

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS  
NAS PROXIMIDADES DO BAIRRO DE TAPERA NO SUL DE  
FLORIANÓPOLIS.**

**Aluno: Vinícius Praia Carvalho**

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rosângela Assis Jacques**

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, dezembro de 2016.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA**

**MONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS  
NAS PROXIMIDADES DO BAIRRO DE TAPERA NO SUL DE  
FLORIANÓPOLIS.**

**Vinícius Praia Carvalho**

Dissertação realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>.  
Rosângela Assis Jacques, apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento  
parcial dos requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

Porto Alegre, dezembro de 2016.

## **DECLARAÇÃO DE OUTORIA**

A presente dissertação foi realizada pelo autor e orientada pela Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosângela Assis Jacques, com algumas colaborações de colegas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental e Oleoquímica (LAAO), nos laboratórios do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul no período entre agosto de 2013 e dezembro de 2016.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosângela Assis Jacques

Orientadora

Vinícius Praia Carvalho

Mestrando

## **AGREDECIMENTOS**

**A professora e orientadora Dr<sup>a</sup> Rosângela Assis Jacques pela ajuda, paciência, confiança e orientação durante a realização deste trabalho.**

**Aos meus chefes Ellen e Alexandre que permitiram usar os recursos da empresa NSF Bioensaios e também por me apoiarem nesse momento da minha carreira.**

**A professora Dr<sup>a</sup> Silvana pela colaboração na etapa final do trabalho.**

**Ao colega Sr Allan pelo adminículo na elaboração e ensinamentos durante o trabalho.**

**Aos meus colegas da NSF Bioensaios Ana Paula, Camila, Mariana, Pâmela e a ex-colega Jaqueline que por vários momentos me ajudaram na parte experimental do trabalho. Devo uma caixa de chocolate para cada.**

**Ao meu colega Tiago Souza pela paciência e apoio com os ensinamentos estatísticos.**

**Aos meus colegas e amigos de sala Andrea e Everton pela ajuda no trabalho e por fazer a minha rotina mais agradável.**

**As minhas famílias Praia, Prado, Carvalho e Almeida por estarem sempre presentes e me alegrando.**

**Ao meu “paidastro” Cesar e a minha mãe Patrícia por constantemente me amarem e por incentivarem o meu crescimento profissional.**

**A minha linda filha Melissa que tem o poder de iluminar a minha vida com o seu sorriso.**

**A minha esposa, parceira, estabanada e amável namorada Simone por me fazer sentir muito amado; e por estar proporcionado os anos mais felizes da minha vida desde uma praia chuvosa.**

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	X
RESUMO .....	XII
ABSTRACT .....	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO.....	5
3.2 TPH.....	7
3.3 n-ALCANOS.....	10
3.4 HPA.....	11
3.5 ALCANOS ISOPRENOIDES.....	12
3.6 MATERIAL COMPLEXO NÃO RESOLVIDO.....	13
3.7 TPH BIOGÊNICO.....	15
3.8 TÉCNICA DE ANÁLISE.....	16
3.8.1 Cromatografia gasosa bidimensional.....	18
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM.....	22
4.2 SOLVENTES E REAGENTES.....	25
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS.....	25
4.4 ANÁLISES DOS HIDROCARBONETOS.....	27
4.4.1 Cromatografia gasosa monodimensional.....	28
4.4.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente.....	28
4.5 AVALIAÇÃO DE INDICADORES.....	29
4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	30
5 RESULTADOS.....	31
5.1 AVALIAÇÃO TPH E N-ALCANOS.....	31
5.2 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA.....	44
5.3 Avaliação dos isoprenóides.....	51
5.4 Avaliação Ponto 2.....	53
5.4.1 Análise GC-FID.....	53
5.4.2 Análise GC × GC-TOFMS.....	55

6	CONCLUSÃO.....	64
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos físicos e químicos que podem ocorrer em uma mancha de óleo no ambiente aquático(18). .....	6
Figura 2: Compostos constituintes do TPH (19). .....	9
Figura 3: Estrutura básica de n-Alcanos. ....	10
Figura 4: HPAs prioritários estabelecidos pela EPA. ....	12
Figura 5: Molécula do Pristano e Fitano e sua formação na natureza a partir do fitol (22)(36). .....	13
Figura 6: Perfil cromatográfico do processo de transformação do óleo bruto no decorrer de 53 meses (perfil cromatográfico de a até ao f) (14) (40). .....	15
Figura 7: Esquema de um sistema de cromatografia gasosa bidimensional (48). .....	18
Figura 8: Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GC×GC (55). .....	20
Figura 10: Distribuição dos pontos no canal. ....	23
Figura 11: Exemplo da coleta em três subamostras no Ponto 2. ....	24
Figura 12: Draga do tipo van Veen. ....	25
Figura 13: Fluxograma do preparo das amostras. ....	27
Figura 14: Resultados de TPH em $\text{mg.kg}^{-1}$ durante o período de Julho de 2013 a Janeiro 2014. ....	32
Figura 15: Soma dos valores de <i>n</i> -alcanos em $\text{mg.kg}^{-1}$ durante o monitoramento dos pontos 2, 3, 4, 5 7 e 9. ....	39
Figura 16: Soma dos valores de <i>n</i> -alcanos em $\text{mg.kg}^{-1}$ durante o monitoramento dos pontos 14, 19, 24, Caieira e Resex. ....	40
Figura 17: Análise dos componentes principais dos dados originais em: (a) Centralizados, (b) Pareto e (c) <i>Standard</i> . .....	45
Figura 18: Análise dos componentes principais do logaritmo dos dados originais em: (a) Centralizados, (b) Pareto e (c) <i>Standard</i> . ....	46
Figura 19: PLS dos logaritmos dos dados em modo <i>standard</i> . ....	47
Figura 20: O logaritmo dos dados originais em avaliados em PLS-DA (a), OPLS-DA (b) e CV-OPLS-DA (c). .....	49
Figura 21: Margem do Bairro de Tapera próximo ao Ponto de 2 (esquerda), canal de drenagem oriundo do aeroporto (direito) e localização do canal de drenagem do aeroporto. .	51
Figura 22: Cromatograma da análise do GC-FID do Ponto 2 coleta de Março 2014. ....	55

Figura 23: Diagrama de cores para amostra do Ponto 2 usando o sistema GC×GC-TOFMS.	55
Figura 24: Percentual de classes encontradas na amostra do Ponto 2 no mês de Março 2014.	59
Figura 25: Gráfico de dispersão total para análise bidimensional do Ponto 2.	60
Figura 26: Gráfico de dispersão ampliado da faixa entre 8 e 10 minutos da primeira dimensão.	61
Figura 27: Gráfico de dispersão na região dos compostos com maior polaridade. Lista de alguns compostos: 1) DimetilSulfona; 2) 2,5-Hexanediona; 3) Dissulfeto de isopropílico; 4) 3-Metilciclopentanona; 5) Tetrahydro-2-furanometanol; 6) $\alpha$ -Selineno; 7) $\alpha$ -Gurjuneno; 8) $\alpha$ -Bergamoteno.	62
Figura 28: Estrutura do esqualeno.	63
Figura 29: Diagrama de cores dos compostos na região de menor polaridade.	63



## LISTA DE TABELAS

Tabela I: Divisão de TPH por faixa de carbono (10).....	8
Tabela II: Coordenadas geográficas dos pontos monitorados.....	24
Tabela III: Resultados de TPH e seus indicadores de todo o monitoramento.....	34
Tabela IV: Precipitação para o Estado de Santa Catarina, obtidos de estações hidrológicas pertencentes à Agência Nacional de Águas (ANA), com série de dados no período de 1960 a 2004 (72).....	43
Tabela VI: Valores de PLS-DA, OPLS-DA e CV-OPLS-DA dos logaritmos dos dados em standard.....	48
Tabela VII: Valores de VIP para o conjunto P2 e P3.....	50
Tabela VIII: Amostras que detectaram pristano e fitano durante o monitoramento e suas relações com os respectivos alcanos lineares.....	52
Tabela IX: Comparativo do Ponto 2 mês de Março/2014 com a média do monitoramento....	54
Tabela X: Resumo de quantidade de picos identificados por classe.....	56
Tabela XI: Identificação dos compostos identificados com o índice de retenção.....	57
Tabela XII: Picos identificados por cromatografia bidimensional com e sem $I_R$ .....	69
Tabela XIII: Tempos de retenção dos compostos com e sem identificação de $I_R$ .....	73
Tabela XV: Compostos com identificação $I_R$ na região de maior polaridade a partir do tempo de 10 minutos da primeira dimensão.....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- <sup>1</sup>D – Primeira dimensão.
- <sup>1</sup>D-GC - Cromatografia gasosa monodimensional
- <sup>2</sup>D – Segunda dimensão
- BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CG - Cromatografia em fase gasosa(do inglês, *gas chromatography*)
- CG/FID - Cromatografia em fase gasosa com detector de ionização por chama (do inglês *gas chromatography – flame ionization detector*)
- CG/MS - Cromatografia em fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massas
- GCxGC/TOFMS-Cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo(do inglês *Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with time-of-flight mass spectrometric detector*)
- CIRAM - Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina
- FID - Detector de ionização em chama
- DMSO – Dimetilsulfoxido
- DNA - Ácido desoxirribonucleico
- EPA – Agência de proteção ambiental Americana
- GC × GC - Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (do inglês, *comprehensive two-dimensional gas chromatography*)
- HMW – Alto peso molecular
- HPA - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- HRP – Hidrocarbonetos resolvidos
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IPC - Índice preferencial de carbono
- IR – Índice de retenção
- LMW – Baixo peso molecular
- LTPRI - *Linear Temperature Programmed Retention Indices*
- MCNR - mistura complexa não resolvida
- NIST - *National Institute of Standards and Technology*
- OPLS - Projeção ortogonal às estruturas latentes
- PCA – Análise dos Componentes Principais

PLS - Projeção às estruturas Latentes

PTFE – Politetrafluoretileno

R<sup>2</sup> - Coeficiente de determinação

TOF-EM - Detector de espectrometria de massas por tempo de voo

TPH - Total de hidrocarboneto de petróleo

TPH-DRO – Total de hidrocarbonetos de petróleo na faixa de diesel.

TPH-GRO – Total de hidrocarbonetos de petróleo na faixa de gasolina.

t<sub>R</sub>- Tempo de retenção

VIP - Importância da Variável na Projeção

## RESUMO

A análise do parâmetro TPH (Total de hidrocarboneto de petróleo) tem como objetivo verificar as concentrações de hidrocarbonetos de petróleo e afins em matrizes ambientais. Os hidrocarbonetos que resultam no TPH podem ser de origem biogênica ou antropogênica, portanto utilizam-se alguns indicadores para a verificação de indícios da origem da contaminação. Neste trabalho foi realizado um monitoramento no canal e na baía que faz margem ao bairro de Tapera, localizado no sul de Florianópolis, através das análises de TPH e seus indicadores em sedimento durante 7 meses em 11 pontos. As amostras foram extraídas por banho ultrassônico e analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID) conforme as normas EPA 8015B e EPA 3550B, 1996. A variação das concentrações de TPH durante o monitoramento foi de 0,11 a 1600 mg.kg<sup>-1</sup>, sendo que 21% das amostras apresentaram algum indício de contaminação antropogênica. Os dados do monitoramento foram tratados estatisticamente por Análise de Componentes Principais (PCA), Projeção às estruturas Latentes (PLS) e Projeção ortogonal às estruturas latentes (OPLS). O Ponto 2 do monitoramento apresentou altas concentrações de TPH e os maiores indícios de contaminação antropogênica comparado com os demais pontos. Portanto, nesse ponto foi realizada outra amostragem após o término do monitoramento, sendo analisado por GC/FID e cromatografia gasosa bidimensional com detector de espectrometria de massas com analisador de íons por tempo de voo (GC × GC-TOFMS). Nessa última técnica, foi possível identificar tentativamente 87 compostos de classes diferentes pela biblioteca do *software* Chroma TOF e pelo índice de retenção de *Van Den Dool Kratz*.

## ABSTRACT

The analysis of the parameter TPH (Total petroleum hydrocarbon) aims to verify the concentrations of petroleum hydrocarbons and related in environmental matrices. The hydrocarbons that could be result in TPH may be of biogenic or anthropogenic origin, therefore some indicators are used to verify evidence of the origin of the contamination. In this work a monitoring was carried out in the canal and in the bay that borders the neighborhood of Tapera, located in the south of Florianopolis, through the analyzes of TPH and its indicators in sediment during 7 months in 11 points. The samples were extracted by ultrasonic bath and analyzed by gas chromatography with flame ionization detector (GC/FID) according to standards EPA 8015B and EPA 3550B, 1996. The variation of TPH concentrations during the monitoring was from 0.11 to 1600 mg.kg<sup>-1</sup>, and 21% of the samples showed some evidence of anthropogenic contamination. The monitoring data were statistically treated by Principal Component Analysis (PCA), Latent Structures Projection (PLS) and Latent Structures Orthogonal Projection (OPLS). Point 2 of the monitoring showed high concentrations of TPH and the highest evidence of anthropogenic contamination compared to the other points. Therefore, at this point another sampling was performed after the end of the monitoring, being analyzed by GC/FID and two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry detector with time-of-flight ion analyzer (GC × GC-TOFMS). In the latter technique, it was possible to tentatively identify 87 compounds of different classes by the Chroma TOF software library and the Van Den Dool Kratz retention index.

# 1 INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos de petróleo são contaminantes presentes em ambientes terrestres e aquáticos. Sua ocorrência ambiental é impulsionada por várias fontes, como: escoamento urbano, efluentes industriais e domésticos, atividades de navios, derrames, produção e transporte de óleo bruto; todas essas são consideradas fontes antropogênicas (1) (2) (3). E o crescimento populacional e a urbanização são as principais causas para a crescente liberação de contaminantes no meio ambiente (4).

O óleo bruto é composto por mais de 17.000 compostos orgânicos, cada um com a sua própria volatilidade, densidade e solubilidade em água do mar e com diferentes níveis de toxicidade para a vida marinha e os seres humanos (5). Óleos minerais ou *n*-alcanos (componentes do óleo bruto) são responsáveis por pneumonia causada pela inalação e foliculite pelo contato da pele com óleo (6). Outros contaminantes do óleo bruto que apresentam alto risco para a saúde dos seres humanos e animais são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses apresentam alto potencial de ação como cancerígenos e substâncias mutagênicas, além de serem desreguladores endócrinos (4) (5). No caso de derramamento de óleo por um longo período em ambientes marinhos é prejudicial ao ecossistema em concentrações próximas a  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ , pois produz mudanças fisiológicas e histopatológicas na flora e fauna marinha, interferindo com a capacidade de se reproduzir, crescer, ou executar outras funções vitais. Podendo ocorrer em casos extremos, morte ou desenvolvimento de mutação genética em peixes, moluscos, mamíferos marinhos, répteis e aves (7).

A entrada de hidrocarbonetos de petróleo nos oceanos através de atividades antrópicas, precipitação atmosférica e de infiltração natural é estimada em  $2,37 \times 10^6$  toneladas por ano. Destes, cerca de 65% é oriunda de escoamento de áreas urbanas, resíduos domésticos e industriais, 26% derivado de atividades e acidentes relacionados a exploração e transporte de petróleo, e 9% de fontes diversas como vazamentos naturais e deposições atmosféricas (3). Um dos piores acidentes de derramamento de óleo ocorreu no dia 20 de abril de 2010, quando uma explosão na plataforma da *British Petroleum Deep water Horizon*, no Golfo do México, matou 11 pessoas e rompeu tubulações no fundo do oceano. Desde então, uma quantidade estimada entre 3 e 4 milhões de barris de petróleo vazou, fazendo deste o maior acidente ambiental da história dos Estados Unidos (em 15 de julho de 2010 o vazamento foi estancado). O risco para a fauna foi imenso, pois tinha animais com ciclo de vida longo, como

os golfinhos, tubarões, baleias e tartarugas marinhas. E ainda existem os organismos de vida longuíssima como as comunidades de corais de águas profundas (o ciclo de vida é contado em centenas de anos) (8).

Um meio de avaliar a contaminação de óleo bruto e outros hidrocarbonetos do petróleo é pela avaliação do parâmetro total de hidrocarboneto de petróleo (TPH), que é um termo usado para descrever uma ampla família de vários compostos químicos que têm origem em petróleo bruto (7). Esses compostos químicos são: hidrocarbonetos não aromáticos (*n*-alcanos), mistura complexa não resolvida (MCNR), e hidrocarbonetos aromáticos como, por exemplo, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (9). Parâmetros que podem ser analisados por diversas técnicas, porém a que se destaca por ser mais difundida é análise por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID) (do inglês *gas chromatography – flame ionization detector*) e por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS-do inglês, *gas chromatography with mass spectrometry*) (2) (5) (6) que são descritos pelas normas EPA 8015 e EPA 8270, respectivamente. A EPA, *Environmental Protection Agency*, é um órgão do governo federal dos Estados Unidos que é encarregada de monitorar, padronizar e fiscalizar a fim de garantir a proteção ambiental, com aplicação de normas ambientais vinculadas a leis aprovadas pelo Congresso Norte-americano (10).

Conforme a lista de valores orientadores da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), conhecido informalmente como Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea, o menor limite de TPH para intervenção é de 600  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para água subterrânea e de 1000  $\text{mg.kg}^{-1}$  para solo (11).

Entretanto, a presença dos mesmos compostos citados também pode ser de origem natural como nas plantas terrestres, animais, fitoplâncton, bactérias, macroalgas e microalgas. Logo, podemos ter um resultado positivo de TPH sem ter a presença de petróleo ou alguma ação antropogênica no ambiente, esses compostos são considerados hidrocarbonetos de origem biogênica (1) (2) (12) (13). A fim de distinguir a origem do TPH em uma amostra utiliza-se a relação entre compostos que fazem parte da constituição do TPH, como por exemplo, a relação dos *n*-alcanos pares e ímpares, a proporção entre pristano e fitano, entre outros (6) (13) (14) (15) (16).

No presente estudo, foi avaliada a situação e a qualidade do ambiente numa região no sul de Florianópolis no bairro de Tapera, próximo à base aérea da cidade, e que possui uma das mais antigas colônias de pescadores do sul da ilha. Com a avaliação dos hidrocarbonetos encontrados, foi possível verificar se existe uma contribuição de hidrocarbonetos naturais e,

também, a contribuição de hidrocarbonetos não biogênicos, resultado de uma ação antropogênica nessa localidade. Cabe destacar que a região estudada teve um grande aumento populacional nos últimos anos e atualmente não conta com um sistema de tratamento sanitário adequado, sendo assim um possível contribuinte de hidrocarbonetos antropogênicos.



## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal deste estudo é monitorar o canal e a baía que faz margem ao bairro de Tapera, localizado ao sul de Florianópolis, através da avaliação das análises de TPH em sedimento.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Obter índices e razões entre os hidrocarbonetos estudados a fim de avaliar a origem do TPH encontrada na localidade de estudo usando cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC/FID);
- Realizar a análise por Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente da amostra que apresenta a maior concentração de hidrocarbonetos e MCNR a fim de identificar classe de compostos ou os compostos individuais presentes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

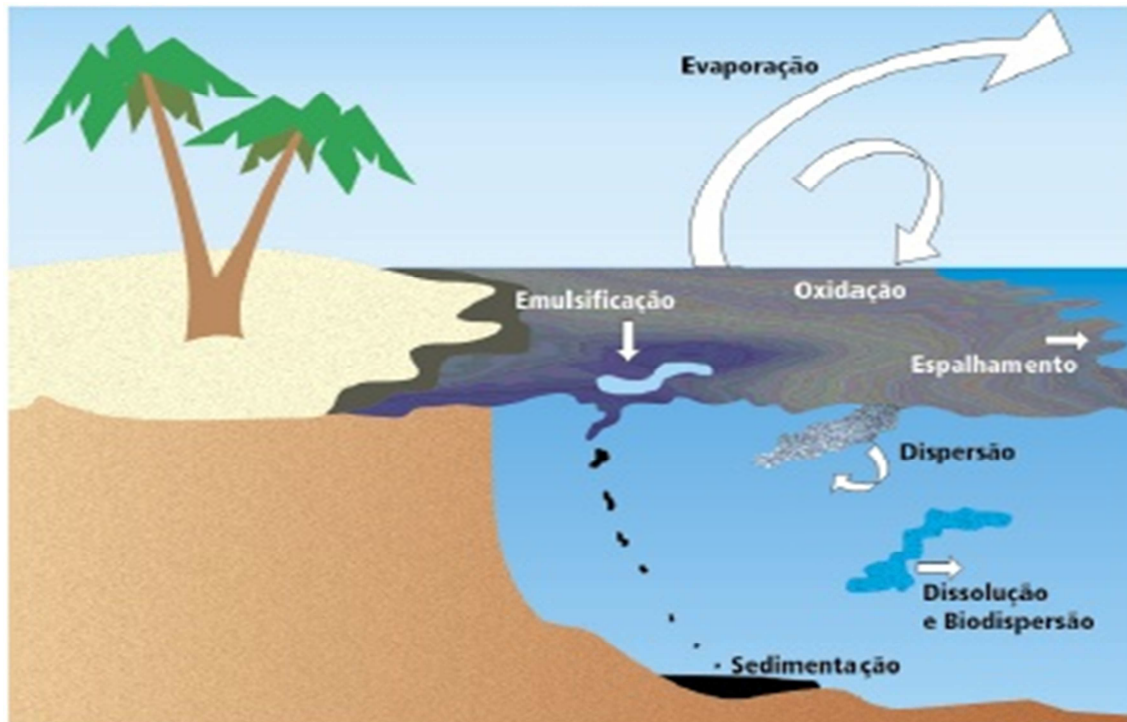
#### 3.1 CONTAMINAÇÃO POR ÓLEO

A contaminação causada por produtos petrolíferos pode conter uma variedade muito grande de hidrocarbonetos e não é usual analisar cada um individualmente. Em geral analisa-se a quantidade total de todos os hidrocarbonetos encontrados em conjunto numa determinada amostra de solo, água ou ar(17).

O óleo, quando introduzido no ambiente aquático, pode passar por diversos processos naturais conforme suas propriedades físico-químicas, como: espalhamento, evaporação, dissolução, dispersão natural, emulsificação, oxidação, sedimentação e biodegradação (18).

O espalhamento da mancha de óleo de um vazamento na água espalha-se horizontalmente na superfície da água, influenciada pela ação de ventos, marés, ondas e correntezas, deslocando-se para áreas distantes da origem, podendo atingir áreas sensíveis, mais intensamente nas primeiras 24 horas e permanecer por dias. Já na evaporação, considerando que a mancha de óleo está na superfície, os compostos aromáticos dos hidrocarbonetos passam para a atmosfera com a interferência direta da temperatura ambiente e da ação da radiação solar (14) (18) (19). A dissolução do óleo ocorre por ação das ondas e correntezas e passam para a coluna da água, óleos leves são mais solúveis que os pesados, logo estão sujeitos a maior dissolução na água. Na dispersão, a mancha de óleo é fragmentada em gotículas, em decorrência da agitação do mar, do vento e das ondas (dispersão natural), o que se inicia na primeira hora, ocorre mais intensamente nas 48 horas seguintes e pode durar até um mês (18). A emulsão das moléculas de hidrocarbonetos com as moléculas de água, formando emulsão água-óleo, ou o chamado “mousse de chocolate”, ocorre mais intensamente entre as dez primeiras horas após o derramamento e os sete primeiros dias, e pode prolongar-se por até um ano (18). A incidência da luz ultravioleta ( $\lambda \geq 390$ ) sobre a mancha de óleo favorece o processo de oxidação, podendo levar a formação de compostos mais tóxicos e solúveis na água, favorecendo assim a sua passagem da superfície para a coluna da água, em um processo que se inicia na primeira hora e pode durar até um mês após o derramamento (14) (18). Os compostos mais pesados do óleo estão mais suscetíveis ao processo de sedimentação, pois não se dissolvem na água e aderem às pequenas partículas inorgânicas e aos materiais sólidos flutuantes (detritos, galhos e resíduos) e tendem a ir ao fundo. Na biodegradação, ocorre a degradação natural das moléculas de hidrocarbonetos por bactérias e fungos, que ocorre na superfície, na coluna da água, no sedimento e nos demais ambientes como praias, costões e manguezais (14) (15) (19). Este último processo citado está

diretamente ligado à disponibilidade de oxigênio, de nutrientes e à temperatura da água, logo as manchas de óleo tendem a ser degradadas mais lentamente nos meses frios (devido à diminuição do metabolismo das bactérias que degradam o óleo (20)) e em áreas abrigadas como estuários, baías e enseadas; de forma geral, inicia-se na primeira semana, torna-se mais intenso nos trinta dias seguintes e pode persistir até durante um ano (18).



**Figura 1:** Processos físicos e químicos que podem ocorrer em uma mancha de óleo no ambiente aquático(18).

A água não é a matriz mais adequada para monitorar compostos orgânicos, pois, frequentemente, baixos níveis de concentração dos compostos são observados. Isso ocorre devido a baixa solubilidade de compostos orgânicos do óleo na água e aos processos de intemperismos que favorecem o acúmulo de compostos orgânicos nos sedimentos (14) (18).

A gravidade e a extensão dos danos ambientais resultantes da liberação de óleo no ambiente marinho dependem de vários fatores que agem simultaneamente, como (18):

- Volume derramado;
- Características físicas, químicas e toxicológicas do produto liberado;
- Eficiência e rapidez dos procedimentos de contenção e recolhimento;
- Distância entre a área do vazamento e as áreas atingidas;
- Quantidade e extensão das áreas afetadas;
- Hidrodinamismo da região;
- Grau de sensibilidade dos ecossistemas atingidos;

- Importância socioeconômica das áreas afetadas;
- Procedimentos adotados para a limpeza dos ambientes impactados em curto, médio e longo prazo.

### 3.2 TPH

Hidrocarbonetos de petróleo Total (TPH) é um termo usado para descrever uma grande família de várias centenas de compostos químicos que têm origem em petróleo bruto (7) (13) (14) (21). O termo é usado frequentemente no meio analítico para descrever a concentração de hidrocarbonetos totais em amostras ambientais. No entanto, TPH é uma designação não muito adequada porque definem como sendo do petróleo ou de derivados todos os hidrocarbonetos presentes na amostra, o que pode não ser verdadeiro. Além disso, os métodos conhecidos para a determinação deste parâmetro, não distinguem entre os hidrocarbonetos, aqueles que são do petróleo e nem aqueles que são de fontes naturais ou de outras fontes antropogênicas (combustão de combustíveis fósseis) (13) (14) (22).

A definição proposta para TPH, segundo a EPA, emprega dois conceitos. Um deles é o uso do fracionamento como uma alternativa para medir os constituintes da mistura de petróleo, dessa forma, tudo que for medido é somado e daí se tem o dado TPH. O outro conceito sugere que TPH são todos os hidrocarbonetos que foram extraídos de uma amostra e detectados por uma técnica particular. Devido à existência de muitas substâncias químicas presentes no petróleo e seus derivados, não é usual medir cada uma dessas substâncias separadamente para efeito de monitoramento ou do progresso da remediação de uma área contaminada (23).

Na **Figura 2** são apresentadas as classes de compostos que compõe o TPH. Dentro dos compostos orgânicos que podem compor o TPH podemos destacar: os alcanos lineares, ramificados, cíclicos; hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPA). Muitas vezes, por técnicas cromatográficas, não conseguimos diferenciar todas essas classes de compostos em uma única análise de TPH, quando isso ocorre identificamos como Material Complexo Não Resolvido (MCNR). A MCNR é geralmente considerada como uma mistura de estruturas complexas de isômeros e homólogos de hidrocarbonetos cíclicos e ramificados que não podem ser resolvidos por CG de colunas capilares de uma dimensão, porém com a utilização da técnica de cromatografia gasosa bidimensional é possível identificar classes químicas em matrizes complexas como solo, óleos brutos, entre outros (24).

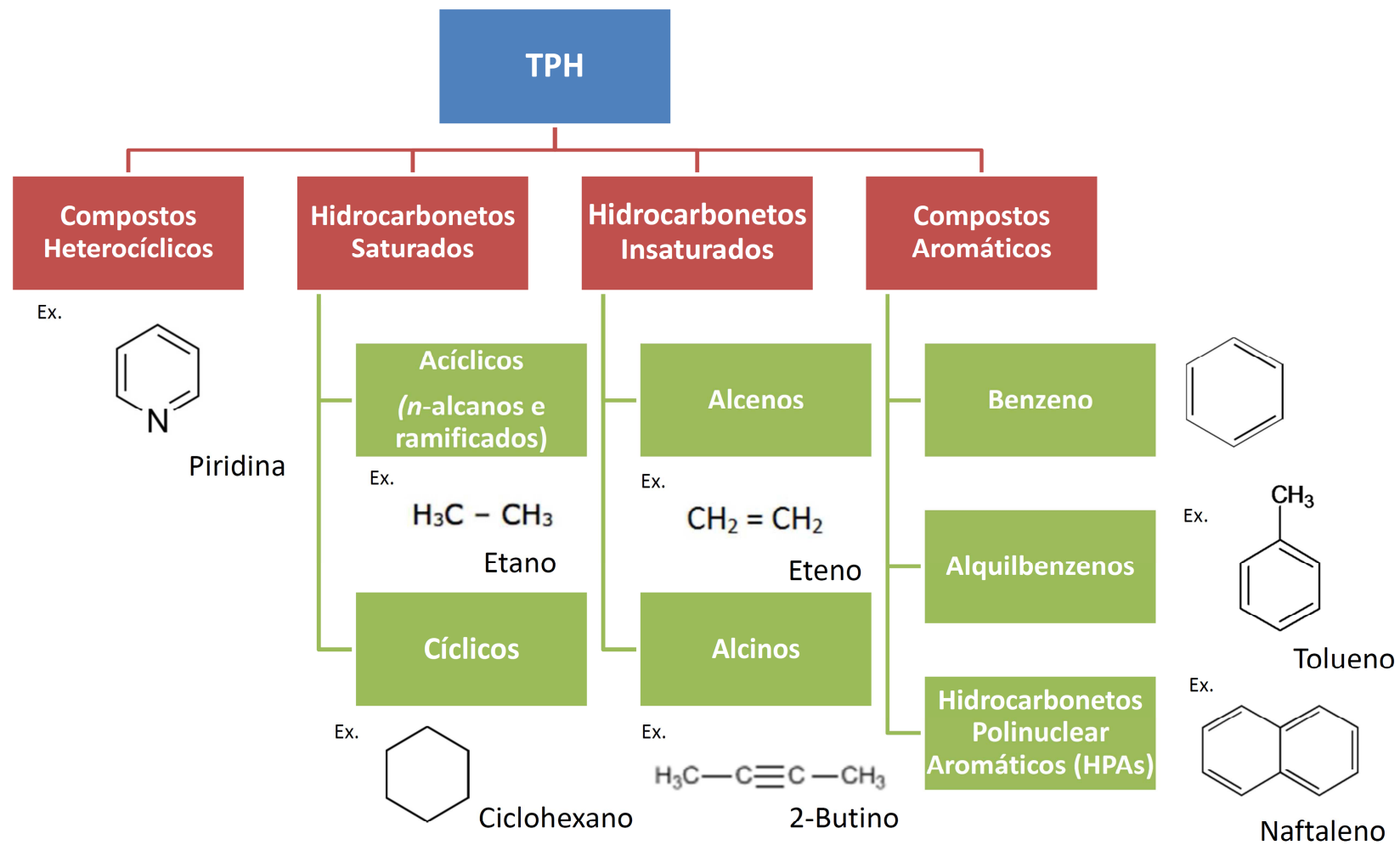
Comumente, o TPH para análise é dividido em faixas, essa divisão é baseada na relação do tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos, conforme a **Tabela I** (25), mostra a relação entre o intervalo aproximado de temperatura de ebulição e número de carbonos de alguns outros importantes produtos petrolíferos comuns.

Tabela I: Divisão de TPH por faixa de carbono (**10**).

<b>Faixa de ebulição (°C)</b>	<b>Análise</b>	<b>Típica faixa de carbono</b>
60 - 600	Faixa de Orgânicos de Óleo Bruto	C6-C56
60 - 170	Faixa de Orgânicos da Gasolina (GRO)	C6-C10
170 - 290	Faixa de Orgânicos Do Querosene	C10 - C16
170 - 430	Faixa de Orgânicos do Diesel (DRO)	C10-C28
250 - 580	Faixa de Orgânicos do Óleo Lubrificante	C14 - C50
340 - 580	Faixa de Orgânicos de Ceras	C20 - C50
390 - 600	Faixa de Orgânicos de Asfalto e Piche	C24 - C56

Porém, os parâmetros mais utilizados para realizar uma avaliação ambiental, são:

- TPH Total (C6 – C40)
- *n*-Alcanos
- HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos)
- Isoprenoides (Pristano e Fitano)
- MCNR (material complexo não resolvido)



**Figura 2:** Compostos constituintes do TPH (19).

### 3.3 *n*-ALCANOS

Os *n*-alcanos, também conhecidos como parafinas, alcanos normais ou *n*-parafinas, são hidrocarbonetos alifáticos saturados, formados por cadeias lineares conforme a **Figura 3**, visando avaliação de contaminação ambiental a maioria dos trabalhos utilizam o *n* de 6 até 58, isto é, hidrocarbonetos lineares de 4 a 60 carbonos. Tais compostos podem ser gerados em processos biológicos (sintetizados por organismos terrestres ou marinhos), ou durante processo da diagênese (processos físico-químicos sofridos pelo sedimento da sua deposição até a consolidação) (13) (14) (15).

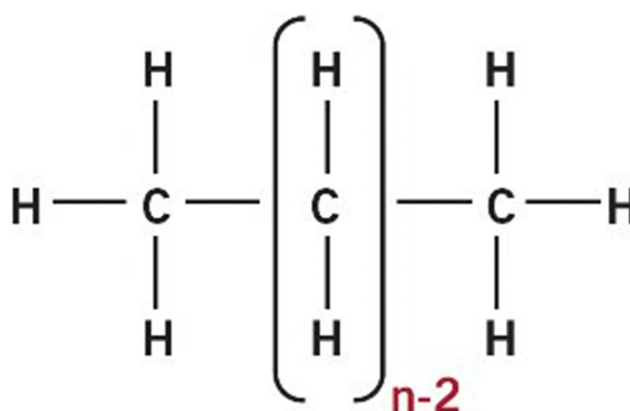


Figura 3: Estrutura básica de *n*-Alcanos.

Os *n*-alcanos são comumente usados para obter uma visão ampla das fontes de hidrocarbonetos como material biológico (como plantas terrestres e algas marinhas) e petróleo (13) (14) (26) (27)

Os *n*-alcanos de origem fóssil ocorrem no petróleo bruto e em seus derivados numa proporção que está atrelada a natureza da matéria orgânica original, as condições físico-químicas durante sua formação e ao ambiente deposicional. Óleos derivados de matéria orgânica terrestre normalmente contêm uma abundância maior de *n*-alcanos de alto peso molecular (*n*-alcanos maiores do que *n*-C<sub>20</sub>), enquanto que aqueles derivados de matéria orgânica marinha são mais ricos em *n*-alcanos de baixo peso molecular (*n*-alcanos menores do que *n*-C<sub>20</sub>). As amostras de origem petrogênica apresentam uma série dos hidrocarbonetos de *n*-alcanos na mesma proporção, isto é, não é identificado um predomínio de *n*-alcanos de cadeia com número par ou ímpar de átomos de carbono (14) (15) (28) (29)

Nas amostras de fonte biogênica, existe uma predominância de *n*-alcanos com número de cadeias ímpares de carbono. Cadeias curtas de alcanos (maior abundância relativa de *n*-

C15, *n*-C17, *n*-C18, *n*-C19) são provenientes de macro e microalgas. Cadeias longas podem indicar contribuição de plantas superiores vasculares terrestres (alcanos de *n*-C23 a *n*-C33, com um máximo em *n*-C27, *n*-C29 ou *n*-C31). Em amostras de origem petrogênica ou antropogênica, não existe esse mesmo comportamento nas amostras, a contribuição de *n*-alcanos ímpares e pares é mesma (14) (13) (22) (29). Portanto, os alcanos normais são frequentemente utilizados para monitorar a contribuição natural de hidrocarbonetos no ambiente (13) (14) (15) (22).

Para melhor caracterizar a predominância da contribuição biogênica ou petrogênica na matéria orgânica depositada, comumente utiliza-se o índice preferencial de carbono (IPC) onde a soma dos alcanos ímpares é dividida pelo somatório dos alcanos pares, segundo a fórmula abaixo (equação 1), onde a e b são compostos de cadeia carbônica par. Resultados próximos a 1 indicam uma contribuição predominante antrópica, já valores maiores que 1, uma forte contribuição de *n*-alcanos de fontes naturais (6) (13) (14) (22) (30) (31).

Equação 1

$$IPC = 0,5 \times \left( \frac{\sum_{a+2}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^{b-1} \text{pares}} \right)$$

### 3.4 HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados formando diversas configurações. São conhecidos pela sua persistência no ambiente devido a sua alta estabilidade e por serem cancerígenos (32) (33) (34).

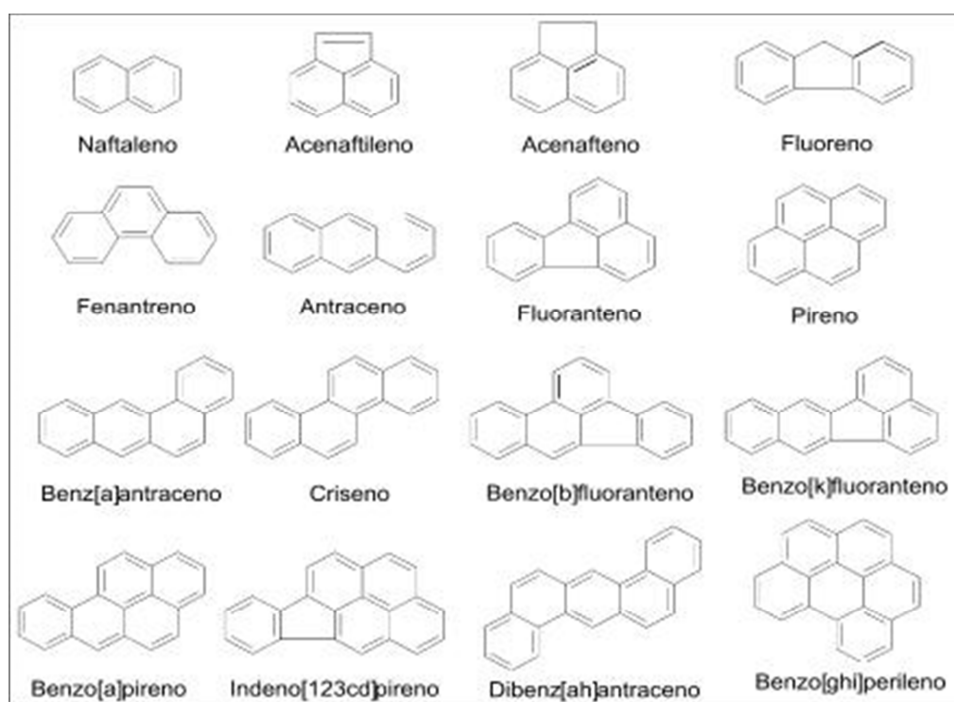
Estes compostos são formados basicamente pela combustão incompleta ou pirólise da matéria orgânica, ou, também, de derivados do petróleo, carvão e madeira. Algumas fontes naturais desses compostos são: incêndios florestais naturais, reações dos seres vivos, erupções vulcânicas e fossas de petróleo naturais. Porém as maiores fontes de introdução desses compostos são antropogênicas como queimas incompletas nas atividades industriais e outras atividades humanas (incineração de resíduos, cozimento de alimentos, fumaça de cigarro, entre outros) (14) (15) (22) (32).

Vários componentes deste grupo são capazes de reagir diretamente, ou indiretamente após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA, tornando-se potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos (32) (33). O primeiro indício de carcinogenicidade química de



produtos de combustão orgânica foi publicado em 1775, quando foi observada uma maior incidência de câncer em limpadores de chaminés. Muitos anos depois desta publicação esta atividade carcinogênica foi atribuída à presença de benzo[a]pireno nas amostras, que é um dos componentes do grupo dos HPAs. Posteriormente, foi comprovado experimentalmente que a presença do benzo[a]pireno, por si só, não justificava toda a atividade carcinogênica observada nestas amostras, mas sim atribuído à presença conjunta de outros membros da família dos HPAs e de alguns de seus derivados (32) (33).

Em função da sua ocorrência e carcinogenicidade a EPA estabeleceu uma lista de 16 compostos da família HPA como prioritários (Figura 4: HPAs prioritários estabelecidos pela EPA. **Figura 4**). A principal técnica de análise dos HPA em amostras ambientais é por cromatografia gasosa, e a relação entre os seus componentes podem fornecer uma variedade de informações sobre a origem da contaminação (26). Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea, o menor limite de HPA para intervenção é de 0,05  $\mu\text{g.L}^{-1}$  para água subterrânea e de 8  $\text{mg.kg}^{-1}$  para solo (11).



**Figura 4:** HPAs prioritários estabelecidos pela EPA.

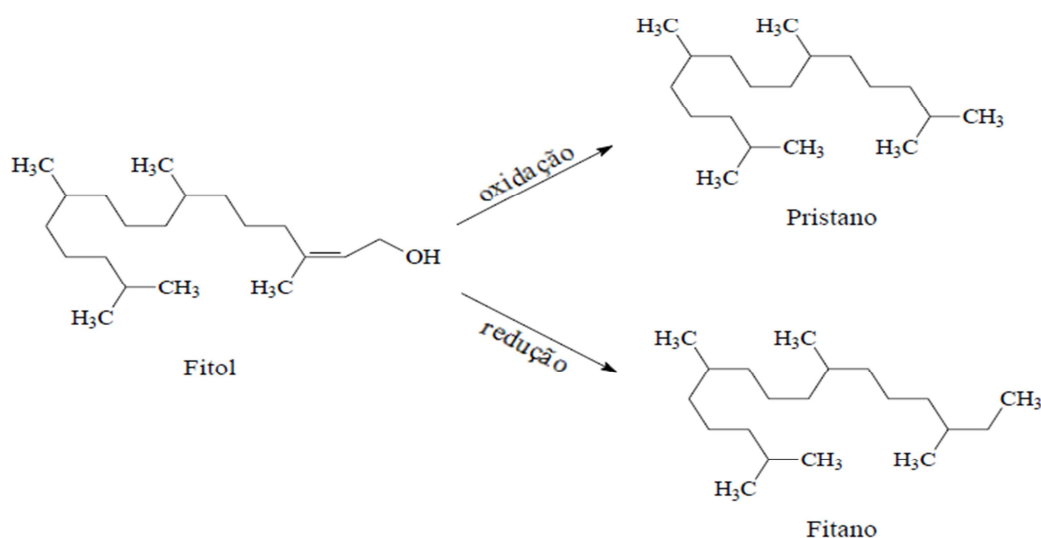
### 3.5 ALCANOS ISOPRENOIDES

Os alcanos isoprenoides são hidrocarbonetos ramificados alifáticos com estrutura comum do isopreno. São conhecidos por serem biomarcadores, moléculas orgânicas que

fazem parte da composição do petróleo, são resistentes a alterações químicas e cuja estrutura molecular carrega uma forte indicação de que tenham sido criados em quantidades significativas por processos biológicos. Logo fornecem informações sobre o tipo de ambiente deposicional (lacustre, terrestre ou marinho), do tipo de organismo vivo presente naquele ambiente, da era geológica em que foi formado o petróleo e, também, do estágio de maturação e degradação deste petróleo (24) (35)

As duas moléculas mais abundantes e conhecidas como biomarcadores são pristano (2,6,10,14-tetrametil-pentadecano) e fitano (2,6,10,14-tetrametil-hexadecano) que são produzidos, principalmente, pela degradação do fitol, que é um álcool constituinte da clorofila. Em ambientes oxidantes a degradação do fitol produz pristano, enquanto em ambientes redutores o fitano é o preferencial, conforme descrito na **Figura 5** (22) (36). Esses compostos podem ser encontrados no óleo bruto e juntos são mais de 55 % de todos os isoprenóides acíclicos (15). No óleo bruto são encontrados em concentrações proporcionais, pois não há predominância entre pristano e fitano nesse tipo de matriz (37).

As razões entre os isoprenóides e os *n*-alcanos *n*-C17 e *n*-C18 (pristano/*n*C17 e fitano/*n*C18) podem ser utilizadas para avaliar o grau de biodegradação. Em óleos de biodegradação moderada, essas razões apresentam valores mais elevados que os óleos não-biodegradados (38).



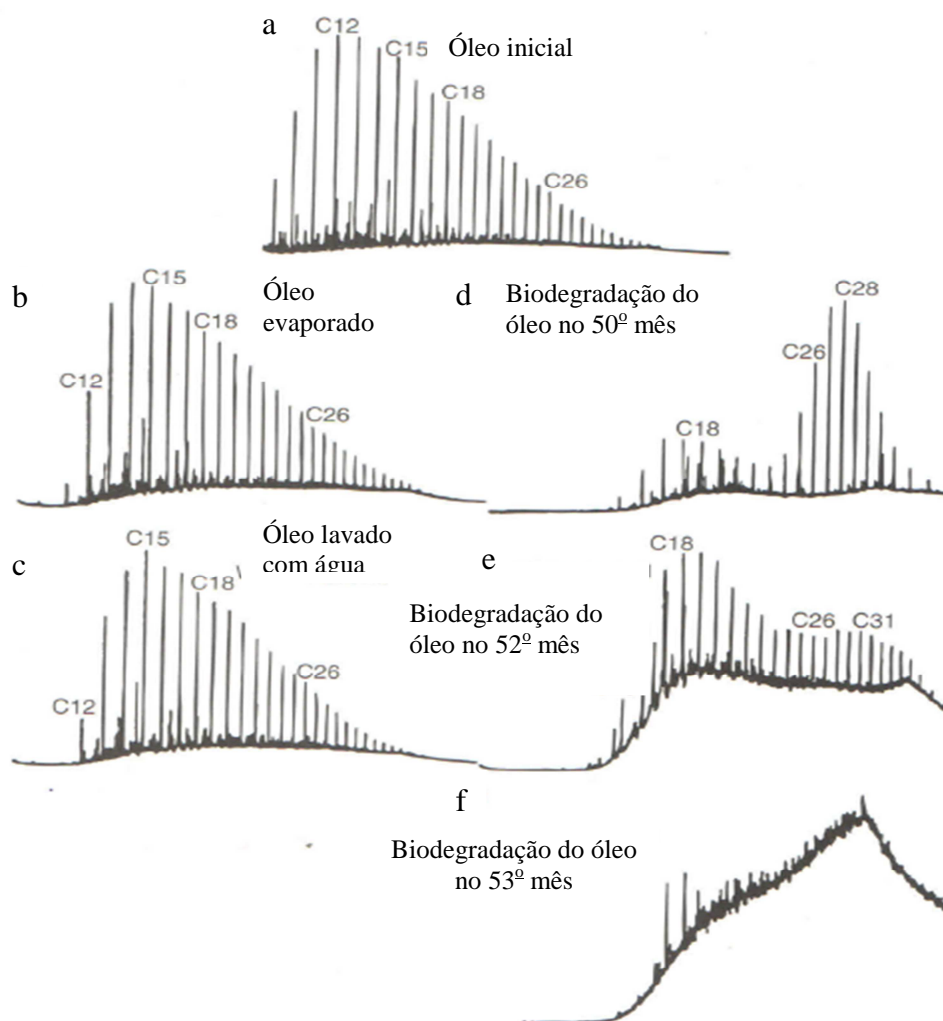
**Figura 5:** Molécula do Pristano e Fitano e sua formação na natureza a partir do fitol (22) (36).

### 3.6 MATERIAL COMPLEXO NÃO RESOLVIDO

O petróleo e seus produtos derivados, ao serem introduzidos no ambiente, sofrem intemperismo natural resultando no desaparecimento inicial dos hidrocarbonetos mais voláteis, através do desaparecimento dos *n*-alcanos de cadeia curta. A presença da sequência completa de *n*-alcanos em amostras ambientais indica um derramamento recente ou óleo pouco biodegradado. A elevação da linha de base num cromatograma de uma amostra contaminada está relacionada com a presença de óleo biodegradado, essa característica no cromatograma é conhecida como Material Complexo não-Resolvido (MCNR) (14) (19) (21) (39).

A composição do MCNR corresponde a uma mistura de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não podemos resolver por cromatografia gasosa monodimensional. Algumas técnicas cromatográficas mostraram a presença de moléculas com estrutura na forma “T”, que apresentam maior resistência a biodegradação, comparado com as moléculas de hidrocarbonetos lineares, sendo assim com maior facilidade de serem acumuladas no sedimento (22) (36). Portanto, em amostras contaminadas com óleo biodegradado, observa-se elevada linha de base e baixa presença de hidrocarbonetos alifáticos (21).

A **Figura 6** (14) (40) do trabalho do Mansuy, et. al, 1997, apresenta o aumento de MCNR e a diminuição dos sinais referentes aos *n*-alcanos numa amostra de óleo bruto que foi submetida a um processo de biogradeação artificial em laboratório durante o período de 53 meses. O cromatograma do óleo inicial era dominado por moléculas de *n*-alcanos de baixo peso molecular (**Figura 6a**). Após um período de 48 meses, foi observada uma diminuição dos *n*-alcanos mais voláteis devido ao processo de evaporação (**Figura 6b**). No 49<sup>o</sup> mês a amostra teste foi lavada com água ocorrendo a diminuição de *n*-alcanos com cadeias menores do que 15 carbonos (**Figura 6c**). No 50<sup>o</sup> mês, o cromatograma da amostra apresentou diminuição dos *n*-alcanos de maior peso molecular pelo processo de biodegradação (**Figura 6d**). No 52<sup>o</sup> mês, observa-se que os *n*-alcanos de maior peso molecular foram afetados pelo processo da biodegradação e nota-se uma maior contribuição dos hidrocarbonetos não resolvidos (MCNR) em comparação com os hidrocarbonetos resolvidos no cromatograma (**Figura 6e**). Por último, no 53<sup>o</sup> mês os *n*-alcanos foram completamente removidos e apenas alguns compostos ainda podem ser identificados, e também observa-se uma maior predominância do MCNR no cromatograma (**Figura 6f**).



**Figura 6:** Perfil cromatográfico do processo de transformação do óleo bruto no decorrer de 53 meses (perfil cromatográfico de **a** até ao **f**) (14) (40).

O MCNR encontrado em baixas concentrações nos sedimentos pode ser atribuída a degradação bacteriana da matéria orgânica como detritos de algas (41), concentrações menores que  $10 \text{ mg kg}^{-1}$  são considerados valores possíveis na natureza sem influência de contaminação antropogênica (41).

### 3.7 TPH BIOGÊNICO

Os hidrocarbonetos podem ser derivados de processos naturais ou introduzidos no ambiente por atividades antropogênicas. Esses compostos, quando de origem natural (biogênica), são produzidos por microrganismos em ambiente marinho e terrestre e a partir de ceivas de plantas vasculares, fitoplâncton e algas. Erupções vulcânicas e queima de bio-massa também contribuem com a introdução de hidrocarbonetos no ambiente (12) (41).

Alcanos de origem terrestre apresentam cadeia carbônica longa de maior peso molecular, com predominância de número ímpar de carbono, destacando-se os *n*-alcanos C27, C29 e C31. Geralmente a predominância do isoprenóide pristano em relação ao fitano sugere origem fitoplanctônica. Os hidrocarbonetos saturados proveniente de algas também contribuem com predominância de número ímpar de carbono com predominância de *n*-C17, *n*-C19 e *n*-C21 (12) (13) (22) (30) (32).

A geração de hidrocarbonetos no ambiente ocorre através do processo de diagênese, onde ocorre a transformação de matéria orgânica. Diagênese é processo através do qual o sistema tende a aproximar-se do equilíbrio em condições de deposição, e através do qual o sedimento normalmente torna-se consolidado (15). O termo diagênese, visando matéria orgânica, refere-se ao seu estágio inicial de alteração através do qual os restos orgânicos são alterados e/ou degradados por processos de transformação biológicos e químicos em baixa temperatura. Nesse processo, um dos principais agentes de transformação é a atividade microbiana, a qual é mais elevada na interface água-sedimento e a baixas profundidades de soterramento. No primeiro momento ocorre a degradação de uma alta proporção da matéria orgânica originalmente depositada em moléculas simples tais como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (condições aeróbicas), depois amoníaco (NH<sub>3</sub>), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e metano (CH<sub>4</sub>) (condições anaeróbicas). Alguns compostos lipídicos mais resistentes à degradação sofrem alguns processos biogeoquímicos como de funcionalização, isomerização e policondensação (15) (42). No final desses processos pode ocorrer a formação de hidrocarbonetos saturados e insaturados, porém os alcenos não resistem por muito tempo, pois podem ser hidrogenados formando alcanos ou cicloalcanos (15) (42).

### 3.8 TÉCNICA DE ANÁLISE

Existem muitas técnicas analíticas disponíveis para determinar a presença de TPH no ambiente e nenhum método isolado consegue analisar qualitativamente ou quantitativamente todos os compostos que o compõem (19) (14) (15). A escolha de um método deve ser baseada na compatibilidade com o tipo de contaminação por hidrocarbonetos a ser analisado (19). As técnicas mais comuns para analisar TPH são:

- Imunoensaios;
- Gravimétrico;
- Infravermelho;
- Cromatografia em fase gasosa.

O método de imunoenensaio utiliza anticorpos para identificar compostos específicos do TPH. Há um número de diferentes kits para testes de imunoenaios com a possibilidade de identificar as diferentes concentrações de TPH. Os ensaios geralmente são realizados no local de amostragem e uma rápida determinação, com uma faixa de trabalho entre 10 a 500 mg.kg<sup>-1</sup> de TPH em solo e 200 a 500 µg L<sup>-1</sup> de TPH em água. Os anticorpos utilizados se ligam a compostos como BTEX e HPA, e, portanto um fator de correção fornecido pelo fabricante é usado para calcular a concentração de TPH na amostra (19) (43).

O método gravimétrico analisa qualquer composto que seja extraível por um solvente e que não é removido durante a evaporação do solvente (hidrocarbonetos com ponto de ebulição maior do que 85°C). A vantagem dos métodos gravimétricos é que eles são simples, rápidos e de baixo custo, pois o procedimento inclui a extração líquido-líquido (amostras líquidas) ou Soxhlet (amostras sólidas) e a pesagem do resíduo gerado na evaporação da solução extratora. Os limites de detecção são de aproximadamente entre 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> em água e 50 mg.kg<sup>-1</sup> em solos. O resultado do método gravimétrico não fornece informações sobre: o tipo de combustível presente, informação sobre a presença ou ausência de compostos tóxicos, informação específica sobre o risco potencial associado com a contaminação (19).

A análise de espectroscopia de infravermelho analisa a vibração (alongamento e flexão) que ocorre quando uma molécula absorve energia (calor) na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Geralmente para analisar TPH é medida a vibração da ligação C-H de grupos alifáticos (19). Dentre as vantagens desta técnica é que ela é simples, rápida e de baixo custo. Os limites de detecção para o método são de aproximadamente 1 mg.L<sup>-1</sup> em água (19) e 3 mg.kg<sup>-1</sup> no solo (44). Assim como os métodos anteriormente citados (imunoenensaio e gravimétrico), a técnica de infravermelho não tem capacidade de fornecer informações sobre o tipo de combustível e informação sobre a presença ou ausência de moléculas tóxicas, também não tem capacidade de identificar os compostos que formam o TPH (23).

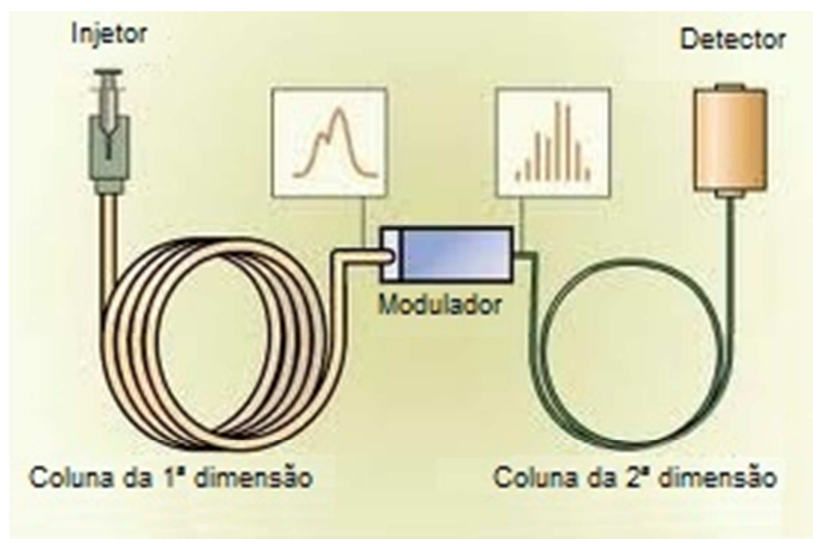
A cromatografia em fase gasosa é uma técnica que tem a capacidade de separar um conjunto de compostos presentes em uma amostra. A separação é obtida por uma combinação de fatores, como: ponto de ebulição, polaridade e a diferenças de afinidade entre os diferentes componentes presentes na amostra com a fase estacionária da coluna. A grande vantagem dessa técnica comparada com as demais é a capacidade de analisar os hidrocarbonetos de forma individual (14) (19) (39).

Geralmente, em análises ambientais, é utilizado um cromatógrafo em fase gasosa equipado com um detector de ionização de chama (GC /FID) por ele responder a várias

classes de hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) (39). Contudo, nem sempre é possível identificar todos compostos da amostra com essa técnica, pois dois ou mais hidrocarbonetos diferentes podem ser coeluídas (21) (24). Os limites de quantificação utilizando a cromatografia em fase gasosa podem chegar a  $0,001 \text{ mg.L}^{-1}$  em água e  $0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$  em sedimento dependendo do detector utilizado (39).

### 3.8.1 Cromatografia gasosa bidimensional

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente ( $\text{GC} \times \text{GC}$  “*Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*”) é caracterizada pela utilização sequencial de duas colunas cromatográficas, uma convencional e uma curta, de forma que todo o eluente da primeira coluna é conduzido para a segunda através de um modulador (**Figura 7**) (24). É uma técnica que foi introduzida por Liu e Phillips em 1991 (44). As primeiras aplicações da técnica  $\text{GC} \times \text{GC}$  foram realizadas em matrizes petroquímicas, mas as áreas de aplicação têm aumentado muito nos últimos anos. Atualmente envolvem, além da área petroquímica, a área ambiental, de alimentos, óleos essenciais, química forense, controle de qualidade de aromas e fragrâncias e pesticidas em alimentos, entre outras (46) (47) (48).



**Figura 7:** Esquema de um sistema de cromatografia gasosa bidimensional (48).

Na técnica, a utilização das duas colunas cromatográficas apresenta como principal característica sua grande capacidade de separação (50). As duas colunas são conectadas em série, a primeira coluna possui um tamanho convencional que geralmente é de 30 m, já a segunda é curta, com diâmetros menores apresenta em torno de 2 m de comprimento, similar ao tipo de coluna usada na GC rápida (*fast GC*) (24). Esse sistema de colunas geralmente é

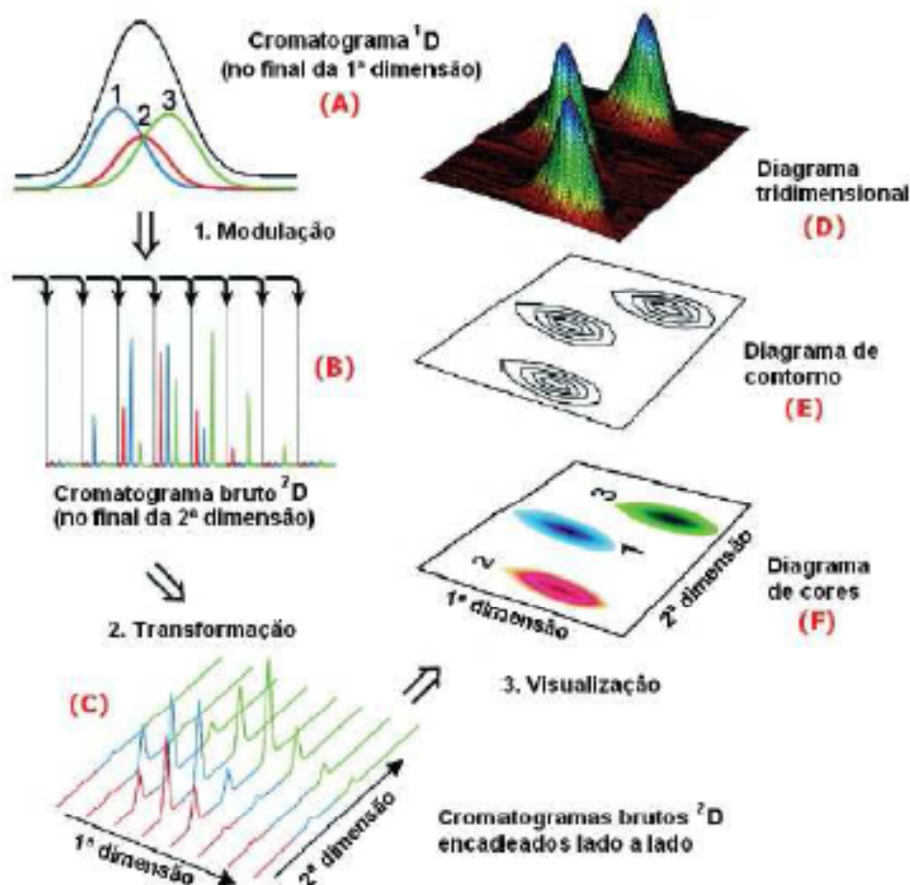
formado por uma coluna apolar na primeira dimensão ( $^1D$ ) e uma coluna polar ou de média polaridade na segunda dimensão ( $^2D$ ), sendo que as mesmas diferem no mecanismos de separação (sistema ortogonal). Isto implica em que a coluna da  $^1D$  realiza separação de compostos de acordo com a massa molecular ou ponto de ebulição do analito, já a  $^2D$  executa uma separação por polaridade, permitindo um significativo avanço no que tange a separação de misturas complexas quando comparado à  $^1D$ -GC (cromatografia em fase gasosa monodimensional - do inglês *One Dimensional Gas Chromatography*) (51) (52) (53).

O modulador, que pode ser considerado uma das partes principais da GC  $\times$  GC, é posicionado entre as duas colunas e tem como função coletar continuamente as frações do eluato da coluna  $^1D$ , reconcentrá-las e reinjetá-las rapidamente na coluna  $^2D$  (54) (55) (56). O sistema de modulação entre as duas colunas causa uma compressão da banda cromatográfica que elui da primeira coluna, e esta banda é direcionada para a coluna curta, de forma que a separação na segunda coluna é extremamente rápida com isso minimizando o alargamento da banda comprimida. A compressão das bandas são formadas através de jatos frios e quentes que são direcionados antes da entrada do eluato na coluna  $^2D$  (49) (56). Desta forma, a sensibilidade é significativamente incrementada (relação sinal/ruído aproximadamente 10 vezes maior) e a resolução aumenta de forma expressiva, se comparada à cromatografia em fase gasosa monodimensional. A combinação de duas colunas cromatográficas com mecanismos de separação ortogonais entre si leva a um significativo aumento de seletividade (24).

Na **Figura 8** é apresentado um exemplo do processo de aquisição de dados de um GCxGC. Nesta pode ser observada uma banda cromatográfica composta por três analitos que não foram separados na  $^1D$  (**A**). Esta banda é amostrada e injetada na segunda coluna na forma de pulsos estreitos e periódicos pelo modulador. Cada pico eluído da primeira coluna é fatiado de três a quatro vezes ou mais, dependendo da demanda analítica, em um sistema cromatográfico, o que resulta na formação de, no mínimo, três cromatogramas consecutivos da separação ocorrida na  $^2D$  (**B**), gerando o cromatograma bruto da  $^2D$ . Através do uso de *softwares* específicos, cada cromatograma individual da  $^2D$  é fatiado e disposto lado a lado (**C**). Para facilitar a interpretação dos dados, os cromatogramas são convertidos em diagramas tridimensionais (**D**), onde a altura dos picos é representada por linhas de contornos ou por uma escala de cores. No primeiro, tem-se o sinal cromatográfico representado por cada linha e o somatório de várias linhas mostra-se como curvas de nível monocromáticas (E), enquanto que no segundo as cores que mostram a intensidade do sinal cromatográfico (F) (49) (55) (57).



O *software* utiliza o período de modulação e o tempo em que ocorrem os pulsos de injeção para a segunda coluna para fatiar o cromatograma original e gerar o cromatograma da segunda dimensão.



**Figura 8:** Representação esquemática do registro dos dados obtidos por GCxGC (55)

Outra vantagem em relação à <sup>1</sup>D-GC é o aumento da capacidade de pico, que é o número máximo de compostos que podem ser separados em uma análise. Considerando-se que a capacidade de pico de uma coluna é o número de compostos separáveis por ela ( $n$ ), pode-se deduzir que capacidade de pico da coluna da <sup>1</sup>D é  $n_1$  picos e da <sup>2</sup>D é  $n_2$  picos, logo na capacidade de pico de um sistema GCxGC teremos o produto das duas capacidades consideradas ( $n_1 \times n_2$ ) (55) (58) (59).

É possível a utilização de diferentes detectores para separação e identificação de compostos na técnica GC x GC. Alguns detectores utilizados na <sup>1</sup>D-GC foram adaptados para utilização na cromatografia bidimensional, destacam-se o FID (detector de ionização em chama, do inglês *Flame Ionization Detector*), o TOF-MS (espectrômetro de massas com analisador por tempo de voo, do inglês *Time Of Flight Mass Spectrometry*) e o qMS (espectrômetro de massas quadrupolar, do inglês *quadrupole mass spectrometer*) como os

mais utilizados. O analisador TOF-MS citado é particularmente eficiente para a GC × GC, pois permite a obtenção de mais de 100 espectros de massas por segundo, sendo esta uma taxa de aquisição compatível com a rapidez de separação da segunda coluna (60) (61) (62) (63).

### 3.8.1.1 Índice de retenção

A análise utilizando GC×GC possibilita identificação tentativa dos compostos através do tempo de retenção dos analitos na <sup>1</sup>D e <sup>2</sup>D, estruturação cromatográfica e quando esta técnica está acoplada a espectrômetros de massas, têm-se ainda a comparação dos espectros de massas dos compostos obtidos experimentalmente com os apresentados em bibliotecas comerciais. Além dessas, outra ferramenta que auxilia na identificação dos compostos é a utilização de índice de retenção que tem como base a comparação dos tempos de retenção de série homólogas (hidrocarbonetos lineares, ésteres metílicos de ácidos graxos, álcoois, entre outros) com os compostos tentativamente identificados na amostra. A comparação é realizada através de fórmulas matemáticas que intercalam os analitos com a série homóloga previamente escolhida (58). Quando se utiliza programação linear de temperaturas do forno do cromatógrafo utiliza-se o cálculo de acordo com a equação de Van den Dool & Kratz, (Erro! Fonte de referência não encontrada.) (64) para o cálculo de Índice de retenção.

$$I_R = 100N + 100 \left( \frac{t_{R(i)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} \right) \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde: N se refere ao número de carbonos dos hidrocarbonetos lineares que é menos retido na fase estacionária que o analito;  $t_{R(i)}$  é o tempo de retenção do analito,  $t_{R(n)}$  é o tempo de retenção do hidrocarboneto linear menos retido,  $t_{R(n+1)}$  é o tempo de retenção do hidrocarboneto linear que é mais retido pela fase estacionária do que o analito.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 ÁREA DE ESTUDO E AMOSTRAGEM

O monitoramento foi realizado a 27 km ao sul do centro de Florianópolis-SC na região do Bairro de Tapera, especificamente no canal adjacente ao bairro (pontos 2, 3 e 4-**Figura 9** e **Figura 10**) e na Baía do Ribeirão (pontos 5, 7, 9, 14, 19 e 24-**Figura 9**). Foram verificados dois pontos relativamente distantes da região (considerados sem influência das possíveis contaminações do bairro de Tapera) como controle: Caieira e Resex. Na **Tabela II** são apresentadas as coordenadas geográficas dos pontos de coleta que foram amostrados no presente monitoramento. As coordenadas foram encontradas por sistema de Posicionamento Global – GPS, em sistema WGS84. No período entre julho de 2013 a janeiro de 2014 foram coletadas 77 amostras (uma amostra por ponto ao mês) de sedimento distribuídas nos 11 pontos do canal e baía das **Figura 9** e **Figura 10**.

Na identificação da amostra está o ponto de coleta e número do mês (ex: P2-07, coleta do ponto 2 no mês de julho), as identificações das amostras do mês de janeiro estão da mesma forma porém foi acrescentado a referência do ano (ex: P2-01-14, coleta do ponto 2 no mês de janeiro de 2014).

A comunidade localizada no bairro de Tapera apresenta uma população de aproximadamente 12 mil pessoas, conforme o último levantamento efetuado em 2010. De acordo com a pesquisa de Cesa, 2008 (65), a comunidade não tem sistema de tratamento de esgoto adequado. Nesse estudo, foi verificado que 61% das moradias dessa localidade utilizam sistemas de fossas sépticas, 24% lançam em valas, 9% lançam diretamente na rede pluvial e os demais jogam os resíduos nos córregos e no mar. Sendo assim, 39% da população descartam os resíduos diretamente no canal e no mar, enquanto que 61% faz o mesmo, mas de forma indireta (66).

Estes dados se tornam ainda mais expressivos, porque os dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) mostram que entre 1990 e 2000 a população desta localidade aumentou em cerca de 250% (66) (67).



**Figura 9:** Distribuição dos pontos de amostragem nos canais e baía.



**Figura 10:** Distribuição dos pontos no canal.

**Tabela II:** Coordenadas geográficas dos pontos monitorados.

Coordenadas planas - Zona 22J datum WGS 84		
Pontos	X (m)	Y (m)
Ponto 2	741.431	6.934.769
Ponto 3	741.379	6.934.531
Ponto 4	740.979	6.934.085
Ponto 5	740.679	6.934.073
Ponto 7	740.887	6.933.957
Ponto 9	741.118	6.933.825
Ponto 14	740.659	6.933.640
Ponto 19	740.488	6.932.965
Ponto 24	739.577	6.932.231
Ponto Resex	742.505	6.939.795
Ponto Caieira	739.664	6.920.747

Sendo: X é a coordenada que orienta paralelo a leste e oeste e Y é a coordenada que orienta paralelo a norte e sul.

As amostras foram coletadas em três subamostras para a composição de uma amostra com o auxílio de espátulas de aço inox (Figura 11). Realizou-se a coletas na camada superficial (primeiros 5 cm) em cada ponto, homogeneizadas em forma de alumínio e acondicionadas em recipientes de bandeja de alumínio com capacidade de 200 g. Nos pontos da baía as amostras de sedimento foram coletadas com uma draga do tipo van Veen construída em aço inoxidável (Figura 12).



**Figura 11:** Exemplo da coleta em três subamostras no Ponto 2.



**Figura 12:** Draga do tipo van Veen.

## 4.2 SOLVENTES E REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho como diclorometano, hexano e acetona foram de grau pesticida da marca Panreac; o Dimetilsulfoxido (DMSO) e o sulfato de sódio anidro foram utilizados com grau analítico (p.a) da marca Synth; a sílica gel com dimensões 0,063 a 0,200 mm foi da marca Merck. Os padrões utilizados para a confecção da curva de calibração de *n*-alcanos foi um Mix-alcanos-10 da marca Dr. Ehrenstorfer e o Proalk6-44 da marca Spex. As soluções da curva analítica foram realizadas a partir de uma solução de 50 mg L<sup>-1</sup> dos respectivos padrões em hexano.

## 4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

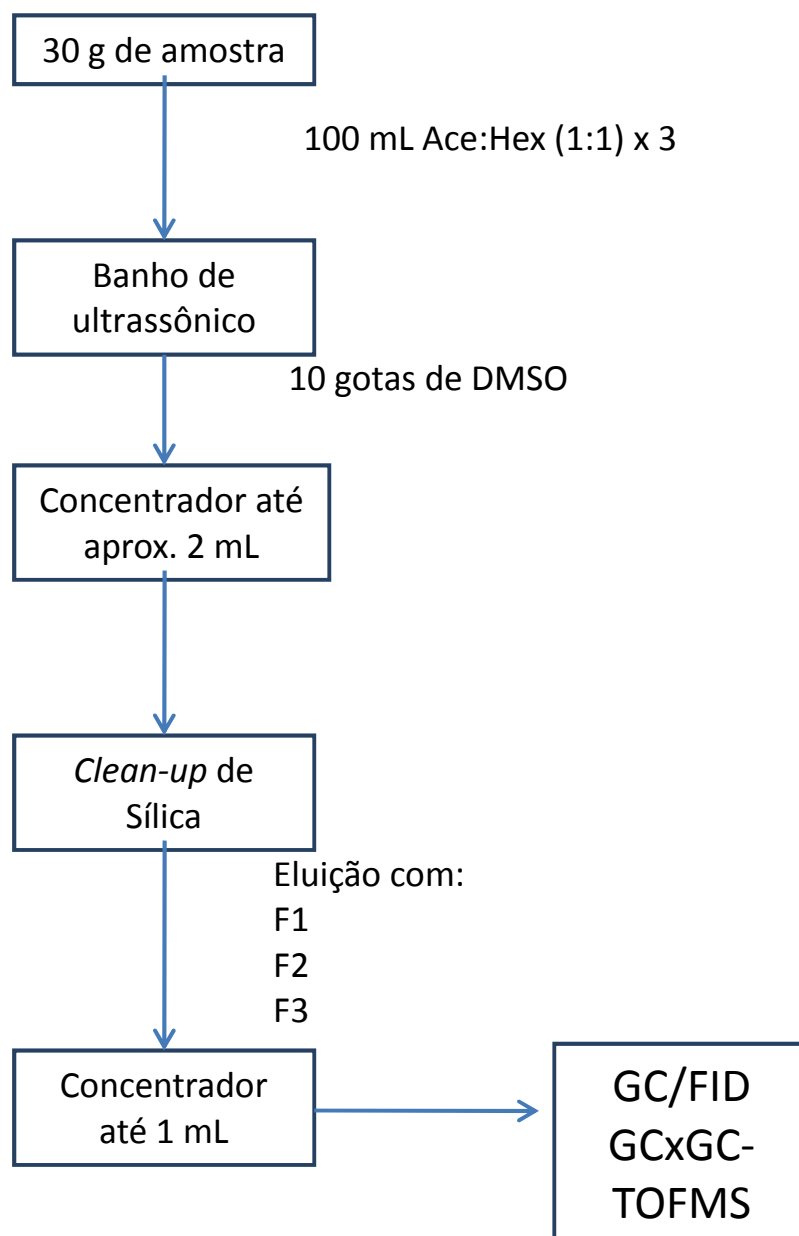
Inicialmente uma massa de 30 g da amostra de sedimento foi tratada com aproximadamente 15 g de sulfato de sódio seco a fim de diminuir a quantidade de água na amostra. Após foi extraída com 100 mL de acetona:hexano (1:1 v/v) num sistema de banho ultrassônico da marca Unique na potência de 300 W por 10 minutos.

Posteriormente, a fração orgânica foi separada por filtração e o filtrado recolhido. Esse processo de extração e filtragem foi repetido mais 2 vezes e os filtrados recolhidos no mesmo frasco. Após foram adicionadas 10 gotas de DMSO nos filtrados, afim de não permitir a secagem do solvente (filtrado) no concentrador. O extrato orgânico foi concentrado a aproximadamente 2 mL num concentrador à vácuo do modelo Multivapor da marca Buchi, em seguida foi realizado um *clean-up* utilizando uma coluna com sílica

ativada. O fracionamento foi realizado através da eluição com 50 mL de hexano para a separação da fração de hidrocarbonetos saturados (F1); hexano e diclorometano (3:1 v/v) para a fração dos hidrocarbonetos aromáticos (F2); hexano e diclorometano (1:1 v/v) para os compostos de maior polaridade (F3). As 3 frações foram combinadas no mesmo frasco e levadas novamente para o concentrador à vácuo até o volume de 1 mL. O extrato foi filtrado através de um filtro de Politetrafluoretileno (PTFE) de 0,45 µm antes de ser analisado por cromatografia em fase gasosa. Os concentradores utilizados possuem controles de programação para pressão e temperatura. Para avaliar a qualidade dos resultados a cada amostragem foi realizado um branco de análise, que consistiu na análise de uma amostra apenas com 30 g de sulfato de sódio, essa passando por todos os mesmos procedimentos das amostras. A **Figura 13** apresenta o fluxograma do preparo da amostra.

Os adsorventes utilizados na extração e *clean up* dos compostos orgânicos foram previamente aquecidos em mufla a 120 °C por 4 horas para sílica gel, e o sulfato de sódio utilizado, também foi aquecido a 400 °C por 4 horas em forno tipo mufla. Posteriormente, ambos foram armazenados em dessecadores até o momento da análise, para evitar a absorção da água.

Todo o material utilizado foi previamente descontaminado em banho de imersão numa solução de detergente alcalino Extran por pelo menos 24 horas, seguido de enxague com água corrente e água destilada. Após as vidrarias utilizadas na análise dos hidrocarbonetos foram descontaminadas com acetona com a finalidade de remover quaisquer compostos orgânicos e, por fim, secas em estufa (100 °C).



**Figura 13:** Fluxograma do preparo das amostras.

#### 4.4 ANÁLISES DOS HIDROCARBONETOS

A metodologia utilizada para a análise dos hidrocarbonetos foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC/FID) e o preparo das amostras foi realizado por extração com sonda ultrassônica, conforme as normas EPA 8015B (1996) e EPA 3550B (1996) respectivamente. Para cada conjunto de amostras de cada amostragem foram analisadas amostras para controle de qualidade como: branco (análise apenas dos reagentes) e amostra fortificada (análise dos reagentes com introdução de uma concentração conhecida do padrão Proalk6-44), esses controles passaram pelo o



mesmo processo de extração das amostras. No ponto de coleta da amostra com maior concentração de hidrocarbonetos foi realizado uma nova coleta e analisado por GC/FID e cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada ao espectrômetro de massas por tempo de voo (GC × GC-TOFMS).

#### 4.4.1 Cromatografia gasosa monodimensional

As análises dos hidrocarbonetos foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa modelo GC-2010 com detector FID da marca Shimadzu. A coluna capilar utilizada foi uma coluna OV-1 (100 % poli-dimetilsiloxano) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. A programação de temperatura do forno iniciou em 35 °C permanecendo por 5 min, após utilizou-se taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> até 325 °C permanecendo por 8 minutos nesta temperatura. As temperaturas do injetor e detector foram mantidas em 280 °C e 300 °C respectivamente.

O gás de arraste utilizado foi nitrogênio com fluxo de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. O modo de injeção foi com divisor de fluxo (modo *split*) 1:10 com volume de injeção de 1 µL.

A quantificação foi realizada pela construção de uma curva calibração externa com dois padrões de calibração: Mix-alcanos-10 da marca Dr. Ehrenstorfer e o Proalk6-44 da marca Spex. O primeiro foi para calibrar os *n*-alcanos de 10 até 35 carbonos e o segundo para os *n*-alcanos de 36 até 40 carbonos. A faixa de trabalho para os *n*-alcanos foi de 1 mg/L até 10 mg.L<sup>-1</sup> construído com 5 pontos diluídos em hexano (1 mg L<sup>-1</sup>, 3 mg.L<sup>-1</sup>, 5 mg.L<sup>-1</sup>, 7 mg.L<sup>-1</sup> e 10 mg.L<sup>-1</sup>), o limite de quantificação e de detecção do método foi de 0,10 mg.kg<sup>-1</sup> e 0,03 mg.kg<sup>-1</sup> respectivamente. O coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) das curvas de calibrações foram maiores do que 0,990 para todos *n*-alcanos quantificados nas análises do monitoramento e para análise do ponto 2 em março de 2014.

#### 4.4.2 Cromatografia gasosa bidimensional abrangente

As análises foram realizadas em um sistema GC × GC-TOFMS Pegasus IV LECO constituído de um cromatógrafo gasoso bidimensional Agilent 6890N acoplado a detector de espectrometria de massas com analisador de íons por tempo de voo (GC × GC-TOFMS). Este sistema é constituído por dois fornos primário e secundário onde se encontra a coluna da segunda dimensão e modulador criogênico de quatro jatos (*quadjet*) resfriado com nitrogênio líquido. O conjunto de colunas utilizado para as análises foi o convencional,

constituído de uma coluna apolar de 60 m (0,25 mm, 0,25  $\mu\text{m}$ ) na primeira dimensão, DB-5 (5% fenil 95% polidimetilsiloxano), e uma coluna um pouco mais polar DB-17ms (polidimetilsiloxano com 50% de grupos fenila) de 2,15 m de comprimento, 0,18 mm de diâmetro interno e 0,18  $\mu\text{m}$  de espessura de filme na segunda dimensão, fornecidas pela Agilent Technologies ( J&W Scientific, EUA).

A programação de temperatura do forno da primeira dimensão iniciou em 60 °C permanecendo por 0,2 min, após utilizou-se taxa de aquecimento de 4 °C/min até 300°C permanecendo por 5 minutos nesta temperatura, o forno secundário foi mantido 10 °C acima do forno primário. O modo de injeção foi com divisor de fluxo (modo *split*) 1:10 com volume de injeção de 1  $\mu\text{L}$ . O período de modulação foi mantido em 6 s com pulso do jato quente de 3,6 s e frio de 0,9 s. As temperaturas do injetor, interface e fonte de íons foram mantidas em 300 °C. Utilizou-se modo de varredura *full scan* com intervalo de massas dos íons adquiridos de 45 a 400 Daltons. O gás de arraste utilizado foi o Hélio com fluxo de 1  $\text{mL min}^{-1}$ .

#### 4.5 AVALIAÇÃO DE INDICADORES

As relações entre os hidrocarbonetos podem ser utilizadas como indicadores de presença, fonte e caracterização da contaminação antropogênica ou biogênica no ambiente (6) (13) (14) (15) (23) (30) (31) (38) (68) (69).

Abaixo estão listados um resumo das principais relações utilizadas neste trabalho.

- IPC: Soma dos *n*-alcanos ímpares dividido pela soma do *n*-alcanos pares; IPC menor ou próximo a 1 indica contaminação antropogênica.
- LMW/HMW: Soma dos *n*-alcanos leves (entre n-C10 e n-C20) dividido pela soma dos *n*-alcanos pesados (entre n-21 e n-C35); valores próximos a 1 indicam contaminação antropogênica; valores maiores que 1 indicam presença de hidrocarbonetos oriundos de plantas marinhas, valores menores que 1, de plantas terrestres.
- MCNR: Esse não é uma relação, a presença desse parâmetro em concentrações maiores do que 10  $\text{mg.kg}^{-1}$  já pode ser considerada um indício de contaminação antropogênica.
- MCNR/HRP: Relação entre a quantidade de MCNR e o HRP; valores maiores do que 4 são considerados indícios de contaminação antropogênica.
- C17/Pr ou C18/Fi: Relação entre o *n*-alcano C17 pelo pristano ou *n*-alcano C18 pelo fitano; valores maiores do que 2 apresenta indícios de contaminação recente.

- Pr/Fi: Relação entre pristano e fitano; valores próximos a 1 indicam contaminação antropogênica.
- Razão de C16: Soma dos *n*-alcanos dividido pelo *n*-alcano C16; quanto menor o valor maior é a suspeita de contaminação antropogênica, valores abaixo de 85 foram considerados antrôpicos (6).

#### 4.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram avaliados estatisticamente por 3 técnicas de análise multivariada: Análise de Componentes Principais (*Principal component analysis* - PCA), Projeção às estruturas Latentes (*Projections to Latent Structures* – PLS) e Projeção ortogonal às estruturas latentes (*Orthogonal Projections to Latent Structures* – OPLS). O *software* utilizado para tratar os dados foi o R i386 versão 3.2.5. Os dados para análise do PCA e PLS sofreram os seguintes tratamentos:

- Os dados originais centralizados na média dos valores de cada variável (*center*);
- Os dados originais centralizados e padronizados pela raiz quadrada do desvio padrão em cada variável (Pareto);
- Os dados originais centralizados e padronizados pelo desvio padrão em cada variável (*standard*);
- O logaritmo dos dados originais centralizados na média dos valores de cada variável (*center*);
- O logaritmo dos dados originais centralizados e padronizados pela raiz quadrada do desvio padrão em cada variável (Pareto);
- O logaritmo dos dados originais centralizados e padronizados pelo desvio padrão em cada variável (*standard*);

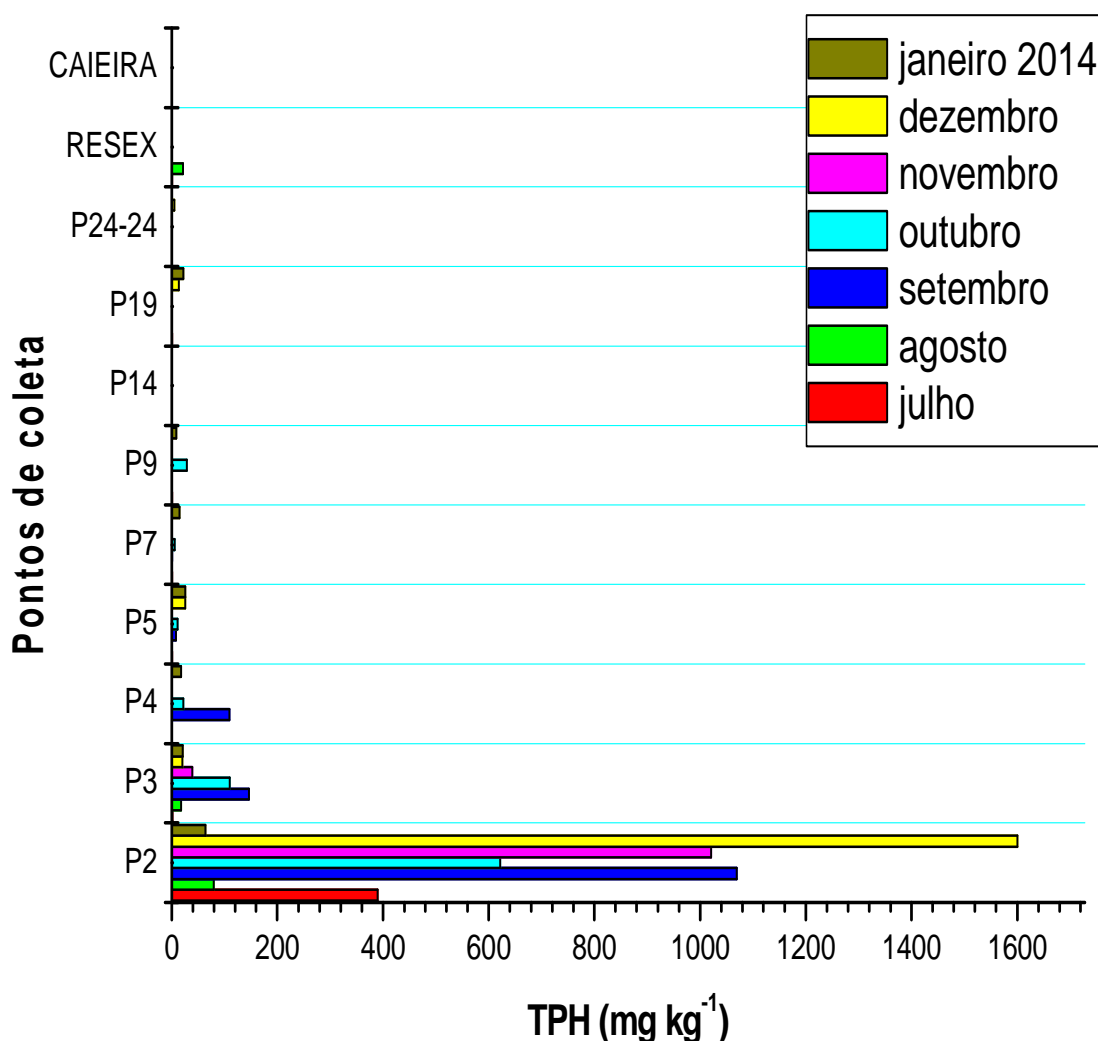
## 5 RESULTADOS

### 5.1 AVALIAÇÃO TPH E N-ALCANOS

Neste trabalho foram coletadas e analisadas 77 amostras distribuídas em 11 pontos, monitorados entre Julho de 2013 a Janeiro 2014, 24 amostras apresentaram resultados com TPH maior do que  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  sendo que 16 desses resultados positivos apresentaram algum indício de contaminação antropogênica (**Tabela III**). O ponto P2 foi o que apresentou os maiores valores para TPH em todos os meses verificados conforme a **Figura 14**. Na **Tabela III** é possível verificar os resultados de TPH e seus indicadores de todas as amostras do monitoramento. Alguns valores estão como indeterminados para os índices (**Tabela III**), nestes casos não foram detectados hidrocarbonetos suficientes para gerar os próprios.

A avaliação dos resultados de TPH foi realizada em uma ordem dos indicadores a seguir: MCNR/HRP e IPC, RC16, LMW/HMW e *n*-C17/Fi ou *n*-C18/Pr. Essa ordem é devido ao fato que não faz sentido avaliar a relação entre os isoprenoides com os respectivos *n*-alcanos, com intuito de avaliar a biodegradação do óleo, caso os outros indicadores fornecerem indícios de fonte biogênica.

Para as amostras que apresentaram TPH maior que  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  foram avaliados a relação MCNR/HRP e o IPC das amostras. Desta maneira verificamos com maior facilidade indícios de contaminação antropogênica, e também as amostras que apresentam influência de hidrocarbonetos relacionados a plantas terrestres e algas.



**Figura 14:** Resultados de TPH em  $\text{mg.kg}^{-1}$  durante o período de Julho de 2013 a Janeiro 2014.

Nas 77 amostras da Figura 12 e **Tabela III** podemos observar que as concentrações de TPH variaram entre 0,11 a  $1600 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Estes resultados foram maiores quando comparadas com os resultados de TPH do trabalho de Hernan Palma-Fleming que foi de  $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$  a  $192 \text{ mg.kg}^{-1}$  em sedimentos coletados Corral Bay na Cidade de Valdivia no Chile entre 2004 e 2005 (70). Nessa região estudada de Corral Bay, a área sofreu mudanças ambientais devido ao aumento das atividades relacionados ao descarte de resíduos domésticos e industriais, emissões aéreas, criação de gado, atividades agrícolas, derrames de petróleo intencionais e não intencionais de barcos e navios (70).

Paul W. Sammarco et al, 2013, realizou um monitoramento na área do Golfo do México no período de Maio de 2010 até Novembro de 2010 encontrando valores de TPH

entre  $0,050 \text{ mg.kg}^{-1}$  a  $535000 \text{ mg.kg}^{-1}$  que foi afetada diretamente por um dos maiores vazamentos de óleo bruto no mundo (5).

Imma Tolosa et al. 2004, monitorou o sedimento no Mar de Cáspio e obteve valores para TPH variando de  $29 \text{ mg.kg}^{-1}$  a  $1820 \text{ mg.kg}^{-1}$ , os resultados próximos a  $1820 \text{ mg.kg}^{-1}$  foram encontrados em áreas de produção de petróleo (41). Em 4 amostras do presente monitoramento (entre setembro e dezembro no ponto 2) obtivemos resultados de TPH próximos aos valores encontrados por Imma Tolosa et al. 2004, numa região de produção petrolífera (41).

O indicador de LMW/HMW apresenta contaminação quando seu valor é próximo de 1 (6) (69), porém tem-se que ter cuidado ao usar esse indicador pois pode-se ter contaminação de diferentes tipos de óleos, como por exemplo diesel e óleo lubrificante, onde o primeiro apresenta uma faixa de hidrocarbonetos entre  $n\text{-C}_{10}$  e  $n\text{-C}_{28}$ , o segundo,  $n\text{-C}_{14}$  e  $n\text{-C}_{50}$ , portanto pode-se ter valores distantes de 1 que podem estar contaminados por algum desses óleos. Nas amostras da **Tabela III** os resultados para esse indicador variaram de 0,01 a 12, algumas amostras apresentaram valores próximos a 1 como é o caso das amostras P3 de setembro, P9 de Outubro, P2 e P19 de Janeiro. Essas amostras apresentaram indícios de contaminação por fonte antropogênica, comparado com os resultados do trabalho Juan Zhang et al, 2014, que foi de 0,1 a 0,3, para amostras consideradas contaminadas (6).

Outra utilização desse indicador é verificar a origem dos hidrocarbonetos biogênicos na amostra: marinha ou terrestre. Algas e plantas marinhas introduzem no ambiente  $n$ -alcanos de cadeias predominantes ímpares e de baixo peso molecular; enquanto que plantas terrestres, ímpares de maior peso molecular. Valores baixos de LMW/HMW indica uma forte influência de plantas terrestres no ambiente; e altos valores, ocorre a presença de algas. Nos pontos de canais esperava-se a predominância de hidrocarbonetos pesados, devido à presença de ampla vegetação de plantas terrestres; entretanto em alguns casos, principalmente no ponto 2, ocorreu uma predominância de hidrocarbonetos leves (valores de LMW/HMW menores do que 1, **Tabela III**), porém nos meses de julho e setembro esses hidrocarbonetos estavam associados a fontes antropogênicas, pois apresentaram valores para o indicador IPC 10-20 próximos a 1.

**Tabela III:** Resultados de TPH e seus indicadores de todo o monitoramento.

Amostra	TPH(mg.kg <sup>-1</sup> )	IPC	LMW/HMW	IPC10-20	IPC21-35	MCNR(mg.kg <sup>-1</sup> )	$\Sigma$ n-al (mg.kg <sup>-1</sup> )	Área MCNR/Área HRP	Razão C16
P2-07	389,65	0,5	1,7	0,1	2,8	389	0,83	33,6	INDER
P3-07	1,26	4,6	<0,1	INDER	4,7	ND	0,62	INDER	INDER
P4-07	0,30	99,3	<0,1	INDER	297,9	ND	0,30	INDER	INDER
P5-07	0,56	68,8	<0,1	INDER	91,8	ND	0,56	INDER	INDER
P7-07	0,94	71,5	<0,1	4,6	148,1	ND	0,94	INDER	INDER
P9-07	0,75	248,7	<0,1	INDER	746,1	ND	0,75	INDER	INDER
P14-07	0,34	112,8	<0,1	INDER	338,3	ND	0,34	INDER	INDER
P19-07	0,47	156,7	<0,1	INDER	470,2	ND	0,47	INDER	INDER
P24-24	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
RESEX-07	0,40	3,3	0,1	0,7	4,0	ND	0,40	INDER	80,9
CAIEIRA-07	0,25	7,4	0,1	INDER	218,4	ND	0,25	INDER	INDER
P2-08	79,41	2,5	0,1	2,0	2,6	78	1,40	7,1	INDER
P3-08	17,76	50,8	0,1	INDER	46,2	18	0,26	3,9	INDER
P4-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P5-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P7-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P9-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P14-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P19-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P24-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
RESEX-08	21,40	3,6	0,6	3,2	3,9	21	0,42	3,3	84,9
CAIEIRA-08	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P2-09	1069,39	1,3	12,0	1,9	0,6	1066	3,48	49,3	45,5
P3-09	146,16	1,1	1,0	0,8	2,0	145	1,62	13,3	37,2

**Tabela III:** Continuação.

Amostra	TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	IPC	LMW/ HMW	IPC10-20	IPC21-35	MCNR (mg.kg <sup>-1</sup> )	∑ n-al (mg.kg <sup>-1</sup> )	Área MCNR/Área HRP	Razão C16
P4-09	109,14	1,2	3,1	1,2	1,1	109	0,60	23,9	14,3
P5-09	8,25	1,1	0,4	1,4	1,0	ND	1,69	INDER	47,3
P7-09	0,39	1,2	6,8	1,3	0,8	ND	0,39	INDER	13,2
P9-09	0,35	0,6	4,3	0,6	0,9	ND	0,35	INDER	12,6
P14-09	0,16	0,4	9,0	0,4	1,3	ND	0,16	INDER	9,1
P19-09	<0,10	38,4	0,1	INDER	33,4	ND	<0,10	INDER	INDER
P24-09	0,37	0,6	2,0	0,5	1,1	ND	0,37	INDER	11,6
RESEX-09	0,27	0,9	1,4	0,6	1,9	ND	0,27	INDER	12,5
CAIEIRA-09	0,14	1,1	2,2	0,7	6,6	ND	0,14	INDER	14,3
P2-10	621,83	17,4	0,6	0,1	10,8	622	0,29	30,1	INDER
P3-10	110,13	1,5	0,1	0,7	1,6	108	2,02	3,3	151,6
P4-10	22,13	2,6	0,6	1,6	3,5	ND	0,84	INDER	32,4
P5-10	11,29	4,0	0,5	2,7	5,3	ND	0,59	INDER	38,5
P7-10	5,62	1,4	1,5	1,1	2,5	ND	0,33	INDER	INDER
P9-10	29,25	1,8	1,0	1,1	3,5	ND	0,65	INDER	130,6
P14-10	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P19-10	<0,10	0,8	1,5	2,9	0,1	ND	<0,10	INDER	INDER
P24-10	0,11	0,6	0,9	0,6	0,5	ND	0,11	INDER	INDER
RESEX-10	0,12	0,1	0,2	INDER	0,1	ND	0,12	INDER	INDER
CAIEIRA-10	<0,10	0,6	1,7	1,6	0,3	ND	<0,10	INDER	INDER
P2-11	1020,81	10,5	3,1	10,0	8,8	1019	2,12	42,7	28,8
P3-11	39,31	3,7	0,2	1,4	5,5	39	0,64	9,0	129,4
P4-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P5-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER



**Tabela III:** Continuação.

Amostra	TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	IPC	LMW/ HMW	IPC10-20	IPC21-35	MCNR (mg.kg <sup>-1</sup> )	∑ n-al (mg.kg <sup>-1</sup> )	Área MCNR/Área HRP	Razão C16
P7-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P9-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P14-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P19-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P24-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
RESEX-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
CAIEIRA-11	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P2-12	1599,84	6,4	3,8	4,9	386,4	1598	1,90	55,3	137,0
P3-12	19,99	9,3	<0,1	19,2	9,2	18	1,49	3,2	INDER
P4-12	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P5-12	25,82	5,0	3,3	4,4	5,1	25	0,44	1,6	31,2
P7-12	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P9-12	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P14-12	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P19-12	13,28	0,3	0,2	0,4	0,4	ND	1,41	INDER	77,2
P24-12	4,97	8,8	106,4	9,6	INDER	ND	0,11	INDER	INDER
RESEX-12	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
CAIEIRA-12	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P2-01-14	63,95	2,6	0,8	1,3	5,2	64	0,14	25,6	INDER
P3-01-14	21,00	3,6	0,4	1,7	5,8	20	0,57	5,8	30,0
P4-01-14	17,49	0,2	0,6	0,4	0,1	ND	1,78	ND	12,6
P5-01-14	25,67	2,1	1,3	1,6	2,1	ND	0,52	ND	19,4
P7-01-14	14,70	2,8	0,8	2,7	2,2	ND	0,46	ND	28,2

**Tabela III:** Continuação.

Amostra	TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	IPC	LMW/ HMW	IPC10-20	IPC21-35	MCNR (mg.kg <sup>-1</sup> )	∑ n-al (mg.kg <sup>-1</sup> )	Área MCNR/Área HRP	Razão C16
P9-01-14	8,82	1,6	2,0	1,6	1,3	ND	0,18	ND	8,0
P14-01-14	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
P19-01-14	22,28	0,6	0,9	0,6	0,7	ND	0,44	ND	16,3
P24-01-14	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
RESEX-01-14	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER
CAIEIRA-01-14	<0,10	INDER	INDER	INDER	INDER	ND	<0,10	INDER	INDER

TPH – Hidrocarbonetos totais do Petróleo; IPC – Índice preferencial de Carbono; LMW/HMW – relação de hidrocarbonetos menores/hidrocarbonetos maiores; IPC10-20 - Índice preferencial de Carbono entre C10 e C20; IPC21-35 - Índice preferencial de Carbono entre C21 e C35; MCNR – Material Complexo não Resolvido; ∑ n-al – somatório dos *n*-alcanos; MCNR/HRP – relação de hidrocarbonetos não resolvido por resolvidos; Razão C16 – soma dos *n*-alcanos dividido pelo *n*-alcano C16; ND - não detectado; INDER - Indeterminado.

Celino et al. 2002, analisaram os sedimentos da Baía de Todos os Santos, em uma área de exploração, produção e refino de petróleo em território brasileiro e encontraram para a soma de *n*-alcanos valores entre 1,0 e 36,5 mg.kg<sup>-1</sup>. Estes valores são maiores comparados ao presente trabalho, em que os valores da soma apenas dos *n*-alcanos variou entre 0,03 e 3,5 mg.kg<sup>-1</sup>. Estes resultados estão próximos aos encontrados na área de controle do trabalho de Celino et al. 2002, que são entre 0,2 e 2,8 mg.kg<sup>-1</sup> (31).

Nas **Figura 15** e **Figura 16** são apresentadas as somas dos valores de *n*-alcanos para todos os pontos analisados durante o monitoramento. Podemos observar que, em quase todas as somas dos *n*-alcanos, os *n*-alcanos de cadeias ímpares apresentam maior concentração em relação aos *n*-alcanos pares, indicando uma introdução de hidrocarbonetos de origem biogênica. A exceção está no ponto 2, pois apresentou um alto valor de *n*-alcano C19 comparado com os outros *n*-alcanos, porém, os outros *n*-alcanos pares e ímpares tiveram concentrações de proporção próximas entre si, caracterizando introdução de hidrocarbonetos antropogênicos.

O *n*-alcano de maior valor de concentração foi o *n*-C25, comparado com os outros *n*-alcanos, apareceu em todos os pontos da região costeira (P5, P7, P9, P14 e P19), indicando uma característica de hidrocarbonetos de origem de plantas superiores terrestres. Também, é possível observar uma diminuição da sua concentração nos pontos mais afastados da costa. Os pontos 2 e 3 apresentaram maiores valores na soma de hidrocarbonetos alifáticos, 8,8 mg.kg<sup>-1</sup> e 7,0 mg.kg<sup>-1</sup> respectivamente. O ponto 2 apresentou hidrocarbonetos com número par de cadeia com uma certa relevância comparado com os outros pontos, que apresenta alguns indícios de contaminação antropogênica. Os outros pontos apresentaram valores muito menores de hidrocarbonetos alifáticos e com predominância de *n*-alcanos de cadeia ímpar, mostrando a contribuição majoritária biogênica. O ponto 24 não foi verificado valores de *n*-alcanos maiores do que 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>.

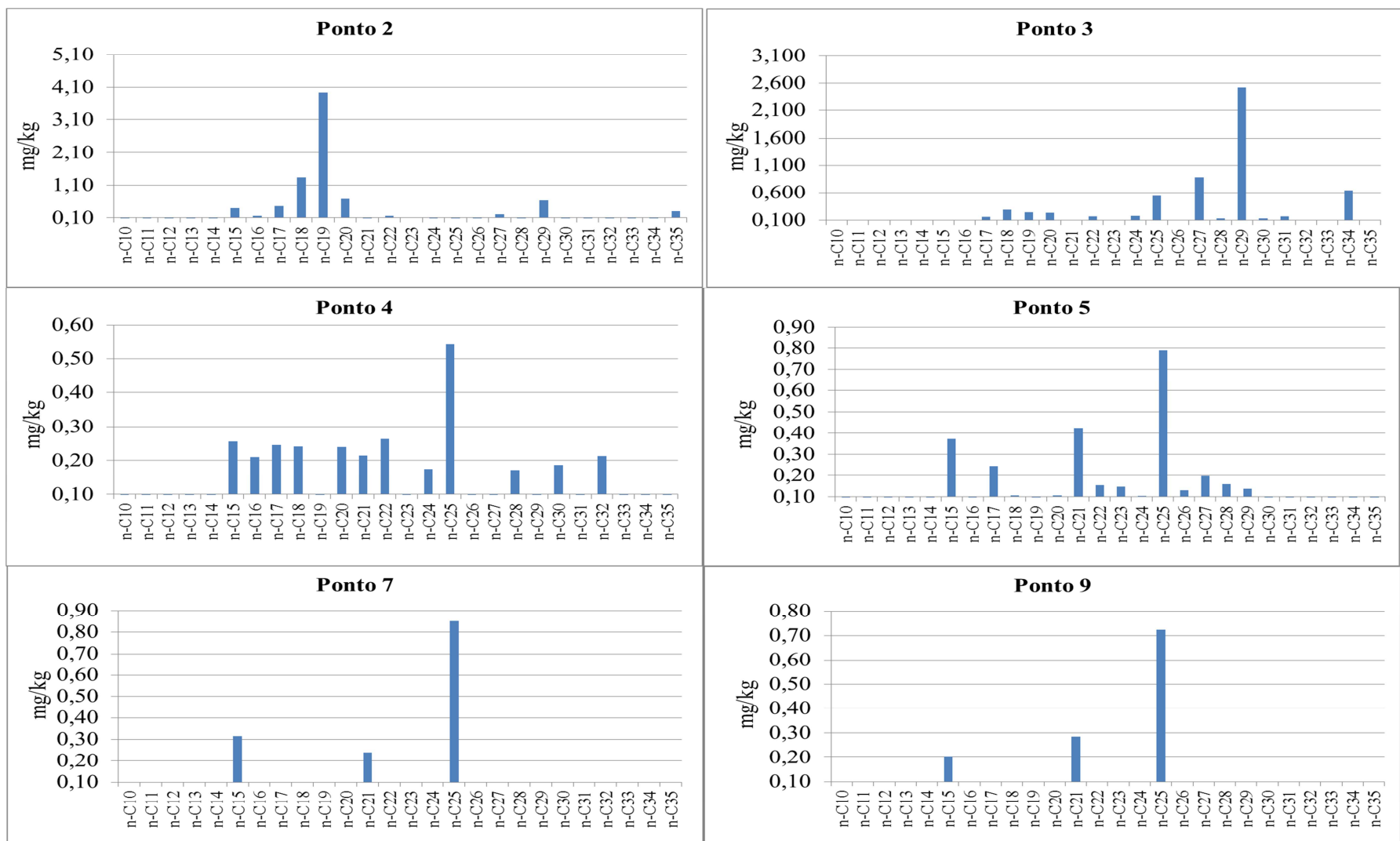
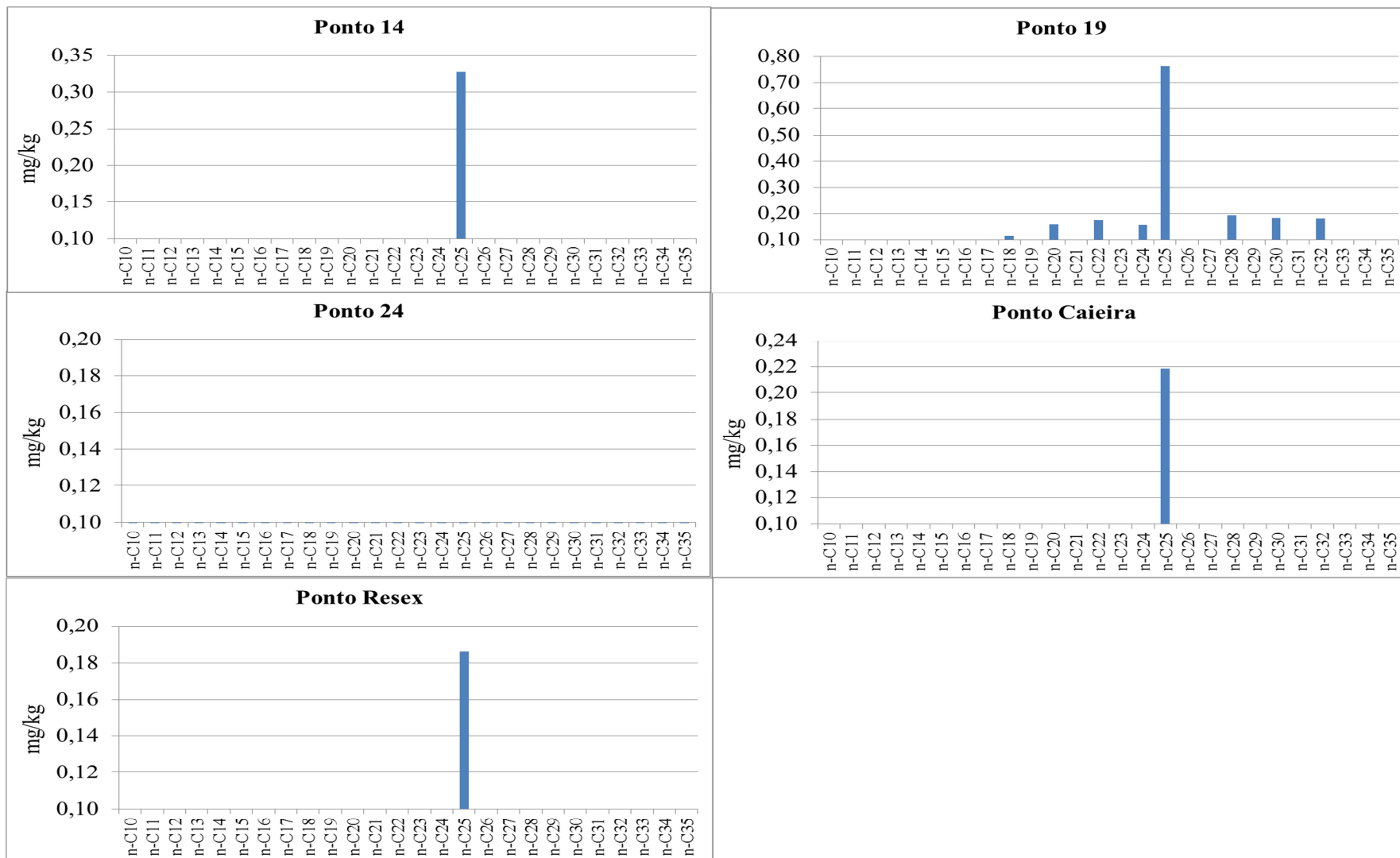


Figura 15: Soma dos valores de *n*-alcanos em mg.kg<sup>-1</sup> durante o monitoramento dos pontos 2, 3, 4, 5 7 e 9.



**Figura 16:** Soma dos valores de *n*-alcanos em  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  durante o monitoramento dos pontos 14, 19, 24, Caieira e Resex.

As plantas e algas podem contribuir com resultados para TPH, caracteristicamente com maior predominância de *n*-alcanos de cadeias ímpares (*n*-c21, *n*-c23, ...), logo valores maiores do que para IPC são fortes indícios de contribuição de hidrocarbonetos biogênicos na amostra (12) (14) (16). Quando ocorre uma contaminação por óleo não existe uma predominância de *n*-alcanos pares ou ímpares, sendo a contribuição equivalente para ambos os tipos de cadeias. Alguns pesquisadores relatam que valores de IPC próximos a 1 indica contaminação do tipo antropogênica, enquanto outros pesquisadores sugerem que a contaminação antropogênica só é verificada quando o IPC apresenta valores próximos ou menores do que 2, outro grupo sugere ainda que os valores de IPC são indícios de contaminação apenas quando estão menores do que 4 (14) (15) (19) (26) (26). Na literatura podemos encontrar valores de IPC entre 0,77 e 1,65 numa simulação de um derrame controlado de petróleo ocorrido na Ilha dos Cavalos localizada no estuário da Lagoa dos Patos (71). Neste trabalho foi utilizado o primeiro critério por ser mais utilizado na literatura científica.

As amostras analisadas no presente trabalho, o valor de IPC variou de 0,2 a 50,8 (ver **Tabela III**), amostras como P3 do mês de agosto ou P2 do mês de outubro que apesar de apresentaram elevados valores de IPC, logo seriam exemplos de amostras com contribuição biogênica de hidrocarbonetos, mas foram consideradas com indícios de contaminação antropogênica devido a forte presença de MCNR. Ainda podemos avaliar nesses dois exemplos uma maior introdução de hidrocarbonetos biogênicos de origem terrestre, já que o IPC na faixa de hidrocarbonetos pesados (entre o *n*-C21 e o C35) apresentou valores maiores do que 1. Nesse caso, é possível supor que em locais com intenso e contínuo aporte de hidrocarbonetos de origem biogênica de maior peso molecular, como na região de estudo, possa mascarar a contaminação do tipo antropogênica. Essa sobreposição revela que, nesses casos, valores elevados de IPC não excluem a possibilidade de um aporte antrópico na amostra.

Do conjunto de amostras que apresentaram valores de TPH superiores a 10 mg.kg<sup>-1</sup>, 11 demonstraram indícios de contaminação quando comparados pelo indicador IPC, o ponto 2 foi o que teve maior frequência desse indicador comparado com os outros pontos (3 vezes). Ainda sobre o ponto 2, de julho e setembro, foi possível observar pelo indicador IPC10-20, que a maior contribuição de hidrocarbonetos pares são de *n*-alcanos leves, já que o índice foi de 0,12 e 0,19 respectivamente. Em agosto o indicador LMW/HMW foi de 0,1, indicando uma pequena contribuição de hidrocarbonetos leves comparados com os pesados, e com essa

alteração o IPC da amostra foi 2,5, maior característica de hidrocarbonetos biogênicos, apresentando uma fonte de contribuição antropogênica de hidrocarbonetos leves nesse ponto.

O ponto 3 foi o segundo ponto com maior concentração de TPH durante o monitoramento, variando de 1,26 a 146,16 mg.kg<sup>-1</sup> e o IPC variou entre 1,1 e 50,8, em 2 momentos apresentou indício de contaminação antropogênica (meses de setembro e outubro), que foram os meses com maiores resultados de TPH para esse ponto. Esse aumento de concentração de *n*-alcanos pares e ímpares na mesma proporção pode estar relacionado a contaminantes petrogênicos. Nos outros meses, o ponto 3 apresentou resultados de TPH com maior influência de hidrocarbonetos biogênicos, caracterizado pelo índice IPC relativamente superiores a 1 (próximos a 4, ver **Tabela III**). Neste ponto de coleta os valores de LMW/HMW foram menores do que 1, indicando predomínio de hidrocarbonetos de origem terrestre. O valor de IPC para essa faixa de cadeias carbônicas mais longas (entre *n*-C20 e *n*-C35) foi maior do que 2 na maioria dos meses avaliados, logo apresentando indícios de maior contribuição biogênica nas amostras. Entretanto, nos meses de setembro e outubro foi possível observar maior predominância de hidrocarbonetos antropogênicos nas amostras pelo indicador IPC dos hidrocarbonetos mais pesados (observar IPC 21-35 na **Tabela III**).

O ponto 4, situado na divisa do canal com a baía, foi o último ponto do canal monitorado apresentando valores relevantes de TPH (maior do que 10 mg.kg<sup>-1</sup>) apenas nos meses de setembro, outubro e janeiro. Esses apresentam IPC com indícios de contribuição antropogênica (IPC menores ou próximos a 1, ver **Tabela III**).

Os pontos da baía 5, 7 e 9 apresentaram poucos resultados maiores do que 10 mg.kg<sup>-1</sup> de TPH (em 5 momentos para o conjunto, na **Tabela III**), e desses, apenas no ponto 9 no mês de outubro foi obtido um resultado de IPC com indícios antropogênicos nos hidrocarbonetos leves, cujo o IPC10-20 dessa amostra foi de 1,1 (**Tabela III**). O ponto 19 apresentou resultados diferentes comparados com os outros pontos da baía, nos meses de dezembro e janeiro foram obtidos valores de 13,28 e 22,28 mg.kg<sup>-1</sup> respectivamente, valores relativamente pequenos comparados com os resultados dos pontos do canal (P2, P3 e P4), porém com indícios antropogênicos pelo indicador IPC. Outro fator relevante no ponto 19 foi a contribuição de hidrocarbonetos pesados, verificado pelos valores menores do que 1 do indicador LWM/HWM. Por ser um ponto distante de canais esperaria valores maiores do que 1 com maior introdução de hidrocarbonetos leves oriundos de algas e plantas marinhas (12) (13) (14) (16) (22). Os pontos vizinhos do ponto 19 (pontos 14 e 24) não apresentarem resultados relevantes de TPH.

As amostras coletadas no mês de setembro apresentaram maior concentração de TPH comparando com outros meses e, aliado ao IPC, apresentou os maiores indícios de contribuição antropogênica, que pode ser explicado pela o aumento de precipitações, conforme o Centro de Informações de Recursos Ambientais e de Hidrometeorologia de Santa Catarina (CIRAM). Historicamente nos meses de Julho e Agosto ocorre precipitações na região em torno de 90,1 a 110 mm, nos meses seguintes a média aumenta para 130 a 150 mm (Tabela IV (72)). Este fator aumenta o escoamento oriundo do bairro de Tapera no canal e na baía podendo aumentar a introdução de hidrocarbonetos antrópicos no ambiente.

**Tabela IV:** Precipitação para o Estado de Santa Catarina, obtidos de estações hidrológicas pertencentes à Agência Nacional de Águas (ANA), com série de dados no período de 1960 a 2004 (72).

	Soma TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	Frequência de IPC "antropogênico"	Frequência de MCNR	Precipitações (mm)
Julho	395	1	1	90,1 - 110
Agosto	119	0	1	90,1 - 110
Setembro	1335	3	3	130,1 - 150
Outubro	801	1	1	130,1 - 150
Novembro	1060	0	2	130,1 - 150
Dezembro	1664	1	1	170,1 - 190
Janeiro	174	2	2	190,1 - 210

No caso das amostras da **Tabela V**, foi destacado amostras em que não ocorreram a presença do MCNR ou os valores de MCNR/HRP foram menores do que 4, porém foram considerados com contribuição de hidrocarbonetos antrópicos pelo os resultados do indicador IPC.

**Tabela V:** Amostras sem MCNR ou com baixos valores na relação de MCNR/HRP e com IPC indicando ação antropogênica.

Amostra	TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	IPC	LMW/ HMW	MCNR (mg.kg <sup>-1</sup> )	∑ n-al (mg.kg <sup>-1</sup> )	MCNR/HRP
P3-10	110,13	1,5	0,1	108	2,02	3,3
P9-10	29,25	1,8	1,0	ND	0,65	INDER
P19-12	13,28	0,3	0,2	ND	1,41	INDER
P4-01-14	17,49	0,2	0,6	ND	1,78	INDER
P19-01-14	22,28	0,6	0,9	ND	0,44	INDER

TPH – Hidrocarbonetos totais do Petróleo; IPC – Índice preferencial de Carbono; LMW/HMW – relação de hidrocarbonetos menores por maiores; MCNR – Material Complexo não Resolvido; ∑ n-al – somatório dos n-alcanos; MCNR/HRP – relação de hidrocarbonetos não resolvidos por resolvidos; ND - não detectado; INDER – Indeterminado.



Em relação ao indicador razão de C16, que é a razão somatório de *n*-alcanos pelo *n*-C16, pode reforçar na indicação de contaminação antropogênica, já que o *n*-C16 é raramente encontrado em fonte biogênica (6). Os resultados desse indicador nas amostras do ponto 2 variaram de 29 a 137, algumas amostras não foi avaliado este fator devido ausência do *n*-C16 na amostra. No trabalho Juan Zhang et al, 2014, os valores encontrados para amostras consideradas contaminadas por óleo de origem petrogênica para esse indicador variaram de 62 a 338 nas amostras de solo (6).

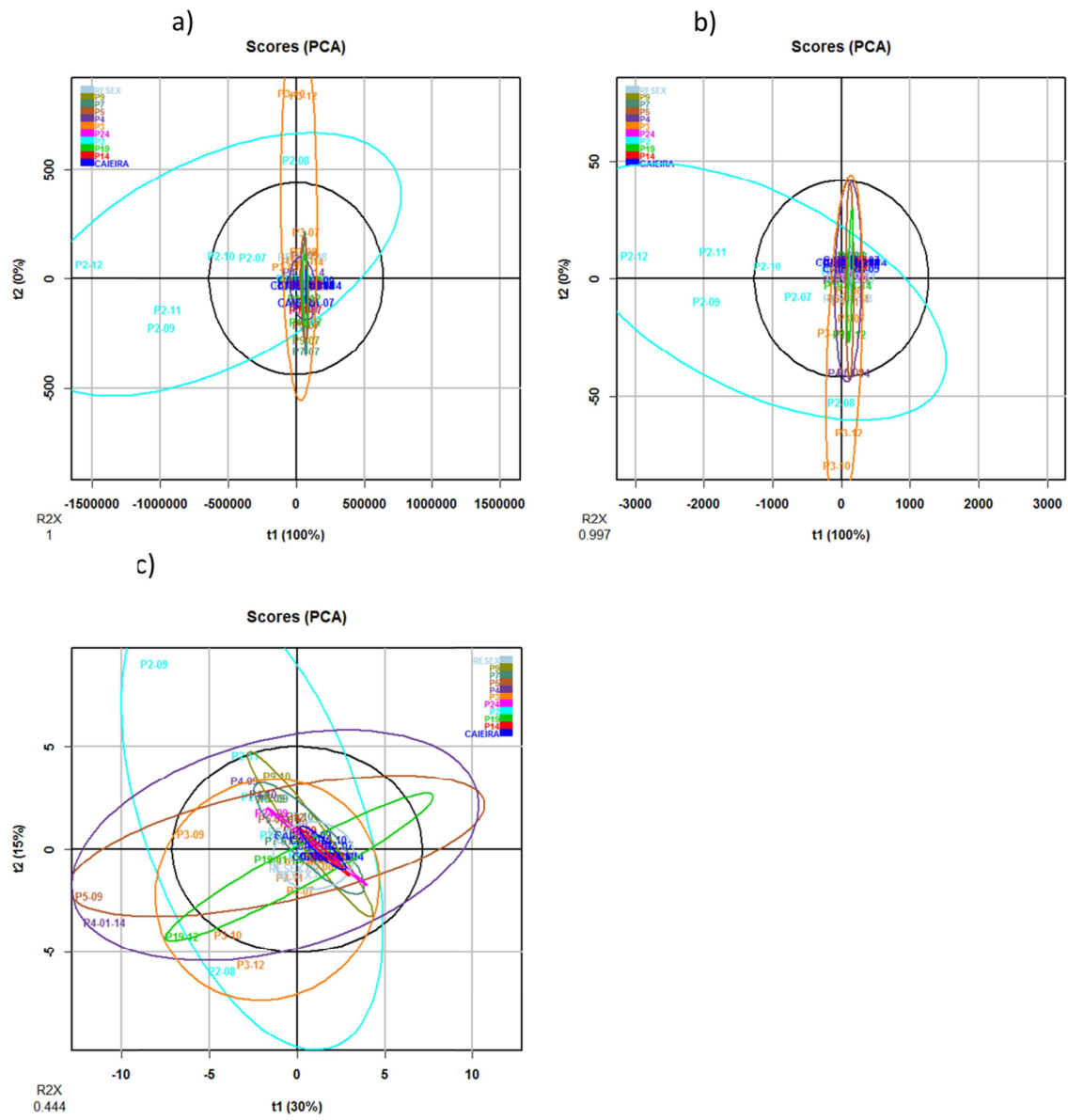
Os pontos de controle do presente monitoramento, Caieira e Resex, não tiveram resultados significativos de TPH durante o monitoramento com exceção da análise do ponto Resex do mês de agosto que teve resultado de 21,4 mg.kg<sup>-1</sup> de TPH, entretanto não apresentou indícios de contaminação antropogênica, e sim, biogênica, pois os indicadores IPC e MCNR/HRP foram maiores do que 1 e menores do que 4 respectivamente.

## 5.2 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

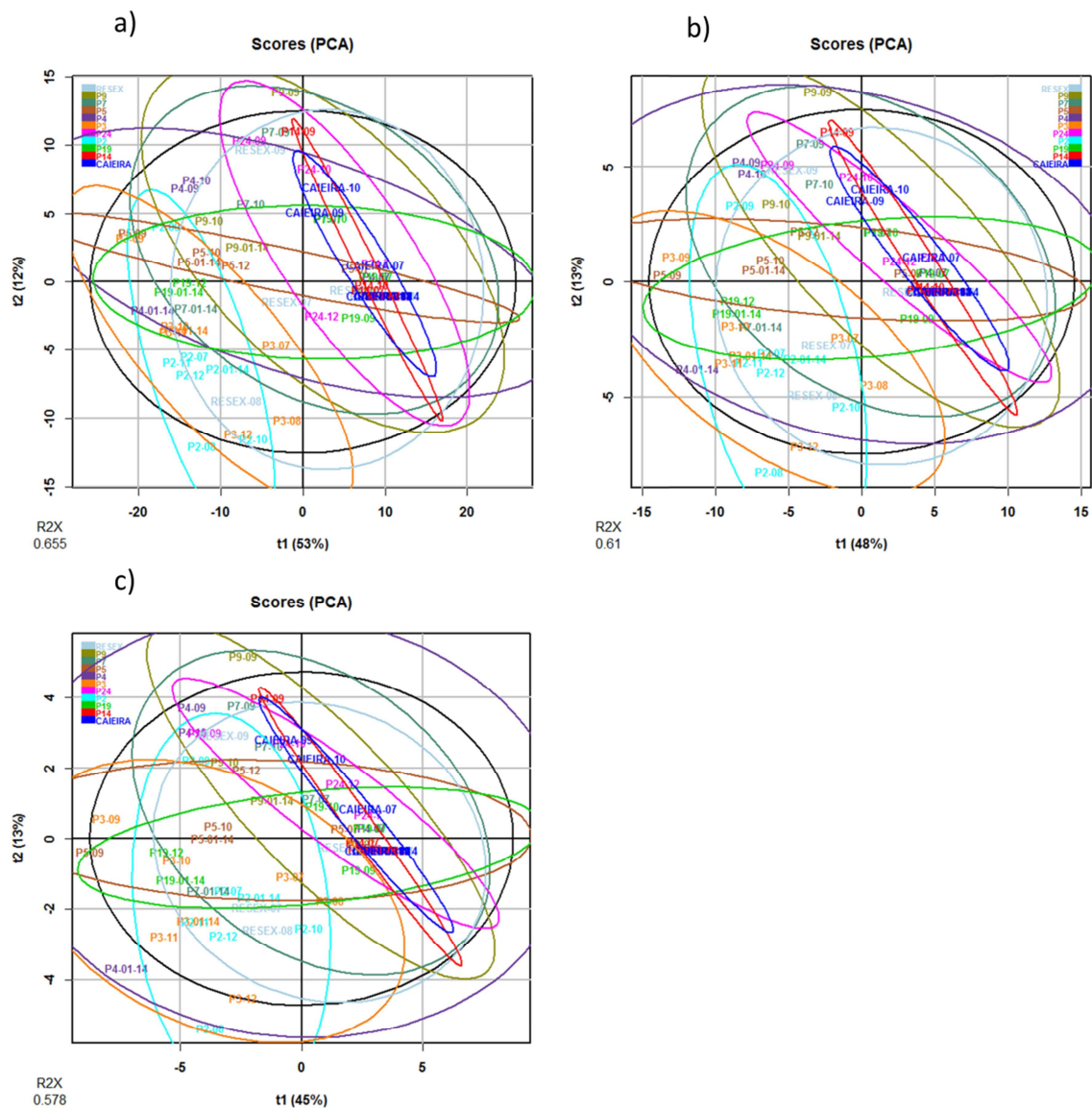
Inicialmente, os dados foram analisados pela técnica de PCA (Análise de Componentes Principais) que consiste em uma análise não supervisionada dos dados que maximiza a variabilidade existente. A PCA avalia a variabilidade dos dados independentemente de grupos conhecidos existentes nos dados originais (73) (74) (75) (76). Os dados originais foram tratados de 3 maneiras diferentes antes da análise de PCA:

- Dados originais centralizados (Centralizados);
- Dados originais centralizados e padronizados pelo desvio padrão (Pareto);
- Dados originais centralizados e padronizados pela raiz quadrada do desvio padrão (*Standard*).

Os resultados das PCA das 3 maneiras descritas não apresentaram uma separação apreciável dos grupos (**Figura 17**). Após, foram realizados os mesmos testes, porém com o logaritmo destes dados e, novamente, os resultados não foram satisfatórios (**Figura 18**). O motivo da separação insatisfatória dos grupos foi que os dados centralizados e Pareto foram fortemente influenciados pela ausência de valores em muitas amostras e pela grande variação de escala do MCNR, resultando em 100% de explicação dos dados pela primeira componente (PC1).



**Figura 17:** Análise dos componentes principais dos dados originais em: (a) Centralizados, (b) Pareto e (c) Standard.

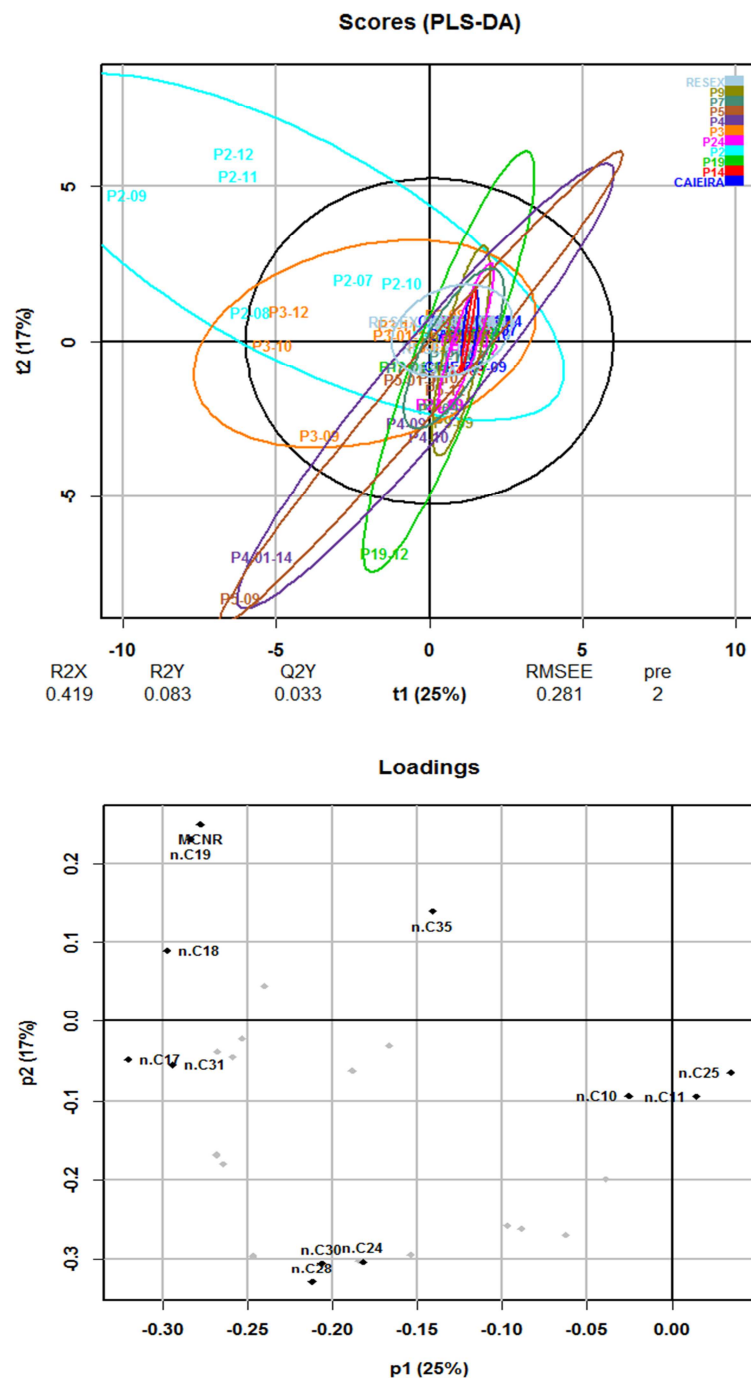


**Figura 18:** Análise dos componentes principais do logaritmo dos dados originais em: (a) Centralizados, (b) Pareto e (c) Standard.

Contudo, em praticamente todos os modelos, observa-se que ocorre a separação parcial de algumas amostras coletadas nos pontos P2 e P3 (**Figura 17**). Logo, foi empregada a análise de PLS de todos os pontos em relação ao P2 e P3, inicialmente para forçar uma separação dos mesmos e, posteriormente, para verificar as variáveis que contribuem para esta separação.

A PLS é uma análise supervisionada, isto é, a estrutura dos dados é fornecida ao programa e este gera um modelo de regressão que melhor explique as variações observadas em função dessa estrutura, maximizando a variabilidade entre grupos e minimizando a variabilidade dentro dos grupos (73) (74) (75). Essa análise aumentou a separação de P2 e P3 do restante dos pontos (**Figura 19**), indicando quais variáveis melhor explicam a separação.

Nesse tratamento foi utilizado apenas logaritmos dos dados originais e padronizados pelo desvio padrão em cada variável (*standard*).



**Figura 19:** PLS dos logaritmos dos dados em modo standard.

Entretanto, a PLS é incapaz de distinguir na variabilidade total de uma variável a que está diretamente ligado à separação dos grupos e o que é variabilidade não correlacionada (ortogonal). Assim, após a PLS, foi aplicada a OPLS-DA (Projeção Ortogonal às Estruturas Latentes – Análise Discriminante). A OPLS-DA aplicada a dois grupos permite distinguir no seu modelo, a variabilidade diretamente correlacionada à separação dos grupos daquela

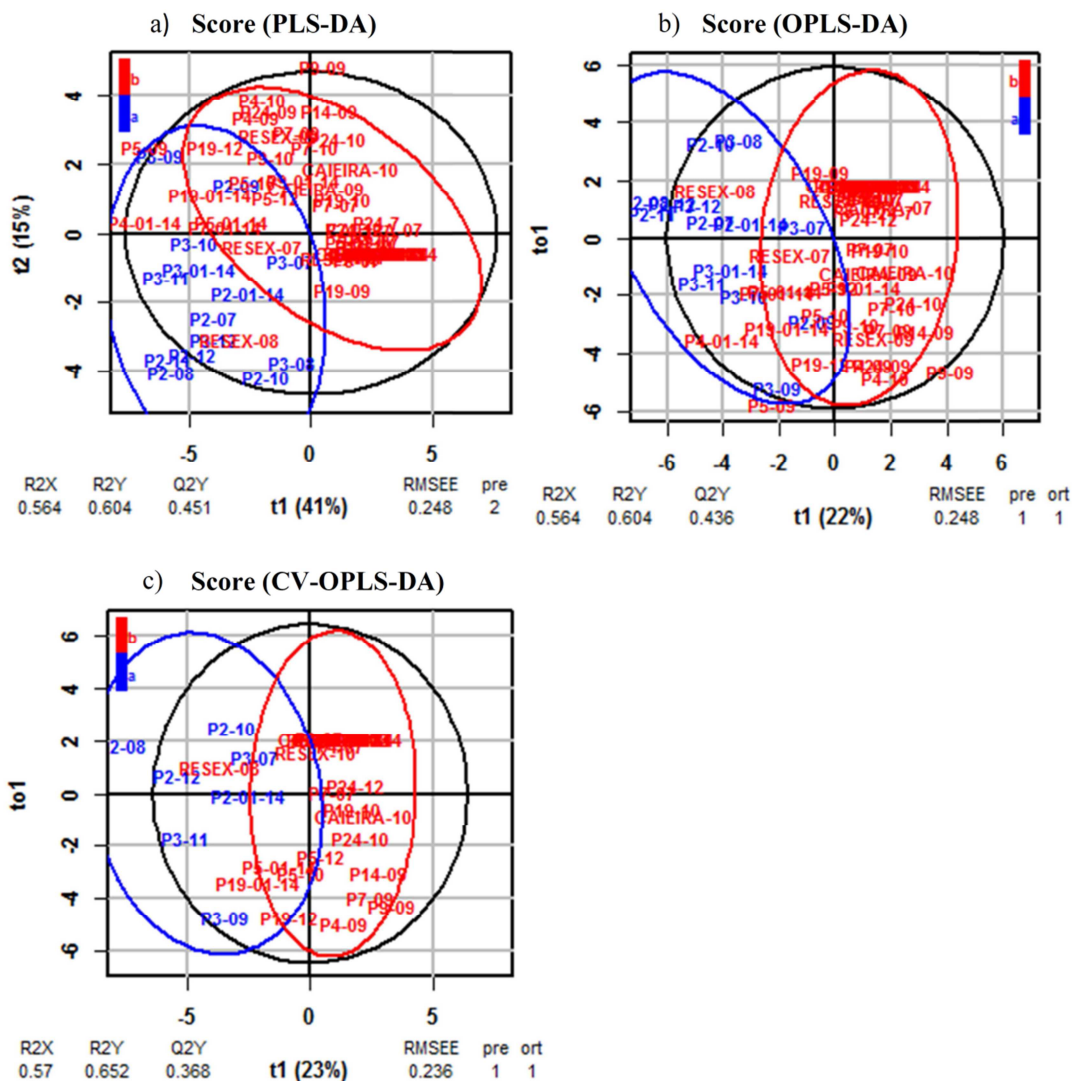
ortogonal (não correlacionada) a ela. A confiabilidade de uma análise OPLS é dada através dos R2X, R2Y e Q2Y que são parâmetros que descrevem a percentagem de explicabilidade dos dados no modelo. A diferença entre o R2X e o R2Y é que o primeiro explica a variabilidade de todos os dados, o segundo explica a separação dos grupos no modelo. O Q2Y faz a validação dos dados separando em subgrupos e realizando uma nova PLS obtendo assim uma nova média de R2Y. A robustez é avaliada pela validação cruzada em que o conjunto de dados é dividido em n grupos e a análise são repetidos para cada subconjunto e os novos valores de R2Y e Q2Y evidenciam a força do modelo gerado (73) (75).

Avaliamos então o logaritmo dos dados do P2, do P3, e do P2 e P3 contra todos os outros pontos. Nessa análise, o melhor modelo para os pontos foi gerado para P2 e P3 contra todos os outros pontos, isso é evidenciado pelos valores elevados de R2Y e Q2Y do P2 e P3 juntos (em destaque na **Tabela VI**) comparado com P2 e P3 separados tanto para OPLS-DA quanto para CV-OPLS-DA.

**Tabela VI:** Valores de PLS-DA, OPLS-DA e CV-OPLS-DA dos logaritmos dos dados em standard.

Grupo	PLS-DA			OPLS-DA			CV-OPLS-DA		
	R2X	R2Y	Q2Y	R2X	R2Y	Q2Y	R2X	R2Y	Q2Y
P2	0,544	0,558	0,385	0,544	0,558	0,354	0,585	0,607	0,198
P3	0,558	0,35	0,162	0,558	0,35	0,131	0,573	0,48	-0,043
P2P3	0,564	<b>0,604</b>	<b>0,451</b>	0,564	<b>0,604</b>	<b>0,436</b>	0,57	<b>0,652</b>	<b>0,368</b>

PLS-DA - Projeção às Estruturas Latentes – Análise Discriminante; OPLS-DA - Projeção Ortogonal às Estruturas Latentes – Análise Discriminante; CV-OPLS-DA – Validação cruzada da OPLS-DA; P2 – Ponto 2 do monitoramento; P3 – Ponto 3 do monitoramento.



**Figura 20:** O logaritmo dos dados originais em avaliados em PLS-DA (a), OPLS-DA (b) e CV-OPLS-DA (c).

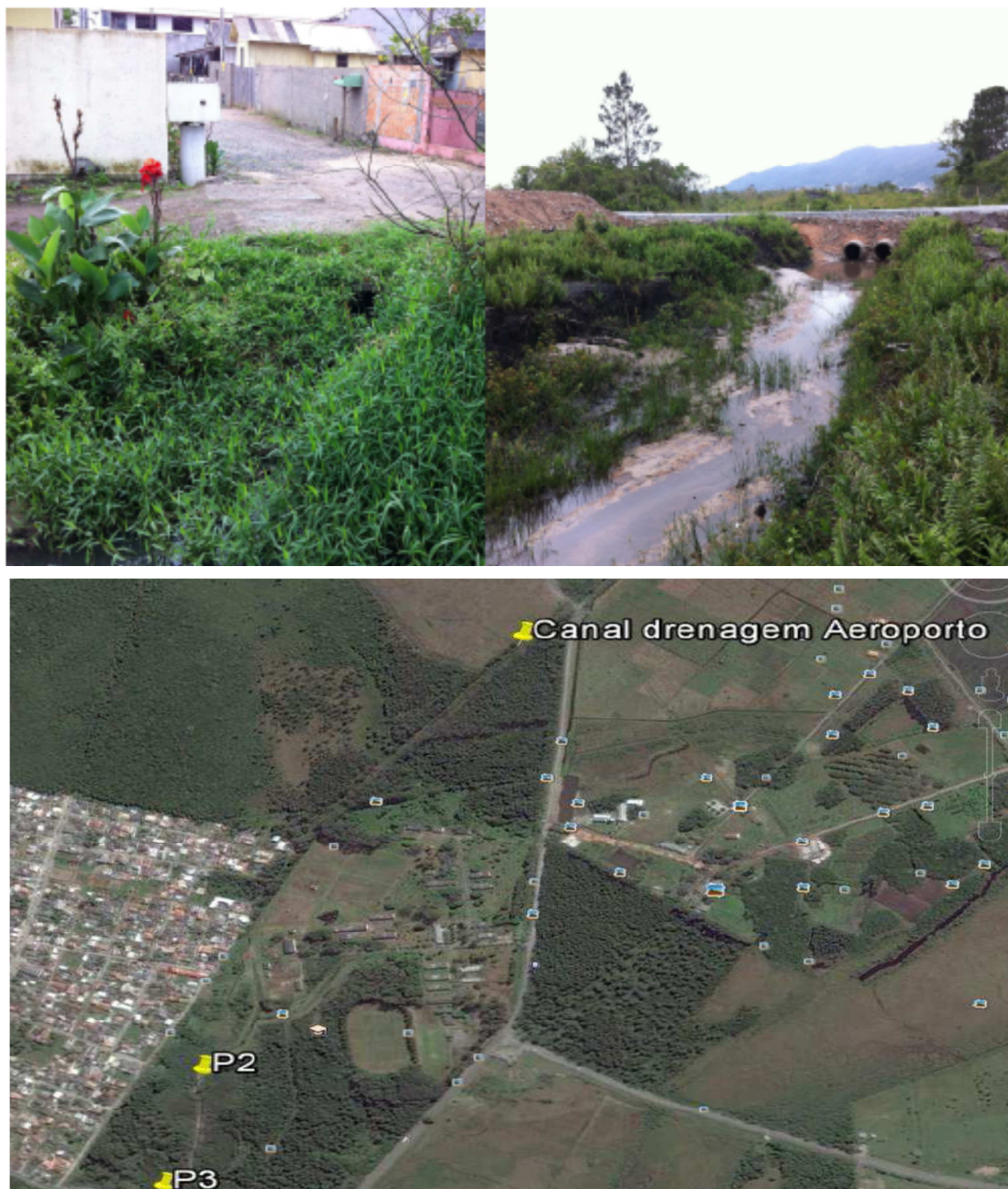
A análise de OPLS-DA permite a determinação da Importância da Variável na Projeção (VIP). Valores de VIP >1,0 são indicativos de que essa variável é importante na separação dos grupos (73) (77). Para a separação dos pontos P2 e P3 junto contra todos os outros pontos do monitoramento, as variáveis com maior importância foram os *n*-alcanos C29, C27, C31, C19, C33, C18, C17, C34 e o MCNR (**Tabela VII**).

**Tabela VII:** Valores de VIP para o conjunto P2 e P3.

Variável	VIP P2/P3
n-C29	1.97
n-C27	1.87
n-C31	1.82
MCNR	1.73
n-C19	1.61
n-C33	1.48
n-C18	1.35
n-C17	1.22
n-C34	1.18

VIP - Importância da Variável na Projeção; P2 – Ponto 2 do monitoramento; P3 – Ponto 3 do monitoramento

Visto isso, é possível concluir que os valores mais expressivos de TPH ficaram nos pontos de canal, o valor médio de TPH desses pontos durante o monitoramento foi de aproximadamente  $255 \text{ mg.kg}^{-1}$  e em 18 das 21 amostras apresentou indícios de contaminação antropogênica, já nos pontos da baía teve-se valores pouco expressivos, a média de TPH foi de aproximadamente  $5 \text{ mg.kg}^{-1}$  e das 42 análises apenas em 3 situações tiveram resultados com indícios de contaminação antropogênica, que foram no ponto 19 já citados nesse trabalho. Uma provável fonte dos hidrocarbonetos antropogênicos na região dos canais é a comunidade Tapera, onde o ponto 2 está na margem da mesma, o bairro não tem sistema de coleta e nem rede de tratamento de esgoto e ainda continua a em expansão populacional. Outra fonte pode ser um canal de drenagem oriunda do aeroporto de Florianópolis que conecta com o canal em estudo a 1 km do ponto 2.



**Figura 21:** Margem do Bairro de Tapera próximo ao Ponto de 2 (esquerda), canal de drenagem oriundo do aeroporto (direito) e localização do canal de drenagem do aeroporto.

### 5.3 Avaliação dos isoprenóides

O indicador de n-C17/Fi ou n-C18/Pr indica a biodegradabilidade do óleo no ambiente, valores menores são relacionados aos primeiros estágios de biodegradação, logo valores maiores do que 2 são relacionados a contaminações recentes (13) (78). No decorrer do monitoramento em apenas 14 amostras foi detectado algum dos isoprenóides investigados e todos dos são pontos do canal, com exceção da amostra do ponto Resex do mês de agosto que teve resultado de positivo para esse parâmetro e não é ponto do canal.



Avaliando as relações de C17/Pr e C18/Fi, é possível afirmar que a maioria dos resultados de TPH no canal não são introdução recente de hidrocarbonetos, pois a todos dos resultados foi menor do que 2. Os valores variaram entre 0,01 e 2,70, e, em apenas 2 situações indicaram introdução recente de hidrocarbonetos (**Tabela VIII**). No trabalho de Oliveira, 2006, em que foi avaliado um derramamento induzido, o valor desses indicadores varou entre 0,3 e 1,49 depois de 90 dias da introdução do óleo no ambiente (71). No trabalho em que foi realizado o monitoramento na Baía de Todos os Santos em Bahia (29), os valores das relações que foram considerados introdução recente de hidrocarbonetos foi de 2,026 e 4,206, os demais que foram menores do que 2 foram considerados contaminação residual antiga. O Ponto 3 do mês de janeiro teve valor de 2,03 para relação C17/Pr, uma indicação leve de introdução recente de hidrocarbonetos, o valor do IPC da faixa entre C10 e C20, que contém o *n*-alcanos C17, foi de 1,7, indicando predominância antropogênica.

**Tabela VIII:** Amostras que detectaram pristano e fitano durante o monitoramento e suas relações com os respectivos alcanos lineares.

Amostra	TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	IPC	IPC10-20	IPC21-35	C17/Pr	C18/Fi
P2-07	389,65	0,5	0,1	2,8	0,04	0,24
P2-08	79,41	2,5	2,0	2,6	0,59	0,53
P2-09	1069,39	1,3	1,9	0,6	0,06	0,19
P2-10	621,83	17,4	INDER	10,8	0,05	INDER
P2-11	1020,81	10,5	10,0	8,8	0,01	0,01
P2-12	1599,84	6,4	4,9	386,4	0,02	0,04
P2-01-14	63,95	2,6	1,3	5,2	0,08	0,06
P3-08	17,76	50,8	INDER	46,2	1,10	0,91
P3-09	146,16	1,1	0,8	2,0	0,31	0,51
P3-10	110,13	1,5	0,7	1,6	0,86	0,82
P3-11	39,31	3,7	1,4	5,5	0,53	0,32
P3-12	19,99	9,3	19,2	9,2	2,70	0,74
P3-01-14	21,00	3,6	1,7	5,8	2,03	0,92
RESEX-08	21,40	3,6	3,2	3,9	2,92	1,91

TPH – Hidrocarbonetos totais do Petróleo; IPC – Índice preferencial de Carbono; C17/Pr – Divisão do *n*-alcano C17 pelo pristano; C18/Fi – Divisão do *n*-alcano C18 pelo fitano; INDER – Indeterminado..

## 5.4 Avaliação Ponto 2

O ponto 2 apresentou os maiores indícios de contaminação antropogênica e altos valores de MCNR durante o monitoramento, por esta razão foi realizado uma avaliação específica para esse ponto.

Foi realizada uma análise de uma nova amostra de sedimento coletada nesse ponto em março de 2014, o método de extração utilizado foi igual das amostras anteriores. Esta amostra foi analisada por GC/FID para os mesmos parâmetros e por GC × GC-TOFMS.

### 5.4.1 Análise GC-FID

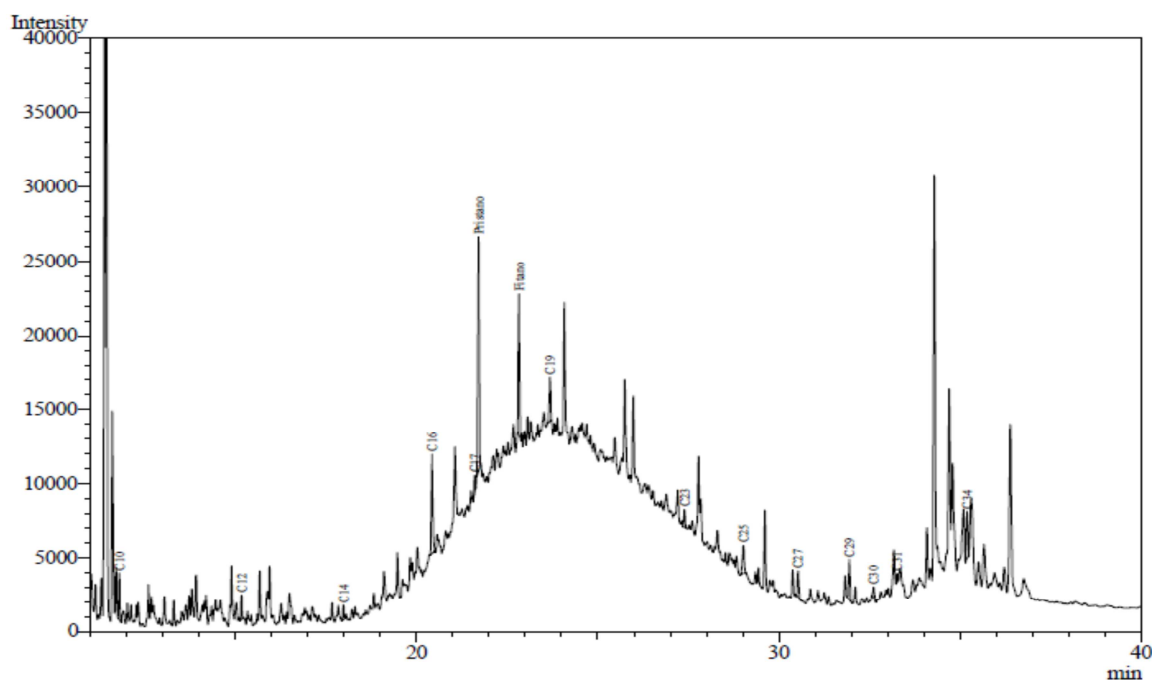
O resultado de TPH do Ponto 2 no GC-FID no mês de março foi de 71,21 mg.kg<sup>-1</sup>, menor do que a média do monitoramento para o mesmo ponto (692,13 mg.kg<sup>-1</sup>). O IPC apresentou valores mais próximos de 1 no mês de Março de 2014, a média foi de 6 nos outros meses, outros valores como LMW/HMW, IPC10-20 e IPC21-35 também tiveram um aumento na indicação de contaminação antropogênica no ambiente. Com isso, pode se concluir, que teve uma diminuição na introdução de hidrocarbonetos no ambiente, mas uma predominância de hidrocarbonetos de fonte antropogênica que, provavelmente, são hidrocarbonetos de contaminações mais antigas, devido aos baixos valores de C17/Pr e C18/Fi.

**Tabela IX:** Comparativo do Ponto 2 mês de Março/2014 com a média do monitoramento.

	P2-03-14	Média do P2 Julho/13 - Janeiro/14
TPH (mg.kg <sup>-1</sup> )	71,21	692,13
IPC	0,9	6
LMW/HMW	1	3
IPC10-20	0,5	3
IPC21-35	2	60
MCNR	70	691
∑ n-al (mg.kg <sup>-1</sup> )	0,67	1,45
MCNR/HRP	9	35
Razão C16	18,9	70
C17/Pr	0,09	0,12
C18/Fi	0,14	0,15

TPH – Hidrocarbonetos totais do Petróleo; IPC – Índice preferencial de Carbono; LMW/HMW – relação de hidrocarbonetos menores por maiores; IPC10-20 - Índice preferencial de Carbono entre C10 e C20; IPC21-35 - Índice preferencial de Carbono entre C21 e C35; MCNR – Material Complexo não Resolvido; ∑ n-al – somatório dos *n*-alcanos; MCNR/HRP – relação de hidrocarbonetos não resolvido por resolvidos; Razão C16 –soma dos *n*-alcanos dividido pelo *n*-alcano C16; C17/Pr – Divisão do *n*-alcano C17 pelo pristano;.C18/Fi – Divisão do *n*-alcano C18 pelo fitano.

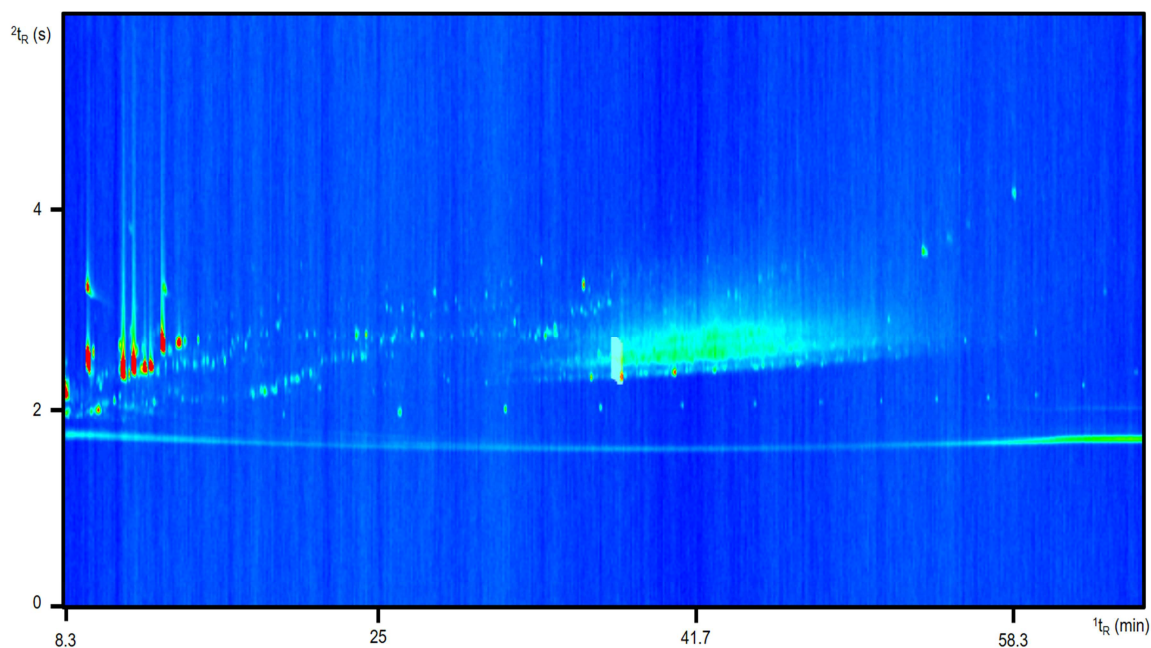
Na análise do CG unidimensional é possível resolver alguns alcanos lineares, conforme cromatograma da **Figura 22**. Porém, existe a presença de MCNR, onde vários hidrocarbonetos de estrutura complexa, cíclicos e ramificados que podem estar na mesma faixa de tempo de retenção do MCNR não poderiam ser resolvidos e identificados por essa técnica (22).



**Figura 22:** Cromatograma da análise do GC-FID do Ponto 2 coleta de Março 2014

#### 5.4.2 Análise GC × GC-TOFMS

A **Figura 23** apresenta o diagrama de cores para a amostra do ponto 2, mostrando o perfil cromatográfico usando o sistema GC×GC/TOFMS com colunas de fase estacionária DB-5 e DB-17MS. Com este conjunto convencional de colunas propõem-se separação independente dos analitos por volatilidade na  $1^{\text{D}}$  e polaridade na  $2^{\text{D}}$ .



**Figura 23:** Diagrama de cores para amostra do Ponto 2 usando o sistema GC×GC-TOFMS.

Por GC×GC-TOFMS, foram identificados 157 compostos pertencentes as classes de hidrocarbonetos alifáticos saturados, hidrocarbonetos alifáticos insaturados, hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, álcoois, sulforados, aldeídos, ésteres, halogenados e oxalatos como mostra a **Tabela XII** nos anexos. Os últimos 4 grupos foram classificados como outros devido ao menor número de picos. A similaridade obtida para os compostos de todas as classes foi maior do que 700 pela biblioteca do software Chroma TOF versão 3.32 (Leco, Estados Unidos).

**Tabela X:** Resumo de quantidade de picos identificados por classe.

Classes	Numero de compostos identificados	Identificados com IR
HC alifático saturado	87	32
Álcoois	16	13
Sulforado	15	9
HC alifático insaturado	14	12
Cetonas	13	9
HC Aromático	6	6
Outros	6	3
<b>Total</b>	<b>157</b>	<b>84</b>

HC – Hidrocarbonetos; IR – Índice de retenção.

Destes compostos, 84 foram tentativamente identificados por IR, os quais correspondem a 54% do total de compostos identificados para essa amostra, conforme descrito na **Tabela XI**. A identificação tentativa dos compostos foi realizada com base em Van Den Dool Kratz (79), conforme Erro! Fonte de referência não encontrada., usando índices de retenção com programação linear de temperatura  $I_R$ . Os índices foram obtidos experimentalmente e comparados com aqueles reportados na literatura (*National Institute of Standards and Technology -NIST- MS Search 2.0*), para uma coluna DB-5 (5% fenil - 95% metilpolisiloxano). Tempos de retenção de uma série de *n*-alcanos (de 8 a 40 átomos de carbono), sob as mesmas condições experimentais utilizadas para as análises cromatográficas da amostra de sedimento do ponto 2, foram utilizados para o cálculo  $I_R$  experimental. A diferença máxima considerada entre os valores de  $I_R$  experimental e da literatura foi de 20 unidades, para fins de identificação de um dado composto (79).

**Tabela XI:** Identificação dos compostos identificados com o índice de retenção.

Pico	Composto	Área %	IR <sub>Calc</sub>	IR <sub>NIST</sub>	ΔIR
1	Prenol	1,8842	809	800	9
2	2-Hexanona	2,0805	809	807	2
3	1-Metilciclopentanol	3,1053	812	796	16
4	3-Hexanol	5,3074	812	802	10
6	Dimetil oxalato	0,0937	812	826	-14
7	2-Hexanol	2,6305	815	811	4
8	Cyclopentanona	0,1179	815	811	4
9	Hexanal	0,5805	818	812	6
10	4-Metil-3-penten-2-ona	0,1606	818	801	17
11	2,4-Dimetilheptano	3,3792	821	820	1
12	2,6-Dimetilheptane	0,0207	824	828	-4
13	3-Etil-1-butanol	0,0419	827	833	-6
14	2,4-Dimetil-3-pentanol	0,2632	836	838	-2
15	4-Metil-2-hexanona	0,0982	839	846	-7
16	3-Metil-1-pentanol	0,1243	842	843	-1
17	4-Etil-2-metilhexano	0,0563	845	833	12
18	3-Etil-2,4-dimetilpentano	0,1257	848	833	15
19	Sulfóxido dimetílico	3,1108	849	829	20
23	3-Metilciclopentanona	0,6201	858	847	11
24	4-Metiloctano	1,6464	867	863	4
25	3-Hexanotiol	0,3953	870	862	8
26	1-Metil-3-(1-metiletil)-ciclopentano	0,3200	873	870	3
27	Isononano	0,0768	876	872	4
28	4-Heptanol	0,1144	885	879	6
29	1-Metil-2-propilciclopentano	0,4039	891	884	7
30	Estireno	0,0638	897	895	2
31	Metil isopropildissulfeto	0,3282	900	899	1
32	Ciclohexanona	0,1087	903	897	6
35	2,2-Dimetil-octano	0,1471	909	917	-8
36	Tetracloretano	0,0683	915	920	-5
38	Tetrahydro-2-furanometanol	0,2614	919	916	3
39	Sulfonadimetílica	0,1740	919	919	0
42	3-Metil-2-heptanona	12,6932	921	930	-9
43	2,5-Hexanediona	0,0560	928	920	8
44	Dissulfetodietílico	0,4108	928	932	-4
45	Metil propil-dissulfeto	0,5470	937	940	-3
46	4-Etiloctano	0,3554	955	956	-1
48	3-Metilnonano	0,0470	970	971	-1
49	Etilisopropildissulfeto	0,2696	979	984	-5
50	1-Deceno	0,1687	991	991	0
51	Decano	0,1069	1000	1000	0
52	1,2,3-Trimetil-benzeno	0,0682	1003	999	4
56	Dissulfetoisopropílico	0,0436	1028	1016	12
57	4,6-Dimetil-2-heptanona	0,2204	1031	1045	-14
63	Undecane	0,3086	1103	1100	3
66	Dissulfetodipropílico	0,0663	1114	1115	-1
72	5-Metilundecano	0,0318	1156	1159	-4

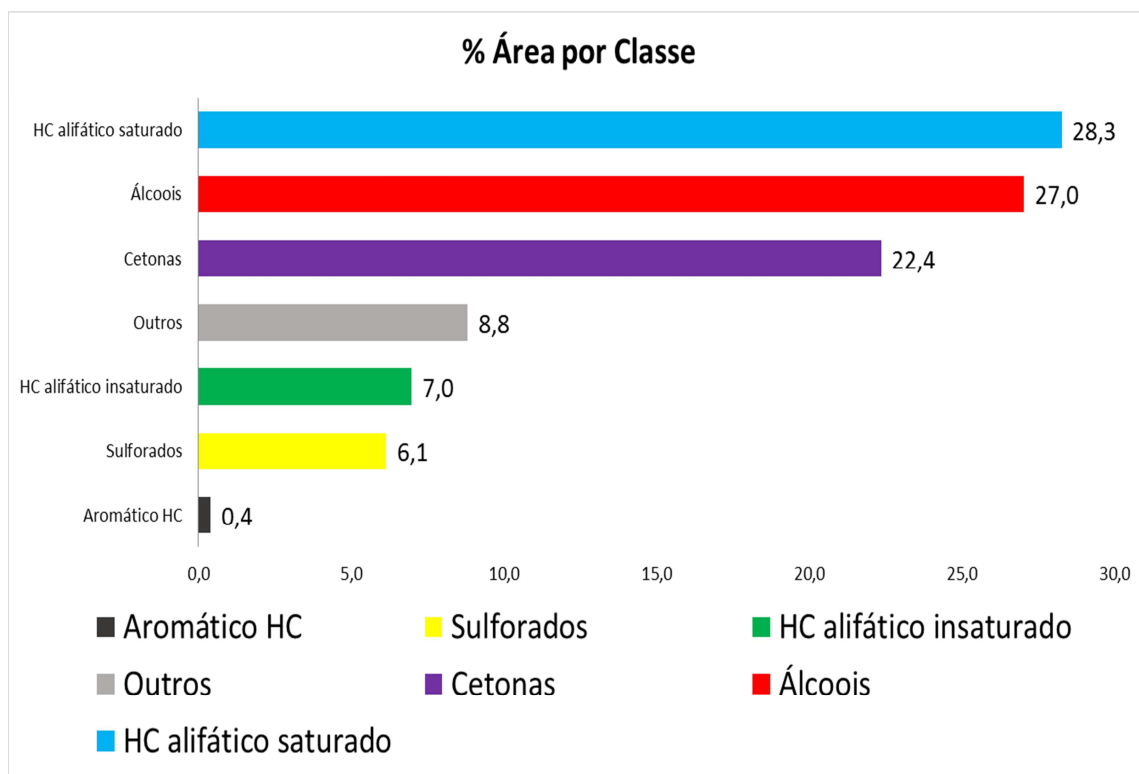
**Tabela XI:** Continuação.

Pico	Composto	Área %	IR <sub>Calc</sub>	IR <sub>NIST</sub>	ΔIR
73	3-Metilundecano	0,0180	1169	1169	0
74	Tetralin	0,0227	1175	1172	3
76	Naftaleno	0,0186	1201	1199	2
77	Dodecano	0,1653	1200	1200	0
79	Tridecano	0,0211	1300	1300	0
80	(E)-5-Tetradecene	0,0455	1394	1391	3
81	Tetradecano	0,0532	1400	1400	0
82	α-Gurjuneno	0,0480	1425	1425	0
83	α-Bergamoteno	0,1120	1438	1430	8
85	α-Selineno	0,2157	1511	1497	14
86	2,4-Di-tert-butilfenol	0,0590	1514	1513	1
88	Elemicina	0,1729	1559	1560	-1
91	Hexa-hidro-farnesol	0,1384	1586	1576	10
94	Hexadecano	0,0951	1600	1600	0
95	(Z)-2-Hexadeceno	0,2170	1604	1618	-14
98	Epicedrol	0,6687	1636	1626	10
100	Nor-pristano	0,6047	1650	1641	9
102	Octil-ciclohexano	0,6736	1664	1656	8
105	Heptadecano	0,1531	1700	1700	0
109	n-Pentadecanol	0,4014	1752	1771	-19
112	Hexadecano	0,4042	1782	1790	-9
113	Fitano	1,2404	1812	1811	1
120	1-Nonadeceno	0,7689	1880	1880	0
125	2-Metilnonadecano	0,5614	1983	1966	17
126	Eicosano	0,4797	2000	2000	0
130	1-Heneicoseno	0,7818	2070	2080	-10
131	1-Octadecanol	0,6634	2078	2080	-2
132	(E)-5-Heneicoseno	0,8907	2078	2085	-7
134	Heneicosano	0,2696	2100	2100	0
140	1-Docoseno	0,6384	2182	2188	-6
147	(Z)-9-Tricoseno	0,5929	2277	2281	-4
148	1-Tricoseno	0,5309	2291	2296	-5
151	Tetracosano	0,2566	2400	2400	0
153	Pentacosano	0,1970	2500	2500	0
154	Hexacosano	0,0876	2600	2600	0
155	Heptacosano	0,0949	2695	2700	-5
156	Esqualeno	0,0218	2827	2817	10

Área % – área relativa percentual do analito; IR<sub>Calc</sub>- Índice de retenção calculado; IR<sub>NIST</sub> – Índice de retenção do banco de dado da NIST; ΔIR – Variação entre o IR<sub>Calc</sub> e o IR<sub>NIST</sub>; NI - são os compostos que não foram encontrados na literatura

O resultado da análise semi-quantitativa das classes de compostos identificadas nesta amostra está representado no gráfico da **Figura 24**. As classes majoritárias são dos hidrocarbonetos alifáticos saturados e dentro dessa tem-se como hidrocarbonetos majoritários o 2,4-dimetilpentano e o 4-metiloctano, seguidos por *n*-alcanos pares e ímpares na faixa de 10

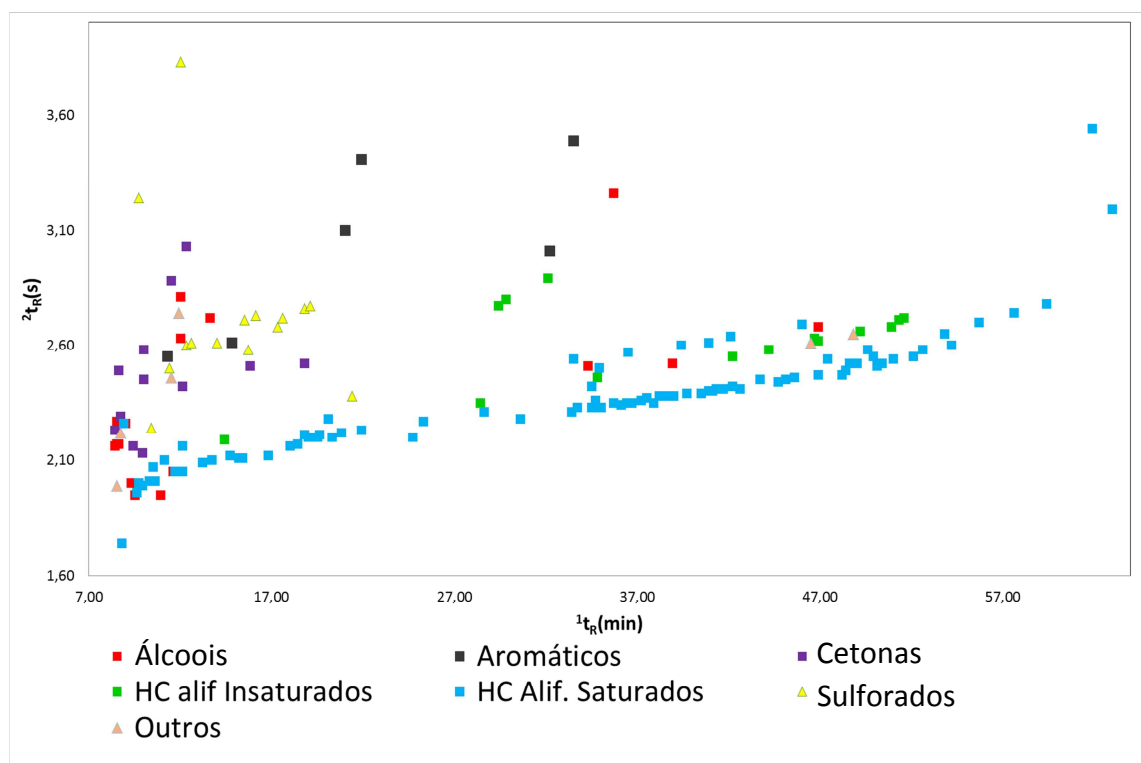
a 27 carbonos. Na classe de álcoois, o composto identificado com  $I_R$  da literatura com maior percentual de área foi o 3-Hexanol. A classe de cetonas apresentou o terceiro maior grupo de compostos, muito devido à presença do composto 3-Metil-2-heptanona, o qual apresentou o percentual relativo de 12,69 %, esse composto também foi o com maior percentual dentre os identificados.



**Figura 24:** Percentual de classes encontradas na amostra do Ponto 2 no mês de Março 2014.

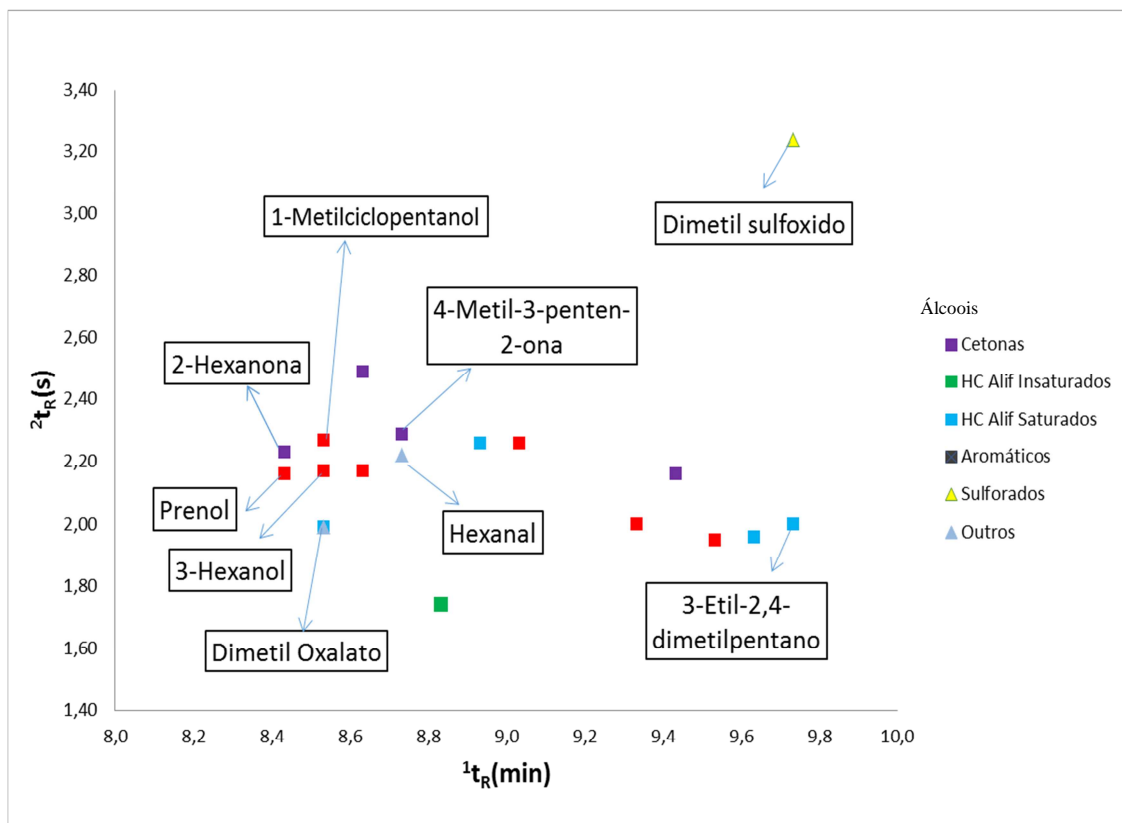
O gráfico de dispersão total da **Figura 25** foi construído a partir da **Tabela XII** em anexo usando as informações de tempo de retenção na primeira e na segunda dimensão ( ${}^1t_R \times {}^2t_R$ ). Nele estão apresentados todos os compostos identificados na análise bidimensional da amostra do Ponto 2 avaliado. Estes compostos estão distribuídos no espaço bidimensional, sendo essa uma forma de visualização qualitativa, ou seja, sem levar em conta a intensidade dos picos gerados, e conseqüentemente seu volume relativo de picos.





**Figura 25:** Gráfico de dispersão total para análise bidimensional do Ponto 2.

Na **Figura 25** é possível verificar a separação de vários compostos que possivelmente estariam eluídos no mesmo tempo de retenção se a análise fosse realizada por cromatografia monodimensional. Essa separação só é possível pelo aumento de capacidade de pico obtido pela utilização de duas colunas no sistema de cromatografia gasosa bidimensional. Utilizando os pontos obtidos apenas dos picos identificados com  $I_R$  da **Tabela XI** para construir um gráfico de dispersão, facilita a visualização dessa característica de aumento de capacidade de picos. A **Figura 26**, apresenta a separação na segunda dimensão dos picos dos compostos de classes diferentes, prenol e 2-hexanona; em outro tempo de retenção, os compostos de mesma classe como 3-hexanol e o 1-metilciclopentanol ficaram separados. Além desses, tem-se no mesmo tempo de retenção que é possível visualizar a separação do dimetiloxalato. No tempo de retenção de 8,7 minutos da primeira dimensão tem a separação dos compostos 4-Metil-3-penten-2-ona e hexanal e o mesmo ocorre com os compostos 3-Etil-2,4-dimetilpentano e dimetil sulfóxido no tempo de 9,7 minutos.

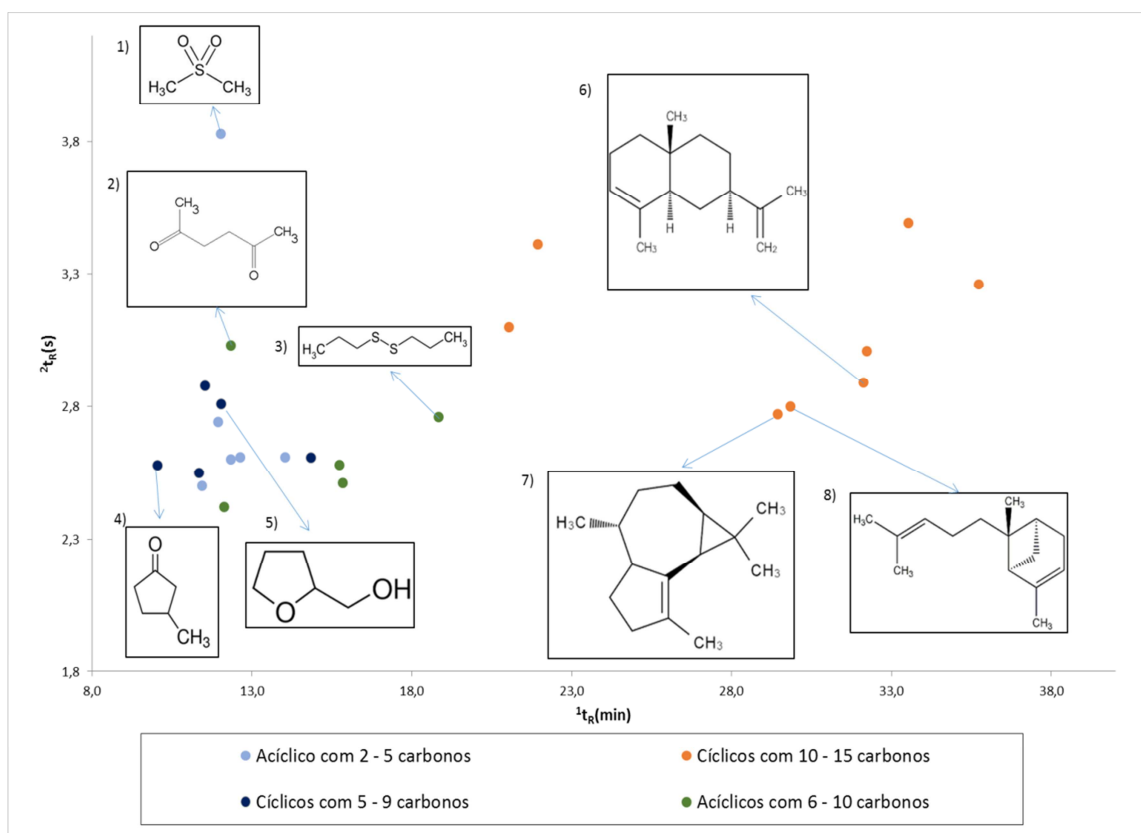


**Figura 26:** Gráfico de dispersão ampliado da faixa entre 8 e 10 minutos da primeira dimensão.

No gráfico de dispersão da **Figura 27** tem a descrição com maior detalhe dos compostos que estão na região de maior polaridade do cromatograma. Afim de melhor interpretar os resultados a classificação adotada para avaliar os compostos nessa região foi em relação a sua estrutura: cíclica ou acíclica e número de carbonos. Os dados que originaram o gráfico estão na **Tabela XV** em anexo.

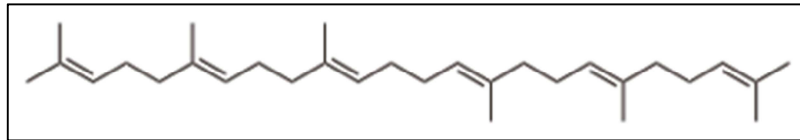
Os compostos com maiores tempos de retenção na segunda dimensão foram os que tiveram maior interação com a mesma. Os compostos com maior interação foram os cíclicos de 10 a 15 carbonos por serem moléculas de alto peso molecular, porém o composto mais retido na coluna de segunda dimensão foi o dimetilsulfona, não por seu peso molecular, mas pela sua alta polaridade. Os compostos sesquiterpenos por não terem grupos funcionais polares, tiveram tempos de retenção menores, comparados com os outros hidrocarbonetos cíclicos de 10 a 15 carbonos. Para os compostos cíclicos de 5 a 9 carbonos e os acíclicos fica claro a sua diferença no tempo de retenção devido a sua polaridade, um exemplo é a separação dos compostos tetrahydro-2-furanometanol e o 3-metilciclopentanona que tem estrutura e peso molecular semelhantes, mas o maior caráter polar do grupo hidroxila faz com que ocorra uma maior interação na segunda coluna. Outro exemplo é a separação dos

compostos dissulfeto de isopropílico e o 2,5-hexadiona, que devido a maior polaridade na estrutura gerada pela as duas carbonilas no composto cetônico favorece o maior tempo de retenção da coluna de maior polaridade.



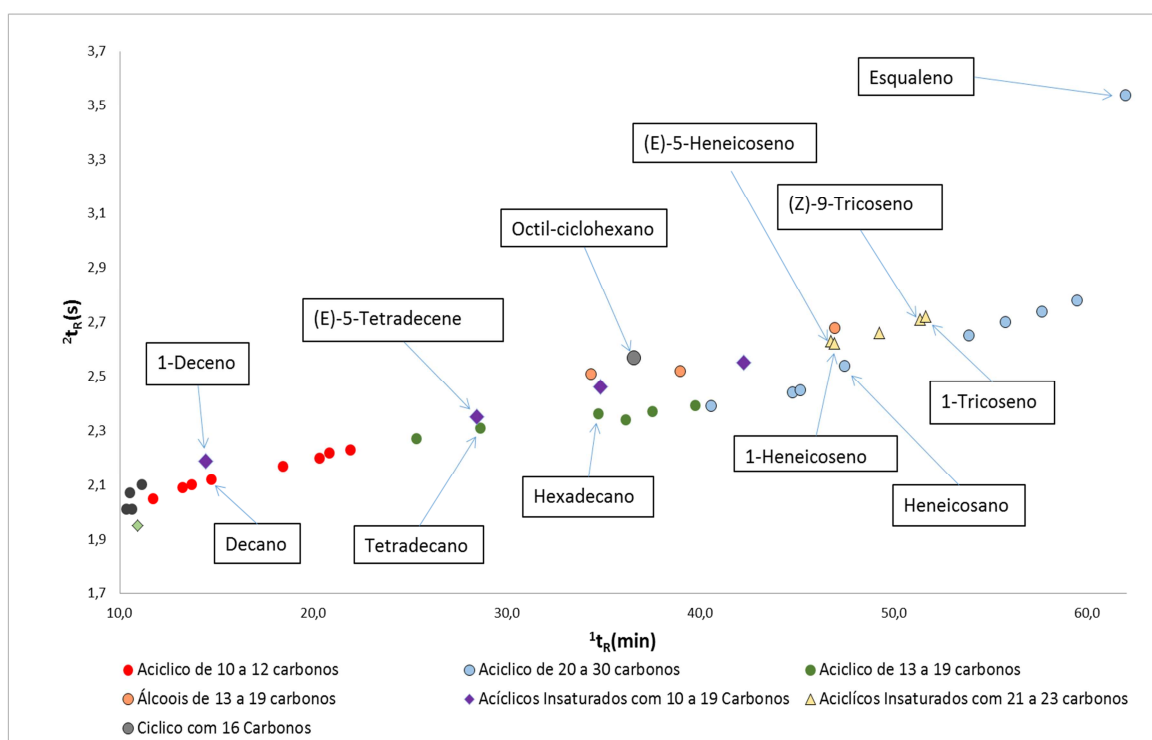
**Figura 27:** Gráfico de dispersão na região dos compostos com maior polaridade. Lista de alguns compostos: 1) DimetilSulfona; 2) 2,5-Hexanediona; 3) Dissulfeto de isopropílico; 4) 3-Metilciclopentanona; 5) Tetrahydro-2-furanometanol; 6)  $\alpha$ -Selineno; 7)  $\alpha$ -Gurjuneno; 8)  $\alpha$ -Bergamoteno.

Na construção do gráfico de dispersão dos compostos menos polares foram utilizados os dados da **Tabela XVI** no anexo. No gráfico da **Figura 29** começou no tempo de 10 minutos da coluna de primeira dimensão. Nele é possível observar o comportamento dos compostos em relação à presença de insaturação na cadeia, uma ligação dupla aumenta a polaridade da molécula, com isso o composto interage mais com a segunda coluna que tem maior caráter polar que a primeira. Alguns exemplos de compostos identificados com  $I_R$  que apresentaram esse comportamento foram: decano e 1-deceno; tetradecano e (E)-5-Tetradecene; heneicosano e 1-Heneicoseno. O esqualeno, com sua estrutura apresentado na **Figura 28**, teve o maior tempo de retenção na segunda coluna devido ao grande tamanho de sua cadeia e pelo número de insaturações presentes.



**Figura 28:** Estrutura do esqualeno.

Compostos cíclicos também interagiram mais com a coluna da segunda dimensão do que seus correspondentes de mesmo número de carbono, como exemplo octil-ciclohexano. Outras separações que provavelmente não seriam possíveis no sistema cromatográfico monodimensional são dos compostos com isomeria de posição, como: 1-Heneicoseno e (E)-5-Heneicoseno; 1-Tricoseno e (Z)-9-Tricoseno.



**Figura 29:** Diagrama de cores dos compostos na região de menor polaridade.

## 6 CONCLUSÃO

No presente monitoramento foram identificados indícios de contaminação antropogênica nos pontos 2 e 3, principalmente pelos resultados dos indicadores das relações de MCNR/HRP e IPC. Nos gráficos de PCA dos dados não foram eficientes na separação de um número razoável de grupos, entretanto, foi possível evidenciar uma distinção entre os pontos 2 e 3 comparado com os pontos restantes. Essa separação foi avaliada pelos testes de PLS, O-PLS-DA e CV-OPLS-DA. As possíveis contribuintes para contaminação antropogênica nos pontos 2 e 3 foram a falta de tratamento de esgoto e de coleta no Bairro de Tapera e o canal de drenagem oriunda do aeroporto de Florianópolis.

Na caracterização do ponto 2 no mês de Março de 2014 com GC-FID apresentou um resultado de TPH menor do que a obtida na média do monitoramento. Contudo, a mesma amostra apresentou vários indícios de ação antrópica como: IPC próximo a 1, presença de MCNR, relação maior do que 4 do MCNR/HRP, entre outros

A utilização da técnica de cromatografia bidimensional foi possível identificar um grande número de compostos que não foram identificados por cromatografia gasosa monodimensional. Foram tentativamente identificados um total de 84 compostos no ponto 2 mediante a comparação dos espectros obtidos experimentalmente com os da biblioteca NIST e dos LTPRI experimentais com os da literatura, correspondendo 54% dos compostos identificados na amostra, pertencentes as seguintes classes químicas: hidrocarbonetos alifáticos saturados, hidrocarbonetos alifáticos insaturados, hidrocarbonetos aromáticos, cetonas, álcoois, sulfurados, aldeídos, ésteres, halogenados e oxalatos.

Assim, seria interessante iniciar um novo monitoramento com maior foco nos sedimentos do canal. Iniciando a avaliação no canal oriundo do aeroporto até o atual Ponto 4 (fim do canal), com objetivo de identificar a contribuição de contaminantes em cada setor do canal. Outra avaliação seria uma amostragem com maior número de pontos na baía devido aos indícios de contaminação antropogênica relevantes no Ponto 9 e 19. Também, realizar novas leituras em cromatografia bidimensional com condições cromatográficas diferentes do presente trabalho, principalmente diminuir o período de modulação a fim de melhorar a capacidade de pico da análise.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wagener, A. L.R., et al.; *Mar. Pollut. Bull.* **2011**, Vol. 62, 1877-1882.
2. Muijs, B.; Michiel, T.O.J.; *J. Chromatogr. A.* **2009**, Vol. 1216, 5182–5189.
3. Ines, Z., et al.; *Procedia Environ. Sci.* **2013**, Vol. 18, 211 - 220.
4. Mauad, C., R., et al.; *Sci. Total Environ.* **2015**, Vols. 506-507, 656-666.
5. Sammarco, P., W., et al.; *Mar. Pol. Bull.* **2013**, Vol. 73, 129-143.
6. Zhang, J., et al.; *Sci. Total Environ.* **2014**, Vols. 476 - 477, 258 - 265.
7. Ansari, Z. A., Desilva, C. e Badesab, S.; *Mar. Pol. Bull.* **2012**, Vol. 64, 2564–2568.
8. <http://veja.abril.com.br/tema/desastre-ambiental-no-golfo-do-mexico>. Acessada em 11/12/2013. [Online]
9. Silva, D.A.M.; Bicego, M. C.; *Mar. Environ. Res.* **2010**, Vol. 69, 277–286.
10. <http://www.epa.gov/>. Acessado em 12/12/2013. [Online]
11. [http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo./areas\\_contaminadas/anexos/download/6530.pdf/](http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo./areas_contaminadas/anexos/download/6530.pdf) Acessado em 11/05/2016. [Online]
12. Wang, Z.; Yang, F.; Kelly-Hooper, B.P.; Hollebhone, X.; Peng, C.E.; Brown, M.; *J. Chromatogr. A.* **2009**, Vol. 1216, 1174 - 1191.
13. Volkman, J., K., Holdsworth, D.G. e Neil, G.; *Sci. Total Environ.* **1992**, Vol. 112, 203 - 219.
14. Murphy, B., L. e Morrison, R., D.; *Introduction to Environmental Forensics*. s.l. : Academic Press, 2002.
15. Tissot, B., P.; Welte, D., H.; *Petroleum formation and occurrence*. s.l. : Springer-Verlag, 1984.
16. Wang, Z., Fingas, M. e Page, D.S.; *J. Chromatogr. A.*; 843;**1999**, pp. 369-411.
17. <http://www.atsdr.cdc.gov/>. Acessado em 13/01/2015. [Online]
18. CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo -. *Ambientes costeiros contaminados por óleo procedimento de limpeza- Manual de orientação*. São Paulo, 2007.
19. Group, TPH Criteria Working. *Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media*. s.l. : Wade Weisman, 1998. Vol. 1.
20. API. -*Fate of Spilled Oil in Marine waters*. s.l. : API, 1999.
21. Ventura, G., T., et al.; *Org. Geochem.* **2008**, Vols. 39, 846 - 867.
22. Readman, J.W., et al.; *Mar Pollut Bull.* **2002**, Vols. 44, 48 - 62.
23. Nascimento, A. R., et al.; *Eclét. Quím.* **2008**, Vol. 33, 1.

24. von Mühlen, C., Zini, C. A. e Caramão, E. B.; *Quim. Nova.* **2006**, Vol. 29, 765 - 775, pp. 765-775.
25. <http://www.caslab.com/Petroleum-Hydrocarbon-Ranges/>. Acessado em 19/01/2015. [Online]
26. Riccardia, C., et al.; *Sci. Total Environ.* **2013**, Vols. 450–451, 13–21, pp. 13-21.
27. Oliveira, C., R.; *Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias no estado de Santa Catarina, Brasil. (Dissertação de Mestrado)*. Santa Catarina : UFSC, **2010**.
28. Simonett, B., R., T.; M. H. Engel and S. A. Macko; *Organic Geochemistry – Principles and Applications*. New York : s.n., 1993.
29. Santana, C.; *Hidrocarbonetos saturados em sedimentos da zona intermareal na baía de Todos os Santos - Bahia. (Monografia)*. Bahia : UFB, **2011**.
30. Bouloubassi, I. e Saliot, A.; *Oceanol Acta.* **1993**, Vol. 16, 550 - 559.
31. Celino, J.J.; Veiga, I.G.; Triguís, J.A.; Queiroz, A.F.S.; *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.* **2008**, Vol. 12, 112 - 118.
32. Netto, A. P., et al.; *Quim. Nova.* **2000**, Vol. 23, 765 - 773.
33. IARC. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Chemicals, Industrial Processes and Industries Associated with Cancer in Humans*. Lyon : s.n., 1970 - 1997. vol. 1 - 55.
34. Turner, E., et al.; *Mar. Pol. Bull.* **2014**, Vol. 87.
35. Coimbra, M., A., C.; *Avaliação dos resultados analíticos dos hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: Mangeu de Bertioga. (Tese de Doutorado)*. São Paulo : USP, **2006**.
36. Stefens, J. L.; *Caracterização molecular de compostos biogênicos e antropogênicos em sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ). (Dissertação de Mestrado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2006**.
37. Steinhauer, M. S.; Boehm, P., D.; *Mar. Environ. Res.* **1992**, Vols. 33, 223-253.
38. Azevedo, D. A. F.; Silva T. B.; Silva D.; *Quim. Nova.* **2009**, pp. 1770-1776.
39. Douglas, G., S., et al.; Hydrocarbon Fingerprinting Methods. Brian L. Murphy and Robert D. Morrison. *Introduction to Environmental Forensics* . San Diego : Elsevier Ltd, 2015.
40. Mansuy, L., Philp, R., P. e Allen, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, Vol. 31, 3417-3425.
41. Tolosa, I, et al.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, Vols. 48, 44 - 60.
42. Killops, S e Killops, V. *Introduction to Organic Geochemistry*. s.l. : Blackwell Publishing, 2005.

43. Barceló, D.; *Sample Handling and Trace Analysis of Pollutants: Techniques, Applications and Quality Assurance*. Barcelona : Elsevier Science, 1999.
44. Webster, G., T., et al.; *Talanta*. **2016**, Vol. 160, 410-416.
45. Gruber, L., D., A.; *Estudo de ácidos naftênicos em petróleo brasileiro: Métodos de extração e análise cromatográfica. (Dissertação de Mestrado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2009**.
46. X. Lu, M. Zhao, H. Kong, J. Cai, J. Wu, M. Wu, R. Hua, J. Liu, G. Xu.; *J. Chromatogr. A*. **2004**, Vol. 1043.
47. Kallio, M., et al.; *J. Chromatogr. A*. **2003**, Vol. 1019, 251–260.
48. Moeder, M., et al.; *J. Chromatogr. A*. **2006**, Vol. 1107, 233–239.
49. Moraes, M., S., A.; *Avaliação da Composição Química de Bio-óleo de pirólise de diferentes biomassas utilizando a cromatografia gasosa monodimensional e a bidimensional abrangente. (Tese de Doutorado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2012**.
50. Martins, A.F., et al.; *Bioresource. Technol.* **2007**, Vol. 98, 1095.
51. da Silva, J.M., et al.; *Quim. Nova*. **2010**, Vol. 33, 591.
52. Ryan, D., et al.; *J. Chromatogr. A*. **2004**, Vol. 57, 1054.
53. Migliorini, M., V.; *Aplicação de cromatografia bidimensional abrangente e espectrometria de massas por tempo de voo no estudo de bio-óleos obtidos na palha da cana-de-açúcar e do caroço de pêssego. (Tese de Doutorado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2014**.
54. von Mühlen, C., et al.; *J. Sep. Sci.* **2006**, Vol. 29, 1909.
55. Pedroso, M.P., et al.; *Quim. Nova*. **2009**, Vol. 32, 421.
56. Hoh, E., Matovska, K. e Lehotay, S.J.; *J. Chromatogr. A*. **2007**, Vol. 210, 1145.
57. Dallüge, J., Beens, J. e Brinkman, U.A.T.; *J. Chromatogr. A*. **2003**, Vol. 1000, 69.
58. Lazzari, E.; *Pírolise de resíduos agroindustriais de manga: análise cromatográfica de bio-óleo. (Dissertação de Mestrado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2014**.
59. Phillips, J. B. e Beens, J.; *J. Chromatogr. A*. **1999**, Vol. 856, 331.
60. Striebich, R.C., et al.; *Energy Fuels*. **2009**, Vol. 23, 5474.
61. von Muhlen, C., et al.; *Energy Fuels*. **2010**, Vol. 24, 3572.
62. Godoy, L.A.F., et al.; *Anal. Chim. Acta*. **2011**, Vol. 699, 120.
63. Bertsch, W.; *J. High Resol. Chromatogr.* **2000**, Vol. 23, 167.
64. Lanzafamea, P., et al.; *Catal. Today* . **2011**, Vol. 175, 435.
65. Cesa, Marcia de Vicente. *Dissertação de Mestrado*. Florianópolis : UFSC, **2008**.
66. CERESAN. *Mudanças climáticas, desigualdades sociais e populações vulneráveis no Brasil: contruindo capacidades*. Rio de Janeiro : s.n., **2011**.
67. [www.fazenda.ufsc.br/descricao-fisica/](http://www.fazenda.ufsc.br/descricao-fisica/). Acessado em 08/01/2016. [Online]



68. Albaigés, J., et al.; *Chemosphere*. **2013**, Vol. 91, 336-343.
69. Oliveira, C., R. e Madureira, L. A.; *S. Environ Monit Assess*. **2011**, Vol. 173, 91-105.
70. Fleming, H., P., et al.; *J. Chem. Soc*. **2012**, Vol. 57.
71. Oliveira, D., S.; *Degradação de petróleo em ambiente estuarino da Lagoa dos Patos através de um derrame induzido. (Dissertação de Mestrado)*. : FURG, **2006**.
72. <http://ciram.epagri.sc.gov.br/>. Acessado em 11/05/2016. [Online]
73. Wichern, D., W e Johnson, R., A.; *Applied Multivariate Statistical Analysis*. New Jersey : Pearson Education, 2007. 6° Ed..
74. Rosa, A., F., P.; *Método para controle estatístico multivariado de processos de batelada. (Dissertação de Mestrado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2001**.
75. Eriksson, L., Trygg, J. e Wold, S.; *J. Chemometrics*. **2008**, Vol. 22, 594-600.
76. E.B., Martin, Morris, A.J. e Zhang, J.; *IEE Proc Control Theory Appl*. **1996**, Vol. 143, 2.
77. Galindo-Prieto, B., Eriksson, L. e Trygg, J.; *J. Chemometrics*. **2014**, Vol. 28, 623-632.
78. Colombo, J.C., Pelletier, E., Brochu, C., Khalil, M. & Catoggio, J.A.; *Environ. Sci. Technol*. **1989**, Vol. 23.
79. Van den Dool, H. e Kratz, P.D.; *J. Chromatography*. **1963**, Vol. 11, 463-471.
80. Skoog, A. D., Holler, F. J., Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*. s.l. : Bookman, 5° Edição, 2002.
81. Skoog, West, Holler and Crouch.; *Fundamentos de Química Analítica*. s.l. : Thomson, 2000. 8ª ed.
82. Antonello, I.; Humeres, E., Souza I, G e Debacher, N., A. *Química Nova*. **2007**, 706-711.
83. J.L. Luque-Garcia, M.D. Luque de Castro. *Trends in Analytical Chemistry*. **2003**, Vol. 22.
84. Vinatoru, M.; *Ultrason. Sonochem*. **2001**, Vols. 8, 303-313.
85. Medeiros, P.M., Bicego M.C.; *Mar Pollut Bull*. **2004**, Vol. 49.
86. Eiserbeck, C.; Nelson, R. K.; Grice, K.; *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2012**, Vols. 87, 299-322.
87. Vrbková, B., et al.; *J. Chromatogr. A*. **2014**, Vols. 1358, 102-109.
88. Diefendorf, A., Sberna, D., T. e Taylor, D., W.; *Org. Geochem*. **2015**, Vols. 89-90, 61-70.
89. Jemmali, Z., Chartier, A. e Elfakir, C.; *J. Chromatogr. A*. **2016**, Vols. 1443, 241-253.
90. Melecchi, M., I., S.; *Caracterização química de extratos de Hibiscus Tiliaceus L: estudo comparativo de método de extração (Tese Doutorado)*. Porto Alegre : UFRGS, **2005**.
91. Greenpeace. <http://www.greenpeace.org/brasil/pt/Noticias/Petroleo-nada-transparente/>. Acessado em 10/12/2013. [Online]
92. Olea, R. S. G.; *Quim. Nova*. **1990**, Vol. 13, 278-281.

Anexos:

**Tabela XII:** Picos identificados por cromatografia bidimensional com e sem IR.

Pico	Composto	Área %	IR <sub>Calc</sub>	IR <sub>NIST</sub>	ΔIR
1	Fenol	1,8842	809	800	9
2	2-Hexanona	2,0805	809	807	2
3	1-Metilciclopentanol	3,1053	812	796	16
4	3-Hexanol	5,3074	812	802	10
5	Cetona	5,8810	812	-	-
6	Dimetil oxalato	0,0937	812	826	-14
7	2-Hexanol	2,6305	815	811	4
8	Cyclopentanona	0,1179	815	811	4
9	Hexanal	0,5805	818	812	6
10	4-Metil-3-penten-2-ona	0,1606	818	801	17
11	2,4-Dimetilheptano	3,3792	821	820	1
12	2,6-Dimetilheptane	0,0207	824	828	-4
13	3-Etil-1-butanol	0,0419	827	833	-6
14	2,4-Dimetil-3-pentanol	0,2632	836	838	-2
15	4-Metil-2-hexanona	0,0982	839	846	-7
16	3-Metil-1-pentanol	0,1243	842	843	-1
17	4-Etil-2-metilhexano	0,0563	845	833	12
18	3-Etil-2,4-dimetilpentano	0,1257	848	833	15
19	Sulfóxido dimetílico	3,1108	849	829	20
20	Cetona	0,1328	855	-	-
21	HC alifático saturado	0,3409	855	-	-
22	Cetona	0,1501	858	-	-
23	3-Metilciclopentanona	0,6201	858	847	11
24	4-Metiloctano	1,6464	867	863	4
25	3-Hexanotiol	0,3953	870	862	8
26	1-Metil-3-(1-metiletil)-ciclopentano	0,3200	873	870	3
27	Isononano	0,0768	876	872	4
28	4-Heptanol	0,1144	885	879	6
29	1-Metil-2-propilciclopentano	0,4039	891	884	7
30	Estireno	0,0638	897	895	2
31	Metil isopropildissulfeto	0,3282	900	899	1
32	Ciclohexanona	0,1087	903	897	6
33	Halogenado	5,4235	903	-	-
34	Álcool	0,0630	906	-	-
35	2,2-Dimetil-octano	0,1471	909	917	-8
36	Tetracloretano	0,0683	915	920	-5
37	Álcool	0,1781	918	-	-
38	Tetrahydro-2-furanometanol	0,2614	919	916	3
39	Sulfonadimetílica	0,1740	919	919	0
40	HC alifático saturado	0,0357	921	-	-
41	HC alifático saturado	0,1337	921	-	-
42	3-Metil-2-heptanona	12,6932	921	930	-9
43	2,5-Hexanediona	0,0560	928	920	8

**Tabela XII:** |Continuação.

Pico	Composto	Área %	IR <sub>Calc</sub>	IR <sub>NIST</sub>	ΔIR
44	Dissulfetodietílico	0,4108	928	932	-4
45	Metil propil-dissulfeto	0,5470	937	940	-3
46	4-Etiloctano	0,3554	955	956	-1
47	Álcool	11,1921	967	-	-
48	3-Metilnonano	0,0470	970	971	-1
49	Etilisopropildissulfeto	0,2696	979	984	-5
50	1-Deceno	0,1687	991	991	0
51	Decano	0,1069	1000	1000	0
52	1,2,3-Trimetil-benzeno	0,0682	1003	999	4
53	HC alifático saturado	0,0729	1014	-	-
54	HC alifático saturado	0,0693	1019	-	-
55	Sulfurado	0,3060	1023	-	-
56	Dissulfetoisopropílico	0,0436	1028	1016	12
57	4,6-Dimetil-2-heptanona	0,2204	1031	1045	-14
58	Sulfurado	0,0409	1039	-	-
59	HC alifático saturado	0,1524	1058	-	-
60	Sulfurado	0,0888	1072	-	-
61	Sulfurado	0,0787	1081	-	-
62	HC alifático saturado	0,0712	1092	-	-
63	Undecane	0,3086	1103	1100	3
64	Cetona	0,0386	1114	-	-
65	HC alifático saturado	0,3662	1114	-	-
66	Dissulfetodipropílico	0,0663	1114	1115	-1
67	HC alifático saturado	0,4233	1119	-	-
68	Sulfurado	0,0844	1123	-	-
69	HC alifático saturado	0,2585	1133	-	-
70	HC alifático saturado	0,1973	1136	-	-
71	HC alifático saturado	0,2261	1150	-	-
72	5-Metilundecano	0,0318	1156	1159	-4
73	3-Metilundecano	0,0180	1169	1169	0
74	Tetralin	0,0227	1175	1172	3
75	Sulfurado	0,1948	1186	-	-
76	Naftaleno	0,0186	1201	1199	2
77	Dodecano	0,1653	1200	1200	0
78	HC alifático saturado	0,0396	1282	-	-
79	Tridecano	0,0211	1300	1300	0
80	(E)-5-Tetradecene	0,0455	1394	1391	3
81	Tetradecano	0,0532	1400	1400	0
82	α-Gurjuneno	0,0480	1425	1425	0
83	α-Bergamoteno	0,1120	1438	1430	8
84	HC alifático saturado	0,0562	1463	-	-
85	α-Selineno	0,2157	1511	1497	14
86	2,4-Di-tert-butilfenol	0,0590	1514	1513	1
87	HC alifático saturado	0,1645	1555	-	-
88	Elemicina	0,1729	1559	1560	-1
89	HC alifático saturado	0,2676	1559	-	-
90	HC alifático saturado	0,1609	1566	-	-
91	Hexa-hidro-farnesol	0,1384	1586	1576	10

**Tabela XII:** |Continuação.

Pico	Composto	Área %	IR <sub>Calc</sub>	IR <sub>NIST</sub>	ΔIR
92	HC alifático saturado	0,1103	1593	-	-
93	HC alifático saturado	0,2674	1593	-	-
94	Hexadecano	0,0951	1600	1600	0
95	(Z)-2-Hexadeceno	0,2170	1604	1618	-14
96	HC alifático saturado	0,3867	1607	-	-
97	HC alifático saturado	0,1917	1611	-	-
98	Epicedrol	0,6687	1636	1626	10
99	HC alifático saturado	0,0785	1636	-	-
100	Nor-pristano	0,6047	1650	1641	9
101	HC alifático saturado	0,1023	1661	-	-
102	Octil-ciclohexano	0,6736	1664	1656	8
103	HC alifático saturado	0,1315	1671	-	-
104	HC alifático saturado	0,3043	1689	-	-
105	Heptadecano	0,1531	1700	1700	0
106	HC alifático saturado	0,1761	1715	-	-
107	HC alifático saturado	0,2224	1726	-	-
108	HC alifático saturado	0,2491	1744	-	-
109	n-Pentadecanol	0,4014	1752	1771	-19
110	HC alifático saturado	0,3357	1756	-	-
111	HC alifático saturado	1,2323	1771	-	-
112	Hexadecano	0,4042	1782	1790	-9
113	Fitano	1,2404	1812	1811	1
114	HC alifático saturado	0,0925	1828	-	-
115	HC alifático saturado	0,9881	1828	-	-
116	HC alifático saturado	0,2010	1836	-	-
117	HC alifático saturado	0,2896	1844	-	-
118	HC alifático saturado	0,1522	1860	-	-
119	HC alifático saturado	1,8193	1876	-	-
120	1-Nonadeceno	0,7689	1880	1880	0
121	HC alifático saturado	0,2959	1880	-	-
122	HC alifático saturado	0,5296	1896	-	-
123	HC alifático saturado	0,4318	1942	-	-
124	HC alifático insaturado	0,7647	1963	-	-
125	2-Metilnonadecano	0,5614	1983	1966	17
126	Eicosano	0,4797	2000	2000	0
127	HC alifático saturado	0,3580	2022	-	-
128	HC alifático saturado	0,9750	2039	-	-
129	Éster	0,9643	2061	-	-
130	1-Heneicoseno	0,7818	2070	2080	-10
131	1-Octadecanol	0,6634	2078	2080	-2
132	(E)-5-Heneicoseno	0,8907	2078	2085	-7
133	HC alifático saturado	0,5835	2078	-	-
134	Heneicosano	0,2696	2100	2100	0
135	HC alifático saturado	0,1972	2136	-	-
136	HC alifático saturado	0,2076	2145	-	-
137	HC alifático saturado	0,1042	2155	-	-
138	Éster	1,6924	2164	-	-
139	HC alifático saturado	0,2682	2173	-	-

**Tabela XII:** |Continuação.

<b>Pico</b>	<b>Composto</b>	<b>Área %</b>	<b>IR<sub>Calc</sub></b>	<b>IR<sub>NIST</sub></b>	<b><math>\Delta</math>IR</b>
140	1-Docoseno	0,6384	2182	2188	-6
141	HC alifático saturado	0,4341	2200	-	-
142	HC alifático saturado	0,0677	2214	-	-
143	HC alifático saturado	0,0762	2223	-	-
144	HC alifático saturado	0,2595	2236	-	-
145	HC alifático insaturado	1,2002	2259	-	-
146	HC alifático saturado	0,2476	2264	-	-
147	(Z)-9-Tricoseno	0,5929	2277	2281	-4
148	1-Tricoseno	0,5309	2291	2296	-5
149	HC alifático saturado	0,2000	2315	-	-
150	HC alifático saturado	0,1119	2340	-	-
151	Tetracosano	0,2566	2400	2400	0
152	HC alifático saturado	0,0379	2421	-	-
153	Pentacosano	0,1970	2500	2500	0
154	Hexacosano	0,0876	2600	2600	0
155	Heptacosano	0,0949	2695	2700	-5
156	Esqualeno	0,0218	2827	2817	10
157	HC alifático saturado	0,0853	2885	-	-

Área % – área relativa percentual do analito; IR<sub>Calc</sub>- Índice de retenção calculado;  
 IR<sub>NIST</sub> – Índice de retenção do banco de dado da NIST;  $\Delta$ IR – Variação entre o IR<sub>Calc</sub> e o  
 IR<sub>NIST</sub>; NI - são os compostos que não foram encontrados na literatura

**Tabela XIII:** Tempos de retenção dos compostos com e sem identificação de I<sub>R</sub>.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Área	Área %	Classe	Nome do composto	Fórmula
8,43	2,16	5605061	1,88	Álcoois	Prenol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O
8,43	2,23	6188947	2,08	Cetonas	2-Hexanona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
8,53	1,99	278647	0,09	Oxalatos	Dimetil Oxalato	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
8,53	2,17	15788461	5,31	Álcoois	3-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
8,53	2,23	17494849	5,88	Cetonas	Cetona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
8,53	2,27	9237691	3,11	Álcoois	1-Metilciclopentanol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
8,63	2,17	7825321	2,63	Álcoois	2-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
8,63	2,49	350755	0,12	Cetonas	Cyclopentanona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O
8,73	2,22	1726829	0,58	Aldeídos	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
8,73	2,29	477655	0,16	Cetonas	4-Metil-3-penten-2-ona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O
8,83	1,74	10052345	3,38	HC alifático saturado	2,4-Dimetilheptano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
8,93	2,26	61569	0,02	HC alifático saturado	2,6-Dimetilheptane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
9,03	2,26	124584	0,04	Álcoois	3-Etil-1-butanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
9,33	2	782854	0,26	Álcoois	2,4-Dimetil-3-pentanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O
9,43	2,16	292240	0,10	Cetonas	4-Metil-2-hexanona	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O
9,53	1,95	369737	0,12	Álcoois	3-Metil-1-pentanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
9,63	1,96	167613	0,06	HC alifático saturado	4-Etil-2-metilhexano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
9,73	2	373792	0,13	HC alifático saturado	3-Etil-2,4-dimetilpentano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
9,73	3,24	9253900	3,11	Sulforados	Sulfóxido dimetílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
9,93	1,99	1014057	0,34	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
9,93	2,13	395162	0,13	Cetonas	Cetona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
10,03	2,45	446642	0,15	Cetonas	Cetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O
10,03	2,58	1844564	0,62	Cetonas	3-Metilciclopentanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O
10,33	2,01	4897743	1,65	HC alifático saturado	4-Metiloctano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
10,43	2,24	1175942	0,40	Sulforados	3-Hexanotiol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S
10,53	2,07	952074	0,32	HC alifático saturado	1-Metil-3-(1-metiletil)-ciclopentano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
10,63	2,01	228598	0,08	HC alifático saturado	Isononano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>

**Tabela XIII:** Continuação

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Área	Área %	Classe	Nome do composto	Fórmula
10,93	1,95	340344	0,11	Álcoois	4-Heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O
11,13	2,1	1201660	0,40	HC alifático saturado	1-Metil-2-propilciclopentano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
11,33	2,55	189676	0,06	Aromático HC	Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
11,43	2,5	976473	0,33	Sulforados	Metil isopropildissulfeto	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
11,53	2,46	16133938	5,42	Halogenado	Halogenado	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br
11,53	2,88	323272	0,11	Cetonas	Ciclohexanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O
11,63	2,05	187338	0,06	Álcoois	Álcool	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
11,73	2,05	437573	0,15	HC alifático saturado	2,2-Dimetil-octano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
11,93	2,74	203088	0,07	Halogenado	Tetracloretano	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
12,03	2,63	529858	0,18	Álcoois	Álcool	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
12,03	2,81	777535	0,26	Álcoois	Tetrahydro-2-furanometanol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
12,03	3,83	517532	0,17	Sulforados	Sulfonadimetílica	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S
12,13	2,05	397628	0,13	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
12,13	2,16	106191	0,04	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
12,13	2,42	37759775	12,69	Cetonas	3-Metil-2-heptanona	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O
12,33	2,6	1221984	0,41	Sulforados	Dissulfetodietílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
12,33	3,03	166687	0,06	Cetonas	2,5-Hexanediona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
12,63	2,61	1627101	0,55	Sulforados	Metil propil-dissulfeto	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
13,23	2,09	1057118	0,36	HC alifático saturado	4-Etiloctano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
13,63	2,72	33294145	11,19	Álcoois	Álcool	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
13,73	2,1	139835	0,05	HC alifático saturado	3-Metilnonano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
14,03	2,61	802115	0,27	Sulforados	Etilisopropildissulfeto	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
14,43	2,19	501705	0,17	HC alifático insaturado	1-Deceno	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
14,73	2,12	317858	0,11	HC alifático saturado	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
14,83	2,61	202752	0,07	Aromático HC	1,2,3-Trimetil-benzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>
15,23	2,11	216821	0,07	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
15,43	2,11	206261	0,07	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>

**Tabela XIII:** Continuação

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Área	Área %	Classe	Nome do composto	Fórmula
15,53	2,71	910367	0,31	Sulforados	Sulfurado	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
15,73	2,58	129679	0,04	Sulforados	Dissulfetoisopropílico	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>
15,83	2,51	655759	0,22	Cetonas	4,6-Dimetil-2-heptanona	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O
16,13	2,73	121703	0,04	Sulforados	Sulfurado	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub>
16,83	2,12	453331	0,15	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
17,33	2,68	264195	0,09	Sulforados	Sulfurado	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>
17,63	2,72	234024	0,08	Sulforados	Sulfurado	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>
18,03	2,16	211689	0,07	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
18,43	2,17	917951	0,31	HC alifático saturado	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>
18,83	2,21	1089475	0,37	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
18,83	2,52	114856	0,04	Cetonas	Cetona	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O
18,83	2,76	197181	0,07	Sulforados	Dissulfetodipropílico	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>
19,03	2,2	1259145	0,42	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
19,13	2,77	251207	0,08	Sulforados	Sulfurado	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>
19,53	2,2	769007	0,26	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
19,63	2,21	586814	0,20	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
20,13	2,28	672499	0,23	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
20,33	2,2	94468	0,03	HC alifático saturado	5-Metilundecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
20,83	2,22	53662	0,02	HC alifático saturado	3-Metilundecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
21,03	3,1	67673	0,02	Aromático HC	Tetralin	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>
21,43	2,38	579452	0,19	Sulforados	Sulfurado	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
21,93	2,23	491866	0,17	HC alifático saturado	Tridecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
21,93	3,41	55366	0,02	Aromático HC	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
24,73	2,2	117770	0,04	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
25,33	2,27	62689	0,02	HC alifático saturado	Tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
28,43	2,35	135261	0,05	HC alifático insaturado	(E)-5-Tetradecene	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>
28,63	2,31	158269	0,05	HC alifático saturado	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>
29,43	2,77	142897	0,05	HC alifático insaturado	α-Gurjuneno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>



**Tabela XIII:** Continuação

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Área	Área %	Classe	Nome do composto	Fórmula
29,83	2,8	333278	0,11	HC alifático insaturado	α-Bergamoteno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
30,63	2,28	167043	0,06	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
32,13	2,89	641730	0,22	HC alifático insaturado	α-Selineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>
32,23	3,01	175366	0,06	Aromático HC	2,4-Di-tert-butilfenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O
33,43	2,31	489351	0,16	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
33,53	2,54	796139	0,27	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
33,53	3,49	514244	0,17	Aromático HC	Elemicina	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>
33,73	2,33	478568	0,16	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
34,33	2,51	411660	0,14	Álcoois	Hexa-hidro-farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O
34,53	2,33	328125	0,11	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
34,53	2,42	795398	0,27	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
34,73	2,36	282946	0,10	HC alifático saturado	Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
34,83	2,46	645443	0,22	HC alifático insaturado	(Z)-2-Hexadeceno	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
34,93	2,5	1150392	0,39	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
35,03	2,33	570353	0,19	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
35,73	2,35	233411	0,08	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
35,73	3,26	1989218	0,67	Álcoois	Epicedrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O
36,13	2,34	1798747	0,60	HC alifático saturado	Nor-pristano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>
36,43	2,35	304445	0,10	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
36,53	2,57	2003909	0,67	HC alifático saturado	Octil-ciclohexano	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>
36,73	2,35	391076	0,13	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
37,23	2,36	905340	0,30	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
37,53	2,37	455552	0,15	HC alifático saturado	Heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>
37,93	2,35	523949	0,18	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
38,23	2,38	661563	0,22	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
38,73	2,38	740880	0,25	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>
38,93	2,52	1193962	0,40	Álcoois	n-Pentadecanol	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O

**Tabela XIII:** Continuação

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Área	Área %	Classe	Nome do composto	Fórmula
39,03	2,38	998783	0,34	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
39,43	2,6	3665875	1,23	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
39,73	2,39	1202364	0,40	HC alifático saturado	Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
40,53	2,39	3690018	1,24	HC alifático saturado	Fitano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
40,93	2,4	275273	0,09	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
40,93	2,61	2939306	0,99	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>
41,13	2,4	597859	0,20	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
41,33	2,41	861501	0,29	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
41,73	2,41	452815	0,15	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
42,13	2,64	5411998	1,82	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>
42,23	2,42	880203	0,30	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
42,23	2,55	2287260	0,77	HC alifático insaturado	1-Nonadeceno	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>
42,63	2,41	1575337	0,53	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
43,73	2,45	1284454	0,43	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
44,23	2,58	2274912	0,76	HC alifático insaturado	HC alifático insaturado	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>
44,73	2,44	1670100	0,56	HC alifático saturado	2-Metilnonadecano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
45,13	2,45	1426869	0,48	HC alifático saturado	Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
45,63	2,46	1065040	0,36	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
46,03	2,69	2900500	0,98	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>
46,53	2,61	2868584	0,96	Ésteres	Éster	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>
46,73	2,63	2325600	0,78	HC alifático insaturado	1-Heneicoseno	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>
46,93	2,47	1735854	0,58	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
46,93	2,62	2649740	0,89	HC alifático insaturado	( <i>E</i> )-5-Heneicoseno	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>
46,93	2,68	1973375	0,66	Álcoois	1-Octadecanol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O
47,43	2,54	802066	0,27	HC alifático saturado	Heneicosano	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
48,23	2,47	586592	0,20	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
48,43	2,49	617492	0,21	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>

**Tabela XIII:** Continuação

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Área	Área %	Classe	Nome do composto	Fórmula
48,63	2,52	310003	0,10	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
48,83	2,65	5034604	1,69	Ésteres	Éster	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>
49,03	2,52	797782	0,27	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>
49,23	2,66	1899210	0,64	HC alifático insaturado	1-Docoseno	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>
49,63	2,58	1291497	0,43	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
49,93	2,55	201433	0,07	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
50,13	2,51	226673	0,08	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
50,43	2,52	772082	0,26	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
50,93	2,68	3570480	1,20	HC alifático insaturado	HC alifático insaturado	C <sub>35</sub> H <sub>70</sub>
51,03	2,54	736617	0,25	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>
51,33	2,71	1763870	0,59	HC alifático insaturado	(Z)-9-Tricoseno	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>
51,63	2,72	1579282	0,53	HC alifático insaturado	1-Tricoseno	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>
52,13	2,55	595045	0,20	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>
52,63	2,58	332999	0,11	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
53,83	2,65	763252	0,26	HC alifático saturado	Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
54,23	2,6	112835	0,04	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
55,73	2,7	586053	0,20	HC alifático saturado	Pentacosano	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>
57,63	2,74	260617	0,09	HC alifático saturado	Hexacosano	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>
59,43	2,78	282346	0,09	HC alifático saturado	Heptacosano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>
61,93	3,54	64768	0,02	HC alifático saturado	Esqualeno	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>
63,03	3,19	253841	0,09	HC alifático saturado	HC alifático saturado	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>

<sup>1</sup>t<sub>R</sub>– Tempo de retenção na primeira coluna; <sup>2</sup>t<sub>R</sub>- Tempo de retenção na segunda coluna; Área % - área relativa percentual do analito.

**Tabela XIV:** Compostos identificados com I<sub>R</sub> na região de maior polaridade do cromatograma.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Classe	Nome do composto	Fórmula
8,43	2,16	Álcoois	Prenol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O
8,43	2,23	Cetonas	2-Hexanona	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
8,53	2,27	Álcoois	1-Metilciclopentanol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
8,53	2,17	Álcoois	3-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
8,53	1,99	Oxalato	Dimetil oxalato	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
8,63	2,17	Álcoois	2-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O
8,63	2,49	Cetonas	Ciclopentanona	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O
9,73	2,00	HC alifático saturado	4,6-Dimetil-2-heptanona	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>
9,73	3,24	Sulforados	Sulfóxido dimetílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
12,03	2,81	Álcoois	Tetrahydro-2-furanometanol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
12,03	3,83	Sulforados	Sulfonadimetílica	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S
12,33	3,03	Cetonas	2,5-Hexanediona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>
12,33	2,60	Sulforados	Dissulfetodietílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>
21,93	3,41	Aromático HC	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
21,93	2,23	HC alifático saturado	Tridecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>
46,93	2,68	Álcoois	1-Octadecanol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O
46,93	2,62	HC alifático insaturado	(E)-5-Heneicoseno	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>

<sup>1</sup>t<sub>R</sub> – Tempo de retenção na primeira coluna; <sup>2</sup>t<sub>R</sub> – Tempo de retenção na segunda coluna.

**Tabela XV:** Compostos com identificação I<sub>R</sub> na região de maior polaridade a partir do tempo de 10 minutos da primeira dimensão.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Classificação Secundária	Classificação Principal	Nome do composto	Fórmula	PM
10,03	2,58	Cíclicos com 5-9 carbonos	Cetonas	3-Metilciclopentanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98
11,33	2,55	Cíclicos com 5-9 carbonos	Aromático HC	Estireno	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104
11,43	2,5	Acíclico com 2 - 5 carbonos	Sulforados	Metil isopropildissulfeto	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	122
11,53	2,88	Cíclicos com 5-9 carbonos	Cetona	Ciclohexanona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98
11,93	2,74	Acíclico com 2 - 5 carbonos	Outros	Tetracloroetano	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	166
12,03	3,83	Acíclico com 2 - 5 carbonos	Sulforados	DimetilSulfona	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> S	94
12,03	2,81	Cíclicos com 5-9 carbonos	Álcoois	Tetrahydro-2-furanometanol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102
12,13	2,42	Acíclico com 6 -10 carbonos	Cetonas	3-Metil-2-heptanona	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128
12,33	2,6	Acíclico com 2 - 5 carbonos	Sulforados	Dietildissulfeto	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	122
12,33	3,03	Acíclico com 6 -10 carbonos	Cetonas	2,5-Hexanediona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	114
12,63	2,61	Acíclico com 2 - 5 carbonos	Sulforados	Metilpropildissulfeto	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	122
14,03	2,61	Acíclico com 2 - 5 carbonos	Sulforados	Etilisopropildissulfeto	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	136
14,83	2,61	Cíclicos com 5-9 carbonos	Aromático HC	1,2,3-Trimetilbenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120
15,73	2,58	Acíclico com 6 -10 carbonos	Sulforados	Dissulfetodipropílico	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	150
15,83	2,51	Acíclico com 6 -10 carbonos	Cetonas	4,6-Dimetil-2-heptanona	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142
18,83	2,76	Acíclico com 6 -10 carbonos	Sulforados	Disulfeto de Isopropílico	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub>	150
21,03	3,1	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	Aromático HC	Tetralina	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132
21,93	3,41	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	Aromático HC	Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128
29,43	2,77	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	HC alifático insaturado	α-Gurjuneno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
29,83	2,8	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	HC alifático insaturado	α-Bergamoteno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
32,13	2,89	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	HC alifático insaturado	α-Selineno	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204
32,23	3,01	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	Aromático HC	2,4-Di-tert-butilfenol	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	206
33,53	3,49	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	Aromático HC	Elemicina	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	208
35,73	3,26	Cíclicos com 10 - 15 carbonos	Álcoois	Epicedrol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222

<sup>1</sup>t<sub>R</sub>– Tempo de retenção na primeira coluna; <sup>2</sup>t<sub>R</sub>- Tempo de retenção na segunda coluna; PM – peso molecular.

**Tabela XVI:** Compostos com identificação de I<sub>R</sub> na região de menor polaridade do cromatograma.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Classificação Secundária	Classificação Principal	Nome do composto	Fórmula	PM
8,4	2,16	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	Prenol	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86
8,5	2,3	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	1-Metilciclopentanol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100
8,5	2,2	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	3-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102
8,6	2,2	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	2-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102
8,8	1,7	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	2,4-Dimetilheptano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86
8,9	2,3	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	2,6-Dimetilheptane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100
9,0	2,3	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	3-Etil-1-butanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102
9,3	2,0	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	2,4-Dimetil-3-pentanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116
9,5	2,0	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	3-Metil-1-pentanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102
9,6	2,0	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	4-Etil-2-metilhexano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128
9,73	2,0	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	3-Etil-2,4-dimetilpentano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128
10,3	2,0	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	4-Metiloctano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128
10,5	2,1	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	1-Metil-3-(1-metiletil)-ciclopentano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126
10,6	2,0	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	Isononano	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	128
10,9	2,0	Álcoois Saturado com 5 a 9 carbonos	Álcoois	4-Heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116
11,1	2,1	Acíclico Saturado com 5 a 9 carbonos	HC alifático saturado	1-Metil-2-propilciclopentano	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126
11,7	2,1	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	2,2-Dimetil-octano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142
13,2	2,1	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	4-Etiloctano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142
13,7	2,1	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	3-Metilnonano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142
14,4	2,2	Acíclico Insaturado 10 - 19 carbonos	HC alifático insaturado	1-Deceno	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140
14,7	2,1	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	142
18,4	2,2	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	Undecano	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	170
20,3	2,2	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	5-Metilundecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170
20,8	2,2	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	3-Metilundecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170
21,9	2,2	Acíclico Saturado com 10 - 12 carbonos	HC alifático saturado	Dodecano	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170
25,3	2,3	Acíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Tridecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184

**Tabela XVI:** Continuação.

<sup>1</sup> t <sub>R</sub>	<sup>2</sup> t <sub>R</sub>	Classificação Secundária	Classificação Principal	Nome do composto	Fórmula	PM
28,4	2,4	Acíclico Insaturado 10 - 19 carbonos	HC alifático insaturado	(E)-5-Tetradecene	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	196
28,6	2,3	Acíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198
34,3	2,5	Álcoois Saturado com 13 a 19 carbonos	Álcoois	Hexa-hidro-farnesol	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	228
34,7	2,4	Acíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226
34,8	2,5	Acíclico Insaturado 10 - 19 carbonos	HC alifático insaturado	(Z)-2-Hexadeceno	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224
36,1	2,3	Acíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Nor-pristano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254
36,5	2,6	Cíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Octil-ciclohexano	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	224
37,5	2,4	Acíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Heptadecano	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240
38,9	2,5	Álcoois Saturado com 13 a 19 carbonos	Álcoois	n-Pentadecanol	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	228
39,7	2,4	Acíclico Saturado com 13 a 19 carbonos	HC alifático saturado	Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226
40,5	2,4	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Fitano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282
42,2	2,6	Acíclico Insaturado 10 - 19 carbonos	HC alifático insaturado	1-Nonadeceno	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266
44,7	2,4	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	2-Metilnonadecano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282
45,1	2,5	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Eicosano	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282
46,7	2,6	Acíclico Insaturado 21 a 23 carbonos	HC alifático insaturado	1-Heneicoseno	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	294
46,9	2,6	Acíclico Insaturado 21 a 23 carbonos	HC alifático insaturado	(E)-5-Heneicoseno	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	294
46,9	2,7	Álcoois Saturado com 13 a 19 carbonos	Álcoois	1-Octadecanol	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	270
47,4	2,5	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Heneicosano	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296
49,2	2,7	Acíclico Insaturado 21 a 23 carbonos	HC alifático insaturado	1-Docoseno	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub>	308
51,3	2,7	Acíclico Insaturado 21 a 23 carbonos	HC alifático insaturado	(Z)-9-Tricoseno	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	322
51,6	2,7	Acíclico Insaturado 21 a 23 carbonos	HC alifático insaturado	1-Tricoseno	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub>	322
53,8	2,7	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Tetracosano	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338
55,7	2,7	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Pentacosano	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352
57,6	2,7	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Hexacosano	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366
59,4	2,8	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Heptacosano	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380
61,9	3,5	Acíclico Saturado com 20 a 30 carbonos	HC alifático saturado	Esqualeno	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410

<sup>1</sup>t<sub>R</sub>– Tempo de retenção na primeira coluna; <sup>2</sup>t<sub>R</sub>- Tempo de retenção na segunda coluna; PM – peso molecular.