

Produção Científica resultante da Tese ***“Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP : um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho”***.

Dr. César de Castro Martins (Martins, C. C.)

MARTINS, C. C.; M. M. MAHIQUES, M. C. BÍCEGO, M. M. FUKUMOTO & R. C. MONTONE. 2004. “Susceptibilidade Magnética e Policíclicos Aromáticos (PAHs) em Testemunhos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente, SP, Brasil”. In: Resumos da 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) e XXVI Congresso Latinoamericano de Química – 30 de maio a 02 de junho de 2004.

MARTINS, C. C.; M. C. BÍCEGO & R. C. MONTONE. 2005. “Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Testemunhos de Sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP.” In: Resumos da 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 30 de maio e 02 de junho de 2005.

MARTINS, C. C.; M. C. BÍCEGO, M. M. MAHIQUES, M. M. FUKUMOTO & R. C. MONTONE. 2004. “Historical record of organic matter input in sediments cores from Santos and São Vicente Estuary, São Paulo, Brazil.” In: Resumos do 4th International Symposium Environmental Geochemistry in Tropical Countries (4th ISEGTC) - 25 a 29 de outubro de 2004.

Susceptibilidade magnética e policíclicos aromáticos (PAHs) em testemunhos do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente, S.P., Brasil.

* César de Castro Martins (PG)¹, Michel Michaelovitch de Mahiques (PQ)², Márcia Caruso Bicego (PQ)¹, Marina Fukumoto (PG)², Rosalinda Carmela Montone (PQ)¹

¹ Laboratório de Química Orgânica Marinha (LAB-QOM), ² Laboratório de Sedimentologia Marinha: Instituto Oceanográfico da USP, Pça do Oceanográfico, 191, 05508-900, São Paulo – S.P., Brasil. * ccmart@usp.br

Palavras Chave: susceptibilidade magnética, PAHs.

Introdução

A susceptibilidade magnética (SM) tem sido empregada na verificação de diversas formas de combustão, entre elas, a queima de combustíveis fósseis. A assinatura magnética dos processos de combustão está associada à formação de magnetita que se junta ao material particulado atmosférico, chegando ao sedimento marinho¹. Além disso, a SM está associada com o aporte de metais pesados de origem antrópica no ambiente marinho.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) são poluentes prioritários em virtude dos efeitos adversos que podem causar e por estarem associados com uma série de atividades antrópicas como a queima de combustíveis fósseis, derrames de petróleo e a descarga de esgotos.

Embora as análises de PAHs forneçam informações detalhadas das fontes de poluição, elas empregam equipamentos sofisticados além de depender grandes custos e tempo. Para uma exploração inicial onde se faz necessária a coleta de múltiplos pontos antes de uma avaliação precisa da área de estudo, a SM surge como alternativa rápida e econômica para se conhecer a extensão do impacto antrópico em sedimentos marinhos.

O objetivo deste trabalho é mostrar a aplicabilidade da SM como ferramenta de avaliação da poluição através da comparação com dados de PAHs de testemunhos coletados na região do Complexo Estuarino de Santos e São Vicente, SP, área caracterizada por intensa atividade industrial, portuária e de ocupação humana.

Material e Métodos

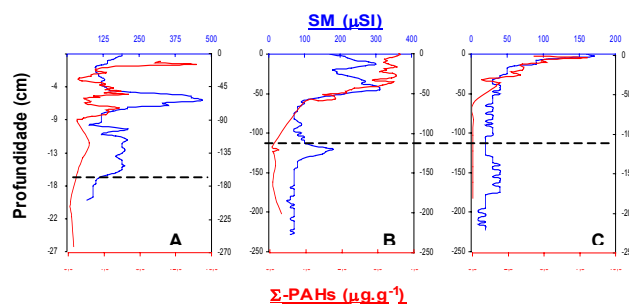
Sedimento de três testemunhos foi amostrado em intervalos de 2 cm para análise de PAHs, realizada através de extração em Soxhlet, fracionamento em coluna de adsorção (sílica e alumina) e injeção dos extratos em cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (GC-MS).

A SM foi medida em cada testemunho em intervalos de 2,5 cm, através de um medidor de suscetibilidade magnética Bartington MS 2C.

Resultados e Discussão

A figura a seguir mostra os perfis dos três testemunhos com relação à soma dos PAHs quantificados (Σ -PAHs, em $\mu\text{g.g}^{-1}$ sedimento seco) e

susceptibilidade magnética (SM, em μSI) em função da profundidade do testemunho (em cm).



Nos três testemunhos, foi verificado um decréscimo na Σ -PAHs nos 60 cm iniciais. A linha de base (concentração de PAHs associada a fontes naturais, p.ex., perileno) ocorre a partir de 180 cm para o testemunho A e 100 cm para os demais.

Os perfis de SM mostraram uma tendência semelhante à da distribuição da Σ -PAHs.

O coeficiente de correlação de Pearson (r) entre os dados de Σ -PAHs e SM foi significativo ($p < 0,05$) para os testemunhos B (0,71) e C (0,85). O valor de r para o testemunho A (0,30) não foi significativo ($p = 0,09$) indicando que a variação entre os dados de Σ -PAHs e SM ao longo desta coluna sedimentar pode estar sendo influenciada por uma terceira variável, p. ex., granulometria¹.

Desta forma, a análise granulométrica auxiliará na normalização dos parâmetros, permitindo uma avaliação ainda mais precisa.

Conclusões

A comparação entre os perfis de SM e Σ -PAHs e o coeficiente de correlação de Pearson mostrou a aplicabilidade desta técnica na avaliação preliminar da poluição em sedimentos marinhos.

Com a determinação da SM se torna possível escolher um número menor de amostras e mais significativas para um estudo de introdução crônica de hidrocarbonetos ou do histórico da poluição ao longo de uma coluna sedimentar.

Agradecimentos

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

¹ Morris, W. A.; Versteeg, J. K.; Marvin, C. H.; McCarty, B. E. e Rukavina, N. A. *Sci. of the Total Envir.* **1994**, 152, 153-160.

Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em testemunhos de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, S.P.

* César de Castro Martins (PG), Márcia Caruso Bicego (PQ) & Rosalinda Carmela Montone (PQ).

Laboratório de Química Orgânica Marinha (LAB-QOM), Instituto Oceanográfico da USP, Pça do Oceanográfico, 191, 05508-900, São Paulo – S.P., Brasil. * ccmart@usp.br

Palavras Chave: hidrocarbonetos, testemunhos, sedimentos.

Introdução

Os sistemas estuarinos são ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde atividades humanas, como ocupações populacional e industrial são intensivas.

O Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, localizado na porção central do Litoral do Estado de São Paulo, tem se destacado como um dos principais pólos econômicos do Brasil, devido ao complexo petroquímico e siderúrgico, ao Porto de Santos e à aptidão turística da região.

O rápido desenvolvimento, a partir da década de 40, resultou na degradação do ecossistema local devido à introdução de esgotos e efluentes não-tratados.

O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações de hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos de testemunhos, para traçar o histórico da contribuição destes compostos ao longo dos últimos 100 anos, relacionando as variações com a ocupação urbano-industrial da região.

Material e Métodos

Três testemunhos de sedimento foram coletados em áreas próximas a fontes pontuais de poluição como, o lixão do Alemoa (CQ1), o terminal petrolífero do Alemoa (LSR) e próximo do acesso ao Pólo Industrial de Cubatão (LCN). Os testemunhos foram amostrados em intervalos de 2 cm.

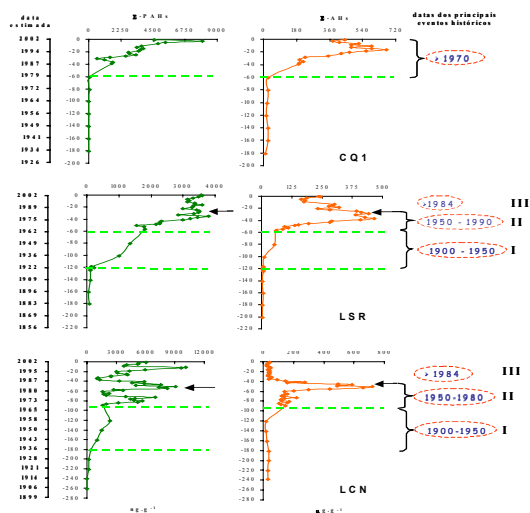
A análise de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos foi realizada através de extração em Soxhlet, fracionamento em coluna de adsorção (sílica e alumina) e injeção dos extratos em cromatógrafo a gás acoplado a um detector de ionização de chama (FID) e a um espectrômetro de massa (MS).

A data estimada de cada seção dos testemunhos foi obtida a partir do método geocronológico baseado no teor de carbonato biodetrítico^{1,2}.

Resultados e Discussão

A Figura a seguir mostra os perfis de distribuição da concentração dos PAHs totais (Σ -PAHs) e dos hidrocarbonetos alifáticos totais (Σ -AHs).

A distribuição da Σ -PAHs e Σ -AHs no testemunho CQ1 foi relacionada à deposição de resíduos sólidos no morro do Alemoa, iniciada na década de 70.



Nos testemunhos LSR e LCN, os registros da influência antrópica de hidrocarbonetos podem ser vistos em três momentos:

(I): um leve aumento na concentração destes compostos sugere o início das atividades industriais e a ocupação populacional do estuário; (II): um elevado aumento nos valores de hidrocarbonetos é relacionado à implantação dos pólos petroquímico e siderúrgico e das atividades turísticas, impulsionadas pela inauguração da Via Anchieta (anos 50) e Rodovia dos Imigrantes (anos 70); (III): a diminuição na concentração da Σ -AHs ocorreu como resultado da adoção de medidas de controle de poluição por parte das indústrias.

Conclusões

Pela análise de hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em testemunhos do Estuário de Santos e São Vicente, foi possível associar o aporte destes compostos ao início e desenvolvimento das atividades no Pólo Industrial de Cubatão e no Porto de Santos, a deposição de resíduos sólidos no morro do Alemoa, e ao controle da introdução de poluentes pelas indústrias.

Agradecimentos

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

¹ Fukue, M., Nakamura, T., Kato, Y. & Naoe, K. 1996. *Soils Found.*, **36**: 51-60.

² Fukue, M., Nakamura, T., Kato, Y. & Yamasaki, S. 1999. *Eng. Geol.*, **53**: 131-137.

HISTORICAL RECORD OF ORGANIC MATTER INPUT IN SEDIMENT CORES FROM SANTOS AND SÃO VICENTE ESTUARY, SÃO PAULO, BRAZIL.

César de Castro Martins ¹, Márcia Caruso Bicego ¹, Michel Michaelovitch de Mahiques ², Marina Midori Fukumoto ² & Rosalinda Carmela Montone ¹.

¹ Laboratório de Química Orgânica Marinha (LAB-QOM), ² Laboratório de Sedimentologia Marinha: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP), Pça do Oceanográfico, 191, 05508-900, São Paulo – S.P., Brazil. [e-mail: ccmart@usp.br](mailto:ccmart@usp.br) ¹ & mahiques@usp.br ².

Four sediment cores (A, B, C and D), collected from the Santos and São Vicente Estuary (São Paulo, Brazil), were used to reconstruct a history of organic matter input in the region. The study area has been characterized by intensive anthropogenic activities for the last 100 years. The increase of urbanization and industrialization processes near the margins of the estuary, mainly 20 to 50 years ago, has been responsible for the degradation of the mangrove vegetation, the discharge of sewage and pollutants, and consequently, this has affected the input of organic matter and sedimentary deposition. The sediments were analyzed in terms of silt and clay (% mud), C/N ratio (based on organic carbon and total nitrogen) and the contents of biogenic and anthropogenic hydrocarbon biomarkers (aliphatic hydrocarbons). In general, the sub samples were collected in 2 cm intervals for all the columns, for the grain size and bulk organic matter analysis. Hydrocarbons were analyzed every 2 cm in subsections for superficial sediments (0 to 40 cm for A and B; 0 to 60 cm for C; 0 to 90 cm for D) and one sub sample each 20 cm up to the core bottom. Organic carbon and total nitrogen were determined with a LECO CNS2000 analyzer after the total elimination of the calcium carbonate while the grain size were analyzed by a Malvern 2000 sediment meter. Aliphatic hydrocarbons were determined by GC-FID after Soxhlet extraction, clean up and fractioning by an adsorption column (silica and alumina) ^a. Aliphatic hydrocarbons were available through the sum of terrestrial n-alkanes ($\Sigma\text{-C}_{27}+\text{C}_{29}+\text{C}_{31}$), the sum of marine n-alkanes ($\Sigma\text{-C}_{15}+\text{C}_{17}+\text{C}_{19}$), the carbon preference index (CPI) ^b and the total aliphatic hydrocarbons ($\Sigma\text{-AHs}$) ^c. The % mud shows that the study area is a depositional area with medium to fine sand. However, the lower core depth has a variable tendency, alternating fine and sandy sediments. Probably, it can be associated with the settlement and garbage disposal in a hill, near site A, and sweep activities near sites C and D. Data from C/N ratio (> 16,0), CPI (> 4,0) and the large predominance of terrestrial over marine n-alkanes indicated that the origin of organic matter in this area is, firstly, from continental input. A large number of small rivers that discharges in the estuary bring a large amount of suspended material rich in organic matter from terrestrial origin. Peaks in the $\Sigma\text{-C}_{27}+\text{C}_{29}+\text{C}_{31}$ (e.g. 100 and 160 cm (B) and 160 cm (C)) can be associated with an additional terrestrial input by flooding from occasional high rainfall periods. The higher concentrations of $\Sigma\text{-AHs}$ (> 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ dry sed.) were found between 60 and 0 cm (A and C) and 100 to 40 cm (D) indicating anthropogenic contributions of hydrocarbons. The distribution of $\Sigma\text{-AHs}$ and n-alkanes show that the high concentration can be associated with oil hydrocarbons from the garbage disposal (site A), the increase of ship traffic in the estuary (after the establishment of an industrial complex in this area) and the input of untreated waste from metallurgic and petrochemical industries (site C and D). A decrease of hydrocarbon concentration between 30 and 0 cm (C) and 50 to 0 cm (D) seems to be associated with the estuary preservation program that results in the improvement of waste treatment and decrease of organic pollutants input in this area. The results show that the organic matter in the sediments of the Santos and São Vicente Estuary have a terrestrial origin, characterized by biogenic input in sediments near the core bottom and by petrogenic contributions in the sub samples closer to the top of the columns analyzed. The authors would like to thank FAPESP for their financial support (n^o: 01/10704-8).

Bibliography:

^a MARTINS, C. C.; M. C. BÍCEGO, S. TANIGUCHI & R. C. MONTONE. 2004. *Antarc. Sci.* **16**: 117-122.

^b ABOUL-KASSIM, T. A. T. & B. R. T. SIMONEIT. 1996. *Mar. Chem.* **54**: 135-158.

^c READMAN, J. W.; G. FILLMANN, I. TOLOSA, J. BARTOCCI, J. -P. VILLENEUVE, C. CATINNI & L. D. MEE. 2002. *Mar. Pollut. Bull.* **44**(1): 48-62.