicas dos solos e sedimentos no entorno da EACF, na profundidade de 10-20 cm

Solo	pH H ₂ O	P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al	H + Al	SB	t	T	Prem	COT	NT
		—mg dm ⁻³ —		—cmol _c dm ⁻³ —				—mg dm ⁻³ —			mg L ⁻¹	—dag kg ⁻¹ —	
Kg 17	7,0	80,0	83	4,5	5,7	0	1,0	10,5	10,5	11,5	45,4	1,0	0,6
Kg 21	7,2	117,1	54	3,5	5,0	0	0,6	8,5	8,5	9,2	54,9	nd	nd
Kg 52	7,7	132,2	200	0,9	1,5	0	0,5	2,9	2,9	3,4	59,4	0,4	0,4
Kg 76	7,7	154	79	4,5	4,4	0	0,4	9,1	9,1	9,5	50,6	nd	nd
Kg 85	7,8	196,2	168	3,3	4,6	0	0,6	8,3	8,3	9,0	51,7	0,6	0,2
Kg 90	7,7	200,3	112	4,3	5,2	0	0,9	9,8	9,8	10,7	48,1	nd	nd
Kg 94	7,4	147,8	80	6,6	6,1	0	0,5	12,9	12,9	13,4	51,3	0,5	0,4
Kg 97	7,0	207,3	138	2,7	1,6	0	0,6	4,7	4,7	5,3	55,5	2,3	1,0
Kg 101	7,6	147,8	92	7,1	6,7	0	0,8	14,0	14,0	14,8	48,0	nd	nd
Kg 104	7,5	217,2	60	4,5	1,9	0	0,9	6,5	6,5	7,4	52,1	nd	nd
Kg 114	7,2	162,7	157	2,3	5,1	0	1,3	7,8	7,8	9,1	53,8	nd	nd
Kg 136	7,7	92,7	80	5,9	5,6	0	0,5	11,7	11,7	12,2	45,7	nd	nd
Kg 147	8,4	95,4	60	24,4	5,0	0	0,0	30,5	30,5	30,5	41,5	2,0	0,7
Kg 162	8,3	138,1	90	11,9	6,5	0	0,0	18,6	18,6	18,6	37,8	nd	nd
Kg 164	8,6	138,7	131	4,2	1,6	0	0,4	6,2	6,2	6,6	48,9	nd	nd
Kg 175	8,0	156,5	133	3,2	4,7	0	0,8	8,2	8,2	9,0	52,9	nd	nd
Kg 177	8,6	239,2	190	2,7	1,8	0	0,3	5,0	5,0	5,3	49,3	nd	nd
Kg 186	7,9	123,4	194	0,6	1,2	0	0,4	2,2	2,2	2,6	58,8	nd	nd
Kg 188	7,0	183,5	100	3,2	4,4	0	0,9	7,9	7,9	8,8	53,0	nd	nd
Kg 190	7,6	146	87	7,5	7,0	0	1,0	14,7	14,7	15,7	48,5	nd	nd
Kg 205	7,4	145,4	89	5,6	5,1	0	1,1	11,0	11,0	12,1	46,7	nd	nd
Kg 214	7,9	130,4	60	6,9	1,6	0	0,6	8,6	8,6	9,2	47,6	0,8	0,3
Kg 220	7,9	149,7	220	1,0	1,8	0	0,4	3,3	3,3	3,4	56,9	0,7	0,5
Kg 229	8,2	91,7	64	9,7	2,0	0	0,5	11,9	11,9	12,4	43,0	0,5	0,2
Kg 234	7,6	122,9	220	2,5	1,0	0	0,9	4,14	4,1	5,04	59,8	nd	nd

t: capacidade de troca catiônica efetiva, T: capacidade de troca catiônica efetiva, Prem: fósforo remanescente, COT: carbono orgânico total, NT: nitrogênio total.

nd = não detectado.

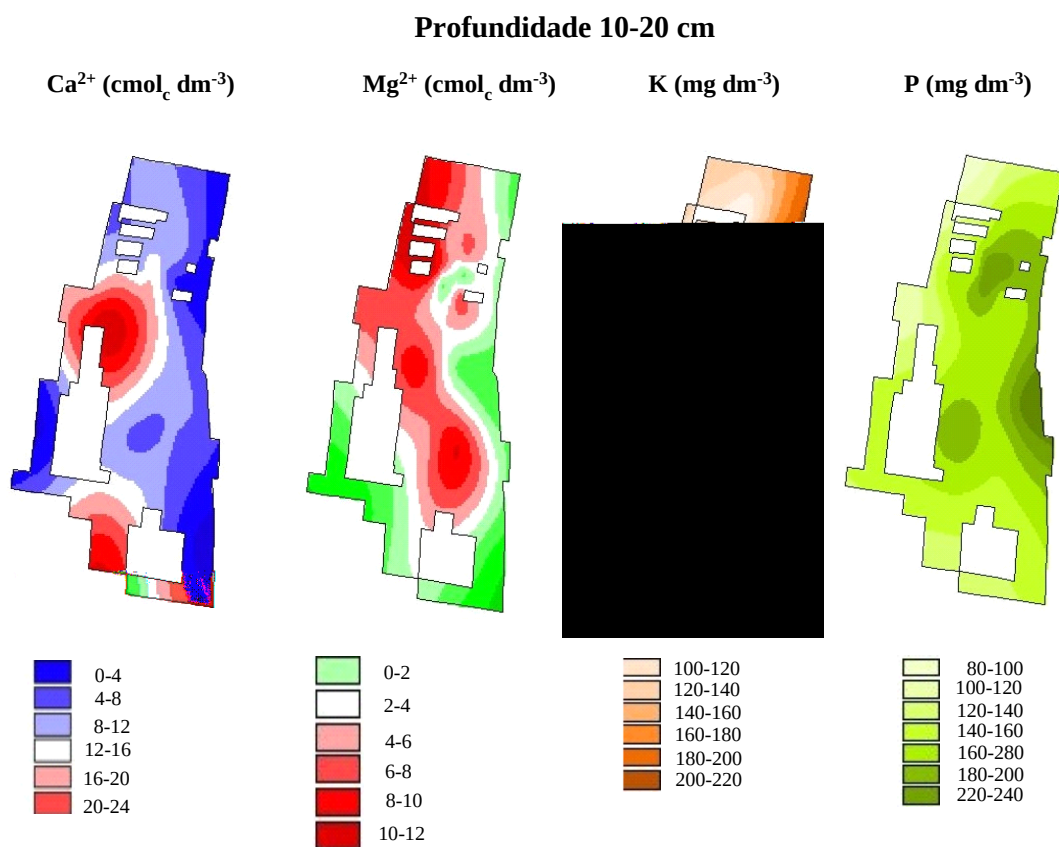
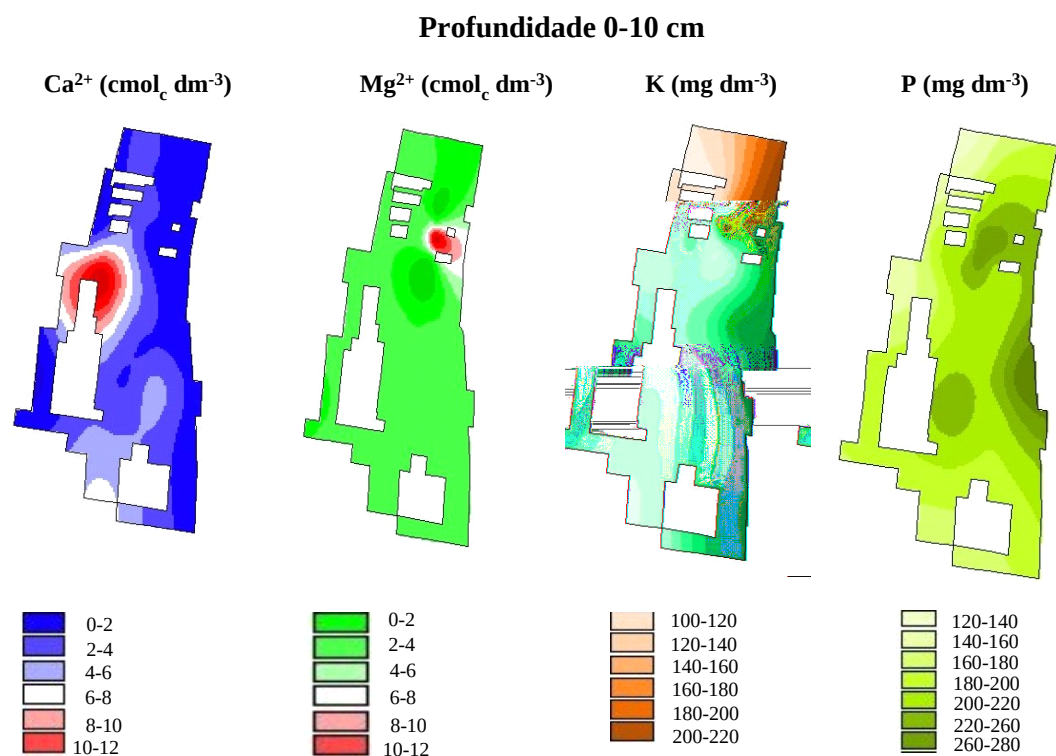


Figura 11. Distribuição espacial dos teores de Ca²⁺, Mg, K e P do entorno da EACF.

O baixo valor da acidez potencial ($H + Al$) caracteriza a amostra com pequeno grau de intemperismo, corroborando pelo elevado valor da CTC. ALVAREZ V. (1983), relata que o alto valor da CTC está correlacionado com a granulometria do material, com partículas que se caracterizam pela baixa cristalinidade, que é comum nestes solos. O mesmo autor relata que grande parte desses solos podem se apresentar dominados por alofanos. Outros autores relatam que a origem de elevada CTC poderia ser atribuída à presença de minerais do grupo das esmectitas, a qual a formação desses minerais é devido a altas concentrações de cátions bivalentes, e baixas taxas de lixiviação.

Apesar das condições climáticas serem favoráveis ao acúmulo da matéria orgânica, a quase inexistência de atividade biológica na região antártica não favorece aportes de compostos orgânicos.

De maneira geral, os teores de C e N orgânico totais são muito baixos, em relação aos solos de regiões tropicais. Os valores variaram de 0,299 a 1,863 dag kg⁻¹ em superfície e de 0,355 a 2,259 dag kg⁻¹ na subsuperfície, com valores mais elevados provenientes das amostras coletadas próximo aos tanques de combustível, indicando uma contribuição não somente da produtividade orgânica primária, mas principalmente dos contaminantes orgânicos.

LUZIO (1987), considera que teores acima de 0,42 dag kg⁻¹ de carbono orgânico total no solo são considerados altos para as condições climáticas inóspitas, que se apresentam na região da Ilha Rei George.

Os valores de COT nos solos da Península Keller, livres de influência de aves e de vegetação, são igualmente muito baixos (ALBUQUERQUE FILHO et al., 2004).

4.3. Hidrocarbonetos aromáticos

Os solos/sedimentos nas proximidades da EACF possuem hidrocarbonetos aromáticos. Esses compostos apresentaram maior distribuição em subsuperfície e também com maiores concentrações ao redor dos tanques de combustível.

Os teores dos hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) para as Áreas 1, 2 e 3 estão apresentados nos Quadros 4 e 5, juntamente com a concentração total dos BTEX. Na Área 1 abrange o entorno dos tanques de armazenamento de óleo

diesel, a Área 2 corresponde as amostras coletadas próximo as instalações da estação e por último, a Área 3, avança até o heliponto (Figura 5).

Os BTEX foram encontrados somente na Área 1, no qual esses resultados indicam que ocorrem derrames quando feitas retiradas e reposições de combustível dos tanques, comprovando observações in loco. As concentrações variaram de 0,3 a 88,96 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 0,3 a 35,72 mg kg⁻¹ (10-20 cm). O *p*-Xileno apresentou a maior concentração e dispersos na área do entorno da EACF.

GOLDSWORTHY et al. (2003), em estudo da contaminação dos hidrocarbonetos de petróleo em solos e em água, em diferentes locais em estações de pesquisa na Antártica, também obtiveram valores de BTEX para solos, somente em áreas onde ocorre o armazenamento de tanques de diesel e tráfego de veículos. As concentrações de BTEX encontradas por estes autores variaram de 2 a 100 mg kg⁻¹.

Os BTEX são hidrocarbonetos aromáticos, constituintes da gasolina, que apresentam propriedades carcinogênicas e são resistentes à degradação enzimática (CHEN et al., 1996). Estes compostos compõem a fase móvel que contém baixa viscosidade e elevada volatilidade. Na EACF, este combustível é utilizado em menores quantidades em relação ao óleo diesel, e por ser um composto volátil derivado de petróleo, concentrações mais elevadas são encontradas em profundidades maiores. A persistência dessas frações voláteis e tóxicas de petróleo é mais danosa e/ou perigosa em áreas polares, pois as baixas temperaturas e o gelo tornam sua remoção natural e degradação biológica muito lenta, proporcionando uma maior sensibilidade a pressões antrópicas (WEBER & BÍCEGO, 1990).

A distribuição, mobilidade e velocidade de degradação dos hidrocarbonetos no solo dependem fortemente do tipo de hidrocarboneto, à medida que o peso molecular aumenta, sua mobilidade diminui (MATTNEY COLE, 1994). Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), apresentam um baixo peso molecular, o que contribui com a pequena distribuição encontrada na estação e por se concentrarem nas proximidades dos tanques de gasolina.

Quadro 4. Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos (ng g^{-1}), em solos e sedimentos coletados em superfície da EACF

Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	BTEX
Área 1						
Kg 7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg 17	5,1	0,3	nd	nd	nd	5,4
Kg 32	nd	nd	nd	nd	25,6	25,6
Kg 52	6,4	0,4	nd	nd	nd	6,8
Kg 62	nd	nd	5,9	3,5	nd	9,4
Kg 66	1,5	0,4	nd	1,4	nd	3,3
Kg 82	0	0,4	nd	1,9	nd	2,3
Kg 94	1,6	nd	9,3	5,2	5,7	21,7
Kg 97	1,6	nd	nd	1,6	nd	3,1
Kg 99	nd	0,8	39,8	15,4	33	89,0
Área 2						
Kg 111	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg115	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg147	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg149	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg151	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg172	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg173	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg175	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg177	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Área 3						
Kg211	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg220	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg229	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg243	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd= não detectado.

Quadro 5. Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos (ng g^{-1}) em solos e sedimentos coletados em subsuperfície, da EACF

Amostra	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	o-Xileno	p-Xileno	BTEX
Área 1						
Kg 7	nd	nd	3,8	5,3	8,8	17,8
Kg17	4,5	0,6	nd	1,4	0,3	6,8
Kg32	6,3	nd	3,75	5,2	0,3	15,6
Kg52	4,7	nd	nd	1,5	0,8	7,0
Kg62	nd	nd	11,9	8,7	51,3	72,0
Kg66	1,3	2,5	nd	4,8	1,1	9,6
Kg82	nd	nd	9,0	6,6	20,2	35,7
Kg94	nd	nd	4,0	6,7	3,5	14,2
Kg97	nd	nd	0,8	1,9	nd	2,7
Kg99	nd	nd	3,8	5,3	8,8	17,8
Área 2						
Kg111	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg115	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg147	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg149	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg151	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg172	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg173	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg175	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg177	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Área 3						
Kg211	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg220	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg229	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Kg243	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd = não detectado.

Dentre os BTEX, o benzeno é o composto que apresenta maior solubilidade em água ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) é muito pouco adsorvido as partículas do solo (cerca de 5 %) e é bastante volátil (60 %). Logo, é considerado o mais tóxico dos compostos. Os teores médio desses compostos apresentaram-se praticamente iguais nas duas profundidades ($1,62 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$ de 0-10 cm e $1,7 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}$ de 10-20 cm) sua distribuição ocorre, basicamente na área superior dos tanques que

armazenam os combustíveis, chegando a proximidade do mar (Figuras 12 e 13). Dessa forma, o benzeno pode entrar em contato com a água e afetar a biodiversidade marinha da região.

Os compostos derivados do benzeno, como o etilbenzeno, xilenos e tolueno, também apresentam pequena taxa de adsorção a partículas do solo (tolueno 5 %, etilbenzeno 20 e 25 % xilenos). As maiores concentrações do tolueno e xilenos ocorrem na profundidade de 10-20 cm, e sua distribuição deu-se no local onde em geral, estão estacionados os veículos de transporte terrestre na EACF. O etilbenzeno apresentou maiores concentrações em superfície, no entanto, na subsuperfície ocorreu uma maior expansão ao redor dos tanques. Portanto deve ocorrer derrame de combustível quando são abastecidos os veículos, ou pela descarga dos motores. Por serem poluentes hidrofóbicos, tendem a ficar sorvidos na matriz do solo, diminuindo sua disponibilidade aos microrganismos, e conseqüentemente a sua biodegradação.

A concentração desses compostos pode variar especialmente em função da porosidade do solo. Segundo MOORE (1984), estes compostos encontram-se no solo ligados a minerais de argila (esmectita e caulinita), onde a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição do pH. Nas amostras do entorno da EACF, o elevado pH dos solos e os baixos teores de argila desfavorecem a adsorção e, conseqüentemente, a retenção desses compostos nesse ambiente, o que é evidenciado pela sua meia-vida para volatilização que é de (4,81 a 5 h).

Em maiores profundidades, a ocorrência do etilbenzeno e xilenos, ocorreram nas proximidades dos tanques de armazenamento de combustível, mais especificamente, ao lado do quarto tanque (Figura 13). O acúmulo destes contaminantes comprova de forma bem definida o que ALBUQUERQUE et al. (2004) relataram: a ocorrência de um derrame dos tanques de estocagem de petróleo e derivados da EACF em 1987, segundo dados obtidos com o grupo base.

As concentrações encontradas de BTEX podem provocar desequilíbrio nas comunidades marinhas da Antártica, podendo ser consideradas uma forma de poluição persistente. Portanto, nos locais onde são feitas operações de transferência ou estocagem de petróleo e derivados, devem ser considerados pontos de risco para o ambiente do entorno da EACF.



Figura 12. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), das amostras de solo e sedimento do entorno da EACF, na profundidade de 0-10 cm.

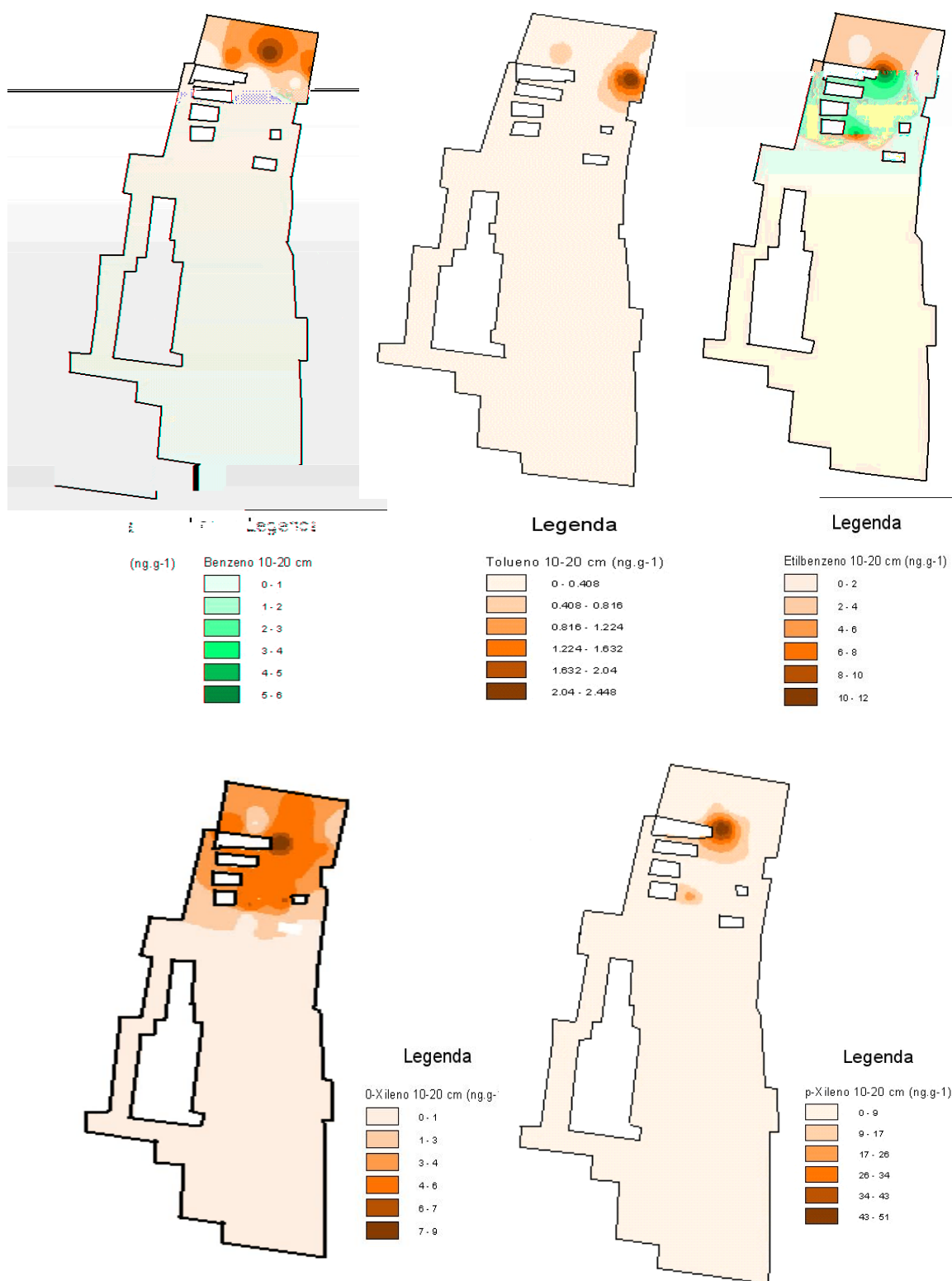


Figura 13. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos aromáticos (BTEX), das amostras de solo e sedimento do entorno da EACF na profundidade de 10-20 cm.

4.4. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs)

As concentrações dos PAHs individuais e totais são apresentados nos Quadros 7 a 12.

Os compostos antraceno e fluoranteno (com três anéis aromáticos) foram os que obtiveram uma maior frequência em superfície e subsuperfície nas Áreas 1 e 2. Na Área 1 as concentrações médias de PAHs- totais variaram entre 0,05 a 2,96 e de 0,14 a 3,84 ng g⁻¹ na profundidade de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente (Quadros 7 e 10). As maiores concentrações médias encontradas foram do acenafteno (2,96 ng g⁻¹) na profundidade de 0-10, e o fluoranteno de 10-20 cm. Na Área 2 as maiores concentrações médias foi do antraceno de 1,16 ng g⁻¹ para subsuperfície e de 2,02 ng g⁻¹ para a superfície (Quadros 8 e 11).

Na Área 3, o composto criseno obteve maiores concentrações médias nas duas profundidades de 0-10 cm (1,32 ng g⁻¹) e o benzo(b)fluoranteno na profundidade de 10-20 cm (1,34 ng g⁻¹) (Quadros 9 e 12).

A composição do DFA (Diesel Fuel Arctic), o principal óleo combustível utilizado nas atividades das estações de pesquisa na Antártica, foi estudada por Yu et al. (1995). Segundo este autor, os PAHs não alquilados como naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, criseno e benzo(a)antraceno correspondem a 16,63 % dos PAHs totais. Nas amostras de solos e sedimentos estudadas a predominância destes compostos, principalmente na Área 1, pode ser atribuído a origem petrogênica.

Em relação ao número de anéis aromáticos, todas as amostras que apresentaram contaminação, apresentaram predominância de PAHs com dois e três anéis aromáticos. Na Área 3 foram detectados PAHs com quatro anéis aromáticos em maiores quantidades. De acordo com MARTINS (2001), a elevada porcentagem de PAHs contendo quatro a seis anéis obtidas em sedimentos coletados próximos do esgoto da EACF pode ser associada a resíduos de combustão, ao esgoto da estação e também de origem petrogênica, tendo em vista que estes compostos estão presentes na constituição de óleos combustíveis, embora em menor quantidade que os PAHs mais leves (YU et al. 1995). E são mais resistentes à degradação do que os demais PAHs com menor número de anéis podendo se acumular nos sedimentos sem, necessariamente, estarem associados a processos de combustão.

4.5. Hidrocarbonetos Alifáticos (HAs)

O perfil de distribuição da porcentagem de hidrocarbonetos alifáticos totais (HAs) apresentaram uma seqüência completa de hidrocarbonetos entre C 11 a C 26.

Os teores dos hidrocarbonetos alifáticos (HAs) para as Áreas 1, 2 e 3 estão apresentados nos Quadros 13 a 18, juntamente com suas concentrações médias dos HAs.

Na Área 1, as concentrações médias de HAs totais variaram de 0,22 a 15,00 $\mu\text{g g}^{-1}$ em superfície (0-10 cm). Nestas amostras os compostos pentadecano (C15) a octaecano (C18) obtiveram maior freqüência de ocorrência (Quadro 13). Em subsuperfície (10-20 cm) os HAs variaram de 0,13 a 13,13 $\mu\text{g g}^{-1}$, sendo que os compostos pentadecano (C15) e o pentacosano (C25) foram os que apresentaram maior freqüência. No entanto, o tetradecano (C12), apresentou maior concentração total média (15,00 $\mu\text{g g}^{-1}$) entre os hidrocarbonetos alifáticos, nessa camada (Quadro 16).

As amostras coletadas nesta Área apresentaram maiores teores em relação às demais, com maior detalhamento em torno dos tanques por ser ponto de maior manuseio de combustíveis na estação. O mesmo ocorreu com STARK et al. (2003), na avaliação de hidrocarbonetos de petróleo e metais pesados na estação Atlas Cove, na Antártica. Estes autores relatam que os processos de degradação dos hidrocarbonetos de petróleo na Antártica ocorrem lentamente podendo persistir por décadas.

Na Área 2, as concentrações médias de HAs totais variaram de 0,14 a 2,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ em superfície (Quadro 14) e de 0,23 a 4,03 $\mu\text{g g}^{-1}$ em subsuperfície (Quadro 17). Na profundidade de 0-10 cm, a maior freqüência foi dos compostos tridecano, pentadecano e pentacosano. Botes e lanchas trafegando ao longo da Baía, principalmente na frente da EACF, constituem uma fonte pontual de HAs de origem petrogênica no solo.

A Área 3, embora composta por poucas amostras, também obteve concentrações elevadas dos HAs. As concentrações médias de HAs totais variaram de 0,11 a 4,26 $\mu\text{g g}^{-1}$ em superfície (Quadro 15) e de 0,02 a 1,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ na profundidade de 10-20 cm (Quadro 18). O composto que apresentou maior concentração foi o pentadecano, com maior concentração média na

profundidade de 10-20 cm. Por estarem distantes da EACF, estes pontos de coleta recebem pouca influência antrópica. No entanto, o rápido espalhamento lateral acima do permafrost, ou a proximidade do esgoto da EACF pode explicar as concentrações encontradas.

MARTINS (2001), relata que concentrações baixas de hidrocarbonetos alifáticos são um indicativo de que esses hidrocarbonetos sejam oriundos de fontes biogênicas, e não de fontes petrolíferas. A maioria dos valores encontrados de HAs, no presente estudo, apresentaram concentrações acima do padrão encontrados por esse autor. Esses resultados indicam que os hidrocarbonetos alifáticos encontrados podem ser de origem petrolíferas.

No Quadro 6 mostra dados dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos em amostras de solos e sedimentos reportados de diferentes trabalhos no meio ambiente antártico. Os valores encontrados para os alifáticos totais das amostras do presente estudo, com exceção dos encontrados na Área 3, foram acima dos encontrados dos teores na Baía do Almirantado (BÍCEGO, 1996, GREEN & NICHOLS, 1995) e em diferentes regiões remotas do continente antártico (CRIPPS & PRIDDLE, 1991). Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos os valores encontrados no presente estudo em todas as áreas ficaram bem abaixo de todos os outros valores encontrados por estes autores.

Quadro 6. Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos($\mu\text{g g}^{-1}$) e policíclicos aromáticos (ng g^{-1}), em solos e sedimentos de diferentes áreas da Antártica

Estudo de áreas analisadas	Autores	Hidrocarbonetos Alifáticos	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
		$\mu\text{g g}^{-1}$	ng g^{-1}
Áreas prístinas da Antártica	Cripps & Priddle (1991)	n.d	50-200
Estação Palmer (E.U.A)	Kennicutt II et al. (1992 a)	n.d	200-14500
Estação Davis (AUS)	Green et al. (1992)	n.p	7,00
Estação Davis (AUS)	Green e Nichols (1995)	0,26-10,1	n.d
Bahia do Almirantado (1993)	Bícego (1996)	0,44-7,05	0,47-37,8
Bahia do Almirantado (1990, 1992)	Bícego et al. (1998)	n.d	1,00-32,0
Bahia do Almirantado (1998, 2000)	Martins et al. (2004)	0,15-13,3	271
Estação Antártica Comandante Ferraz	Presente trabalho	0,02-15,0*	0,05-3,84*

n.p= não detectado.

* = valores médios.

Quadro 7. Teor em ng g⁻¹ de solo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Área 1, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 0-10 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
KG 1	nd	0,37	1,47	nd	0,48	0,54	nd	0,79	nd	nd	nd
KG 11	nd	nd	nd	nd	0,12	0,54	nd	1,26	nd	nd	nd
KG 17	nd	0,51	0,01	0,72	1,06	2,32	2,24	4,47	1,10	1,04	2,08
KG 21	nd	1,37	7,77	1,05	3,11	0,97	nd	18,99	0,365	1,46	1,45
KG 32	nd	nd	nd	nd	0,15	0,17	nd	nd	nd	nd	nd
KG 41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 57	nd	nd	nd	1,26	0,82	1,25	nd	nd	nd	nd	nd
KG 60	nd	nd	nd	0,23	0,23	0,19	nd	0,14	nd	nd	nd
KG 62	1,19	2,61	2,01	3,17	1,77	5,30	nd	nd	nd	1,19	nd
KG 66	0,94	7,17	9,57	1,43	5,43	9,28	0,91	nd	nd	1,14	1,07
KG 68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 71	nd	nd	1,5	3,36	12,21	10,8	0,8	nd	nd	nd	nd
KG 80	nd	0,13	1,04	0,11	0,21	0,19	nd	0,82	nd	nd	nd
KG 85	nd	0,12	0,17	0,11	0,31	0,46	nd	nd	nd	nd	nd
KG 90	nd	nd	nd	0,17	0,29	0,52	nd	nd	nd	nd	0,05
KG 97	nd	0,64	0,68	nd	1,02	1,18	0,06	nd	nd	nd	nd
KG 99	0,23	1,30	2,49	1,91	1,23	1,79	0,08	nd	nd	nd	nd
KG 101	nd	nd	0,80	2,36	1,84	7,51	nd	nd	nd	nd	nd
KG 104	0,79	19,13	30,56	10,71	10,12	6,46	1,50	nd	nd	nd	nd
KG 111	0,06	0,81	2,43	0,74	1,05	1,43	0,05	1,73	nd	nd	nd
KG 114	0,45	5,13	14,67	0,98	11,94	14,44	1,31	1,66	nd	nd	0,45
KG 115	0,12	1,03	0,97	0,11	0,56	0,5	nd	nd	nd	nd	nd
KG 122	nd	0,41	0,98	1,84	1,14	1,76	nd	nd	nd	nd	nd
KG 124	nd	nd	0,08	0,23	nd	0,13	nd	0,13	nd	0,09	nd
KG 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 136	nd	nd	nd	nd	nd	0,66	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,14	1,56	2,96	1,17	2,11	2,63	0,26	1,15	0,05	0,18	0,19

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno; ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

Quadro 8. Teor em ng g⁻¹ de solo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Área 2, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 0-10 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
KG 147	nd	1,02	0,81	0,95	1,01	2,62	nd	0,40	nd	0,27	0,8
KG 149	nd	nd	0,59	1,0	1,07	2,12	0,45	1,22	nd	0,25	0,57
KG 151	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	2,61	nd	nd	nd
KG 153	nd	nd	nd	nd	0,14	0,24	nd	nd	nd	nd	nd
KG 164	nd	nd	1,1	1,75	1,1	2,79	nd	nd	nd	nd	nd
KG 172	nd	nd	nd	nd	0,15	0,13	nd	1,74	nd	nd	nd
KG 175	0,01	0,65	1,03	nt	1,02	0,05	0,1	0,68	nd	nd	nd
KG 186	nd	0,33	1,35	2,43	1,11	1,77	nd	nd	nd	nd	0,14
KG 188	nd	0,20	0,58	0,4	0,4	0,78	nd	nd	nd	nd	0,31
KG 190	nd	nd	nd	nd	0,85	0,93	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,001	0,22	0,54	0,65	0,66	1,16	0,05	0,66	nd	0,02	0,18

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

Quadro 9. Teor em ng g⁻¹ de solo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Área 3, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 0-10 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
KG 205	nd	nd	0,59	1,07	2,12	0,45	2,2	1,22	nd	0,25	0,57
KG 207	nd	0,20	0,32	nd	0,37	0,19	nd	4,69	nd	nd	nd
KG 214	nd	nd	0,74	1,50	0,49	0,41	nd	0,72	nd	3,9	0,55
KG 229	nd	nd	nd	nd	nd	2,52	nd	nd	nd	nd	nd
KG 234	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	nd	0,04	0,33	0,51	0,59	0,71	0,44	1,32	nd	0,83	0,22

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

Quadro 10. Teor em ng g⁻¹ de solo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Área 1, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 10-20 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
KG 1	nd	nd	nd	nd	0,11	0,24	nd	nd	nd	nd	nd
KG 11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 17	nd	1,51	1,91	4,04	3,43	3,53	0,42	nd	nd	nd	0,78
KG 21	nd	4,73	6,01	1,00	7,73	1,56	3,18	1,83	0,19	nd	nd
KG 32	nd	0,1	0,07	nd	0,26	0,22	nd	nd	nd	nd	nd
KG 41	nd	nd	nd	nd	nd	0,02	nd	1,01	nd	nd	nd
KG 57	nd	7,89	nd	1,89	10,16	8,15	nd	nd	nd	nd	0,82
KG 60	nd	nd	0,11	0,48	0,34	0,23	nd	nd	nd	5,37	nd
KG 62	nd	1,22	1,37	2,52	2,73	2,57	nd	nd	nd	nd	nd
KG 66	1,07	6,05	13,5	0,73	7,13	8,29	0,74	nd	nd	nd	0,61
KG 68	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 71	nd	nd	2,05	3,84	9,14	43,65	nd	nd	nd	nd	nd
KG 80	nd	0,10	0,29	0,16	0,345	0,24	nd	1,11	nd	nd	nd
KG 85	nd	0,18	0,48	nd	0,51	0,66	nd	1,13	nd	nd	nd
KG 90	nd	nd	0,17	0,33	nd	0,38	nd	nd	nd	nd	0,11
KG 97	nd	0,50	0,65	nd	1,04	1,22	0,04	nd	nd	nd	nd
KG 99	nd	0,17	0,19	0,2	0,64	0,39	nd	nd	nd	nd	nd
KG 101	nd	nd	nd	nd	nd	0,71	nd	nd	nd	nd	nd
KG 104	1,04	9,92	35,64	30,6	10,7	8,82	1,78	nd	nd	nd	nd
KG 111	1,48	10,04	27,95	8,68	10,18	0,74	0,28	0,14	0,22	0,09	nd
KG 114	nd	3,48	5,35	2,84	8,85	14,38	1,22	nd	nd	nd	0,48
KG 115	0,18	1,06	1,92	0,09	0,66	0,87	nd	nd	nd	nd	nd
KG 122	nd	0,45	0,75	1,48	0,68	0,925	nd	nd	nd	nd	nd
KG 124	nd	nd	0,63	1,58	1,8	2,07	nd	nd	nd	nd	nd
KG 126	nd	nd	nd	1,03	nd	nd	nd	nd	nd	3,67	nd
KG 136	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,14	1,82	3,80	2,36	2,93	3,84	0,29	0,20	0,01	0,35	0,14

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

Quadro 11. Teor em ng g⁻¹ de solo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Área 2, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 10-20 cm

NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a	NAF
KG 147	nd	0,65	1,60	2,93	3,3	10,8	0,93	1,39	nd	nd	1,36
KG 149	nd	nd	0,37	0,68	0,93	2,04	nd	1,48	nd	1,20	0,52
KG 151	nd	0,22	0,07	0,13	0,43	0,35	nd	1,50	nd	nd	nd
KG 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 164	nd	nd	0,02	2,72	3,76	5,97	nd	nd	nd	nd	nd
KG 172	nd	0,03	0,07	0,09	0,24	0,29	nd	nd	nd	nd	nd
KG 175	0,01	0,65	1,03	nd	1,02	0,01	0,1	0,68	nd	nd	nd
KG 186	nd	nd	0,26	0,75	0,60	0,47	nd	0,15	nd	nd	0,20
KG 188	nd	0,16	0,28	0,62	0,36	0,30	nd	nd	nd	nd	0,23
KG 190	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	0,001	0,17	0,37	0,79	1,06	2,02	0,10	0,52	nd	0,12	0,23

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno; ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

Quadro 12. Teor em ng g⁻¹ de solo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Área 3, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 10-20 cm

	NAF	ACN	ACE	FLU	ANT	FLUO	PIR	CRI	DIB-a	BEN-b	BEN-a
KG 205	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd	0,24	nd	6,70	0,18
KG 207	nd	nd	0,08	nd	nd	0,08	nd	0,8	nd	nd	nd
KG 214	nd	nd	1,07	2,30	0,49	nd	nd	0,55	nd	nd	nd
KG 229	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 234	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Média	nd	nd	0,23	0,49	0,09	0,01	nd	0,31	nd	1,34	0,03

NAF = naftaleno; ACN = acenaftaleno, ACE = acenafteno; FLU = fluoreno; ANT = antraceno; FLUO = fluoranteno; PIR = pireno; CRI = criseno; DIB-a = dizen (a,h) fluoreno; BEN-a = benzo (a) pireno; BEN-b = benzo (b) fluoranteno.

Quadro 13. Teor em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo, dos hidrocarbonetos alifáticos na Área 1, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 0-10 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
KG 1	nd	7,51	5,50	1,47	0,15	2,59	1,15	0,73	0,19	0,27	0,20	0,28	0,30	8,11	0,41	1,48	0,07
KG 11	nd	nd	0,09	0,25	0,22	0,26	0,25	0,34	0,22	0,34	0,24	0,24	0,22	6,63	0,33	0,21	0,05
KG 17	3,57	7,93	5,34	2,75	1,58	1,13	1,03	1,39	2,29	0,84	0,51	0,92	0,81	5,39	0,49	0,65	0,46
KG 21	1,84	9,71	8,93	10,63	5,23	7,43	4,15	2,78	1,58	0,30	0,22	0,12	0,44	0,04	0,13	nd	nd
KG 32	nd	0,32	0,40	0,96	0,82	0,54	0,21	0,11	0,06	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 41	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,08	0,00	0,11	nd
KG 57	nd	nd	0,86	3,00	3,77	3,12	2,01	1,11	0,63	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 60	1,54	nd	0,01	0,28	0,26	0,18	0,05	0,01	nd	0,23	0,12	0,18	0,20	8,70	0,36	0,30	0,09
KG 62	4,74	30,21	15,39	15,36	10,17	6,90	4,31	3,46	2,05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 66	9,87	107,5	49,54	34,08	14,09	25,30	14,68	11,62	6,18	0,20	0,01	0,02	0,03	0,96	0,03	0,45	0,00
KG 68	1,4	nd	0,09	0,40	0,38	0,34	0,13	0,06	0,02	0,77	0,46	0,55	0,61	16,41	0,78	5,25	3,88
KG 71	2,62	2,20	5,40	14,34	21,07	21,88	15,31	12,62	6,68	nd	nd	nd	nd	1,07	0,09	0,13	nd
KG 80	nd	0,78	0,66	1,20	0,57	0,85	0,41	0,21	0,05	0,11	0,07	0,21	0,36	4,42	2,14	1,54	0,07
KG 85	nd	0,66	0,59	1,31	1,22	1,05	0,59	0,43	0,09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 90	1,28	0,41	0,38	0,52	0,33	0,19	0,14	0,24	0,16	1,20	5,61	0,67	0,45	5,66	0,30	0,12	0,17
KG 97	5,71	4,46	2,74	1,10	3,53	2,39	1,69	1,23	0,66	0,96	0,81	0,91	0,87	8,59	0,88	0,49	0,39
KG 99	4,22	7,28	0,07	0,69	0,37	1,19	2,32	1,66	1,17	3,52	2,19	1,83	1,24	3,37	0,82	0,53	0,19
KG 101	nd	1,97	5,37	11,91	13,00	10,65	7,54	6,67	4,60	nd	nd	nd	nd	0,08	nd	nd	nd
KG 104	9,87	74,48	2,68	5,80	6,92	1,24	2,73	4,13	23,27	nd	nd	nd	nd	0,59	nd	nd	nd
KG 111	6,12	94,72	71,75	31,67	4,01	49,65	27,85	22,94	13,6	0,61	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 114	7,54	34,71	26,75	23,63	7,52	25,94	25,66	21,76	11,75	5,70	3,42	2,74	1,79	7,46	1,07	0,94	0,16
KG 115	nd	nd	nd	0,25	0,24	0,21	0,06	0,01	0,00	0,13	0,10	0,14	0,18	3,77	0,19	0,11	0,15
KG 122	1,46	4,62	4,43	7,37	6,97	5,09	3,35	2,44	1,31	0,03	nd	nd	nd	0,55	nd	nd	nd
KG 124	1,67	0,00	0,00	0,25	0,14	0,01	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	nd	nd	nd
KG 126	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,47	0,13	0,06	0,05	0,31	0,00	0,00	0,00
KG 136	1,86	0,58	1,08	2,58	2,17	1,37	1,04	0,70	0,81	0,02	0,12	0,12	0,25	9,54	0,45	0,26	0,14
Média	2,51	15,0	8,0	6,61	4,03	6,52	4,48	3,72	2,98	0,60	0,55	0,35	0,30	3,57	0,33	0,48	0,22

C11 = undecane; C12 = ; C13 = tridecane; C15 = pentadecane; C17 = heptadecane; C18 = octadecane; C19 = nonadecane; C20 = eicosane; C21 = heneicosane; C22 = n-docosane; C23 = tricosane; C24 = n-tetracosane; C25 = pentacosane; C26 = n-hexacosane; C28 = n-octacosane; C30 = n-triacontane.

Quadro 14. Teor em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo, dos hidrocarbonetos alifáticos na Área 2, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 0-10 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
KG 147	3,88	9,52	5,51	5,55	4,67	3,94	5,28	2,19	1,58	0,59	0,29	0,26	0,23	2,60	0,33	0,35	0,04
KG 149	1,56	0,30	0,83	1,24	1,88	2,14	1,76	1,61	2,15	0,89	0,50	0,48	0,37	2,19	0,31	0,25	0,47
KG 151	nd	nd	0,05	0,06	0,03	0,03	0,09	nd	nd	0,17	0,06	0,18	0,27	3,50	0,52	1,08	0,28
KG 153	nd	nd	0,06	0,13	0,19	0,20	0,11	0,13	0,02	nd	nd	nd	nd	0,36	nd	nd	nd
KG 164	nd	1,07	2,25	5,36	6,34	5,19	3,59	2,47	1,62	nd	nd	nd	nd	0,08	nd	nd	nd
KG 172	nd	0,19	0,03	0,16	0,15	0,13	0,06	0,04	0,09	nd	nd	nd	nd	0,47	nd	nd	nd
KG 175	nd	nd	0,07	0,05	nd	nd	nd	nd	nd	0,76	0,47	0,96	1,18	8,99	0,75	0,50	0,41
KG 186	1,28	2,74	4,21	6,07	3,93	1,93	1,10	0,77	0,65	nd	nd	nd	0,02	2,61	0,10	0,21	0,09
KG 188	1,25	1,21	0,97	2,11	1,56	0,82	0,55	0,69	0,33	8,96	6,23	5,37	3,47	5,35	1,60	0,65	0,10
KG 190	1,43	nd	0,53	1,66	1,53	0,92	0,59	0,45	0,43	0,06	nd	nd	nd	0,09	nd	nd	nd
Média	0,94	1,50	1,45	2,23	1,99	1,53	1,31	0,84	0,69	1,14	0,76	0,73	0,56	2,60	0,36	0,30	0,14

C11 = undecane; C12 = ; C13 = tridecane; C15 = pentadecane; C17 = heptadecane; C18 = octadecane; C19 = nonadecane; C20 = eicosane; C21 = heneicosane; C22 = n-docosane; C23 = tricosane; C24 = n-tetracosane; C25 = pentacosane; C26 = n-hexacosane; C28 = n-octacosane; C30 = n-triacontane.

Quadro 15. Teor em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo, dos hidrocarbonetos alifáticos na Área 3, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 0-10 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
KG 205	nd	nd	0,14	0,35	0,22	0,44	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,04	nd	nd	nd
KG 207	1,14	1,25	1,37	1,86	1,06	0,50	0,18	0,13	0,09	0,14	0,06	0,04	0,35	0,13	nd	nd	nd
KG 214	1,79	3,02	3,96	5,41	3,76	1,74	0,67	0,29	0,29	11,79	6,14	4,35	2,52	3,81	1,20	0,70	0,11
KG 229	nd	nd	0,57	2,05	2,83	2,89	2,34	1,96	1,34	3,39	1,84	1,59	1,09	16,02	1,09	4,45	0,46
KG 234	nd	nd	nd	nd	nd	0,61	nd	nd	nd	3,23	2,09	1,79	1,05	1,28	0,37	0,07	nd
Média	0,59	0,86	1,21	1,93	1,57	1,24	0,65	0,48	0,34	3,71	2,03	1,56	1,00	4,26	0,53	1,05	0,11

C11 = undecane; C12 =; C13 = tridecane; C15 = pentadecane; C17 = heptadecane; C18 = octadecane; C19 = nonadecane; C20 = eicosane; C21 = heneicosane; C22 = n-docosane; C23 = tricosane; C24 = n-tetracosane; C25 = pentacosane; C26 = n-hexacosane; C28 = n-octacosane; C30 = n-triacontane.

Quadro 16. Teor em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo, dos hidrocarbonetos alifáticos na Área 1, das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 10-20 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
KG 1	nd	0,42	0,18	0,48	0,35	0,19	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,10	nd	nd	nd
KG 11	nd	nd	nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,07	nd	nd	nd
KG 17	3,02	9,90	11,79	20,73	17,05	11,12	6,08	4,36	2,07	0,92	0,42	0,45	0,35	4,46	0,49	0,40	0,16
KG 21	1,86	29,77	39,68	16,95	5,23	7,74	16,07	12,13	17,77	10,45	6,74	5,43	3,59	11,71	2,04	0,86	0,45
KG 32	0,00	2,37	2,00	2,30	0,82	1,90	0,92	0,88	1,95	0,05	nd	nd	nd	0,53	nd	nd	nd
KG 41	nd	nd	nd	0,08	0,06	0,02	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,06	nd	nd	nd
KG 57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,31	1,25	0,92	18,10	1,00	10,4	0,06
KG 60	1,27	nd	0,10	0,55	0,68	0,81	0,27	0,03	nd	nd	nd	nd	nd	0,60	nd	0,11	nd
KG 62	3,87	10,33	7,72	11,04	10,21	7,68	4,57	3,49	1,61	0,75	0,37	0,40	0,42	2,85	0,55	0,54	0,23
KG 66	11,8	81,88	38,88	43,64	21,33	23,84	13,33	10,31	5,17	2,77	1,59	1,34	0,96	3,74	0,84	0,76	0,28
KG 68	2,21	5,46	7,40	14,00	16,07	15,24	11,30	9,68	24,83	3,57	1,96	1,74	1,24	4,09	1,05	3,06	0,33
KG 71	2,48	5,34	15,55	45,03	52,80	47,43	30,20	23,21	11,33	5,68	3,03	2,47	1,63	15,10	1,03	0,55	0,20
KG 80	nd	nd	0,26	0,54	0,46	0,38	0,18	0,12	0,07	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 85	nd	10,41	nd	0,22	0,40	nd	nd	nd	2,63	1,29	0,53	0,30	0,08	1,20	nd	nd	nd
KG 90	1,41	0,93	0,71	1,17	0,71	0,36	0,19	0,12	0,08	0,05	0,04	0,04	0,05	2,41	0,14	0,19	0,16
KG 97	12,5	7,52	nd	7,89	9,96	4,24	2,73	2,50	nd	10,87	5,55	3,34	1,86	9,07	1,21	1,00	0,64
KG 99	2,69	2,60	4,28	0,21	3,78	2,23	1,65	0,87	0,42	0,16	0,09	0,03	0,08	nd	nd	nd	nd
KG 101	nd	7,64	1,26	1,93	1,54	1,11	0,58	0,37	0,08	0,07	nd	nd	nd	0,27	nd	nd	nd
KG 104	nd	nd	0,42	1,39	1,44	0,97	0,56	0,49	0,21	0,07	0,04	0,05	nd	0,09	nd	nd	nd
KG 111	12,5	123,2	0,40	6,43	6,75	0,80	2,28	9,10	21,17	10,56	5,38	15,38	2,33	3,37	1,23	0,60	0,17
KG 114	10,6	12,02	nd	6,14	7,76	2,23	0,88	0,22	8,88	8,72	4,47	2,93	1,70	5,17	1,00	0,44	0,29
KG 115	3,22	21,17	22,37	36,89	23,89	35,47	25,38	19,76	9,36	4,40	2,23	1,62	0,97	5,43	0,50	0,21	0,08
KG 122	3,51	6,60	4,15	3,45	3,33	3,48	2,63	1,86	1,05	0,41	0,18	0,20	0,35	4,27	0,52	0,37	0,2
KG 124	1,42	3,07	3,55	5,95	5,10	2,29	1,74	1,05	0,41	0,16	0,01	0,00	0,05	1,17	0,20	0,17	0,03
KG 126	1,71	0,23	1,75	6,74	8,07	5,92	3,76	2,45	1,04	0,43	0,11	0,17	0,25	11,72	0,32	1,30	nd
KG 136	1,81	0,54	1,12	2,50	2,19	1,97	0,59	0,21	0,14	0,04	0,10	nd	0,02	2,67	nd	0,65	nd
Média	0,33	13,13	6,29	9,08	7,69	6,82	4,84	3,97	4,23	2,36	1,31	1,43	0,65	4,16	0,47	0,83	0,13

C11 = undecane; C12 =; C13 = tridecane; C15 = pentadecane; C17 = heptadecane; C18 = octadecane; C19 = nonadecane; C20 = eicosane; C21 = heneicosane; C22 = n-docosane; C23 = tricosane; C24 = n-tetracosane; C25 = pentacosane; C26 = n-hexacosane; C28 = n-octacosane; C30 = n-triacontane.

Quadro 17. Teor em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo, dos hidrocarbonetos alifáticos na Área 2 das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 10-20 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
KG 147	5,22	5,80	5,04	14,40	20,67	19,78	15,28	11,82	6,58	3,14	1,32	0,90	0,67	10,72	0,50	1,41	0,08
KG 149	1,37	0,55	0,92	1,60	2,00	2,16	1,69	1,59	1,12	0,70	0,42	0,53	0,64	9,81	0,99	0,94	0,50
KG 151	nd	5,01	2,34	2,64	1,92	1,26	0,69	0,52	0,18	0,07	0,05	0,06	0,00	0,09	nd	nd	nd
KG 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	0,05	nd	nd	nd
KG 164	1,85	1,79	3,16	7,87	10,11	9,31	6,69	5,10	4,30	2,04	1,11	1,00	0,66	2,49	0,47	1,16	0,34
KG 172	0,00	0,26	0,48	0,70	0,82	0,64	0,59	0,49	0,30	0,03	nd	nd	nd	0,05	nd	nd	nd
KG 173	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,31	nd	nd	nd
KG 175	nd	nd	nd	0,11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
KG 186	nd	nd	0,60	1,68	1,28	0,51	0,19	0,03	0,02	nd	nd	nd	0,01	3,13	0,07	0,74	0,06
KG 188	1,30	0,35	0,14	2,85	2,08	0,94	0,48	0,25	0,32	0,08	0,02	0,16	0,23	7,98	0,37	0,63	0,08
KG 190	0,00	1,30	1,25	2,06	1,37	0,57	0,26	0,05	0,05	0,05	0,07	0,06	0,12	6,26	0,25	0,12	0,07
Média	0,98	1,51	1,39	3,39	4,03	3,52	2,59	1,99	1,29	0,61	0,29	0,27	0,23	4,03	0,27	0,50	0,23

C11 = undecane; C12 = ; C13 = tridecane; C15 = pentadecane; C17 = heptadecane; C18 = octadecane; C19 = nonadecane; C20 = eicosane; C21 = heneicosane; C22 = n-docosane; C23 = tricosane; C24 = n-tetracosane; C25 = pentacosane; C26 = n-hexacosane; C28 = n-octacosane; C30 = n-triacontane.

Quadro 18. Teor em $\mu\text{g g}^{-1}$ de solo, dos hidrocarbonetos alifáticos na Área 3 das amostras de solos e sedimentos da EACF, na profundidade de 10-20 cm

	C 11	C 12	C 13	C 15	C 16	C 17	C 18	C 19	C 20	C 21	C 22	C 23	C 24	C 25	C 26	C 28	C 30
KG 205	1,30	nd	0,04	0,19	0,15	0,43	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	3,07	0,05	0,19	0,11
KG 207	1,19	0,98	0,47	0,76	0,37	0,32	0,06	nd	nd	nd	0,08	nd	0,05	2,35	nd	0,08	nd
KG 214	1,56	1,80	3,57	5,55	3,88	2,05	0,56	0,12	0,14	0,02	0,11	0,04	0,09	4,04	nd	0,16	0,04
KG 229	nd	nd	nd	nd	nd	1,12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,13	nd	nd	nd	nd
KG 234	1,30	nd	0,04	0,19	0,15	0,43	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	0,01	3,07	0,05	0,19	0,11
Média	1,07	0,56	0,82	1,34	0,91	0,87	0,14	0,03	0,03	0,005	0,04	0,008	0,058	1,90	0,02	0,13	0,05

C11 = undecane; C12 = ; C13 = tridecane; C15 = pentadecane; C17 = heptadecane; C18 = octadecane; C19 = nonadecane; C20 = eicosane; C21 = heneicosane; C22 = n-docosane; C23 = tricosane; C24 = n-tetracosane; C25 = pentacosane; C26 = n-hexacosane; C28 = n-octacosane; C30 = n-triacontane.

Os estudos realizados na Baía do Almirantado mostram que os maiores valores de alifáticos e policíclicos aromáticos totais foram encontrados nos pontos coletados em frente a EACF (BÍCEGO, 1996).

No presente estudo, por se tratar de um estudo mais detalhado em toda área do entorno da EACF, as maiores concentrações foram encontradas próximo aos tanques de combustíveis. Os valores dos hidrocarbonetos alifáticos encontrados em frente a EACF mostraram-se ainda superiores ao encontrado por BÍCEGO (1996), indicando que a contaminação do HAS pode estar se agravando ao longo dos anos. No entanto, os níveis encontrados de PAHs apresentaram-se inferiores. Os níveis de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais encontrados nas proximidades da EACF mostram que os hidrocarbonetos de petróleo parecem estar migrando e se acumulando neste local, em função da maior temperatura e, possivelmente, do derretimento do permafrost, permitindo a formação de um “dreno” local onde os hidrocarbonetos de petróleo se infiltram.

Na Figuras 16 e 18 estão representados o mapa de Krigagem (valores interpolados) dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais nos solos e sedimentos da EACF, nas duas profundidades estudadas.

Os HAS e HPAs apresentam perfil da distribuição distintos nas diferentes profundidades. A distribuição dos hidrocarbonetos percorreu desde os tanques de diesel até a estação, sendo que os pontos de maior concentração (representados por cores mais escuras) ocorrem onde se realiza um maior manuseio de óleo diesel. Esses pontos estão próximos aos tanques e onde se localizam os veículos de transporte polares, utilizados na estação (botes, tratores, lanchas, motos, etc.).

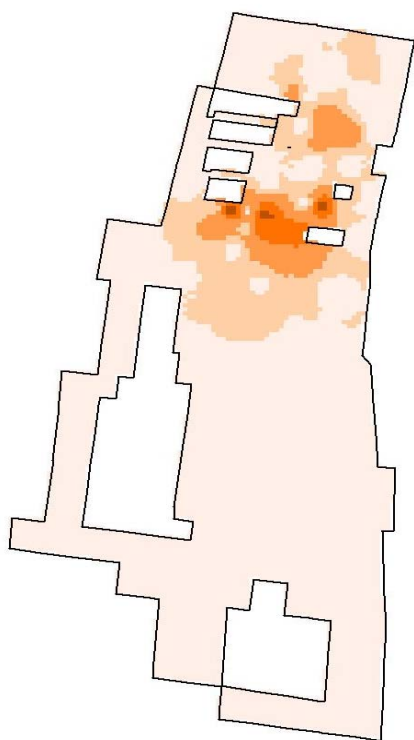
Na profundidade de 10-20 cm há maior expansão da área contaminada destes poluentes, pela redistribuição lateral, com maior frequência de pontos de concentração. Apesar da pouca expansão dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos nas adjacências da EACF, por estar localizada numa região muito vulnerável aos impactos, qualquer nível de contaminação é considerado impactante ao ambiente. GREEN et al., (1995), relata que o óleo diesel é um subproduto do petróleo de difícil decomposição, podendo causar sérios desequilíbrios ambientais. O óleo diesel é formado em sua maior parte por hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, o que indica a maior persistência

deste composto nas proximidades dos tanques, como pode ser observado na Figura 16. Concentrações encontradas dos hidrocarbonetos de petróleo pode corresponder aos muitos pequenos derramamentos, que ocorrem na estação EACF, indicando que pode estar ocorrendo um impacto cumulativo.



Figura 15. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos alifáticos totais, das amostras do entorno da EACF na profundidade de 0-10 cm (a) e 10-20 cm (b).

(a)



(b)



Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos (ng/g)

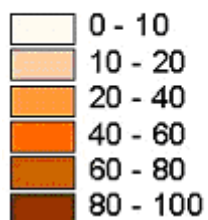


Figura 17. Distribuição espacial dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos totais, das amostras do entorno da EACF na profundidade de 0-10 cm (a) e 10-20 cm (b).

Assim, pode se afirmar que as atividades antrópicas na EACF vêm contribuindo para a introdução destes poluentes no ambiente Antártico local. Esta contaminação dos solos e sedimentos pode vir a afetar a pequena vegetação ou organismos existentes na área, cuja extensão ainda é desconhecida.

Foi verificada uma escassa cobertura de líquens na Área do entorno da estação EACF, que pode ser consequência da maior sensibilidade deste organismo à poluição atmosférica e distúrbios mecânicos (FRANCELINO, 2004). A combinação da Área aos distúrbios mecânicos e a contaminação com petróleo podem conduzir a uma situação de difícil reversibilidade.

Segundo GUIGUER (1994), quando os combustíveis líquidos são liberados no solo, hidrocarbonetos em fase líquida migrarão descendentemente graças à gravidade e às forças capilares. Algum espalhamento horizontal ocorre enquanto hidrocarbonetos em fase líquida migram descendentemente devido, também, as forças capilares e às diferenças na condutividade hidráulica de cada camada do solo.

4.6. Atividade microbiana

No Experimento 1, o comportamento da evolução de CO₂ foi igual para as duas profundidades (0-10 e 10-20 cm), com exceção das amostras Kg 214 e Kg 229. Em geral, a profundidade de 10-20cm apresentou maiores valores de CO₂ evoluído em todas as Áreas. Os valores variaram de 0,05 (µg g⁻¹ de CO₂) a 35 (µg g⁻¹ de CO₂), sendo que, os maiores valores ocorreu nas amostras coletadas na Área 1 (Kg 85 e Kg 97) (Figura 18).

Na Área 1, com exceção da amostra Kg 97, o comportamento do CO₂ evoluído foi de forma linear ao longo do tempo (Figura 18), indicando a possibilidade de obtenção de valores de degradação superiores ao encontrado no período de tempo observado. Segundo LEITA et al. (2003), a atividade microbiana pode ser maior em solos contaminados com hidrocarbonetos, como consequência do maior consumo de energia dos microrganismos para garantir sua sobrevivência. Nesta Área as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo foram superiores as demais, devido ser um ponto de maior manuseio do diesel. Provavelmente, estas fontes de petróleo influenciam na evolução de CO₂, servindo como fonte de carbono e energia para os microrganismos.

Na Área 2, a qual corresponde as amostras Kg 147 e Kg 214, os valores de CO₂ evoluído foram menores em relação a Área 1. O comportamento do CO₂ evoluído foi diferenciado nas duas profundidades, principalmente a

amostra Kg 214, na qual obteve valores de CO₂ evoluído bem maiores em subsuperfície.

A Área 3 representada pelas amostras Kg 220 e Kg 229, a maior produção de CO₂ acumulada foi na profundidade de 10-20cm. A amostra Kg 229, na qual tem uma maior distância da EACF, o CO₂ evoluído reduziu drasticamente, nas duas profundidades. Este comportamento pode estar relacionado ao baixo conteúdo de carbono e nitrogênio orgânico, ou a outros fatores (temperatura, umidade do solo) que podem estar inibindo a atividade biológica. A recalcitrância do material orgânico presente no solo também pode inibir a degradação dos microrganismos, visto que essas amostras apresentam altos teores de P, K, Ca²⁺ e Mg²⁺. AISLABIE (1998), em estudos com biodegradação de hidrocarbonetos em solos da Antártica, relata que apesar da disponibilidade de nutrientes (N e P), e pH alcalino em alguns solos, o baixo conteúdo de água no solo limita as taxas de biodegradação durante o verão austral.

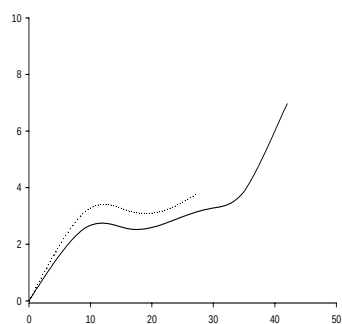
O CO₂ expresso por unidade de carbono indica a labilidade do material orgânico presente no solo, a qual pode ser observada através da relação C:N.

As maiores concentrações de CO₂ evoluído expresso em relação ao carbono orgânico, foram encontradas nas amostras Kg 85, Kg 97 e Kg 220 (Figura19). Este resultado indica que nestes pontos ocorre uma maior labilidade do material orgânico presente nos solo/sedimentos, que é expressa pela qualidade da matéria orgânica. O material orgânico presente nesses solos e sedimentos tem uma menor relação C:N, portanto, é mais fácil de ser degradado pelos microrganismos.

Partindo da afirmação que quanto maior o teor de matéria orgânica no solo maior será a atividade microbiana (SIVIERO et al. (2001), nas amostras Kg 85, Kg 97 e Kg 147, este comportamento foi ao contrário. Isto provavelmente tenha ocorrido por se tratar de solos e sedimentos contaminados com petróleo, que pode inibir a atividade microbiana. No entanto, alguns poluentes presentes em sistemas naturais, podem não estar disponíveis para a degradação microbiana, decorrente da sua complexação com a matéria orgânica e a fração mineral.

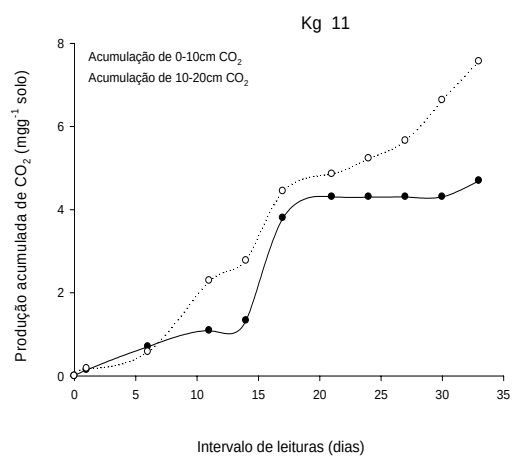
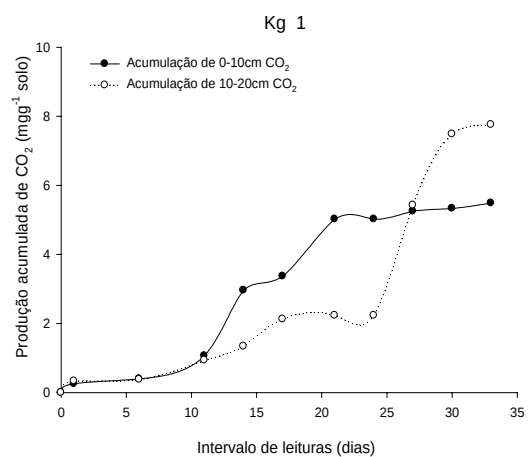
Nos hidrocarbonetos de petróleo, que são compostos hidrofóbicos, a biodegradação tende a aumentar se estes estiverem disponíveis em estado

dissolvido, solubilizado ou emulsificado, já que desta forma, o transporte desses poluentes para as células microbianas será facilitado (SIVIERO, et al., 2001).



No Experimento 2, todas as amostras analisadas foram coletadas próximas do tanque. A produção acumulada de CO₂ por grama de solo, variou de 5 a 16 mg g⁻¹ (Figura 20). Em todas as amostras a atividade microbiana foi mais expressiva em subsuperfície. Após os 15 dias de incubação, no qual foi acrescentados aos solos sacarose, houve um crescente aumento da degradação. Este resultado indica que não há inibição da atividade microbiana ou pela contaminação do solo por petróleo, ou que havia deficiência de substrato para os microrganismos.

As amostras utilizadas neste experimento correspondem a Área 1, as quais apresentam maior teor de hidrocarbonetos de petróleo. A presença deste poluente pode ter influenciado a taxa de CO₂ evoluído, servindo como fonte de carbono e energia. DIAS-JÚNIOR (1998), relata que a contaminação pode ter efeitos negativos, positivos ou não influenciar a respiração do solo.



orgânica e o nitrogênio, nas amostras em superfície. A acumulação destes poluentes pode estar relacionado com as frações granulométricas mais finas e a matéria orgânica, que têm maior capacidade de adsorção destes compostos.

A contaminação dos solos com hidrocarbonetos de petróleo pode vir a resultar num aumento significativo das atividades fisiológicas dos microrganismos no solo. As amostras utilizadas nos experimentos de respirômetria, não apresentaram correlação com os teores de hidrocarbonetos de petróleo.

Quadro 19. Coeficiente de correlação de Pearson entre o teor de hidrocarbonetos monoaromáticos e alifáticos e as frações granulométricas, nutrientes, carbono orgânico total, nitrogênio total e o conteúdo de CO₂ evoluído, nos solos e sedimentos do entorno da EACF na profundidade de 0-10 e 10-20 cm.

	BTEX	Hidrocarbonetos Alifáticos
Profundidade de 0-10 cm		
Areia grossa	-0,1036 ^{ns}	-0,7567*
Areia fina	-0,0023 ^{ns}	0,7150*
Silte	-0,0132 ^{ns}	0,7620*
Argila	0,5023 ^{ns}	0,1099 ^{ns}
pH	0,2029 ^{ns}	0,1641 ^{ns}
P	0,0126 ^{ns}	-0,3319 ^{ns}
K	0,1139 ^{ns}	-0,3993 ^{ns}
Ca ²⁺	-0,3087 ^{ns}	0,3355 ^{ns}
Mg ²⁺	-0,0605 ^{ns}	-0,2999 ^{ns}
CO ₂ -solo	0,1106 ^{ns}	-0,4002 ^{ns}
CO ₂ .CO	0,0856 ^{ns}	-0,4683 ^{ns}
T	-0,1785 ^{ns}	0,4454 ^{ns}
t	-0,1756 ^{ns}	0,4571 ^{ns}
COT	0,5486 ^{ns}	0,7719*
NT	-0,2395 ^{ns}	0,7797*
Profundidade de 10-20 cm		
Areia grossa	0,2707 ^{ns}	-0,3291 ^{ns}
Areia fina	-0,2664 ^{ns}	0,4695 ^{ns}
Silte	-0,3521 ^{ns}	0,3844 ^{ns}
Argila	0,4978 ^{ns}	-0,3783 ^{ns}
pH	0,0301*	0,0434 ^{ns}
P	0,2535 ^{ns}	-0,5059 ^{ns}
K	0,0589 ^{ns}	-0,4683 ^{ns}
Ca ²⁺	-0,3573 ^{ns}	0,6244*
Mg ²⁺	0,5791 ^o	0,6906*
CO ₂ -solo	0,0590 ^{ns}	-0,3045 ^{ns}
CO ₂ .CO	0,0590 ^{ns}	-0,3045 ^{ns}
T	-0,1869 ^{ns}	0,7317*
t	-0,1799 ^{ns}	0,7394*
COT	-0,1261 ^{ns}	0,3060 ^{ns}
NT	0,1384 ^{ns}	0,2809 ^{ns}

ns=não significativo; o=significativo a 10%; *=significativo a 5%; **=significativo a 1%; ***=significativo a 0,1%.

5. CONCLUSÕES

1. O estudo permitiu identificar e mapear uma Área de concentração de hidrocarbonetos monoaromáticos e alifáticos totais no entorno da EACF, com padrões diferenciados de distribuição de Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, com maior expressão superficial para Tolueno, e os demais hidrocarbonetos aromáticos. Dentre os hidrocarbonetos Alifáticos, os compostos que tiveram maior destaque foram o pentadecano, octadecano e pentacosano. Dentre os policíclicos aromáticos os compostos acenafteno, fluoranteno e criseno obtiveram maiores concentrações e área de dispersão.

2. As maiores concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais são encontrados próximos aos tanques de combustíveis.

3. Os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$, dos hidrocarbonetos alifáticos são considerados médios, e em ng g^{-1} dos policíclicos aromáticos são considerados baixos para padrões de contaminação encontrados na Antártica.

4. Devem ser tomadas medidas mitigadoras para remediar as áreas contaminadas com petróleo na EACF.

5. Deve haver otimização no uso dos combustíveis na EACF para evitar ampliação da contaminação existente com compostos derivados de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISLABIE, J.; BALKS, M.; ASTORI, N.; STEVENSON, G. & SYMONS, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica. *Chemosphere*, 39(13):2201-2207, 1999.
- AISLABIE, J.; McLEOD, R. F. Pootencial for biodegradation of hydrocarbons in soil from the Ross Dependy, Antarctica. *Appl Microbiol Biotechnol*, 49 (13):210-214, 1998.
- ALBUQUERQUE, A. M.; PELLIZARI, V.H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; LUZ, A. P. & CORRÊA, D. M. Ecologia microbiana dos solos da antártica. In: SCHAEFER, C.E.G.R., FRANCELINO, M.R., SIMAS. F.N.B.; ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecosystemas Terrestres e Solos da Antártica Marítima*. 2004 . 192p.
- ALBUQUERQUE FILHO, M. R.; SCHAEFER, C. E.; FRANCELINO, M. R.; & SIMAS, F. N. B. Indicadores biogeoquímicos de metais pesados e elementos maiores em solos e coberturas vegetais na Península Antártica. In: SCHAEFER, C.E.G.R., FRANCELINO, M.R., SIMAS. F.N.B.; ALBUQUERQUE FILHO, M.R. *Ecosystemas Terrestres e Solos da Antártica Marítima*. 2004 . 192p.
- ALVAREZ, V. H. & DIAS, L. E. Algumas características físicas, químicas e de fertilidade de uma amostra de solo da Antártica. *Revista Ceres*, 35(199): 323-325, 1983.
- ARIGONY NETO, J.; BREMER, U.F. & SIMÕES, J.C. Variações nas frentes de gelo da Enseada Martel, Ilha Rei George, Antártica, entre 1956 e 2000. *Anais X SBSR. Foz Iguaçu. INPE*. p.709-711, 2001.

- ATLAS, R. M.; BARTHA, R. Microbial ecology: fundaments and applications. Redwood City: Benjamin/ Cummings Publishing, 1992.
- ATLAS, R. M. Petroleum biodegradation and oil spill bioremediation. Marine Pollution Bulletin, v.31, p.178-182, 1995.
- BRAGA, J. M. & DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solos e plantas. Ver. Ceres, 21: 73-85, 1974.
- BRAUN, M.; RAUL F. & SIMÕES, J.C.A. GIS-based glacier inventory for the Antarctic Peninsula and the South Shetland Islands - a first case study on King George Island Geo-Spatial Information Science Quarterly 2 (2000). Proceedings of the SCAR WG-GGI International GIS Workshop on Antarctic King George Island, 6/7 July, Whuan, China. p.15-24, 2000.
- BRASIL, Leis. Coletânea de legislação e jurisprudência. São Paulo, v.21 p. 1965.1998.
- BREMER, J. M.; MULVANEY, C. S. Nitrogen total. In: PAGE, A. L. , eds. Methods of soil analysis. Madison: American Society of Agronomy. P.595-624.1982.
- BÍCEGO, M.C.; WEBER, R.R. & ITO, R.G. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty bay, King George Island, Antarctica. Mar.Pollut. Bull., 32(7):549-553, 1996.
- BÍCEGO, M.C.; ZANARDI, E.; ITO, R.G. & WEBER, R.R. Hydrocarbons in surface sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Pesquisa Antártica brasileira, 3(1):15-21, 1998.
- BROMBERG, S. Distribuição de anelídeos poliquetas na zona costeira rasa da enseada Martel, Baía do Almirantado (Ilha Rei George) USP, Brasil, 277p. 1999 (Dissertação de mestrado).
- CLARK, R. B.; FINLEY, J. S. Occurrence and impact of petroleum on Arctic environments. In: REY, L. (Ed.). The arctic ocean- the hydrographic environment and the fate of pollutants. New York: John Wiley, 1982. p.295-314.
- CRIPPS, G.C. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in Antarctic. Antarc. Sci., 1:307-312, 1989.
- CRIPPS, G. C. & PRIDDLE, J. Hydrocarbons in the Antarctic marine environment. Antarctic Sci., 3:233-250, 1991.

- CRIPPS, C.G. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic. *Marine Pollution Bulletin*, 25(9-12):288-292, 1992a.
- CRIPPS, G.C. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic. *Mar. Pollut. Bull.*, 25:288-292, 1992b.
- CRIPS, G. C.; SHEARS, J. The fate in the marine environment of amino diesel fuel spill from an antarctic research station. *Environ. Monit. And Asses.* 46:221-232, 1997.
- DRAGGAN, S. & WILKNISS, P. An Operating philosophy for the US Antarctic program. *Mar. Pollut. Bull.*, 25:250-252, 1992.
- DIAS-JÚNIOR, H. E.; MORREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. & SILVA, R. Metais pesados, densidade e atividade microbiana em solo contaminado por rejeitos de industria de zinco. *Rev. Bras. de Ciênc. do Solo*, 22: 631-640, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPS, 1997. 212p.
- FRANCELINO, F. R. Geoprocessamento aplicado ao monitoramento ambiental da Antártica Marítima : Solos, geomorfologia e cobertura vegetal da Península Keller. Universidade federal de Viçosa, 2004. 102p (Tese de doutorado).
- GUIGUER, N. Poluição das águas subterrâneas e do solo causado por vazamentos em postos de abastecimentos. *Waterloo Hydrogeologic*.
- GOLDSWORTHY, P. M.; CANNING, E. A. & RIDDLE, M. J. Soil and water contamination in the Larsemann Hills, East Antarctica. *Polar Record*, 39 (211): 319-337. 2003
- GORE, D.B.; REVILL, A.T. & GUILLE, D. Petroleum hydrocarbons ten years after spillage at a helipad in Bunger hills, East Antarctica. *Antarctic Science*, 11(4):427-429, 1999.
- GREEN, G.; SKERRATT, J. H.; LEEMING, R. & NICHOLS, D. Hydrocarbon and coprostanol levels in seawater, sea-ice algae and sediments near Davis Station in Eastern Antarctica: a regional survey and preliminary results for a fuel spill experiment. *Mar. Pollut. Bull.*, 25: 293-303. 1992.

- GREEN, G. & NICHOLS, P.D. Hydrocarbons and sterols in marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica: a survey for human-derived contaminants. *Antarctic Science*, 7(2):137-144, 1995.
- HARRIS, C.M. & MCGILLIVARY, P.A. Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Envir. Sci. Technol.*, 13:1225-1229, 1979.
- KARENTZ, D. Ozone depletion and UV-B radiation in the Antarctic-limitations to ecological assessment. *Mar. Pollut. Bull.* 25: 231-232. 1992.
- KENNICUT, M.C., SWEET, S.T.; FRASER, W.R.; STOCKTON, W.L. & CULVER, M. The grounding of the Bahia Paraiso. Arthur Harbor, Antarctica-1. Distribution and fate of oil spilled related hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 25:509-518, 1991.
- KENNICUTT, M.C.; McDONALD, T.J.; DENOUX, G.J. & McDONALD, S.J. Hydrocarbon contamination on the Antarctic península: I-Arthur harbor subtidal sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 24:499-516, 1992a.
- KENNICUTT II, M.C; McDONALD, T.J.; DENOUX, G.J. & McDONALD, S.J. Hydrocarbons contamination on the Antarctic peninsula – I. Arthur harbor-subtidal sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 24:499-506, 1992.
- KENNICUTT, M.C. & SWEET, S.T. Hydrocarbon contamination on the Antarctic peninsula: III. the Bahia Paraiso – two years after the spill. *Marine Pollution Bulletin*, 25(9-12):303-306, 1992.
- LAW, R.J. & BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*. 29:235-241, 1994.
- LEITA, L.; NOBILI, M. de; MUHLBACHAVA, G.; MONDINI, C.; MACHIOL, L. & ZERBI, G. Bioavailability and effects of heavy metals on soil microbiol biomass during laboratory incubation. *Biology and Fertility of Soil*. 19(2-3):103-108.1995.
- LUZIO, W.; CARRASCO, A. & TORRES, TERESA. Datos químicos de muestras de la isla Rey Jorge, islas Shetland Del Sur. *Ser. Cient. INACH*. 36: 147-150, 1987.
- MARTINS, C.C. Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Bahia do almirantado, Península Antártica. Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, 2001. ??p. (Dissertação de Mestrado).

- MARTINS, C.C.; BÍCEGO, M.C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. *Antarctic Science* 16 (2): 117-122, 2004.
- MAZZERA, D.; HAYES, T.; LOWENTHAL, D. & ZIELINSKA, B. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil at McMurdo Station, Antarctica. *The Science of Total Environment*, 299:65:7, 1999.
- MATTNEY COLE, G. Assessment and remediation of Petroleum contamination sites. Lewis Publishers. 360p. 1994.
- McDONALD, S.J.; KENNICUTT, M.C. & BROOKS, J.M. Evidence of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) exposure in fish from the Antarctic

- FRANCELINO, M.R., SIMAS. F.N.B.; ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Ecossistemas Terrestres e Solos da Antártica Marítima. 2004 . 192p.
- SANTOS, I. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; SIVA-FILHO, E. V.; ALBUQUERQUE, M.A. & ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Contaminantes Antrópicos em Ecossistemas Antárticos: Estado-De-Arte. In: SCHAEFER, C.E.G.R., FRANCELINO, M.R., SIMAS. F.N.B.; ALBUQUERQUE FILHO, M.R. Ecossistemas Terrestres e Solos da Antártica Marítima. 2004 . 192p.
- SEABRA, P. N. Uso da biorremediação em Área impactadas pela indústria de petróleo. In: II Workshop sobre Biodegradação. Embrapa. Campinas-SP, 2001.
- SERRANO, E. & LOPEZ-MARTINEZ, J. Rock glaciers in the South Shetland Islands, Western Antarctica. *Geomorphology*, v.35. p.145–162. 2000.
- SIMPSON, R.D.; SMITH, S.D.A. & POPLE, A.R. The effect of a spillage of diesel fuel on a rocky shore in the Sub-Antarctic region (Macquarie Islands). *Marine Pollution Bulletin*, 31(4-12):367-371, 1995.
- SIVIERO, A. R.; CORAUCCIFILHO, B.; NASCIMENTO, P. M.; SILVA, V. C.; CERQUEIRA, R. S.; TEIXEIRA, P. C. & VENDEMIATTI, J. A. D. S. Biodegradação de óleo diesel através do ensaio respirométrico. Embrapa, 2001, p.193-198.
- SLOAN, N. A. Oil Impacts on cold-water marine resources: a review relevant to Parks Canada's evolving marine mandate. http://parkscanada.pch.gc.ca//library/DownloadDocuments/DocumentsArchive/occasional_paper11_e.PDF (10 maio 2004).
- SPIES, R. B.; RICE, S. D.; WOLFE, D. A.; WRIGHT, B. A. The effects of the Exxon Valdez oil spill on the Alaskan coastal environment. In: EXXON VALDEZ Proceedings of the Exxon Valdez oil spill symposium. Bethesda: American Fisheries Society Symposium, 1996. v.18, p.1-16.
- STARK, S.C. & McIVOR. Assessment of contamination by heavy metals and petroleum hydrocarbons at Atlas Cove Station, Heard Island. *Polar Record*, 39(211): 397-414, 2003.
- STRICKLAND, R. M. The Pacific northwest coast: fossil fuel frontier. *Environment Journal*, v.6, p.25-77, 1990.
- SUCHANEK, T.H. Oil impacts on marine invertebrate populations and communities. *American Zoologist*, v.33, p.510-523, 1993.
- UNEP (United Environment Programme). Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments, reference methods for marine pollution studies. 1991. 97p.

- VOLKMAN, J.K.; HOLDSWORTH, G.D.; NEILL, G.P. & BAVOR Jr., J.H. Identification of natural, anthrogene and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Sci. of Total Envir.*, 112:203-219, 1992.
- WAKEHAN, S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in black Sea sediments. *Mar. Chem.*, 53:187-205, 1996.
- ZANARDI, E.Y.; KHAN, A.R. & TRAN, K. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediments in São Sebastião, S.P, Brasil. *Marine Pollution Bulletin.*, 38:261-267, 1999.
- YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19(13):1467-1476, 1988.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P. Principles of contaminant transport in soil. *Developments in Geotechnical Engineering*. Holanda. Else. Sci. Publishers.v.327,1992.
- YU, Y.; T. L. WADE, J. FANG, S. McDOMALD & J. M. BROOKS. Gás chromatographic-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons metabolites in antarctic fish (*Notothenia gibberifrons*) injected with diesel fuel artic. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 29: 214-246, 1995.

APÊNDICE

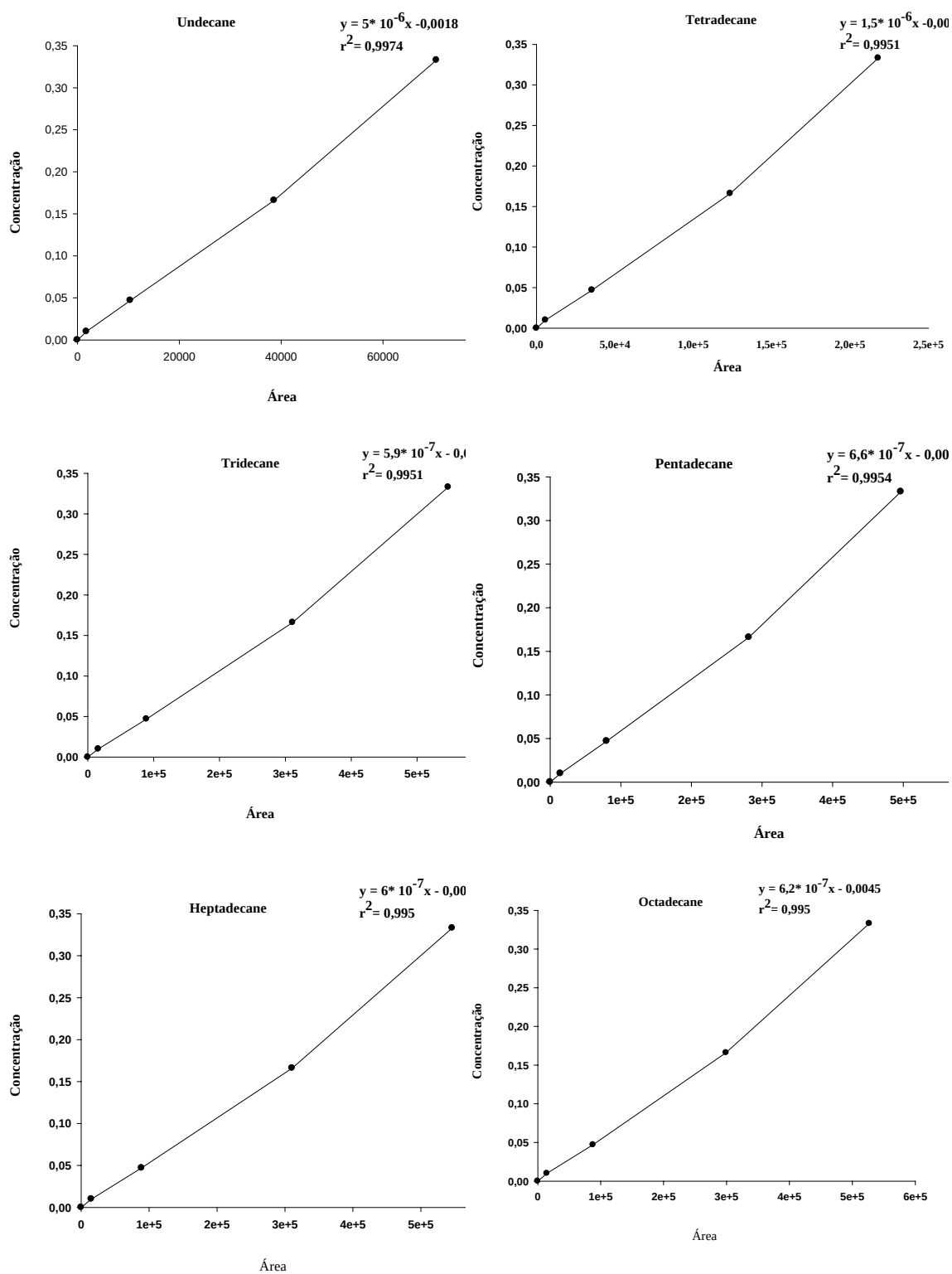


Figura 1A. Curva de calibração dos hidrocarbonetos alifáticos.

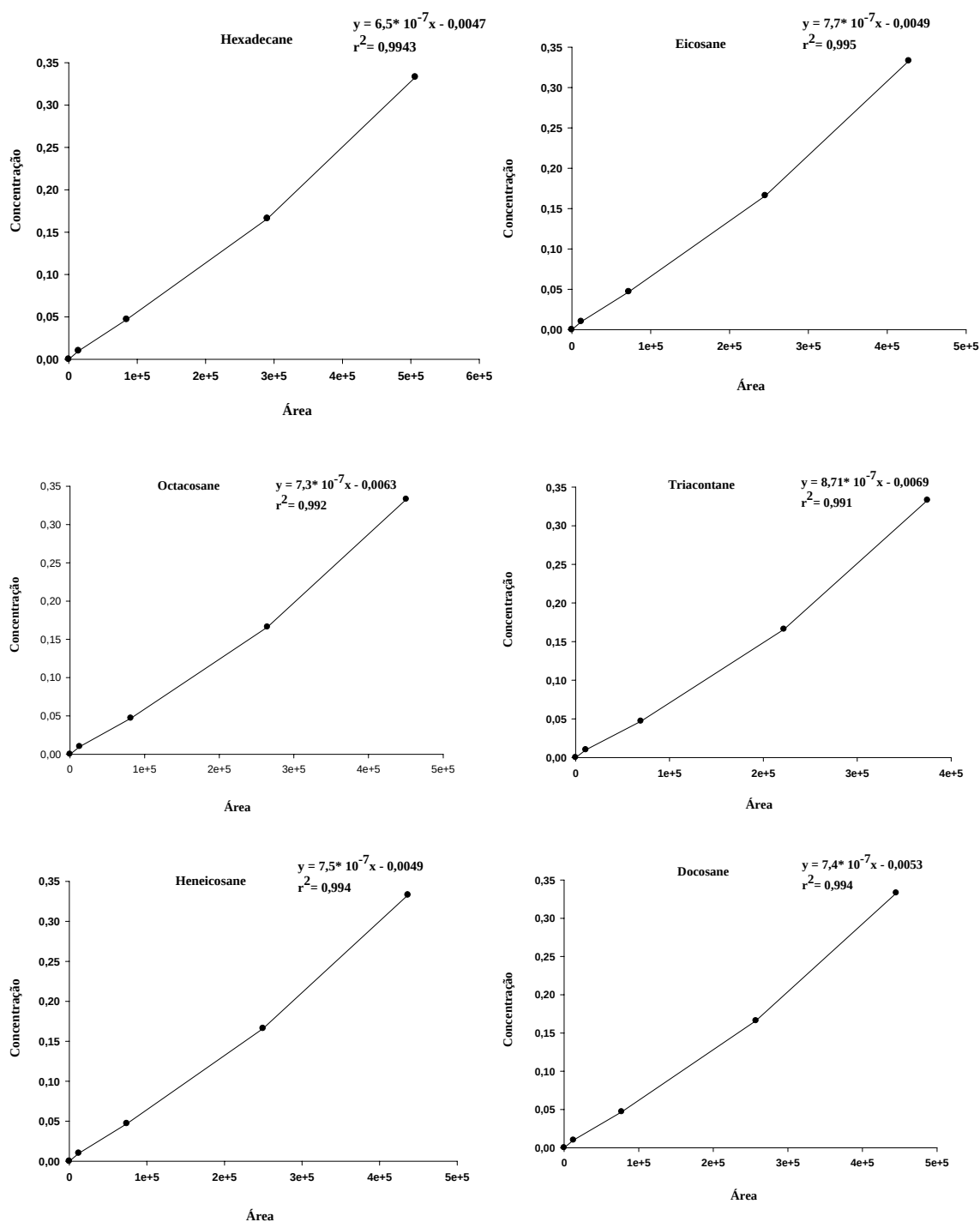


Figura 2A. Curva de calibração dos hidrocarbonetos alifáticos.

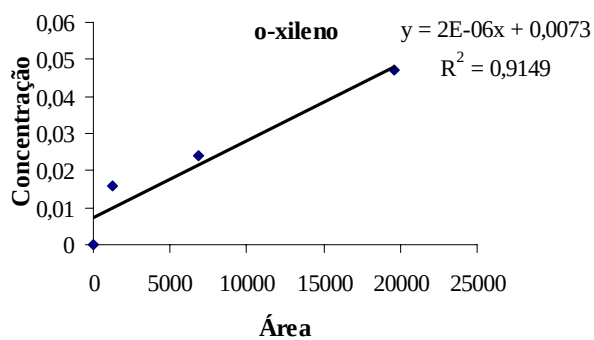
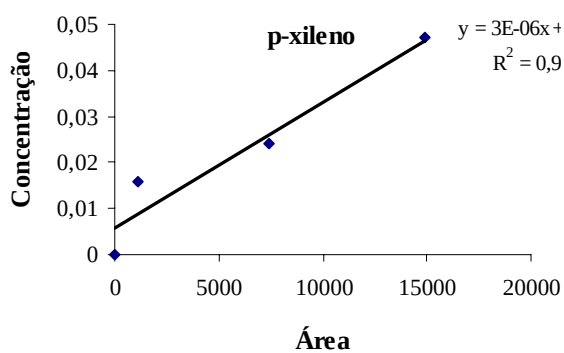
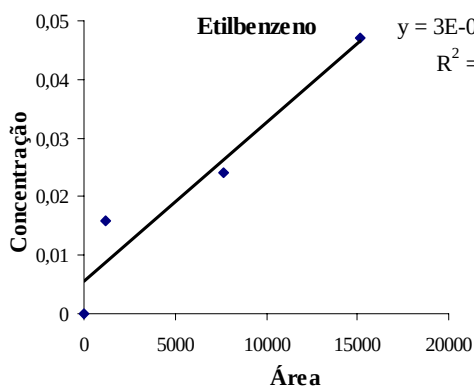
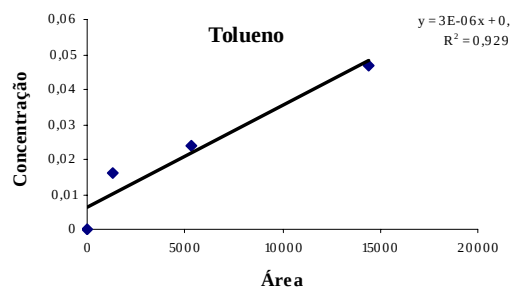
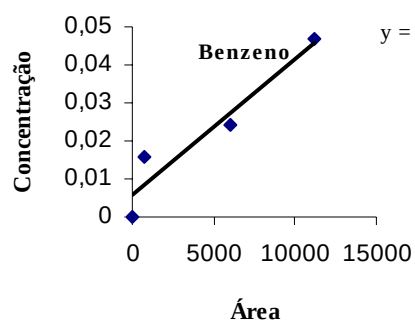
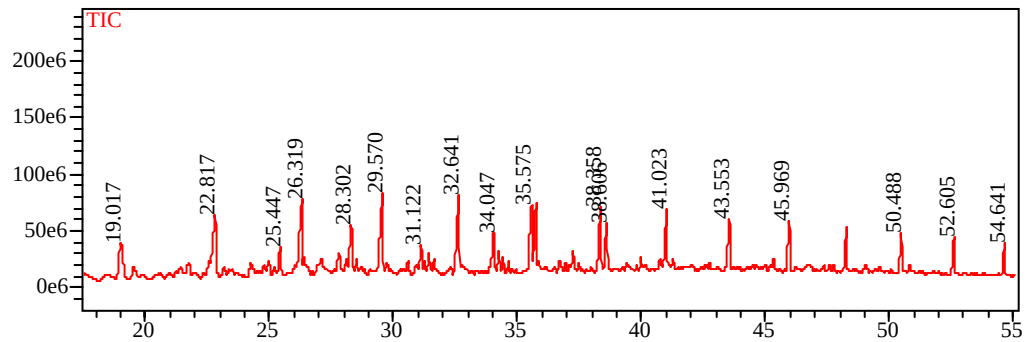


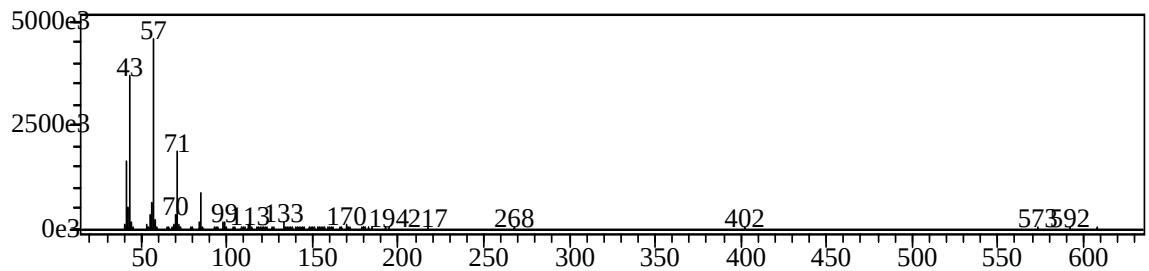
Figura 3A. Curva de calibração dos hidrocarbonetos monoaromáticos.

Cromatograma dos Hidrocarbonetos Alifáticos

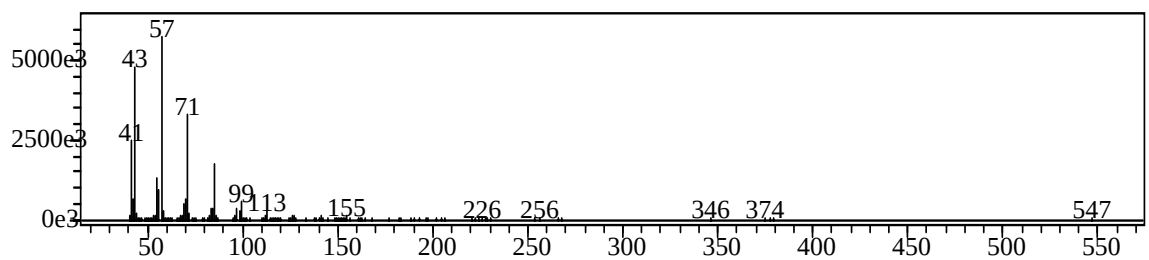
Amostra de óleo diesel utilizado na EACF



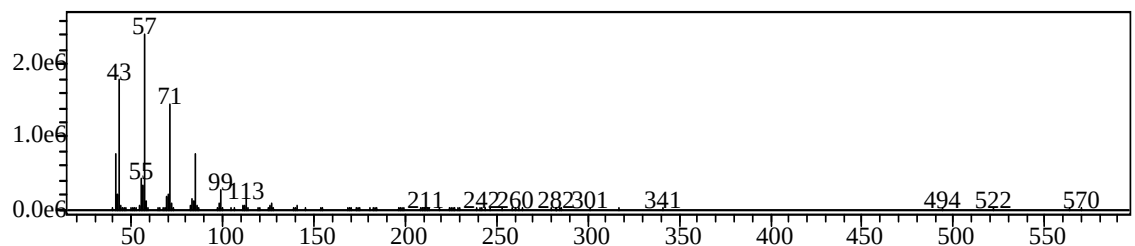
Tempo de Retenção: 19.107



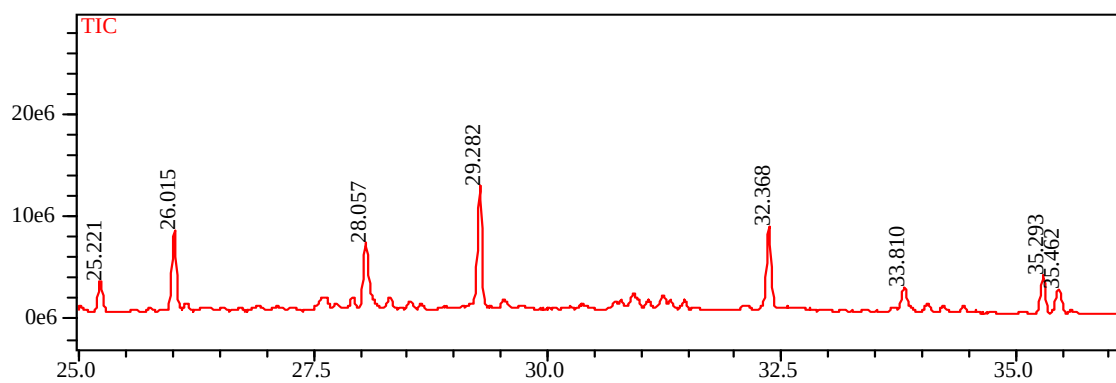
Tempo de Retenção: 32.641



Tempo de Retenção: 43.553

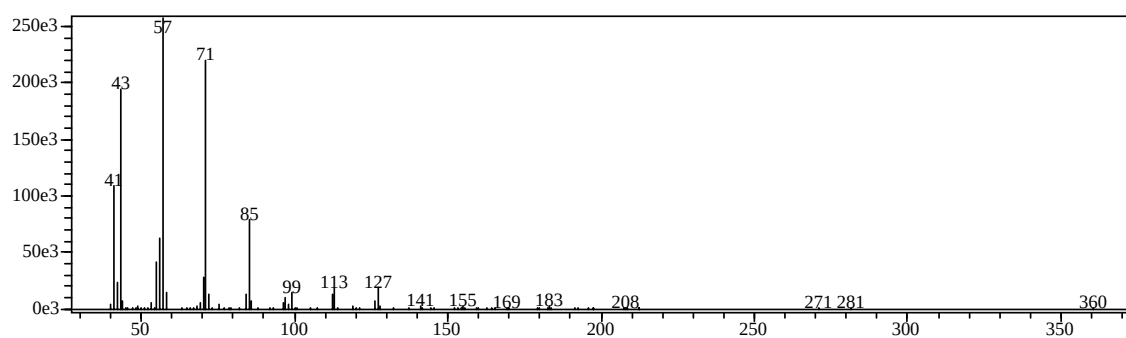


Cromatograma da Amostra Kg 214

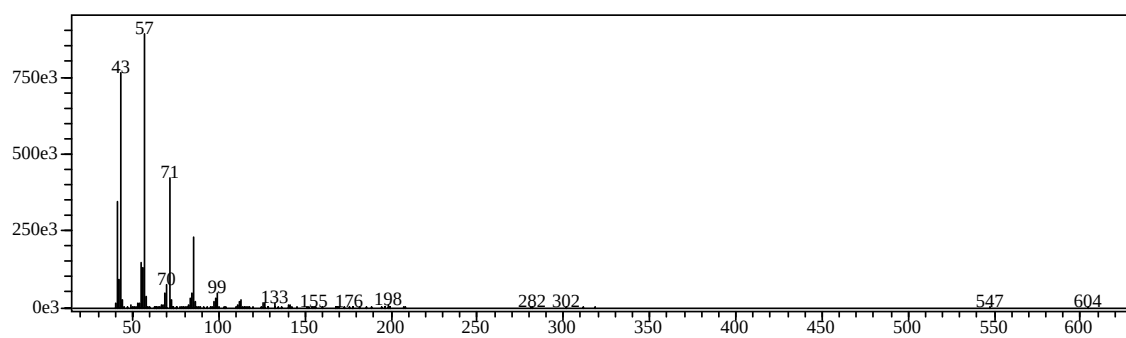


Tempo de Retenção: 25.221

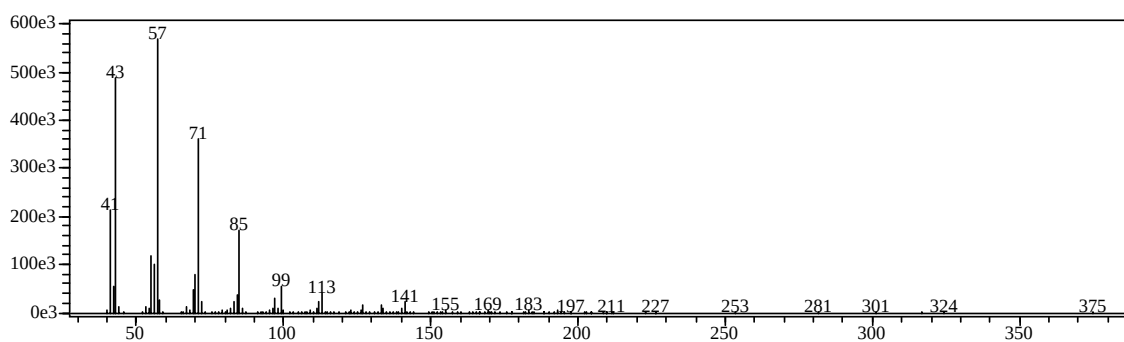
Espectrum de Massa



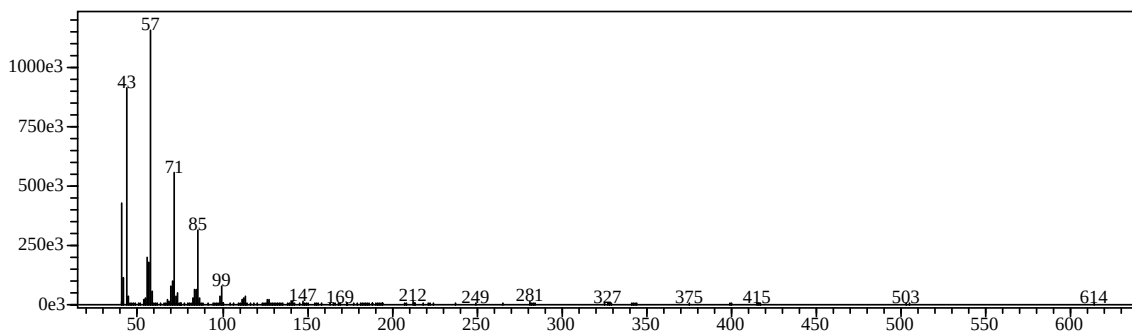
Tempo de Retenção: 26.015



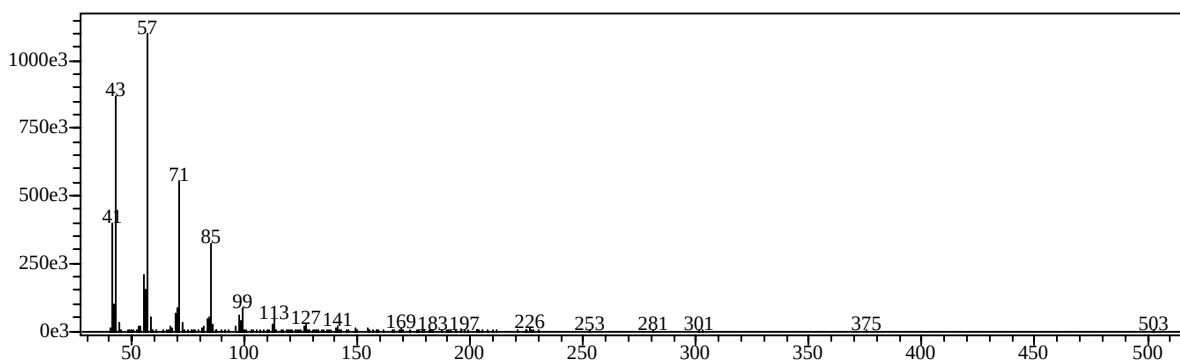
Tempo de Retenção: 28.057



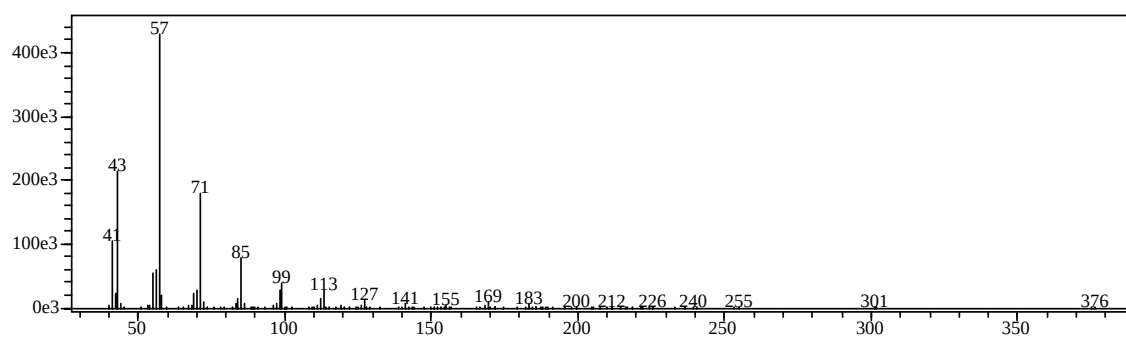
Tempo de Retenção: 29.282



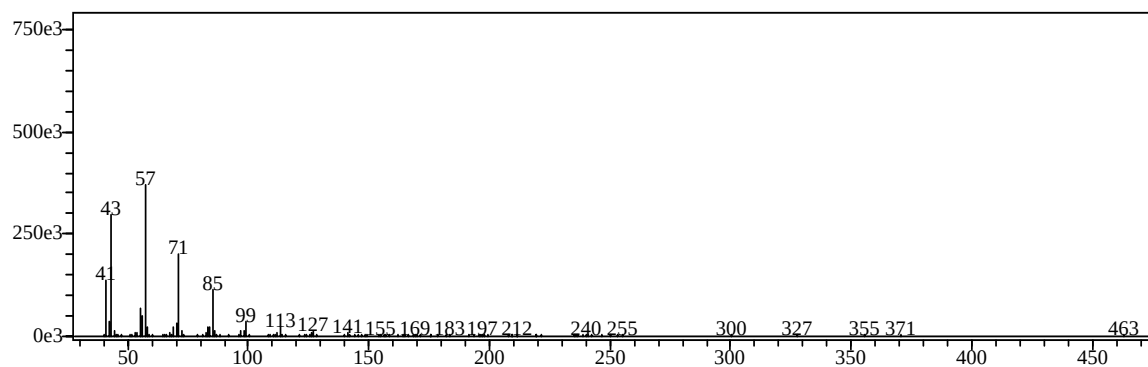
Tempo de Retenção: 32.368



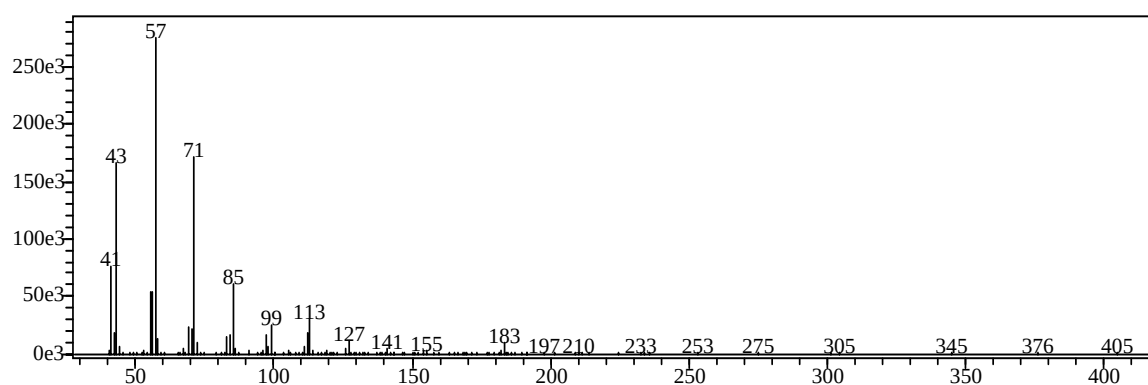
Tempo de Retenção: 33.810



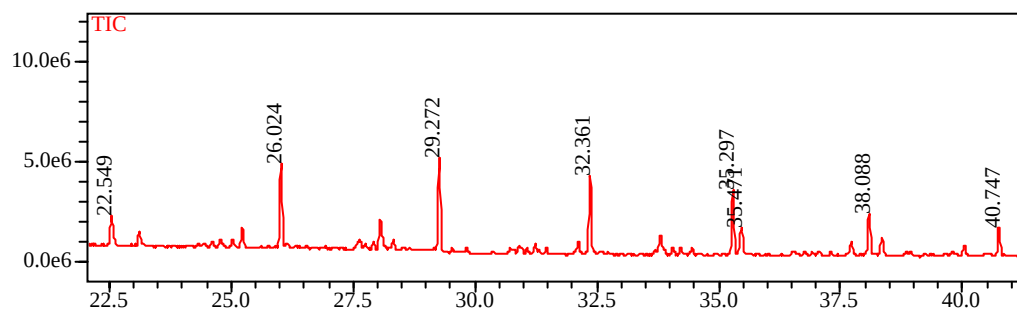
Tempo de Retenção: 35.393



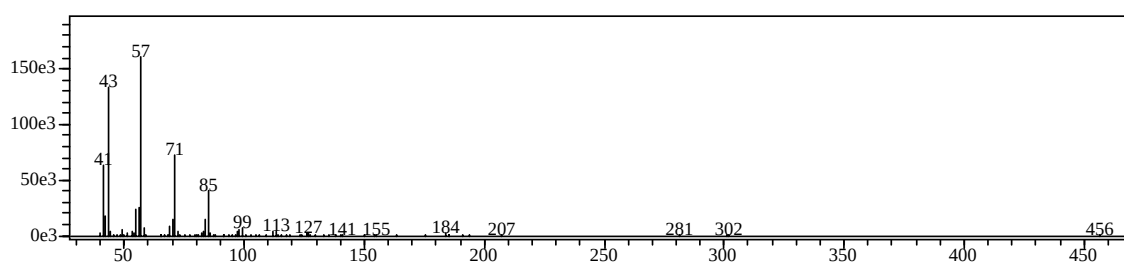
Tempo de Retenção: 35.462



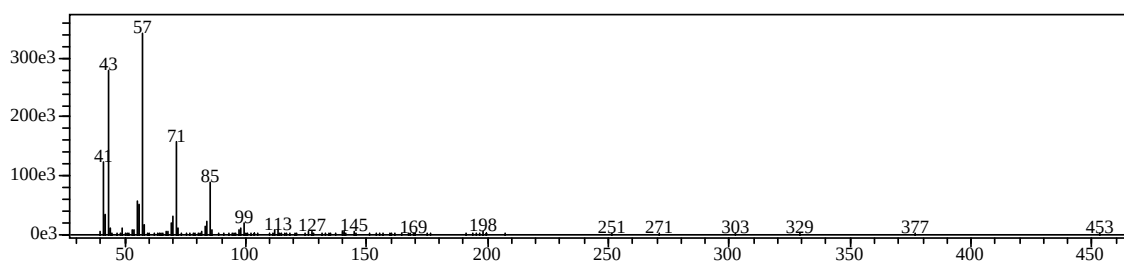
Cromatograma da Amostra Kg 147



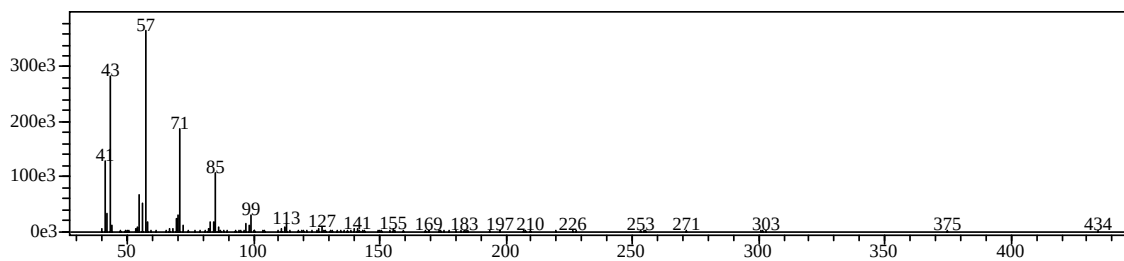
Tempo de Retenção: 22.549



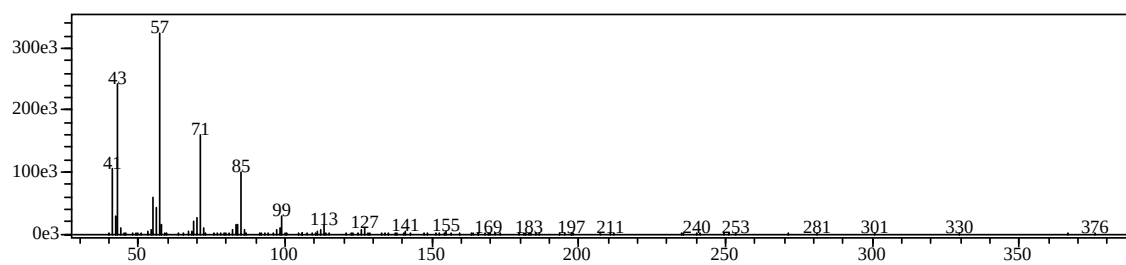
Tempo de Retenção: 26.047



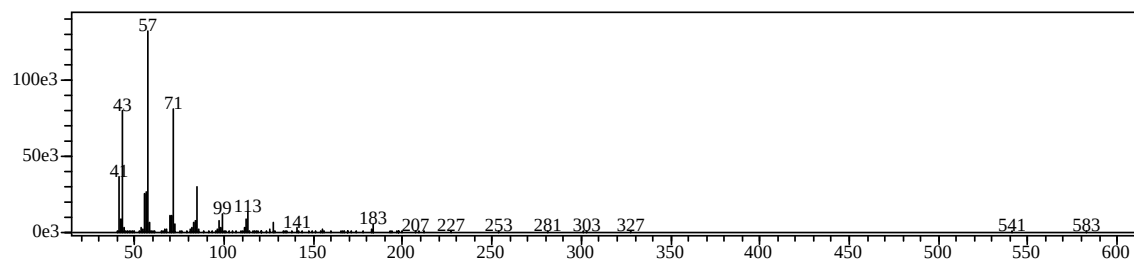
Tempo de Retenção: 32.361



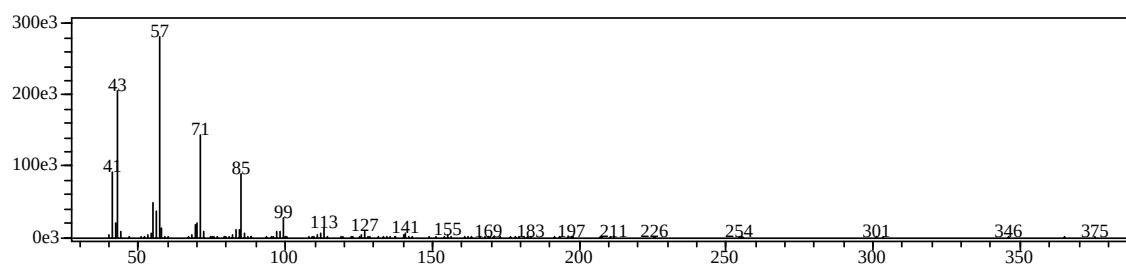
Tempo de Retenção: 35.297



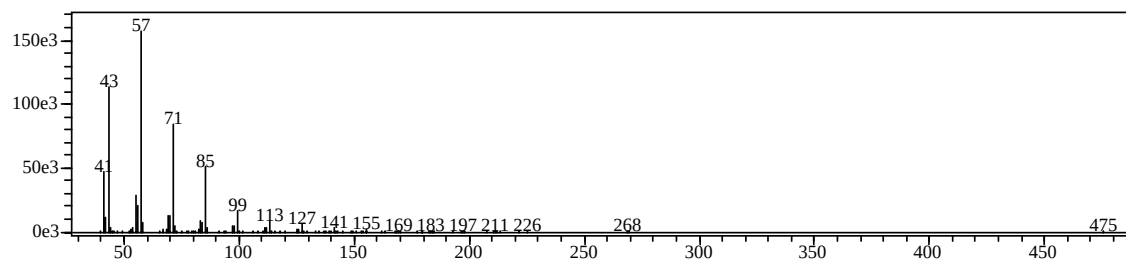
Tempo de Retenção: 35.471



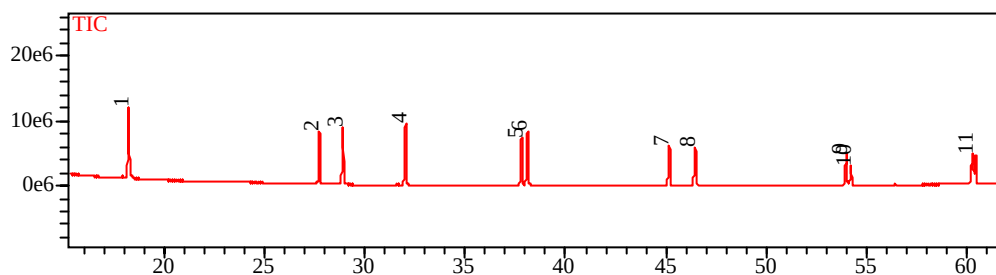
Tempo de Retenção: 38.088



Tempo de Retenção: 40.747



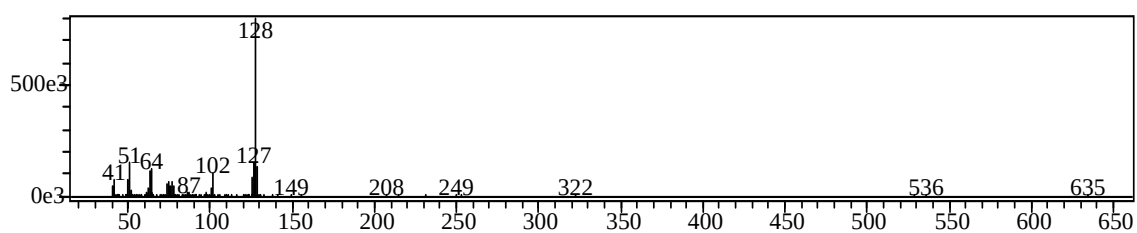
Cromatograma dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos



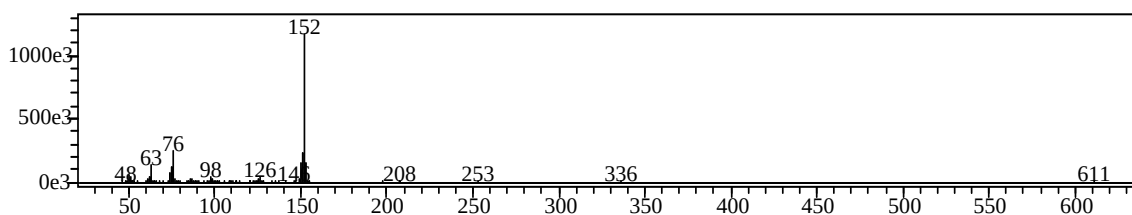
Compostos:

- 1 - Naftaleno
- 2- Acenaftaleno
- 3- Acenafteno
- 4- Fluoreno
- 5- Antraceno
- 6- Fluoranteno
- 7- Pireno
- 8- Criseno
- 9- Diben (a,h)
- 10-Benzo (b) fluoranteno
- 11- Benzo (a) pireno

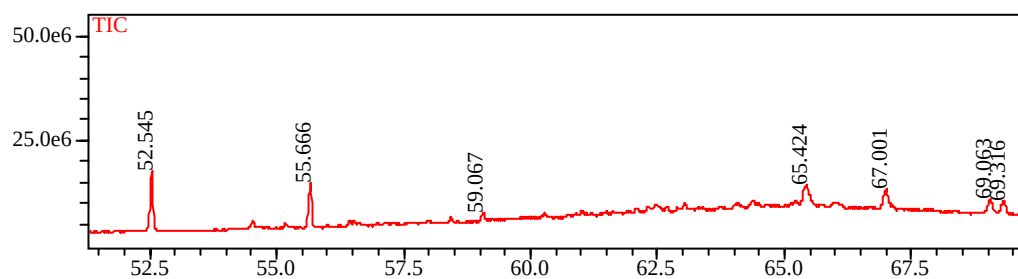
Tempo de Retenção: 18.219



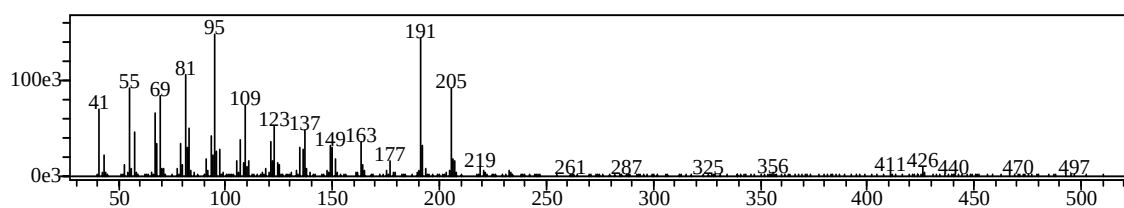
Tempo de Retenção: 27.734



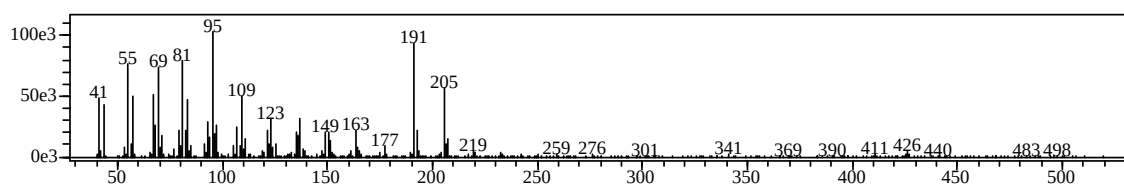
Amostra Kg 21



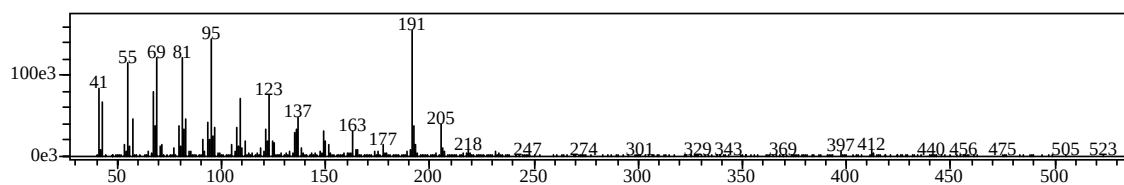
Tempo de Retenção: 69.063 (Naftaleno)



Tempo de Retenção: 69.316 (Antraceno)



Tempo de Retenção: 67.001 (Fenantreno)



Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)