



COPPE/UFRJ

MARCADORES GEOQUÍMICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO LAGO
COARI, AM, BRASIL

Eliane Velasco Simões Portes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Luiz Landau

Celeste Yara Santos Siqueira

Rio de Janeiro
Outubro de 2010

MARCADORES GEOQUÍMICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO LAGO COARI, AM, BRASIL

Eliane Velasco Simões Portes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Prof. Celeste Yara Santos Siqueira, D.Sc.

Dr. Fernando Pellon de Miranda, Ph.D

Dr. Marcelo Corrêa Bernardes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
OUTUBRO DE 2010

Portes, Eliane Velasco Simões

Marcadores Geoquímicos em Amostras de Sedimentos do Lago Coari, AM, Brasil/ Eliane Velasco Simões Portes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XVI, 106 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Landau

Celeste Yara Santos Siqueira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 89 - 106.

1. Ligninas. 2. Esteróis. 3. Lago Coari. I. Portes, Eliane Velasco Simões. I. Landau, Luiz *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

“Segura na mão de Deus
Pois ela, ela te sustentará
Não temas, segue adiante
E não olhes para trás
Segura na mão de Deus e
vai”

Carmem Silva

Dedico esta dissertação a minha mãe,
por ser amiga, companheira e
incentivadora da minha educação
desde sempre.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser meu escudo e minha fortaleza, por ter me mostrado a força que existe dentro de mim.

A minha mãe por ser um exemplo de mulher guerreira e vencedora, minha inspiração de força e coragem.

Ao Joel por seu amor, companheirismo e paciência me dando forças e conforto nos momentos de difíceis.

Ao meu querido irmão Edson por torcer por mim.

Ao coordenador do curso de mestrado em Sistemas Petrolíferos Luiz Landau, por ter acreditado em mim e por estar sempre disposto a ajudar sem medir esforços.

À minha orientadora Celeste por ter me aceitado como aluna, pela participação no campo, pela extração dos esteróis e n-alcanos.

Ao Professor Marcelo pelo exemplo de profissional, pela amizade, pelo incentivo, pelos ensinamentos, pela participação na coleta, pela oportunidade de usar o seu laboratório e pelo apoio em todos os momentos do trabalho.

À amiga Tatiana pela idealização do trabalho, colaboração na coleta, auxílio em todos os momentos, pela amizade desde a graduação e por ter sido um anjo na minha vida.

As amigas Helga, Kaíza e Márcia, pelo carinho, ajuda e amizade desde a graduação.

À amiga Carla por me ouvir nos momentos de ansiedade.

Aos amigos de curso Ana Paula, Patrícia e Jorge pelo apoio.

Aos colegas de laboratório da UFF, Fernanda, Tatiana, Leandro, Rodrigo e Maciel, pela colaboração, pelo incentivo e por dividirem não só o espaço, mas também os equipamentos.

A Raffaella pelo treinamento no CHN e por estar sempre disposta a me ajudar.

Aos alunos de iniciação científica da professora Celeste, Pedro e Cecília, pela extração dos esteróis e n-alcanos.

A Dra. Ana Cláudia Amaral e a Adélia de Farmanguinhos/FIOCRUZ pela realização das análises de cromatografia gasosa CG-EM.

A Diretora do Instituto de Química da UFF, Professora Silvia, pela confiança depositada permitindo a entrada no prédio nos fins de semana.

Aos funcionários do LAMCE, em especial à Mônica, Verônica e Sérgio.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação.

Aos membros da banca, desde já agradeço a presença e suas sugestões.

A todos que participaram de forma direta ou indireta para que esse sonho se tornasse realidade.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MARCADORES GEOQUÍMICOS EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS DO LAGO

COARI, AM, BRASIL

Eliane Velasco Simões Portes

Outubro/2010

Orientadores: Luiz Landau

Celeste Yara Santos Siqueira.

Programa: Engenharia Civil

Este trabalho visa contribuir ao entendimento do funcionamento do Lago Coari através de parâmetros geoquímicos e avaliar possíveis impactos ambientais oriundos da exploração dos hidrocarbonetos em Urucu e do Terminal de Transporte Solimões. Pretende-se avaliar possíveis impactos da ação antrópica crescente no município de Coari. O objetivo foi caracterizar a composição da matéria orgânica em sedimentos superficiais e testemunhos curtos na entrada e no interior do Lago Coari através de marcadores que identifiquem as fontes dos materiais que depositam no Lago (C/N, esteróis, lignina e n-alcenos). Maiores valores de C e N, e C/N próximo a 8 foram encontrados no interior do Lago, evidenciando a origem autóctone. Em direção a entrada do Lago a lignina oriunda de plantas vasculares aumentou o percentual de sua contribuição apesar dos menores teores de matéria orgânica, indicando a entrada desta fonte também pelo Rio Solimões. Os perfis sedimentares demonstraram maiores oscilações na quantidade de material depositado na entrada do lago e maior estabilidade no interior do Lago. Foram registrados dois momentos de aumento exponencial de lignina (6 e 20 cm do P4 e 4 e 18 cm do P10) e um de esteróis (10 cm P10). O primeiro, caracterizando a entrada de material proveniente de plantas vasculares, pode ser relacionado a maior perda de solos em regiões expostas a mudanças na cobertura da terra durante intensos eventos de chuvas e o segundo a um período de estiagem prolongado, com diminuição do volume de água e intensificação da produção primária. Os resultados de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) foram considerados típicos de amostras de sedimentos não contaminados com predominância do n-alceno C29 e C31, característicos de plantas vasculares. O índice de preferência de carbono (IPC) com média de 2,21 e a razão entre material terrígeno e aquático (RTA) com média de 41,7 confirmaram esta fonte. A ausência de mistura complexa não resolvida e encadeamento impar par dos compostos de n-alcenos nos cromatogramas confirmam e inexistência de contaminação petrogênica.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

GEOCHEMISTRY MARKERS IN SEDIMENTS SAMPLES OF LAGO COARI, AM,
BRASIL

Eliane Velasco Simões Portes

October/2010

Advisors: Luiz Landau

Celeste Yara Santos Siqueira.

Department: Civil Engineering

This work aims to contribute to understanding the functioning of Lake Coari through geochemical parameters and assess possible environmental impacts arising from the hydrocarbon exploration activities from the Petroleum Province of Urucu and from the Solimoes River Oil Terminal (TSOL). Likewise, this work aims to assess the possible impacts of anthropogenic activities from the city of Coari, located around the Lake and submitted to a exponential population growth. The aim of this study was to characterize the composition of organic matter in surface sediments and short cores on the entrance and inside the Lake Coari. It was applied biomarkers that identify the sources of the materials deposited in the lake (C/N, sterols, lignin, and n-alkanes). Higher values of C and N and C/N close to 8 were found within the lake, suggesting the autochthonous source. Toward the entrance of Lake lignin from vascular plants increased the percentage of its contribution despite lower levels of organic matter, indicating the entrance to this source also by the river Solimões. The sediment profiles showed larger fluctuations in the amount of material deposited at the entrance of the lake and greater stability within the Lake. However, there have been two moments of the exponential increase of lignin (at 6 and 20 cm P4; 4 and 18 cm P10) and one of sterols (10cm P10). The first, featuring the input of material from vascular plants, can be related to increased soil loss in areas exposed to land cover changes and during intense rain events. The second related to a period of prolonged drought, decreased volume of water and intensification of primary production. The results of aliphatic hydrocarbons (n-alkanes) were considered typical of uncontaminated sediment samples with a predominance of n-alkanes C29 and C31, typical of vascular plants. The carbon preference index (CPI) with a mean of 2.21 and the ratio between aquatic and terrigenous material (RTA) with a mean of 41.7 confirmed this source. The absence of unresolved complex mixture and chaining even and odd pair of compounds of n-alkanes in the chromatograms confirm the absence of petrogenic contamination.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	3
1.2 OBJETIVO GERAL	4
1.2.1 Objetivos Específicos	4
1.3 APRESENTAÇÃO	4
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. LAGOS DE VÁRZEA	5
2.2. MARCADORES GEOQUÍMICOS	8
2.2.1. Composição Elementar do Carbono e Nitrogênio (C/N)	8
2.2.2. Ligninas	9
2.2.3 Esteróis	13
2.2.3.1 Razão entre coprostanol (5 β -colestano-3 β -ol) e o colestanol (5 α -colestano-3 β -ol)	16
2.2.4. Hidrocarbonetos	16
2.2.4.1. n-Alcanos	17
2.2.4.1.1 Índice de preferência de carbono	18
2.2.4.1.2. Razão entre o material terrígeno e aquático (RTA)	19
CAPÍTULO 3. ÁREA DE ESTUDO	21
3.1. LAGO COARI	21
3.1.1 Localização	21
3.1.2 Caracterização Ambiental	23
3.1.3 Clima	24
3.1.4 Solo	26
3.1.5 Vegetação	27
3.1.6 Hidrografia	29

CAPÍTULO 4 METODOLOGIA	32
4.1.AMOSTRAGEM E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS	32
4.2. DESCONTAMINAÇÃO DA VIDRARIA	35
4.3 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE CARBONO E NITROGÊNIO	36
4.4 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS DA LIGNINA	37
4.4.1 Digestão por oxidação com CuO	37
4.4.2 Extração dos compostos orgânicos	38
4.4.3 Derivatização e Injeção	40
4.4.4 Identificação e quantificação em CG-FID	41
4.5 DETERMINAÇÃO DOS ESTERÓIS	48
4.5.1 Extração	48
4.5.2 Fracionamento	48
4.2.5 Identificação e quantificação em CG/FID	48
4.6. HIDROCARBONETOS	52
4.6.1 Extração	52
4.6.2 Fracionamento	52
4.6.3 Identificação e quantificação em CG/FID	52
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DE CARBONO, NITROGÊNIO E RAZÃO (C/N)	53
5.2 FENÓIS ORIUNDOS DA LIGNINA	58
5.3 ESTERÓIS	72
5.4 n-ALCANOS	79
CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES	87
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fenóis da lignina derivados da oxidação com CuO e sua estrutura química.	10
Figura 2. Relação entre as razões S/V e C/V e as faixas de valores para tipo de planta.	13
Figura 3. Biossíntese dos esteróis a partir do Esqualeno	14
Figura 4. Mapa de localização da área de estudo	22
Figura 5. Crescimento anual da área desmatada nas proximidades da sede municipal de Coari (AM).	23
Figura 6. Boxplot das médias mensais de precipitação no período entre 1961 e 2001 em Coari –AM	25
Figura 7. Banco de macrófitas	28
Figura 8. Variação sazonal do nível da água no Lago Coari	30
Figura 9. Coari neste ano no período de cheia (julho) e no período de seca (setembro)	31
Figura 10. Coleta sedimento superficial e testemunho	32
Figura 11. Corte do testemunho	33
Figura 12. Visão geral da área de estudo e pontos de coleta	34
Figura 13. Forno elétrico tipo Mufla Fornitec	35
Figura 14. Analisador Perkin Elmer	36
Figura 15. Carrossel com fluxo de N ₂ acoplado e forno de aquecimento adaptado para minibombas.	38
Figura 16. Centrífuga FANEM	39
Figura 17. Solução orgânica com extratos de lignina e rack de secagem com colunas de NaSO ₄	39

Figura 18. Cromatógrafo gasoso modelo Agilent	40
Figura 19. Gráfico padrão de recuperação	44
Figura 20. Cromatograma dos padrões de recuperação (A), identificação (B) utilizados na identificação dos fenóis oriundos da lignina. (C) Cromatograma de uma amostra.	
Figura 21. Exemplo de um espectro de massa para confirmação do composto Vanilina na amostra 19-20 cm do P4.	46
Figura 22. Gráfico Padrão 5 α -colestano	51
Figura 23. Cromatograma dos esteróis	51
Figura 24. Variação da composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) em sedimentos superficiais (S4 a S10) do Lago Coari	56
Figura 25. Perfil sedimentar da composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) no testemunho P4 do Lago Coari.	57
Figura 26. Perfil sedimentar da composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) no testemunho P10 do Lago Coari.	57
Figura 27. Variação dos grupos dos fenóis da lignina nos sedimentos superficiais (S4 a S10) do Lago Coari.	59
Figura 28. % de Carbono, Lignina mg/100mg de CO, Razão entre os grupos de fenóis da lignina no testemunho P4.	65
Figura 29. % de Carbono, Lignina mg/100mg de CO, Razão entre os grupos de fenóis da lignina no testemunho P10.	69
Figura 30. Relação Lignina X C/N	72
Figura 31. Relação entre S/V e C/V	73
Figura 32. Distribuição de esteróis nos sedimentos S6, S7, S8 e S10	75
Figura 33. Esteróis <i>versus</i> profundidade	77
Figura 34 . Distribuição de n-alcanos no testemunho P10	83

Figura 35. Distribuição de n-alcenos no testemunho P10 .

84

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Concentrações dos grupos fenólicos (em percentual de carbono orgânico) encontradas em cada tipo de vegetal.	11
Tabela II. Índices mais comuns de lignina como marcador molecular da matéria orgânica de origem terrestre.	12
Tabela III. Esteróis utilizados em estudos ambientais	15
Tabela IV. Índice de erosividade das chuvas no período de 1961 a 2001 para Coari - AM.	25
Tabela V. Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais e testemunhos do Lago Coari	34
Tabela VI. apresenta uma síntese das análises realizadas nos sedimentos superficiais e testemunhos.	35
Tabela VII. Condições de injeção	41
Tabela VIII. Descrição dos padrões de recuperação e concentração e seus principais grupos	43
Tabela IX. Esteróis identificados neste trabalho	49
Tabela X. Condições de injeção	50
Tabela XI. Valores da composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) nos sedimentos superficiais) e testemunhos do Lago Coari.	54
Tabela XII. Composição elementar de carbono e nitrogênio, razão (C/N) e fenóis oriundos da lignina nos sedimentos superficiais	60
Tabela XIII. Razões entre grupos de fenóis da lignina e índice de degradação dos sedimentos superficiais	62
Tabela XIV. Composição elementar de carbono e nitrogênio, razão (C/N) e fenóis oriundos da lignina no testemunho P4	64

Tabela XV. Razões entre grupos de fenóis da lignina e índice de degradação do testemunho P4.	66
Tabela XVI. Composição elementar de carbono e nitrogênio, razão (C/N) e fenóis oriundos da lignina no testemunho P10.	68
Tabela XVII. Razões entre grupos de fenóis da lignina e índice de degradação do testemunho P10.	70
Tabela XVIII. Comparação do total de lignina e índice C/V e S/V com outros trabalhos.	71
Tabela XIX. Concentração dos esteróis individuais ($\mu\text{g/g}$) e concentração total por massa ($\mu\text{g/g}$) nos sedimentos superficiais	75
Tabela XX. Concentração dos esteróis individuais ($\mu\text{g/g}$) e concentração total por massa ($\mu\text{g/g}$) no testemunho P10.	76
Tabela XXI. Concentração de coprostanol no Brasil e no mundo ($\mu\text{g/g}$).	78
Tabela XXII. Resultados individuais de n-alcenos identificados no testemunho P10. Valores em ng/g.	81
Tabela XXIII. Parâmetros de hidrocarbonetos utilizados no testemunho P10.	82
Tabela XXIV. Concentrações de n-alcenos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ($\mu\text{g/g}$).	85

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os sedimentos lacustres registram processos que ocorrem no transporte e na deposição do material. A matéria orgânica proveniente de fontes de origem terrestre é transportada de sua bacia de drenagem até suas áreas deposicionais (HEDGES *et al.*, 1988).

As plantas podem ser divididas em dois grupos a partir de sua composição bioquímica: plantas não vasculares e plantas vasculares. As plantas não vasculares são representadas pelas microalgas. As plantas vasculares (gramíneas, arbustos e árvores) existem na terra firme e em partes rasas dos lagos (macrófitas aquáticas flutuantes, submersas e enraizadas). A contribuição destes dois grupos de planta é influenciada pela geomorfologia do lago e topografia da bacia de drenagem (HEDGES & MANN, 1979).

A compreensão dos processos de produção, transporte, acumulação, ciclagem e deposição de matéria orgânica em ambiente lacustre podem ser esclarecidos por meio de marcadores moleculares.

Os marcadores orgânicos são compostos cujas estruturas estão ligadas a origens específicas associados à produção de compostos específicos por organismos, cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica (BRASSEL & EGLINTON, 1983; ZIMMERMAN & CANUEL, 2002; CANUEL *et al.*, 2001; JAFFÉ *et al.*, 2001). Os marcadores geoquímicos podem caracterizar os materiais quanto à composição elementar (carbono e nitrogênio) e molecular (lignina, esteróis e hidrocarbonetos).

A composição elementar sofre alterações ao longo dos processos de transporte e pós-sedimentares (MEYERS, 1994).

A lignina é uma macromolécula estável e abundante, encontrada em plantas vasculares, sendo essencialmente ausente em outros organismos vivos (ERTEL *et al.*, 1984; GOÑI & HEDGES, 1995). A partir destas características os produtos da oxidação da lignina têm sido utilizados como potenciais biomarcadores (HEDGES & ERTEL, 1982). Alguns estudos têm aplicado esta análise como ferramenta na avaliação de impactos antrópicos a partir da perda do solo e aumento de restos de vegetais depositados em ambientes aquáticos (LOUCHOUARN *et al.*, 1997; LOUCHOUARN *et al.*, 2010).

Os esteróis são compostos orgânicos presentes em todos os organismos e naturalmente presentes nos ecossistemas aquáticos, portanto utilizados na identificação de fontes e sumidouros de carbono em diferentes compartimentos dos ecossistemas. Sua presença e abundância podem ser associadas com grupos específicos de micro-organismos e algas ou ser relacionada a emissões de efluentes domésticos (WAKEHAM, 1995).

Os n-alcanos são usados como biomarcadores devido à sua vasta ocorrência, baixa susceptibilidade à degradação microbiana e, principalmente, por discriminar a predominância entre microorganismos, plantas vasculares e poluição por petróleo (MEYERS & ISHIWATARI, 1993a; 1993b, ZEGOUAGH *et al.*, 1998).

A população urbana do município de Coari aumentou 70% nos últimos 24 anos. Durante este mesmo período a área rural sofreu esvaziamento, aumentando a área de desmatada, que atingiu em 2006 cerca de 500 km² nas proximidades do município de Coari (ALMEIDA & SOUZA, 2008).

As construções do poliduto Urucu-Coari e do Terminal Solimões (TESOL), entre os anos de 1996 e 1999, além da própria expansão da Província Petrolífera Urucu, foram às principais obras que atraíram contingentes de trabalhadores, contribuindo para a já crescente expansão da sua área urbana (ALBUQUERQUE & OLIVEIRA, 2010).

Devido ao intenso crescimento populacional o Lago Coari teve suas margens ocupadas com aumento de domicílios, casas flutuantes e palafitas. A maior exposição ao solo

causada por esta ocupação e a precária estrutura sanitária contribuem para elevada emissão de dejetos nos canais e rios do município, tendo como destino final o Lago Coari (ALBUQUERQUE & OLIVEIRA, 2010).

Desta forma este trabalho propõe a utilização de marcadores geoquímicos para caracterização da matéria orgânica em testemunhos curtos e em amostras de sedimentos superficiais, identificando as principais fontes e processos que ocorrem na entrada do Lago Coari.

1.1. Motivação

O estudo geoquímico do Lago Coari é de suma importância devido ao fato do município de mesmo nome ter sofrido intensas modificações nos últimos 20 anos, após a exploração de hidrocarbonetos na Província Petrolífera de Urucu, e por esta área se localizar numa região de maior sensibilidade ambiental do planeta, no centro da Amazônia Brasileira.

Este Lago é de vital importância para as populações locais, pois, além de servir como via de locomoção, é fonte de alimento, de água para consumo e lazer.

Este trabalho vem agregar outros trabalhos da COPPE realizados na área como à tese de doutorado “Avaliação de parâmetros geoquímicos em sedimentos do Lago Coari” CUNHA, (2010).

O trabalho pretende diagnosticar possíveis impactos ambientais no Lago Coari e em suas proximidades, destacando não apenas os possíveis impactos da exploração e transporte de hidrocarbonetos e derivados, mas também da ação antrópica, já que a população mais que dobrou após o início da atividade petrolífera.

1.2. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi caracterizar a composição da matéria orgânica em sedimentos superficiais e testemunhos curtos na entrada do Lago Coari através de marcadores que identifiquem as fontes dos materiais que se depositam no Lago com a finalidade de caracterizar o funcionamento do Lago e verificar a existência de possíveis contaminantes e suas fontes.

1.2.1 Objetivos Específicos

- Coletar amostras de sedimentos superficiais distribuídos espacialmente entre o rio Solimões e o Lago Coari, sendo coletado também um testemunho curto no início e outro no final do percurso.
- Analisar os marcadores geoquímicos nas amostras de sedimentos superficiais e testemunhos do Lago Coari, através de análises da razão elementar C/N, fenóis da lignina, esteróis e n-alcanos, verificando as variações entre diferentes profundidades e diferentes pontos.
- Relacionar as variações encontradas com eventos internos ou externos ao Lago Coari.

1.3. Apresentação

O trabalho será apresentado em seis capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, apresentando os objetivos e a motivação do trabalho. No segundo capítulo, apresentam-se as características dos lagos de várzeas e os marcadores geoquímicos utilizados no trabalho. No terceiro capítulo, apresenta-se a área de estudo, o Lago Coari. No quarto capítulo, materiais e métodos utilizados na identificação e quantificação da

razão C/N, ligninas, esteróis e n-alcãos. No quinto capítulo os resultados são apresentados e discutidos. O sexto capítulo se refere à conclusão do trabalho.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Lagos de Várzea

A região Amazônica tem sido alvo de estudos geoquímicos devido à sua grande variedade de ambientes, área de drenagem, rios e níveis relativamente baixos de impactos humanos. As primeiras investigações foram centradas em grandes rios da Amazônia brasileira, especialmente no trecho Amazonas-Solimões, em torno de suas planícies inundáveis (várzeas), seus principais tributários e os principais afluentes, assim como na região em torno de Manaus (SIOLI, 1984).

Os Lagos são corpos d'água interiores sem comunicação direta com o mar. A atividade geológica da enorme rede hidrográfica é responsável, pela formação da maioria dos lagos brasileiros. Estes são, geralmente, ecossistemas pequenos e com pouca profundidade. Muito raramente, são encontrados lagos naturais com profundidades superiores a 20 m. Os Lagos Amazônicos, são distinguidos em lagos de várzea e de terra firme (SIOLI, 1984).

Os rios de várzea transportam uma carga elevada de material em suspensão (MEADE *et al.*, 1979). Esse material sedimenta-se parcialmente, pois a velocidade da corrente nessa área diminui. Nas grandes cheias, as águas dos lagos de várzea se comunicam com os rios. As águas dos rios, quando penetram nas várzeas, são freadas até quase sua estagnação e o material em suspensão é depositado na planície aluvial. Desse modo as várzeas anualmente recebem novas camadas de sedimento fresco. Esse material que se deposita é rico em nutrientes e isso explica a fertilidade dessas áreas. Geralmente essas

terras são produtivas para agricultura e os lagos de várzea apresentam grande piscosidade (SIOLI, 1985).

Como o nível de água dessas regiões sofre grandes variações, ocorrem largas áreas de transição entre o sistema aquático e terrestre. Este fato provoca constantes mudanças nas condições ecológicas (JUNK *et al.*, 1989). Essas mudanças ocorrem devido ao caráter do regime hidrológico. Alguns lagos chegam a secar no período de baixa precipitação pluviométrica. Várzeas pertencem ao sistema de inundação, que são dirigidos por um fator regular de perturbação, o pulso de inundação (JUNK *et al.*, 1989).

As várzeas da Amazônia assim como o Igapó fazem parte de um sistema de inundação. Estas planícies são formadas por sedimentos recentes (holocênicos) que se encontram pouco acima do nível das águas e intermitentemente alagadas (SCHUBART, 1983). Segundo SIOLI, 1984 as várzeas Amazônicas ocupam uma área de 50.000 a 60.000 km², porém JUNK, 1995 informou que a área é de 200.000 km².

Os solos de várzea são predominantemente pouco desenvolvidos, mal drenados, originados de sedimentos fluviais recentes, geralmente apresentam alta fertilidade (SCHUBART, 1983). Estes solos se diferenciam conforme o local de formação. Os próximos das margens do Rio Amazonas geralmente são siltosos e, conforme se afastam para o interior na direção dos lagos ou cursos d'água de menor volume, vão se tornando mais argilosos, o que é normal tendo em vista o diâmetro das partículas e a distância que são transportadas no processo de colmatagem (FERREIRA *et al.*, 1999).

O transporte da vegetação flutuante acontece das várzeas para o rio, porém a maior parte das plantas seca nas beiras e no fundo exposto dos lagos. Ocorre então a decomposição destas plantas, e seus nutrientes podem ser aproveitados pela vegetação terrestre (FERREIRA, *et al.*, 1999). Essas plantas aquáticas têm um papel importante na transferência de nutrientes e energia da fase aquática para a fase terrestre.

SIOLI, (1984) utilizou um sistema de classificação de tipos de águas fluviais, que foi baseado na coloração da água. Os rios foram classificados em rios de águas brancas, águas pretas e águas claras.

Os rios de águas brancas apresentam uma coloração ocre, concentrações relativamente elevadas de sólidos dissolvidos, e pH variando de alcalino a neutro. Possuem uma alta carga de sedimento originária de planícies aluviais e regiões andinas. São exemplos de rios de águas brancas os rios Solimões e Madeira.

Os rios de águas pretas apresentam uma coloração cor de chá. Possuem alta concentração de matéria orgânica dissolvida, pouca carga de sedimento em suspensão e média transparência. Suas águas normalmente são ácidas com poucos íons dissolvidos. Esses rios drenam áreas de baixo relevo e solos arenosos. O Rio Negro é um exemplo.

Os rios de águas claras costumam apresentar alta transparência. A sua carga de íons dissolvidos é relativamente baixa, ficando entre os dois sistemas anteriores. Os valores de pH destes rios são bem variados, apresentam características de ácidas até alcalinas, com cargas de sedimento baixas. São exemplos de rios de águas claras os rios Xingu e Tapajós.

As várzeas são provenientes de rios de águas brancas, ricos em nutrientes e material em suspensão; os igapós são provenientes de rios de águas pretas, pobres em nutrientes e em material em suspensão, mas ricas em material húmico dissolvido.

As planícies inundáveis podem ser classificadas de acordo com a amplitude, frequência e fonte de inundação.

O solo de várzea geralmente é composto por silte e areia fina. Apresenta composição mineralógica bastante variada, como reflexo da diversidade e da natureza recente do material de origem. De um modo geral, os solos de várzea apresentam baixos teores de carbono orgânico total e conseqüentemente matéria orgânica do solo (LIMA, 2001). Os solos de várzea de médio e alto Solimões apresentam baixos valores de matéria orgânica

Solos de oito localidades de várzeas entre Coari e Manaus apresentaram teores de carbono orgânico total inferiores a 1% (OLIVEIRA, 2007).

2.2 MARCADORES GEOQUÍMICOS

Ecossistemas aquáticos lacustres são ambientes deposicionais que registram em seus sedimentos processos internos e processos que ocorrem na sua bacia de drenagem. Desta forma, é possível caracterizar processos de produção, decomposição e sedimentação através da utilização de marcadores geoquímicos.

2.2.1 Composição elementar do carbono e nitrogênio (C/N)

As variações nos conteúdos de carbono e nitrogênio na matéria orgânica de sedimentos podem estar relacionados a três processos principais: (1) mudanças no balanço relativo de aporte autóctone/alóctone, ou seja, do material produzido internamente no lago e aquele produzido na bacia de drenagem e transportado para o lago e (2) mudanças no processamento/ciclagem da matéria orgânica no sistema e (3) mudanças na fonte produtora da matéria orgânica (HEREZEG *et al.*, 2001).

A razão molar do carbono orgânico em conjunto com o nitrogênio (Razão C/N) tem sido amplamente empregada em amostras ambientais na caracterização do aporte de matéria orgânica para o ambiente aquático (MEYERS, 1997).

A presença ou ausência da lignina nas plantas, fonte de matéria orgânica para os lagos, influencia a razão C/N dos sedimentos. Plantas vasculares, possuidoras de lignina, possuem a razão C/N superior a 20 enquanto as plantas não vasculares, que não possuem lignina, apresentam razão C/N entre 4 e 10. Razões C/N com valores entre 10 e 20 sugerem a presença de uma mistura de plantas vasculares e não vasculares ou de

degradação biológica (MEYERS, 1994). A composição elementar da matéria orgânica é um indicador de sua origem.

2.2.2 Ligninas

Ligninas são polímeros resistentes à degradação microbiana e está entre as substâncias naturais mais abundantes da face da Terra, contabilizando cerca de 30% do carbono da biosfera (FENGEL & WEGNER, 1984). Estes compostos fenólicos de alto peso molecular são encontrados exclusivamente em vegetais superiores, constituindo cerca de 25% dos tecidos vegetais, sendo o segundo biopolímero mais abundante nas plantas e no meio ambiente, depois da celulose (HEDGES & PARKER, 1976; LOUCHOUARN *et al.*, 1997).

Sua estrutura é constituída por polifenóis tridimensionais formados por monômeros de benzoisopropil, com grupos funcionais metoxilados. Após a morte do vegetal, as ligninas são submetidas à degradação bioquímica, formando monômeros carboxilados, relativamente resistentes à biodegradação em condições anaeróbicas. Devido a esta característica as ligninas são consideradas um dos compostos vegetais mais bem preservados em solos e sedimentos, diferentemente dos compostos celulósicos (PEMOKOWIAK *et al.*, 2006, LOUCHOUARN *et al.*, 2010).

Ligninas são sintetizadas a partir de uma reação enzimática entre celulose, tirosina e fenilalanina para a construção de tecidos vasculares e componentes estruturais de plantas superiores (PEMOKOWIAKI *et al.*, 2006).

Através da lignina, é possível verificar a contribuição dos diferentes tipos de grupos vegetais na composição da matéria orgânica sedimentar, uma vez que a composição química da mesma varia de acordo com o tipo de planta. As ligninas, quando oxidadas, dão origem a fenóis, que são utilizados como biomarcadores de plantas terrestres (HEDGES e ERTEL, 1982).

A determinação e a análise dos fenóis da lignina têm sido ferramenta para diversos estudos ambientais, tais como: caracterização da origem da matéria orgânica em sedimentos; diferenciação da matéria orgânica de origem alóctone ou autóctone; estudo da dispersão de material terrestre em gradientes salinos e/ou estuarinos; influência da mudança no uso do solo na composição da matéria orgânica sedimentar (GORDON & GOÑI, 2004; HEDGES & MANN, 1979; HEDGES & PARKER, 1976; GOÑI *et al.*, 1997).

Quando degradada, a lignina é oxidada em moléculas aromáticas (monômeros) de menor peso molecular, bifuncionalizadas, que posteriormente são remineralizadas por fungos e bactérias. Os principais produtos de degradação da lignina são os fenóis mostrados abaixo, que estão divididos em quatro grupos: Vanilil (V), Siringil (S), Cinamil (C), e p-Hidroxi (P) (Figura 1) (HEDGES & ERTEL, 1982).

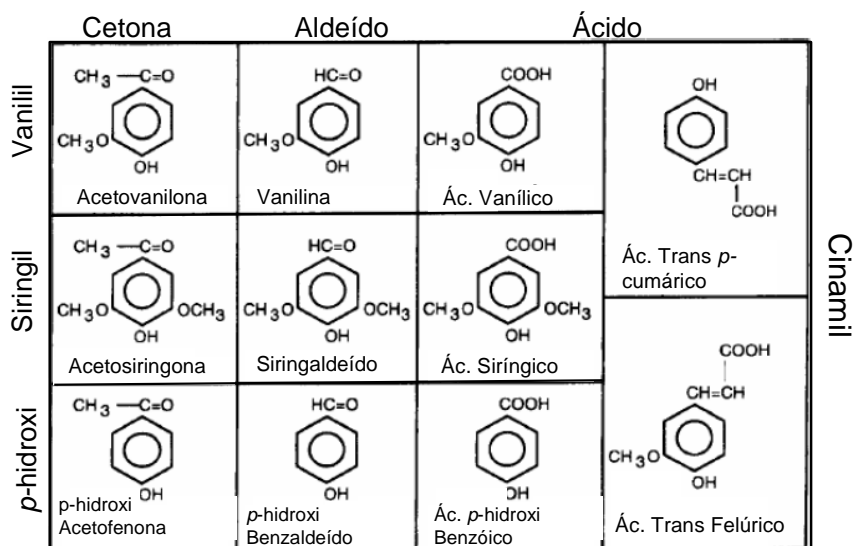


Figura 1. Fenóis da lignina derivados da oxidação com CuO e sua estrutura química.

Fonte: HEDGES *et al.*, (1982).

Os fenóis do grupo vanilil, siringil e p-Hidroxi estão presentes na forma ácida, aldeídica e cetônica. O grupo cinamil apresenta somente duas formas ácidas (ácido p-coumárico e o ácido felúrico).

Os fenóis do grupo vanilil estão presentes nos tecidos de todos os tipos de plantas vasculares, por este motivo são usados como parâmetro normalizador das análises. Os fenóis do grupo siringil são observados em tecidos de plantas angiospermas lenhosas e os fenóis do grupo cinamil estão presentes em quantidades consideráveis somente em plantas angiospermas não lenhosas (FARELLA *et al.*, 2001, GOÑI E HEDGES, 1992 e HEDGES & MANN, 1979) (Tabela I).

Tabela I. Concentrações dos grupos fenólicos (em percentual de carbono orgânico) encontradas em cada tipo de vegetal.

Grupo	VEGETAÇÃO			
	Gimnospermas lenhosas	Angiospermas Lenhosas	Gimnospermas não-lenhosas	Angiospermas não-lenhosas
Vanilil	4,0 - 13,0	2,7-8,0	1,9 - 2,1	0,6 - 3,0
Siringil		7,0 - 8,0		1,0 - 3,0
Cinamil			0,8- 1,2	0,4 - 3,1
Exemplos	Coníferas	Árvores com flores em geral		Gramíneas

Fonte: Adaptado de KILLOPS e KILLOPS, 2005.

Razões entre os grupos vegetais são utilizadas para auxiliar na identificação dos principais grupos de plantas presentes nos sedimentos e, desta forma, identificar as principais fontes de matéria orgânica alóctone para os ambientes aquáticos (Tabela II e Figura 2). (GOÑI & HEDGES, 1990; HEDGES & MANN, 1979; GORDON & GOÑI, 2004).

Tabela II. Índices mais comuns de lignina como marcador molecular da matéria orgânica de origem terrestre.

Índice	Significado Ambiental
S	Abundantes em tecidos lenhosos de angiospermas.
C	Abundantes em tecidos não lenhosos de angiospermas.
V	Abundantes em gimnospermas lenhosas e nos demais tipos de tecidos. Utilizado muitas vezes como normalizador.
λ	Total de fenóis de lignina. Somatório de C + S + V.
↑ S/V ↓ C/V	Predomínio de tecidos de angiospermas lenhosas.
↑ C/V	Predomínio de tecidos de angiospermas não lenhosas.
↓ S/V ↓ C/V	Predomínio de tecidos de gimnosperma lenhosa.
(Ac/Ad) _{v,s}	Índice dia genético. Valores maiores que 0,4.

Fonte: THOMAZELLI, 2010.

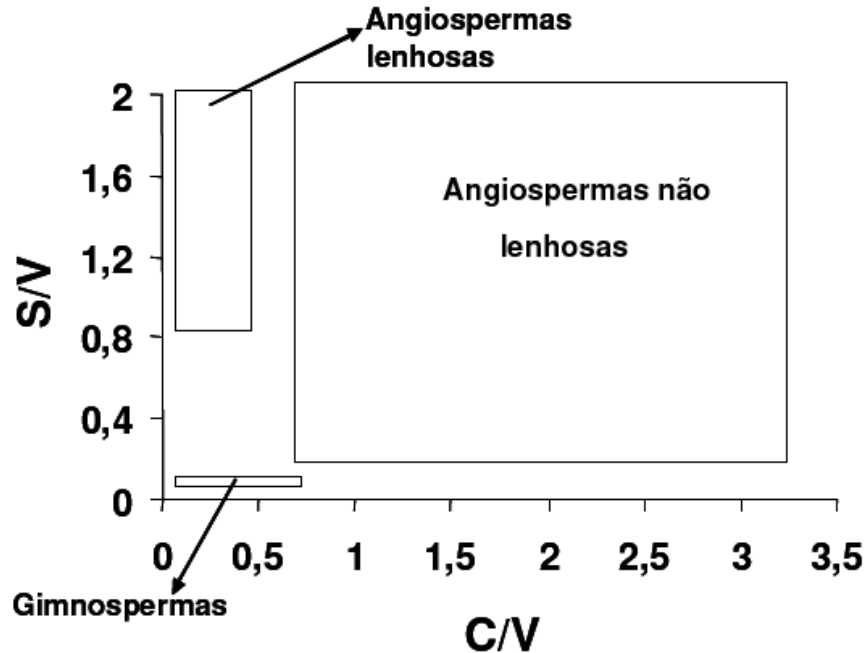


Figura 2. Relação entre as razões S/V e C/V e as faixas de valores para tipo de planta.
Fonte: Adaptado de HEDGES *et al.*, (1988).

A razão entre compostos ácidos e aldeídicos de siringil ((Ac/Ad)s) e vanilil ((Ac/Ad)v) são utilizados como índice diagenético da matéria orgânica (HEDGES & MANN, 1979). A degradação oxidativa de lignina por microorganismos freqüentemente produz razões (Ac/Ad) para o siringil e vanilil acima de 0,4 (GOÑI *et al.*, 1992; 1997).

2.2.3 Esteróis

Os esteróis são compostos orgânicos pertencentes à classe dos triterpanóides tetracíclicos, sendo biossintetizados em uma grande variedade estrutural que permite sua utilização como marcador molecular no estudo da origem e transformações diagenéticas da matéria orgânica sedimentar (VOLKMAN, 1986). Apresentam um esqueleto carbônico constituído de 17 a 30 átomos de carbono e sua classificação é baseada principalmente pela presença de diferentes grupos funcionais em sua estrutura.

A formação dos esteróis resulta da oxidação enzimática do esqualeno. Seus produtos são o cicloartenol, precursor da maioria dos esteróis de plantas, ou lanosterol (C_{30}) a colesterol (C_{27}) que por sua vez é precursor de todos os demais esteróis animais, por isso são considerados de significância ambiental (Figura 3) (KILLOPS & KILLOPS, 2005).

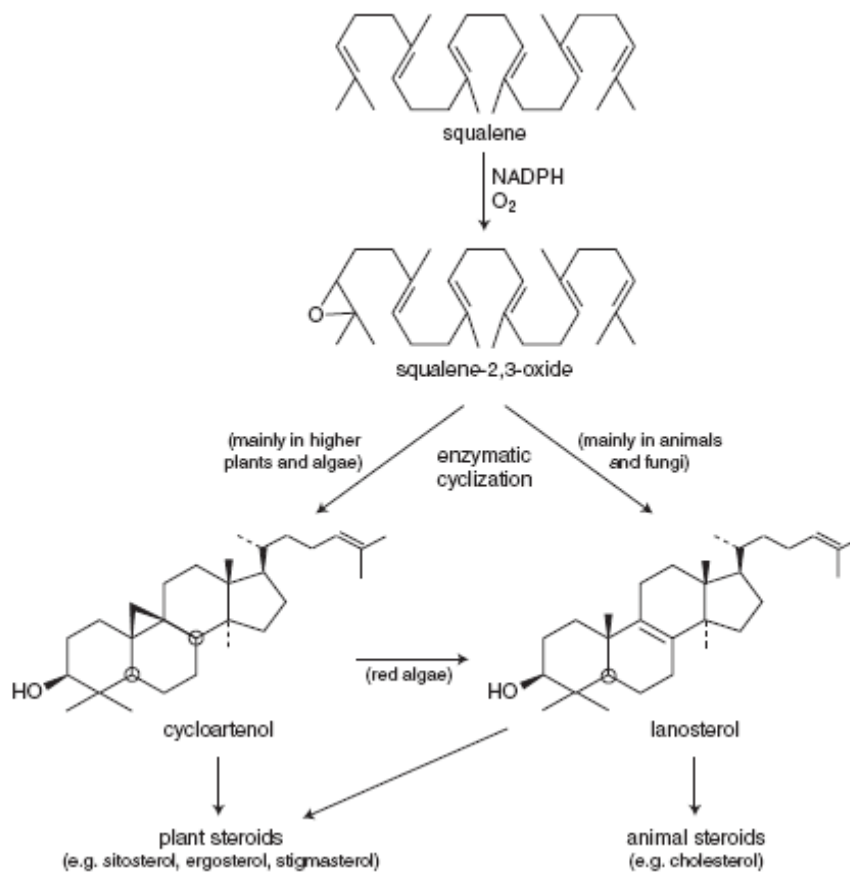


Figura 3 - Biossíntese dos esteróis a partir do Esqualeno
Fonte: KILLOPS & KILLOPS, (2005).

A abundância relativa ou as razões entre os diferentes esteróis têm sido aplicadas para indicar fontes naturais autóctone e alóctone de matéria orgânica (JAFFÉ *et al.*, 1995 e 1996; WATERSON & CANUEL, 2008; VOLKMAN *et al.*, 1998), bem como fontes antrópicas da contaminação do esgoto doméstico (SHAH *et al.*, 2007; ISOBE *et al.*, 2004). Na Tabela III são apresentados alguns esteróis utilizados em estudos ambientais da

origem da matéria orgânica (SALIOT, 1994; VOLKMANN *et al.*, 1998; NISHIMURA, 1982; KILLOPS & KILLOPS, 2005).

Tabela III. Esteróis utilizados em estudos ambientais

Nome usual	Nomenclatura Oficial	N de Carbono	Informação Ambiental
Coprostanol	5 β -colestan-3 β -ol	27	Esgoto doméstico
Colesterol	Colest-5-em-3 β -ol	27	Fito e zooplâncton
Colestanol	5 α -colestan-3 β -ol	27	Diatomáceas; redução química do colesterol
Colestanona	5 α -colestan-3-one	27	Redução química do colesterol
Campesterol	5-colesten-24-metil-3- β -ol	28	Plantas superiores; diatomáceas; clorofíceas
Estigmasterol	24-etilcolest-5,22(E)-dien-3- β -ol	29	Plantas superiores/ fitoplâncton
Estigmastanol	24-etilcolest-5,22(E)-en-3- β -ol	29	Formado pela hidrogenação bacteriana de esteróis
β -sitosterol	24-etilcolest-5-en-3- β -ol	29	Plantas superiores/ fitoplâncton

Fontes: SALIOT (1994); VOLKMAN *et al.* (1998).

Os esteróis são considerados biomarcadores eficientes, pois podem estar distribuídos em diferentes tipos de ambientes e possuir estruturas características, tais como posições de cadeia dupla e padrões de alquilação, os quais são restritos a poucos organismos. Além disso, são excelentes biomarcadores para traçar transformações diagenéticas em sedimentos recentes e antigos (VOLKMANN, 1986; PRATT & LEEMING, 2008; MUDGE & DUCE, 2005).

Em sedimentos não contaminados por esgoto doméstico, podem ser encontrados os esteróis naturais, colesterol, colestanol, β -sitosterol, estigmasterol, campesterol e dinosterol (VENKATESAN & KAPLAN, 1990). Nos locais contaminados, além desses compostos, também são encontrados o coprostanol e o epicoprostanol. Estes compostos,

chamados esteróis fecais, são os mais citados em estudos da contaminação por esgoto doméstico (VENKATESAN & KAPLAN, 1990; JENG & HAN, 1996; JENG *et al.*, 1996; CARREIRA *et al.*, 2004; GUERRA, 2008) usados como método alternativo ao invés dos indicadores microbiológicos da contaminação fecal.

O coprostanol é um esterol fecal produzido no sistema digestivo de mamíferos pela redução bacteriana do colesterol (COSTA & CARREIRA, 2005). Este esterol prevalece nas fezes humanas, sendo amplamente utilizado em estudos da contaminação por esgoto doméstico (GRIMALT *et al.*, 1990).

Para determinar possíveis fontes de matéria orgânica em ambientes aquáticos, utilizam-se relações entre alguns esteróis.

2.2.3.1 Razão entre coprostanol (5β -colestano- 3β -ol) e o colestanol (5α -colestano- 3β -ol)

A razão $[5\beta/(5\alpha + 5\beta) \text{ estanol}]$ maior que 0,7 indica sedimentos altamente contaminados por esgotos, enquanto valores menores de 0,3 indicam a ausência de contaminação (GRIMALT *et al.*, 1990).

2.2.4 Hidrocarbonetos

Os Hidrocarbonetos são uma classe de compostos estáveis em água e sedimentos e têm sido muito usados como biomarcadores e indicadores de poluição de petróleo. Podem ser provenientes de múltiplas fontes, naturais ou antrópicas (PETERS & MOLDOWAN, 1993). As fontes biogênicas de hidrocarbonetos em sedimentos podem ter origem autóctone, originada da produção primária fitoplanctônica e/ou alóctone, proveniente de plantas terrestres (BOURBONNIERE *et al.*, 1997).

Existem várias fontes antropogênicas de hidrocarbonetos, entre elas estão os efluentes domésticos e industriais, produtos resultantes da combustão de produtos fósseis, derrames crônicos ou agudos de petróleo e derivados (NRC, 2003; UNEP, 1992; VOLKMAN *et al.*, 1992; BOULOUBASSI & SALIOT, 1993; READMAN *et al.*, 2002).

As principais classes de hidrocarbonetos analisados em estudos ambientais são os hidrocarbonetos alifáticos (saturados), compreendendo os n-alcenos, alcenos ramificados, cicloalcenos, e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (THOMAZELLI, 2005).

2.2.4.1 n-Alcanos

Os n-alcenos são hidrocarbonetos de cadeia aberta que têm como característica uma sucessão de átomos de carbono unidos por ligações simples sem ramificações. São compostos predominantes entre os hidrocarbonetos biogênicos. Os n-alcenos são usados como biomarcadores devido à sua abundância, a baixa susceptibilidade à degradação microbiana e facilidade de detecção por cromatografia gasosa. Sua distribuição abrange os componentes de baixo a alto peso molecular, eventualmente importante parâmetro ambiental, uma vez que os n-alcenos podem fornecer indícios sobre a sua origem biológica (MEYERS & ISHIWATARI, 1993a, 1993b, LAW & BISCAYA, 1994).

Os n-alcenos são geralmente usados para registrar origem de matéria orgânica de sedimentos lacustres devido a sua baixa susceptibilidade a degradação microbiana em relação a outros tipos de matéria orgânica (MEYERS, 2003).

Os n-alcenos de origem biogênica apresentam preferencialmente compostos com cadeias com número ímpar de carbono. Os n-alcenos de origem terrestre são derivados de ceras cuticulares de plantas superiores, constituídas por compostos de cadeias moleculares longas entre 23 e 33 carbonos, predominando os compostos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ (VOLKMAN *et al.*, 1997; FARRINGTON & MEYERS, 1975; MEYERS 2003). As ceras são formadas por

n-ácidos e n-álcoois de cadeias de carbono de números pares. Essas cadeias sofrem leve degradação e descarboxilação (perda da funcionalização $-\text{CO}_2$ e $-\text{CO}$, respectivamente), formando n-alcenos preferencialmente de cadeias ímpares. A abundância das ceras cuticulares revela a quantidade de matéria orgânica (MO) proveniente da parte terrestre que foi trazida para o lago. Em alagados a abundância do n-alceno C_{31} indica a predominância de gramíneas, enquanto que os n-alcenos C_{27} e C_{29} são mais abundantes em sedimentos lacustre onde há predominância de árvores (CRANWELL, 1973; RIELEY *et al.*, 1991; MEYERS 2003).

A composição de muitas algas e bactérias fotossintéticas é denominada pelo n-alceno C_{17} e a abundância de seus compostos reflete a paleoprodutividade lacustre (CRANWELL, 1984). A produção de matéria orgânica em alguns lagos é dominada por macrófitas submersas e de folhas flutuantes. As plantas vasculares não emergentes apresentam o máximo de n-alcenos C_{21} , C_{23} , C_{25} . Macrófitas flutuantes emergentes de folhas flutuantes tem maior distribuição de n-alcenos de cadeias longas, típicas de plantas terrestres (CRANWELL, 1984; FICKEN *et al.*, 2000). Logo, a abundância relativa tem sido usada para justificar a contribuição de macrófitas e plantas terrestres em sedimentos (ZEGOUAGH *et al.*, 1998).

2.2.4.1.1. Índice de Preferência de Carbono

Bray e Evans (1961) propuseram o índice de preferência de carbono (IPC), que é amplamente utilizado em ambientes lacustres, marinhos e estuários (HOSTETTLER *et al.*, 1999; SILVA, 2007). O índice é determinado com base nas abundâncias relativas de n-alcenos pares e ímpares, podendo ser apresentado na forma de 3 expressões. A expressão global utiliza os n-alcenos na faixa do C_{15} até o C_{35} , considerando os n-alcenos biogênicos de algas aquáticas e plantas vasculares. Quando o IPC é calculado somente

com a metade mais baixa da série, terá o resultado influenciado por n-alcenos biogênicos de algas, bactérias e produtos mais leves de petróleo, como o óleo combustível. Se o IPC for calculado com os resultados mais altos da distribuição será influenciado por fontes naturais de plantas terrestres, assim como produtos pesados do petróleo, como o óleo cru e lubrificantes (BOURBONNIERE *et al.*, 1997; SILVA 2007).

Neste trabalho a expressão utilizada foi:

$$IPC = \frac{1}{2} \left\{ \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} \right\} \text{ Equação 1}$$

Valores de IPC de 3 a 10 indicam a matéria orgânica terrígena fresca, (HOLLERBACH, 1985), valores de 4 a 7 refletem a presença de hidrocarbonetos biogênicos, enquanto valores próximos a 1 podem indicar contaminação por petróleo ou material degradado.

2.2.4.1.2 Razão entre o Material Terrígeno e Aquático (RTA)

A RTA (razão entre o material terrígeno e aquático) é calculada pela fórmula:

$$RTA = [(C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})] \text{ Equação 2}$$

Esta equação parte do princípio que os n-alcenos C_{27} , C_{29} , C_{31} são característicos de ceras de plantas terrestres e os n-alcenos $C_{15} + C_{17} + C_{19}$ representam os n-alcenos de origem alga (BOURBONNIERE *et al.*, 1997; CRANWELL *et al.*, 1987; MEYERS, 2003). Quando o material de fonte terrestre é predominante o RTA é maior que 1, conseqüentemente quando o RTA é menor que 1 o material predominante pertence a fonte aquática (BOURBONNIERE *et al.*, 1997; MEYERS & ISHIWATARI, 1993b).

CAPÍTULO 3

ÁREA DE ESTUDO

3.1 Lago Coari

3.1.1 Localização

O Lago Coari possui uma área de cerca de 740 km² e profundidade média aproximada de 20 metros, podendo variar dependendo do período de seca ou cheia. No lago está inserido o porto da cidade de Coari. Ele faz parte do município de Coari que está localizado na sub-região do Rio Negro/Solimões na Microrregião do Médio Amazonas - Região Norte do Brasil. A cidade situa-se entre os lagos Mamiá e Coari na mesorregião do centro amazonense. As coordenadas geográficas desta localidade são: 4° 06' 22" S e 63° 03' 21" W à altitude de 40 m acima do nível do mar. Apresentando uma área territorial de 57.277.90 km² com os seguintes limites: Anori ao Leste, Tapauá ao Sul, Tefé e Marãã a Oeste e ao Norte Codajás (Figura 4) (ALBUQUERQUE & OLIVEIRA, 2010).

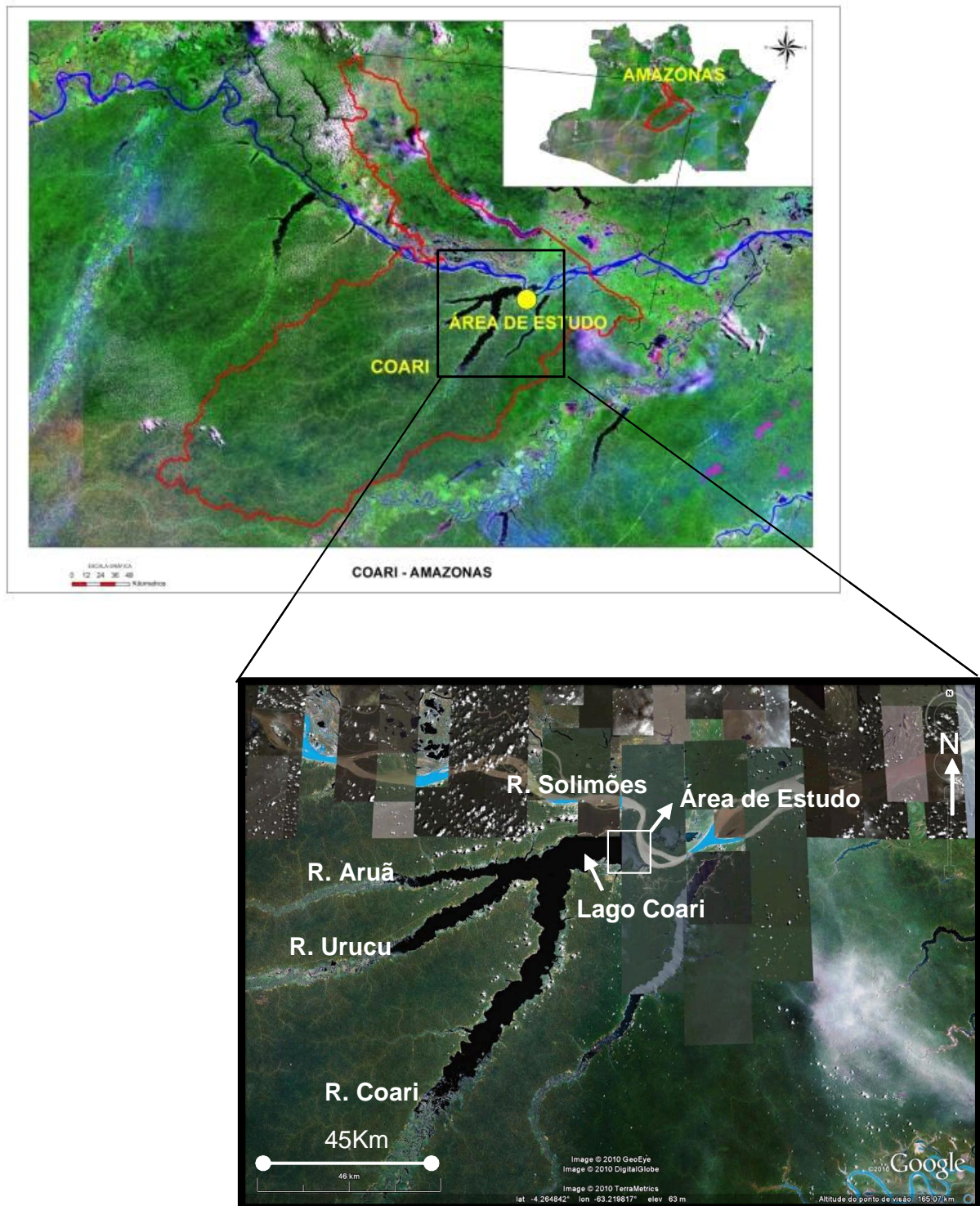


Figura 4. Mapa de localização da área de estudo

3.1.2 Caracterização Ambiental

A cidade de Coari possui uma população de aproximadamente 65.222 habitantes, cuja distribuição é de 67% na área urbana e 33% na zona rural. O acesso se dá através de transportes aquáticos e aéreos (IBGE, 2007).

Nos últimos 20 anos, o município de Coari vem passando por inúmeras transformações tanto positivas quanto negativas que se refletem na paisagem. Dentre elas a instalação de várias empresas que incentivaram um fluxo migratório para cidade. Entretanto, a falta de mão de obra qualificada e baixos salários ocasionaram problemas de ocupação que se refletem em degradação ambiental nas bacias hidrográficas e desmatamento (Figura 5) (ALBUQUERQUE & OLIVEIRA, 2010; ALMEIDA & SOUZA, 2008).

Na cidade de Coari, existe um terminal da Petrobras que recebe óleo e gás da Unidade de Produção de Urucu onde navios petroleiros são abastecidos e transportam óleo e gás liquefeito de petróleo até a cidade de Manaus, onde se localiza a Refinaria Isaac Sabbá (REMAN).

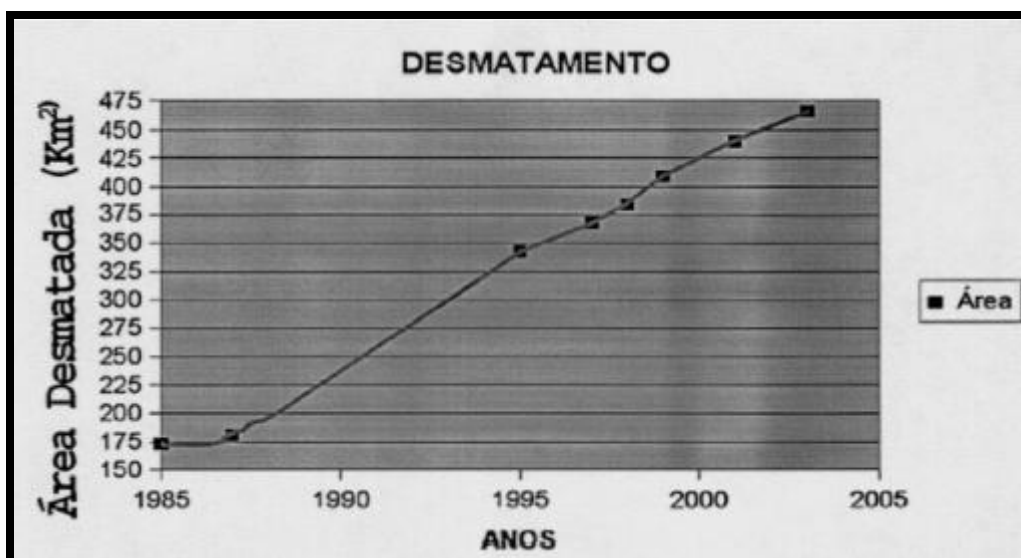


Figura 5. Crescimento anual da área desmatada nas proximidades da sede municipal de Coari (AM). Fonte: ALMEIDA & SOUZA, (2008).

3.1.3 Clima

O clima da região é quente e úmido sem estação seca, atingindo total pluviométrico médio de 2.205 mm anuais, com chuvas mais intensas entre dezembro e maio e um período mais seco de junho a novembro. A temperatura média anual varia de 28°C a 35 °C (IBGE, 2007; ALBUQUERQUE & OLIVEIRA, 2010, MACEDO *et al*, 2007).

Entre a superfície aquática e terrestre de Coari existe uma diferença de temperatura, que promove a circulação atmosférica da área, chamada de brisa de rio. O fenômeno ocorre devido à existência de um gradiente térmico. A região de mistura entre as águas do Lago Coari (águas pretas) e do Rio Solimões (água branca) apresenta significativa distinção em densidade e diferenciais térmicos. O efeito brisa de rio ocorre devido ao aquecimento diferencial, durante o dia e a noite, entre a superfície da terra e da água, devido à diferente capacidade de absorção de calor dos dois meios (SILVA, 2008).

Um dos fatores que contribui para a intensa quantidade de chuvas na região são os ventos alísios, que provem dos hemisférios norte e sul e para ela se dirigem carregados de umidade. Como resultado, a Amazônia apresenta os maiores índices pluviométricos do Brasil (SILVA, 2006).

Segundo Macedo *et al.*, (2007), as precipitações com poder erosivo ocorrem entre dezembro e maio. O poder erosivo para esta época é de aproximadamente 83%. No período seco compreendido entre junho e novembro, o poder erosivo diminui consideravelmente. Estes valores podem ser observados na Figura 6 e tabela IV.

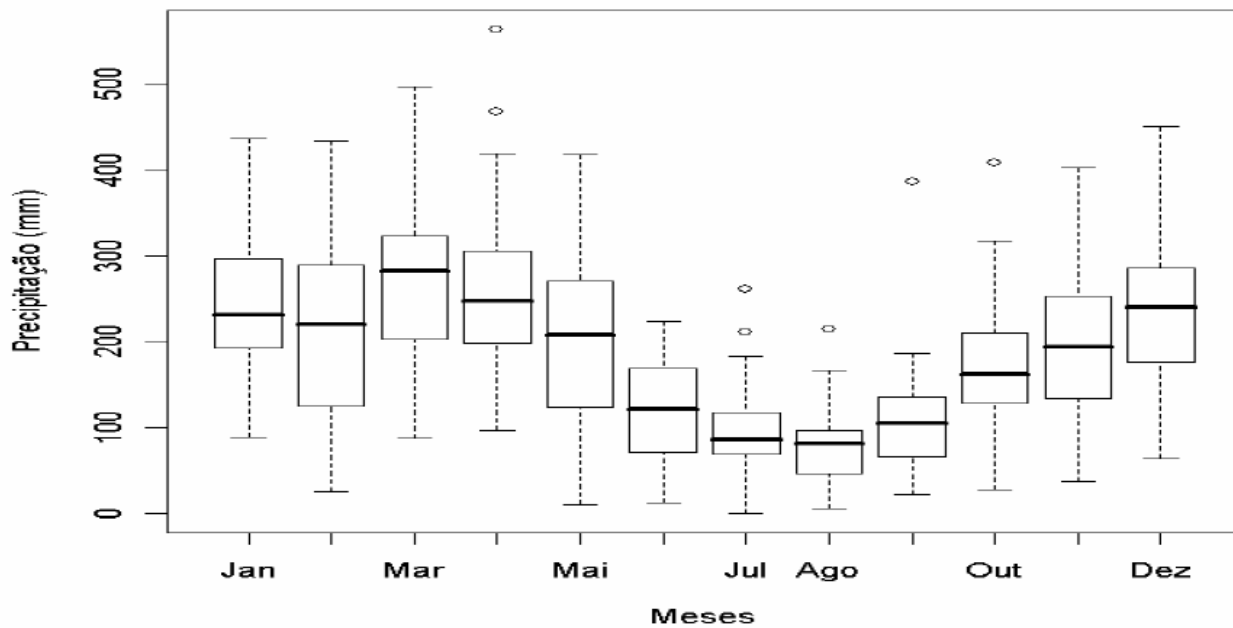


Figura 6. Boxplot das médias mensais de precipitação no período entre 1961 e 2001 em Coari –AM

Fonte: MACEDO, (2007).

Tabela IV- Índice de erosividade das chuvas no período de 1961 a 2001 para Coari - AM.

Índice de erosividade (MJ/ha.mm)													
Medida	Jan	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	Out	Nov	Dez	Total
Média	1107	919	1323	1351	958	346	207	159	246	560	702	1021	8900
Limite Superior	1320	1181	1606	1633	1187	440	275	210	312	736	896	1221	11017
Limite Inferior	910	683	1064	1090	750	262	148	114	187	405	529	836	6977

Fonte: MACEDO, (2007).

3.1.4 Solo

A erosividade do solo é maior no período de chuvas mais intensas, correspondendo aproximadamente a 83% do índice de erosividade. É evidente a desestabilização de pacotes sedimentares do Quaternário, pela erosão fluvial. Além desses fatores, o intenso fluxo de transporte fluvial e as propriedades físicas do solo refletem a aceleração dos processos de dinâmica natural, acarretando desmoronamento de barrancos.

A região apresentou grupos de Neossolos flúvicos e Gleissolos. Quanto aos minerais a predominância foi o tipo 2:1 como é o caso da Montemorlita típica de solos de várzea. Os valores de pH do solo caracterizaram a área como um ambiente flúvio lacustre, resultante da planície de inundação. O solo apresenta uma textura predominantemente de material Franco Siltoso e alguns pontos isolados de Franco Arenoso, o que facilita o escoamento da água superficial e sub-superficial contribuindo para a erosão lateral e reduzindo a estabilidade do solo (FREITAS & ALBUQUERQUE, 2009).

De acordo com a granulometria, os perfis intempéricos (solo, mosqueado e saprófito) são argilo-arenosos a areno-argilosos, com aspecto cinzento, amarelado, avermelhado e esbranquiçado e compõem-se de quartzo, caulinita, muscovita, illita e esmectita.

O conjunto das características demonstra que os horizontes dentro de cada perfil são muito semelhantes entre si e, portanto, pouco evoluídos, apesar do clima atual quente e chuvoso da região de Coari promover intensa lixiviação. Conseqüentemente, por serem derivados dos sedimentos mais jovens da Bacia do Solimões, e, portanto sob ação recente do intemperismo, pode-se afirmar que a unidade que deu origem aos perfis na Formação Solimões foi exposta no Quaternário e que estes se encontram em desequilíbrio com as condições agressivas de lixiviação do ambiente laterítico reinantes na Amazônia pelo menos desde o Paleógeno (HORBE *et al.*, 2007).

3.1.5 Vegetação

A cobertura vegetal é do tipo floresta tropical densa composta de árvores de grande porte e arbustos na terra firme, enquanto a planície de inundação apresenta vegetação de porte menor. As várzeas são áreas inundáveis todos os anos e quase inteiramente alagadas em época de cheias (SIOLI, 1985).

A região de várzea representa um dos ecossistemas de maior produtividade de nutrientes para um ambiente aquático. Fitoplânctons, macrófitas aquáticas e terrestres e a cobertura vegetal de floresta inundada contribuem com bioprodutividade anual de 110 t.m.s (massa seca)/ha (JUNK, 1985; PIEDADE *et al.*, 1997; WITTMANN, *et al.*, 2004; DAGG *et al.* 2004, OLIVEIRA, 2007).

A vegetação de várzea é bastante rica e apresenta abundância e variação de árvores em espécies como, por exemplo, a ucuúba-vermelha (*Virola calophylla* – *Mysitaceae*), a jacareúba (*Calophyllum brasiliense* – *Clusiaceae*), o lauro inhamuí (*Ocotea cymbarum* – *Lauraceae*), a Sumaúma (*Ocotea Cymbarum* - *Bombacaceae*), a copaíba (*Copaífera multijuga* – *Ceasalpinaceae*), a andiroba (*Carapa Guianensis* – *Meliaceae*), a castanheira (*Bertholletia excelsia* – *Lecythydaceae*), o cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* – *Sterculiaceae*), o marupá (*Simaruba amara* – *Simaroubaceae*) e a seringueira (*Hevea brasiliensis* – *Euphorbiaceae*). Muitas árvores, usadas no manejo florestal, são usadas na produção de óleos essenciais aromáticos, cosméticos e no tratamento medicinal, além do uso madeireiro. Representam uma grande participação na composição orgânica do rio Solimões e lagos associados (HEDGES *et al.*, 1986; WORBES *et al.*, 1992; WITTMANN *et al.*, 2004; ARAÚJO, 2006; ZOGHBI, OLIVEIRA, 2007).

A região apresenta ilhas de macrófitas flutuantes sendo as mais comuns em grandes bancos *Eichornia crassipes*, *Paspalum repens*, *Salvinia* sp., *Pistia stratioides*, *Mimosa* sp.

A espécie *Paspalum repens* é uma gramínea que possui raízes com cerca de 2 metros a coluna d'água, as quais proporcionam um substrato adequado para o estabelecimento de uma rica ictiofauna, que se alimenta basicamente de organismos planctônicos e insetos aquáticos (JUNK, 1997; SILVA 2006).

Os bancos de macrófitas são ambientes que se modificam com o tempo. À medida que o nível de água se eleva eles aumentam de tamanho. No período de vazante ocorre o envelhecimento do organismo com posterior desprendimento da margem. Estudos indicam que não existe uma ictiofauna associada aos bancos de macrófitas (Figura 7). Porém existe a possibilidade que ocorra a estruturação de uma comunidade de peixes baseada em aspectos funcionais de vegetação aquática, como exemplo as características de cadeias tróficas (PACHECO *et al.*, 2001; SILVA, 2006).



Figura 7. Banco de macrófitas.

Fonte: ATTILA'S PHOTOGRAPHY 2001

3.1.6 Hidrografia

SIOLI (1984) considera que as propriedades físicas e químicas das águas são reflexos da constituição geológica, climática e da cobertura vegetal da bacia de drenagem.

Alguns dos complexos orgânicos mais importantes, que caracterizam a química das águas amazônicas, são os ácidos húmicos e fúlvicos, que acidificam e escurecem a água.

Os rios que apresentam grande concentração desses ácidos são denominados de rios de água-preta e a sua origem está associada às áreas com vegetação baixa sobre solo arenoso, do tipo campina e campinarana (LEENHEER, 1980).

O Lago Coari possui águas pretas, com pouco sedimento em suspensão, os valores de pH, condutividade e cor são resultantes do excesso de substâncias húmicas, o que revela uma água ácida e pobre em sais minerais dissolvidos (PRAIA *et al.*, 2010; MARTINELLI *et al.*, 1993; FRAXE *et al.*, 2007; CUNHA, 2006). No período de vazante, é possível visualizar a entrada de água branca, vinda do Rio Solimões, no Lago Coari. Contudo, na maior parte do ano o lago apresenta águas pretas e lança estas águas no caudaloso Solimões (SILVA, 2008).

Nele desembocam os rios Coari e seus afluentes Urucu e Arauã, estes rios menores formam lagos tipo ria e deságuam à margem direita do rio Solimões onde está localizada a cidade de Coari. Sob o aspecto das condições hidrográficas e geomorfológicas locais, o Lago Coari recebe influências diferenciadas quanto ao volume de água recebido. Sendo assim, os trechos médios e inferiores, dependem de condições pluviais, enquanto o curso inferior sofre influência do volume de água recebido do caudaloso Solimões, configurando-se em uma espécie de ria fluvial (ALBUQUERQUE, 2009). A qualidade da água do lago de Coari tem sido afetada devido ao crescimento desordenado de habitantes na cidade de Coari, bem como a presença de barcos, restaurantes, flutuantes e casas na orla da cidade, os quais têm vivido em condições sub-humanas, pois os

mesmos têm contribuído para a concentração de lixo e esgoto “in natura” que vem ocasionado assim a degradação dos mananciais. Além disso, do ponto de vista bacteriológico todas as águas desta localidade estão comprometidas (PRAIA *et al*, 2010). De acordo com SILVA, 2008 o Lago de Coari é afetado pelo ciclo sazonal de variação da altura das águas que caracteriza a Amazônia, tal variação entre as épocas seca e cheia pode chegar a 13 metros. Este fenômeno influencia o ecossistema local, inundando as florestas ao redor (FIGURA 9).

O gráfico da figura 8 nos permite visualizar esta variação no período de janeiro de 2005 a agosto de 2008. As elipses amarelas indicam as datas de aquisição de imagens Landsat-5 TM realizada por SILVA, (2008) (FIGURA 8).

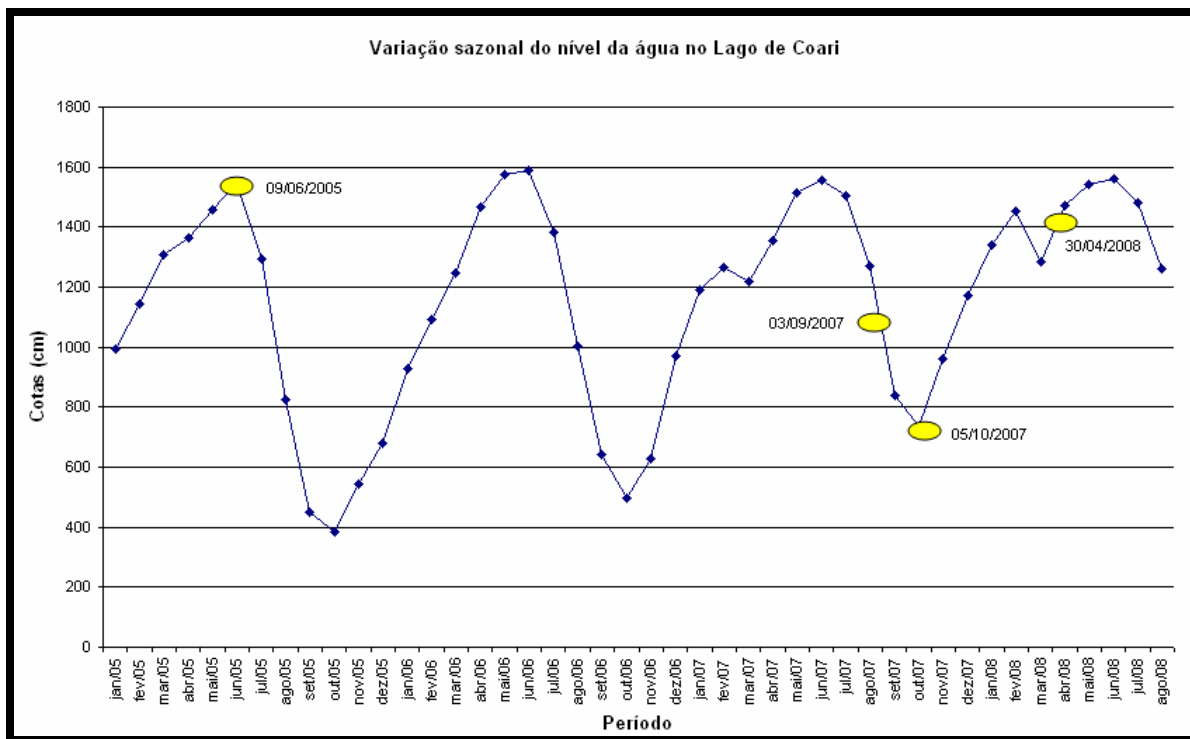


Figura 8. Variação sazonal do nível da água no Lago Coari

Fonte: ANA (Agência Nacional de Águas) <http://www.ana.gov.br> modificado por SILVA, (2008).

SILVA (2008) mapeou o Lago Coari e concluiu que, nas diferentes fases do ciclo hidrológico, fluxos de água preta originária do Lago de Coari encontram-se no interior do

Rio Solimões. Tal fluxo é mais expressivo no período da vazante, diminuindo em intensidade na enchente e na cheia.

A vazão média da boca do lago nos meses de março e abril é cerca de 1.700 m³/s (HIBAM, 2003).

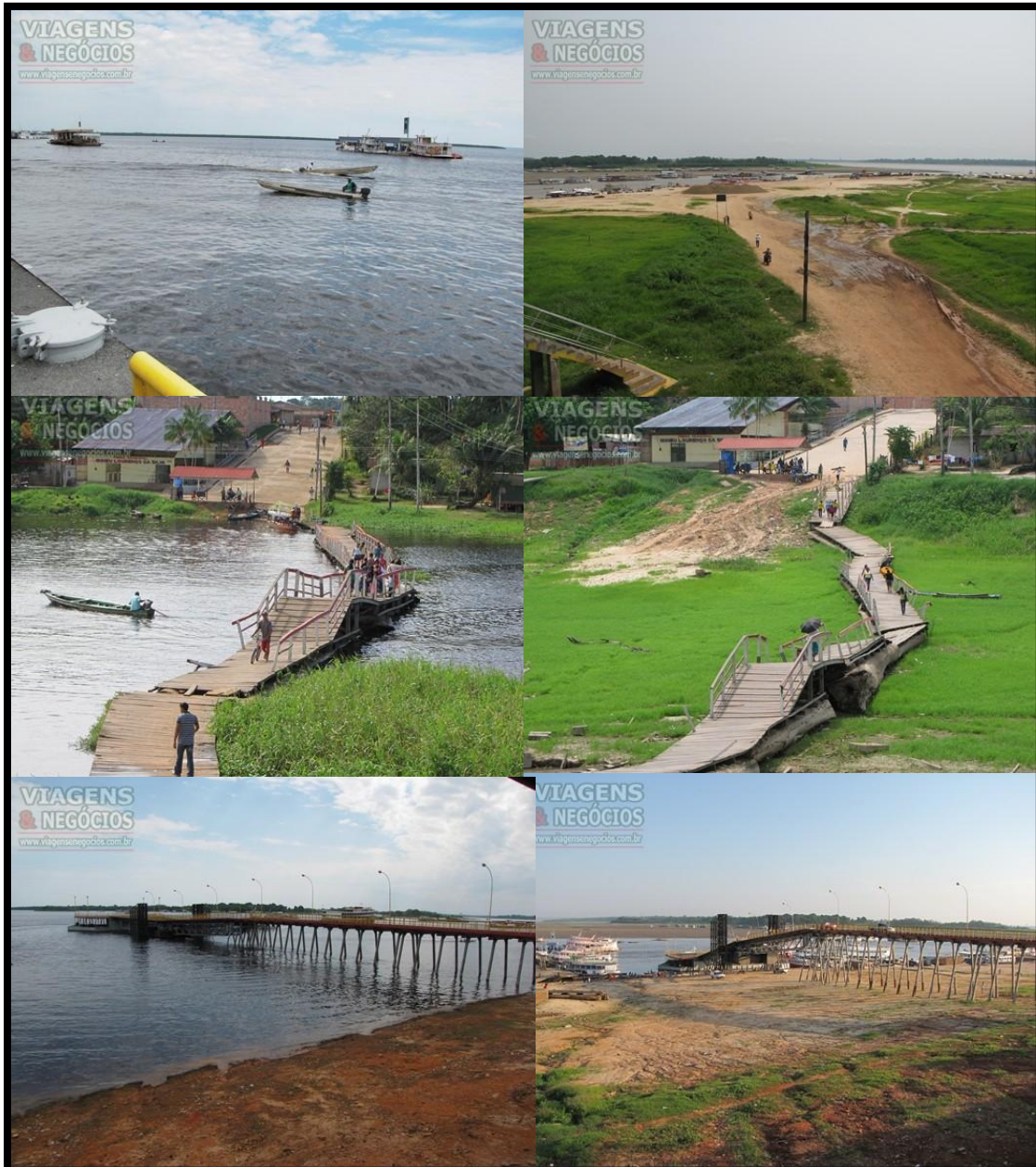


Figura 9. Coari neste ano no período de cheia (julho) e no período de seca (setembro).

Fonte: www.viagensnegocios.com.br

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

4.1 Amostragem e Armazenamento de Amostras

Foram amostrados 7 sedimentos superficiais e 2 testemunhos curtos em diferentes pontos do Lago Coari (Tabela V, Figura 12). As coletas dos sedimentos superficiais e testemunhos foram realizadas em novembro de 2009. Os sedimentos superficiais foram coletados com uma draga tipo Van Veen e os testemunhos foram retirados com o auxílio de tubos de alumínio de 7 cm de diâmetro (Figura 10). Foi utilizada uma estrutura com encaixe de tubos de PVC para dar suporte à introdução do tubo de alumínio no sedimento e sua posterior retirada (Figura 11). As amostras foram armazenadas em recipientes de alumínio e mantidas sob refrigeração logo após a coleta e posteriormente congeladas em freezer no laboratório.

Os sedimentos foram descongelados e secos em estufa à temperatura de 40°C.

Após secagem foram macerados em graal e pistilo de ágata para desagregar os grãos e homogeneizar a amostra.



Figura 10. Coleta sedimento superficial e testemunho



Figura 11. Corte do testemunho

A Tabela V apresenta as coordenadas geográficas dos pontos amostrados das amostras de sedimentos superficiais e dos testemunhos no Lago Coari. A Figura 12 apresenta os pontos coletados.

Tabela V. Coordenadas geográficas dos pontos de amostragem de sedimentos superficiais e testemunhos do Lago Coari.

Amostra	Latitude	Longitude
S4 - P4	-4,076710°	-63,139490°
S5	-4,079100°	-63,144390°
S6	-4,073820°	-63,159387°
S7	-4,064620°	-63,159700°
S8	-4,057680°	-63,165240°
S9	-4,053524°	-63,177330°
S10 - P10	-4,057560°	-63,188270°

Amostras de Sedimentos Superficiais (S4,S5,S6,S7,S8,S9,S10)

Testemunhos (P4, P10). O ponto P4 foi o mesmo utilizado por CUNHA, 2010.

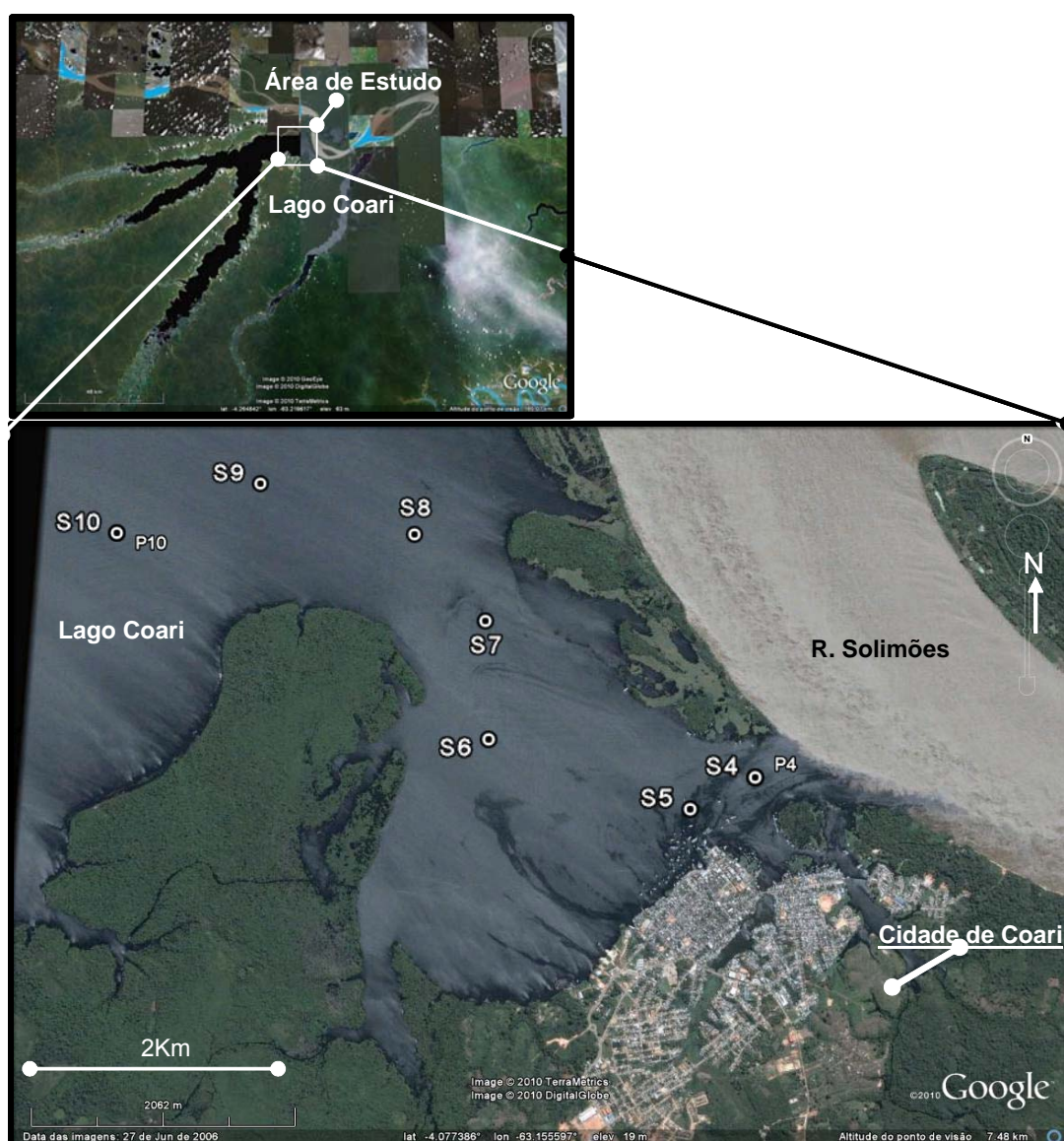


Figura 12. Visão geral da área de estudo e dos pontos de coleta

A Tabela VI apresenta uma síntese das análises realizadas nos sedimentos superficiais e testemunhos.

Tabela VI. Parâmetros e número de amostras analisadas

	C/N	Ligninas	Esteróis	n-alcanos
S4	1	1	x	x
P4	25	14	x	x
S5	1	1	x	x
S6	1	1	1	x
S7	1	1	1	x
S8	1	1	1	x
S9	1	1	x	x
S10	1	1	1	x
P10	30	11	26	13

4.2 Descontaminação de Vidraria

A vidraria foi lavada com detergente neutro tipo Extran, seca em estufa e muflada à 450^oC, por 5 horas. O material volumétrico, assim como as pinças, espátulas e tampas, foram rinsados com acetona após lavagem e secagem, já que não podem ser muflados (Figura 13).



Figura 13. Forno elétrico tipo Mufla Fornitec

4.3 Determinação da Composição Elementar do Carbono e Nitrogênio (C/N)

O método consiste na combustão das amostras de sedimentos a uma temperatura de aproximadamente 925⁰C e a uma pressão de 700mmHg. Os gases gerados, CO₂, H₂O e N₂, são homogeneizados e passados por uma coluna de separação. Conforme os gases eluem, passam por um detector de condutividade termal na zona de detecção do analisador. As análises de carbono e nitrogênio foram realizadas por um Analisador Elemental Perkin Elmer 2400 no Laboratório de Geoquímica da UFF (Figura 14).

As amostras secas em estufa a temperatura de 40⁰C e maceradas foram pesadas, (aproximadamente 4 mg) e encapsuladas em cápsulas de Estanho (Tincapsules, 9 mm x 5mm). O aparelho foi calibrado com acetanilida e todas as análises foram realizadas em duplicata, a fim de se ter uma exatidão em torno de 95% para carbono e nitrogênio.



Figura 14. Analisador Perkin Elmer

4.4 Determinação dos Compostos Fenólicos da Lignina

A metodologia usada na extração das ligninas é a degradação oxidativa com CuO sob condições alcalinas, segundo HEDGGES & ERTEL (1982) e modificada por GÕNI & HEDGES (1990,1995).

4.4.1 Digestão por oxidação com CuO

Dependendo do teor de carbono, aproximadamente 100 a 500 mg de sedimento seco foi pesado em mini-bombas de aço inoxidável juntamente com 30 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 300 mg de CuO. Foram colocadas bolinhas de aço inoxidável nas mini-bombas para auxiliar a homogeneização da mistura. Em seguida foi adicionado NaOH 8% borbulhado anteriormente com nitrogênio até encher a minibomba. A partir daí as mini-bombas ficaram sob fluxo de N_2 variando entre 300 e 500 mL:/min por 30 minutos. Fechou-se as minibombas dentro do purgador ainda ligado para que fosse conservada a atmosfera inerte dentro de cada minibomba. As minibombas foram levadas para o carrossel acoplado ao forno (Figura 15). A próxima etapa foi a oxidação em forno a temperatura de 155⁰C por 2 horas e meia. Após a extração o forno foi programado para que as minibombas retornassem a temperatura ambiente.

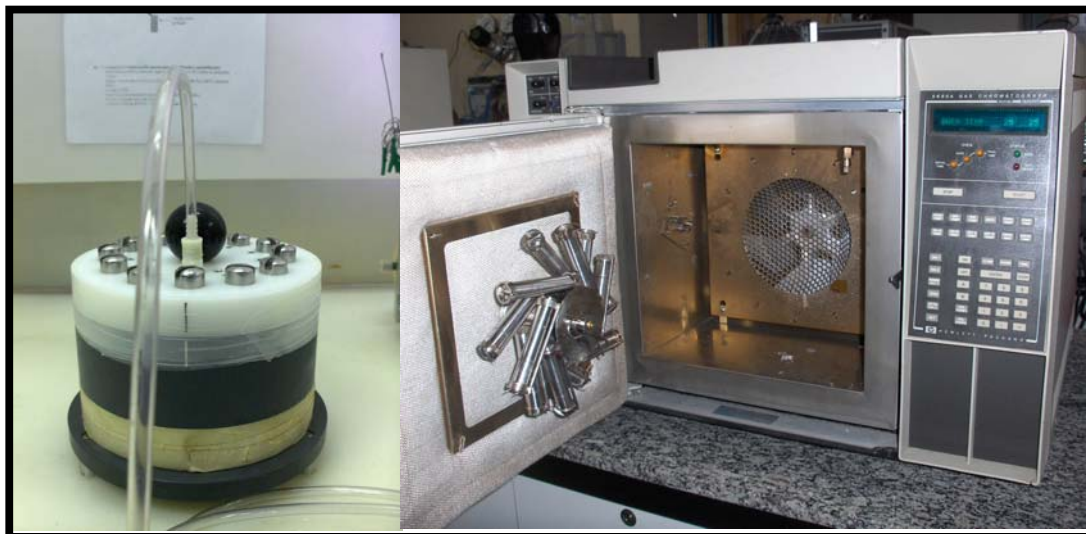


Figura 15. Carrossel com fluxo de N_2 acoplado e forno de aquecimento adaptado para minibombas.

4.4.2 Extração dos Compostos Orgânicos

Após a oxidação as amostras são retiradas das mini-bombas e colocadas em tubos de centrífuga onde foram adicionados 25 μL da solução padrão de 2 compostos de recuperação em cada tubo. As minibombas são fechadas novamente e homogeneizadas. Todo conteúdo das minibombas foi transferido para os tubos de centrífuga. Foram adicionados 2,0 mL de NaOH 1N dentro das minibombas para que o máximo do extrato do CuO fosse recuperado.

Os tubos são então levados à centrífuga (Figura 16) por 15 minutos a uma rotação de 2000 rpm. O sobrenadante foi transferido e acidificado com HCl concentrado até atingir pH igual a 1.

A extração é realizada utilizando 2 mL de Acetato de etila em cada tubo. As amostras foram centrifugadas e o sobrenadante (fase acetato) foi transferido para novos tubos de centrífuga. Essa operação foi repetida por 3 vezes. Perfazendo um total de 6 mL de Acetato de Etila.

Depois da extração as soluções foram passadas por microcolunas preenchidas com sulfato de sódio para remoção de água (Figura 17).

Toda fase orgânica foi transferida com cuidado para as colunas de Na_2SO_4 . Essas colunas foram presas num rack de secagem (Figura 17) com fluxo de 100 mL/min de N_2 capaz de evaporar o acetato recolhido em vials previamente identificados isolado apenas os fenóis oriundos da lignina secos.



Figura 16. Centrífuga FANEM



Figura 17. Solução orgânica com extratos de lignina e rack de secagem com colunas de Na_2SO_4 .

4.4.3 Derivatização e Injeção

Antes da análise por cromatografia gasosa (GC-FID), as amostras foram dissolvidas em 25 μL piridina, derivatizadas com 25 μL N,O-bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) e aquecidas no forno a 60°C por 10 minutos. A análise dos fenóis oriundos da lignina se torna dificultada por possuírem grupos hidroxilas capazes de interagir com a coluna criando pontos ativos. Para possibilitar uma melhor resolução o hidrogênio de seus grupos hidroxila foram substituídos pelo grupo trimetilsilíco (-Si(CH₃)₃).

Em seguida, 2 μL de cada amostra foi injetado no modo “*split* 10:1”, e os compostos foram separados em um cromatógrafo gasoso modelo Agilent, equipado com uma coluna HP 5 MS (30m x 250 μm x 0,25 μm). Os gases utilizados foram o hidrogênio como gás carreador, hélio como *make up* e hidrogênio para queima da chama (Figura 18). As condições cromatográficas e a rampa de temperatura do forno são descritas na Tabela VII.



Figura 18. Cromatógrafo gasoso modelo Agilent

Tabela VII. Condições de injeção

Condições Cromatográficas		
Pressão da coluna: 5,0 PSI		
Fluxo da coluna: 1,6 mL/min		
Velocidade linear: 35 cm/s		
Fluxo no Injetor: 24,6 mL/min		
Temperatura inicial da coluna: 100 ⁰ C		
Temperatura do injetor: 270 ⁰ C		
Temperatura do detector: 320 ⁰ C		
Tipo de injeção: split 10:1		
Rampa de temperatura do forno		
Taxa (⁰ C/min)	Temperatura (⁰ C)	Tempo (min)
-----	100	-----
1,5	160	-----
5,0	220	-----
10,0	300	-----
Tempo total de corrida		60

4.4.4 Identificação e Quantificação em CG-FID

A cromatografia gasosa permite a quantificação dos compostos desde que as condições de injeção das amostras no cromatógrafo permitam uma boa resolução para todos os compostos de interesse. A descrição e identificação dos compostos dependem de que todas as variáveis possibilitem uma resposta eficiente desta técnica. Rampas de temperatura, temperatura do injetor, temperatura do detector, fluxo e utilização de gases.

A identificação e quantificação dos fenóis foi realizada por meio da injeção de padrões certificados para verificação do tempo de retenção de cada composto (Tabela VIII).

Foi preparada uma solução padrão com 2 compostos de recuperação. Os compostos utilizados foram o ácido transcinâmico (*Cnd*) e a etilvanilina (*eVl*). Para o preparo dessas soluções foram utilizados 100 mg de cada um dos compostos diluídos em 250 mL de piridina.

Comparou-se o tempo de retenção dos compostos do padrão com os picos obtidos nas amostras. Os tempos de retenção coincidentes foram considerados como sendo os mesmos compostos. Para verificação de possíveis co-eluição foram injetadas amostras em colunas DB-1 e os cromatogramas comparados com a injeção em colunas HP-5. Os compostos identificados foram confirmados em CG-EM Agilent 5890 do Laboratório de Plantas Medicinais e Derivados de Farmanguinhos da Fundação Oswaldo Cruz (tabela VIII e Figuras 20 e 21). A média da precisão analítica para esta análise é de $\pm 10\%$.

A recuperação foi avaliada com os padrões ácido transcinâmico e etilvanilina adicionados como padrão interno para determinação da recuperação, cuja média para as amostras foi de $73 \pm 25\%$ para o ácido transcinâmico e 60 ± 23 para a etilvanilina (Figuras 19 e 20). Para assegurar que o padrão interno não sofreu transformações durante a etapa de extração, brancos contendo apenas reagentes e padrão foram processados em intervalos das amostras. Esse procedimento assegura que o padrão interno e os produtos da oxidação da matéria orgânica passem pelas mesmas etapas durante toda a análise e garantem assim a confiabilidade ao método. Os onze compostos fenólicos da lignina identificados foram normalizados pela concentração de carbono orgânico e, em seguida, foram agrupados em 4 grupos: *p*-hidroxi (P), Vanilil (V), Siringil (S) e Cinamil (C) (Figura 21). Segundo HEDGES & MANN (1979); HEDGES & PARKER (1976); GÕNI & HEDGES (1992), estes grupos são os principais produtos de oxidação da lignina.

Tabela VIII. Descrição dos padrões de recuperação e concentração e seus principais grupos.

#	Cód	Nome usual	Nome oficial	
1	pBl	p-Hidroxibenzaldeído	4-Hidroxibenzaldeído	P
2	pBn	p-Hidroxiacetofenona	4'-Hidroxiacetofenona	P
3	VI	Vanilina	4-Hidroxi-3-Methoxibenzaldeído	V
4	Cnd	Ácido Cinâmico	Ácido trans Cinâmico	
5	eVI	Etil vanilina	3-Ethoxi-4-Hidroxibenzaldeído	
6	Vn	Acetovanilona	4-Hidroxi-3-Methoxiacetofenona	V
7	pBd	Ácido p-Hidroxibenzóico	Ácido 4-Hidroxibenzóico	P
8	Sl	Seringaldeído	4-Hidroxi-3,5-Dimetoxibenzaldeído	S
9	Sn	Acetosiringona	3,5 Dimetoxi-4 Hidroxiacetofenona	S
10	Vd	Ácido Vanílico	Ácido 4-Hidroxi-3-Metoxibenzóico	V
11	3,5Bd	Ácido 3,5 Dihidroxibenzóico	Ácido 3,5 Dihidroxibenzóico	
12	Sd	Ácido Siringico	Ácido 4-Hidroxi-3,5-Dimetoxibenzóico	S
13	Cd	Ácido p-Coumárico (trans)	Ácido 4-Hidroxicinnamic	C
14	Fd	Ácido Felúrico (trans)	Ácido trans-4-Hidroxi-3-Metoxicinnâmico	C

Padrões de recuperação (2 compostos); *Padrão interno 9-Compostos; Padrões de concentração (11 compostos); P = p-Hidroxi; V = vanilil, S = siringil; C = cinamil.

Após a identificação dos picos a área de cada um juntamente com a área dos picos no cromatograma da solução padrão de trabalho foram digitadas em uma planilha Excell onde foram feitos todos os cálculos.

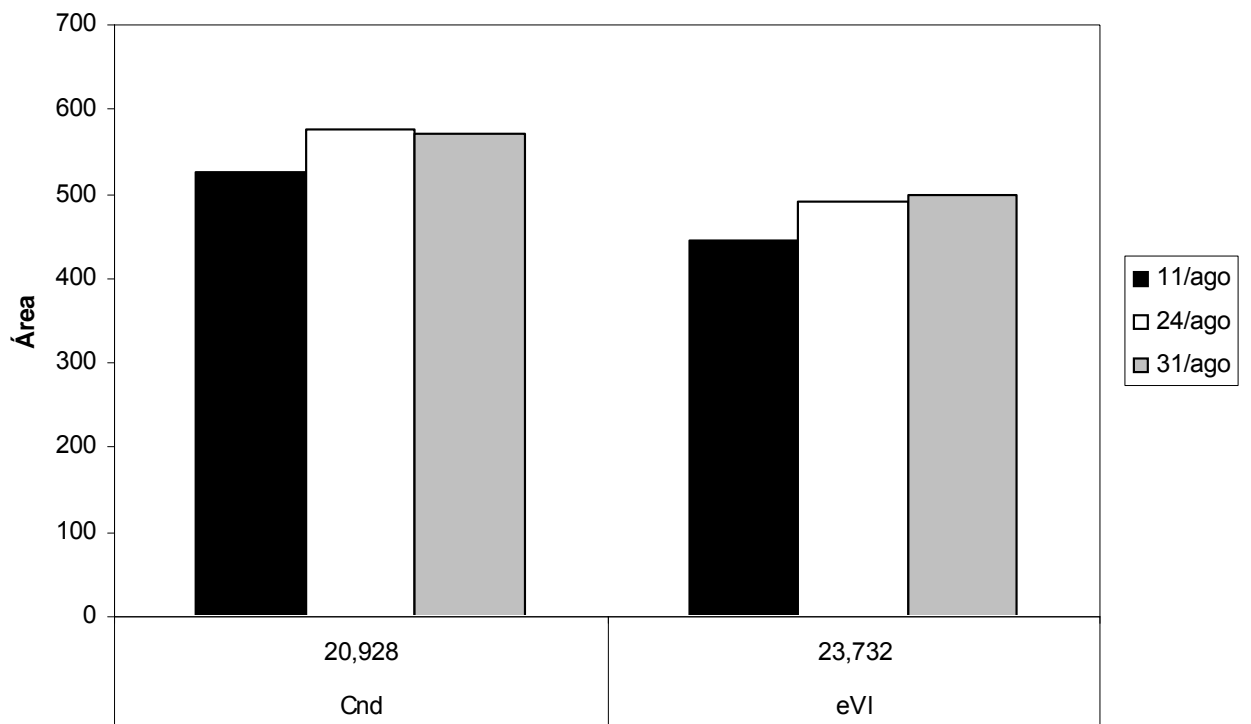
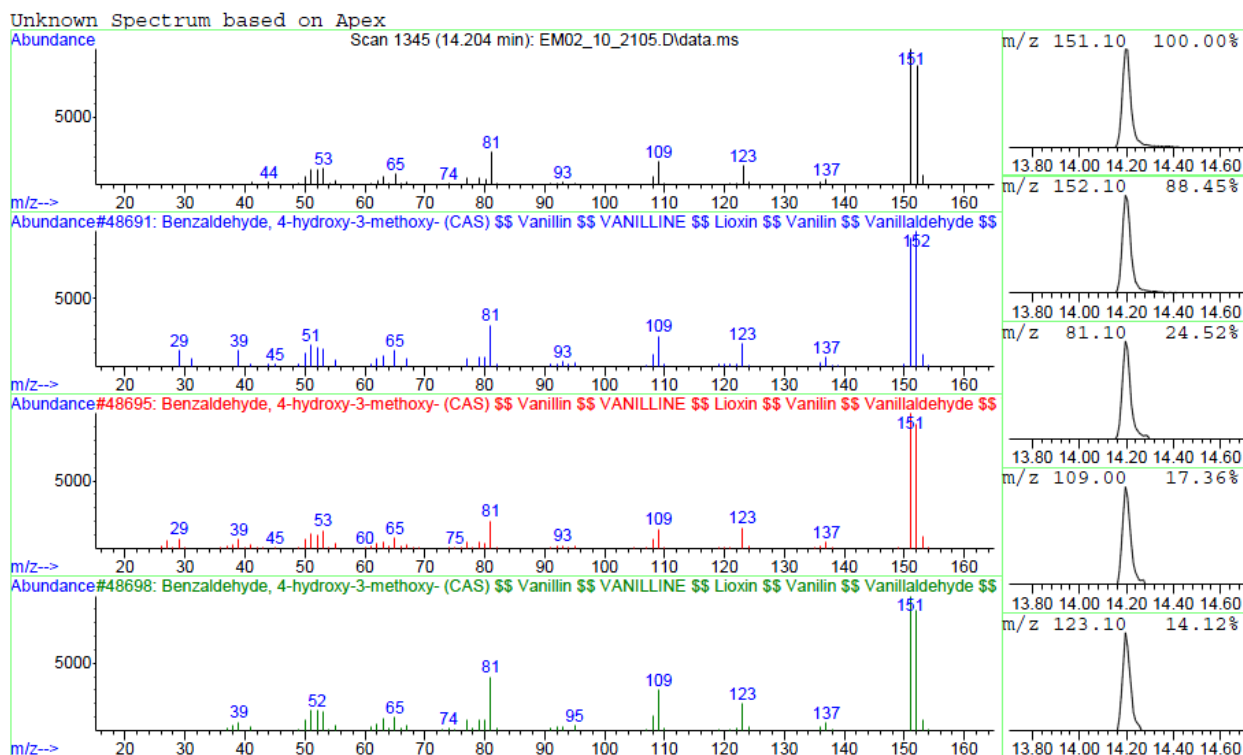


Figura 19. Gráfico padrão de recuperação.



Data File: D:\Backup dos Sistemas\CG EM-02\2010\11 (NOVEMBRO) _10\EM02_10_2105.D
Sample : 19-20/P4 26/8

Peak Number: 1 at 14.204 min Area: 2187733 Area % 35.75

The 3 best hits from each library.

	Ref#\#	CAS\#	Qual

C:\SPECLIBS\wiley7n.l			
1 Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methox...	48691	000121-33-5	97
2 Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methox...	48695	000121-33-5	96

Figura 21. Exemplo de um espectro de massa para confirmação do composto Vanilina na amostra 19-20 cm do P4.

A equação a seguir calcula a quantidade dos compostos fenólicos oriundos da lignina (mg/100mg de carbono orgânico). Este cálculo foi feito a partir da equação mostrada a seguir utilizada para corrigir o valor da massa encontrada para cada um dos fenóis utilizando a etil vanilina como agente padronizador, pois através da etil vanilina também é calculada a recuperação durante a extração.

Equação 3

$$MX_{\text{amostra}} = \frac{\text{Área } X_{\text{amostra}} (\text{meVI}_{\text{amostra}} / \text{Área eVI}_{\text{amostra}})}{(\text{Área } X_{\text{padrão}} / mX_{\text{padrão}})} \times (\text{meVI}_{\text{padrão}} / \text{Área eVI}_{\text{padrão}})$$

Onde:

MX_{amostra} : massa da amostra

$\text{Área } X_{\text{amostra}}$: área do pico da amostra

$\text{meVI}_{\text{amostra}}$: massa da *etil vanilina* na amostra

$\text{Área eVI}_{\text{amostra}}$: área do pico da *etil vanilina* na amostra

$\text{Área } X_{\text{padrão}}$: área do pico de um padrão de identificação

$mX_{\text{padrão}}$: massa de um padrão de identificação

$\text{meVI}_{\text{padrão}}$: massa da *etil vanilina* no padrão

$\text{Área eVI}_{\text{padrão}}$: área do pico da *etil vanilina* no padrão

4.5 Determinação dos esteróis

4.5.1 Extração

Os sedimentos foram descongelados e secos em estufa a temperatura de 40°C e posteriormente macerados em graal e pistilo de ágata para desagregar os grãos e homogeneizar a amostra.

Aproximadamente 30 g de sedimentos foram pesados e extraídos com 50 mL de solução de diclorometano:metanol (9:1) em ultrassom por 20 minutos a temperatura ambiente. A extração foi realizada 4 vezes. Os extratos foram concentrados em um evaporador rotatório sob pressão reduzida.

4.5.2 Fracionamento

O fracionamento do extrato foi realizado através de cromatografia líquida em coluna de vidro (16 cm x 1,4 cm) recheada com sílica gel. A fração dos compostos polares foi eluída com 10 mL de diclorometano:metanol (9:1). A fração foi concentrada e posteriormente transferida para vials. As frações foram analisadas por CG:DIC.

4.5.3 Identificação e Quantificação em GC-FID

Para identificação dos compostos de interesse, foram injetadas soluções conhecidas dos padrões certificados de esteróis, verificando assim o tempo de retenção de cada composto. A identificação foi realizada comparando-se os tempos de retenção dos padrões com os tempos de retenção das amostras (Tabela IX). A coincidência dos tempos indica os mesmos compostos.

Tabela IX. Esteróis identificados neste trabalho

Nomenclatura Oficial	Nome usual
5 β -colestan-3 β -ol	Coprostanol
Colest-5-em-3 β -ol	Colesterol
5 α -colestan-3 β -ol	Colestanol
5 α -colestan-3-one	Colestanona
5-colesten-24-metil-3 β -ol	Campesterol
24-etilcolest-5-en-3 β -ol	β -sitosterol
24-etilcolest-5,22(E)-dien-3 β -ol	Estigmasterol

Fontes: SALIOT (1994); VOLKMAN *et al.* (1998).

A identificação dos compostos foi realizada por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC), com uma coluna capilar do tipo DB-5, com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme, composta por dimetilpolisiloxano (DB-5) (Tabela IX). Os gases utilizados na análise, todos de grau analítico (5.0), foram o hélio ou hidrogênio, utilizando como gás de arraste, além do hidrogênio e do ar sintérico utilizados para acendimento e manutenção da chama. As condições cromatografias estão na Tabela X.

As frações de esteróis foram reeluidas em 25 μ L heptano, derivatizadas com 25 μ L N,O-bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA), substituindo dessa forma os radicais livres por grupos "silanil", permitindo assim a análise. Antes de serem injetadas as amostras são aquecidas no forno a 60°C por 10 minutos.

Tabela X. Condições de injeção

Condições Cromatográficas		
Pressão da coluna: 5,0 PSI		
Fluxo da coluna: 1,6 mL/min		
Velocidade linear: 35 cm/s		
Fluxo Total: 48,6 mL/min		
Temperatura inicial da coluna: 100 ⁰ C		
Temperatura do injetor: 280 ⁰ C		
Temperatura do detector: 300 ⁰ C		
Tipo de injeção: split 25:1		
Rampa de temperatura do forno		
Taxa (⁰C/min)	Temperatura (⁰C)	Tempo (min)
-----	100	-----
10	215	-----
5,0	250	-----
2,0	280	-----
10,0	320	
Tempo total de corrida		40,50

A quantificação foi realizada por meio da construção de uma curva de calibração. O padrão 5 α -colestano foi injetado em diferentes concentrações para obtenção da equação da reta (Figura 22). Relacionando-se a área do composto de interesse com a área e concentração do padrão, obteve-se a concentração do composto. Em seguida a concentração encontrada foi dividida pela massa da amostra seca. A Figura 23 apresenta o cromatograma dos esteróis.

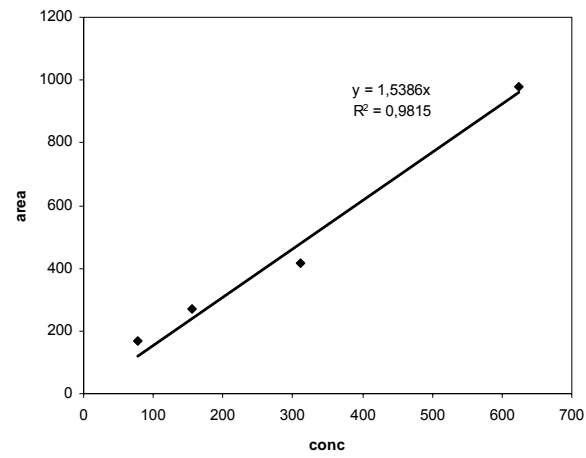


Figura 22. Gráfico Padrão 5α-colestanol

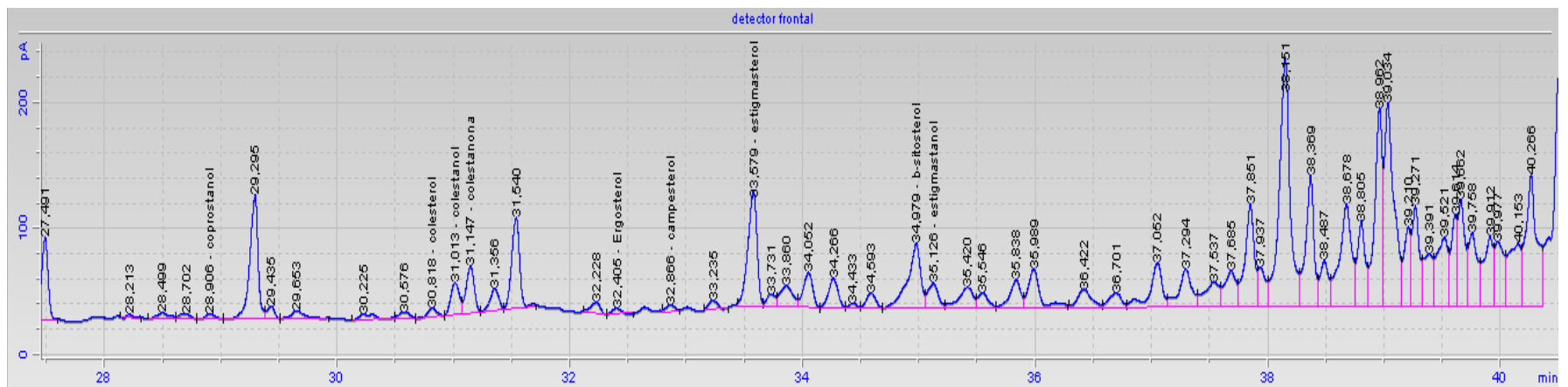


Figura 23. Cromatograma dos esteróis

4.6 Hidrocarbonetos

4.6.1 Extração

Utilizou-se em torno de 30 gramas de amostra seca de sedimento, que por sua vez foram extraídas com 50ml de solução de diclorometano: metanol (9:1) em ultrassom por 20min a temperatura ambiente, sendo que o procedimento foi refeito por mais duas vezes. Em seguida os extratos foram concentrados em um evaporador rotatório sob pressão reduzida.

4.6.2 Fracionamento

Os extratos foram fracionados por cromatografia líquida, utilizando coluna de vidro (16 cm x 1,4 cm) recheada com 2,5 g de sílica gel previamente ativada. Os hidrocarbonetos saturados foram fracionados utilizando n-hexano como solvente.

4.6.3 Identificação e Quantificação em GC-FID

A quantificação dos hidrocarbonetos baseou-se nas áreas dos picos dos analitos obtidos com padrão interno de quantificação, em relação as suas massas. Para calcular a concentração desses compostos foram feitas algumas relações.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão serão apresentados por cada marcador geoquímico utilizado nas amostras de sedimentos superficiais e testemunhos. A abordagem utilizada neste estudo visou caracterizar a composição da matéria orgânica nestes sedimentos em um gradiente de 7 pontos equidistantes localizados na entrada do Lago Coari em direção a sua região interna. Os marcadores utilizados foram: (1) a composição elementar de carbono, nitrogênio e razão C/N, para a distinção entre o material aquático recente ou terrígeno refratário; (2) os fenóis oriundos da lignina como traçadores de plantas vasculares; (3) esteróis presentes em algas, animais superiores, plantas aquáticas e esgotos; e (4) hidrocarbonetos alifáticos, que com baixo peso molecular estão presentes em microorganismos e alto peso molecular nas plantas terrestres. A utilização destes traçadores requer o acoplamento de informações entre eles e que descrevam e distingam as possíveis fontes de matéria orgânica para o sedimento, caracterizando o funcionamento do lago.

5.1 Composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N)

Os valores de CO, NT e CN estão apresentados na tabela XI e figura 24. Os teores de carbono orgânico (CO) foram baixos nos sedimentos superficiais, com o mínimo de 0,29% e máximo de 1,99%. Os testemunhos P4 e P10 também apresentaram valores baixos. No P4 os valores variaram de 0,45 a 0,95 (média $0,71 \pm 0,13\%$), enquanto no P10 os valores variaram de 0,99 a 2,04% (média $1,52 \pm 0,28\%$).

Os valores de nitrogênio total também foram baixos. Nos sedimentos superficiais variaram de 0,03 a 0,27% (média $0,11 \pm 0,08\%$). Os testemunhos P4 e P10 apresentaram uma variação ainda menor, no P4 o nitrogênio total apresentou o

mínimo de 0,03 e máximo de 0,13% (média 0,05 ± 0,02%). No testemunho P10 os valores oscilaram entre 0,08 e 0,25% (média 0,17 ± 0,04%).

Tabela XI. Valores da composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) nos sedimentos superficiais (S4 a S10) e testemunhos P4 e P10 do Lago Coari. (média = m, s = desv. padrão, Mín = valor mínimo, Máx = valor máximo).

Sedimentos Superficiais				P4				P10			
Amostra	% C	% N	C/N	Prof. cm	%C	%N	C/N	Prof. cm	%C	%N	C/N
S4	0,78	0,09	9,2	0	0,72	0,03	24,0	0	1,98	0,25	8,1
S5	0,69	0,08	8,6	1	0,45	0,04	11,3	1	1,60	0,18	8,9
S6	0,46	0,06	7,7	2	0,80	0,04	22,7	2	1,38	0,15	9,2
S7	0,29	0,03	11,4	3	0,77	0,04	19,1	3	1,16	0,12	10,0
S8	0,82	0,10	8,6	4	0,54	0,03	21,4	4	1,04	0,12	8,6
S9	1,31	0,17	7,9	5	0,57	0,04	14,1	5	0,99	0,08	12,4
S10	1,99	0,27	7,4	6	0,71	0,05	14,1	6	1,20	0,10	12,6
média	0,90	0,11	8,7	7	0,57	0,03	18,8	7	1,75	0,20	8,8
s	0,58	0,08	1,4	8	0,59	0,10	6,2	8	1,87	0,20	9,3
Mín	0,29	0,03	7,4	9	0,78	0,04	19,4	9	1,83	0,20	9,1
Máx	1,99	0,27	11,4	10	0,85	0,04	24,1	10	1,63	0,19	8,8
				11	0,89	0,07	12,7	11	1,62	0,19	8,5
				13	0,89	0,05	17,7	12	1,53	0,19	8,1
				14	0,79	0,04	22,4	13	1,69	0,19	8,9
				15	0,77	0,07	11,8	14	1,41	0,20	7,2
				16	0,61	0,04	17,3	15	1,69	0,20	8,6
				17	0,56	0,04	14,0	16	1,68	0,23	7,3
				18	0,60	0,13	4,6	17	1,85	0,19	10,0
				19	0,82	0,07	12,5	18	1,88	0,16	12,1
				20	0,72	0,06	11,9	19	2,04	0,18	11,6
				21	0,83	0,09	9,2	20	1,66	0,19	8,7
				22	0,59	0,06	10,7	21	1,60	0,16	10,3
				23	0,95	0,06	17,3	22	1,43	0,17	8,7
				24	0,71	0,04	17,7	23	1,24	0,16	7,7
				média	0,71	0,05	15,63	24	1,30	0,17	7,6
				s	0,13	0,02	5,41	25	1,26	0,14	9,3
				Mín	0,45	0,03	4,6	26	1,34	0,17	8,1
				Máx	0,95	0,13	24,1	27	1,29	0,16	8,0
								28	1,26	0,15	8,4
								29	1,43	0,17	8,4
								média	1,52	0,17	9,11
								s	0,28	0,04	1,43
								Mín	0,99	0,08	7,23
								Máx	2,04	0,25	12,58

A razão C/N é usualmente utilizada para identificar as fontes de matéria orgânica para o ambiente. A razão C/N de 4 a 10 indica plantas não vasculares que não possuem lignina. Razão C/N de 10 a 20 é relacionada à mistura de plantas vasculares e não vasculares ou de degradação biológica. Razão C/N superior a 20 é característica de plantas vasculares possuidoras de lignina (MEYERS, 1994).

Os sedimentos do Lago Coari apresentaram diferentes valores na razão C/N nos diferentes pontos. Nos sedimentos superficiais a razão C/N variou de 7,4 a 11,4 (média de $8,7 \pm 1,4$). As variações nos valores de C/N são relacionadas ao aumento e diminuição nos valores de carbono e nitrogênio que é produzido e/ou transportado para posteriormente ser depositado nos pontos amostrados. Na Figura 24 fica evidente que um primeiro gradiente de diminuição de C/N (Pontos S4, S5 e S6), aumento desta razão no ponto S7 para então de novo apresentar o mesmo gradiente de diminuição de C/N (S8, S9 e S10), dentro da mesma faixa de valores. No entanto, os valores absolutos de C e N no segundo gradiente recebem um incremento em direção ao S10 (Figura 24). Com isto podemos destacar duas observações: a primeira, **(1)** é a diminuição de matéria orgânica em direção ao S7. Os pontos S4, S5, S6 e S7 estão situados na entrada no lago, no centro de sua primeira porção, em formato de um pequeno lago. O estrangulamento desta região no S7 causa maior circulação hidrodinâmica e com isto menor potencial de produção e deposição de matéria orgânica. A elevação da razão C/N no S7, e os menores valores de C e N caracterizam um material sedimentar com baixa quantidade de matéria orgânica e uma qualidade de mistura de fontes com diminuição da produção autóctone e maior proporção de material alóctone. Uma segunda observação **(2)** pode ser destacada em relação ao gradiente dos valores de C/N nos pontos S8, S9 e S10, que voltam a cair levemente. No entanto os valores de C e N aumentam consideravelmente demonstrando maior quantidade de material orgânico e maior contribuição autóctone. No testemunho P4 a variação da razão C/N foi grande com o valor mínimo de 4,6 e máximo de 24,1, apesar do percentual de carbono não ter sido alto, a razão C/N

apresentou valores altos devido o percentual de nitrogênio ter sido muito pequeno. O testemunho P10 apresentou um maior percentual de carbono orgânico que o testemunho P4, mas devido a valores mais elevados de nitrogênio, teve sua razão C/N menor que o testemunho P4. A variação no P10 foi de 7,23 a 12,58 (média de $9,11 \pm 1,43$) (Figuras 24, 25 e 26).

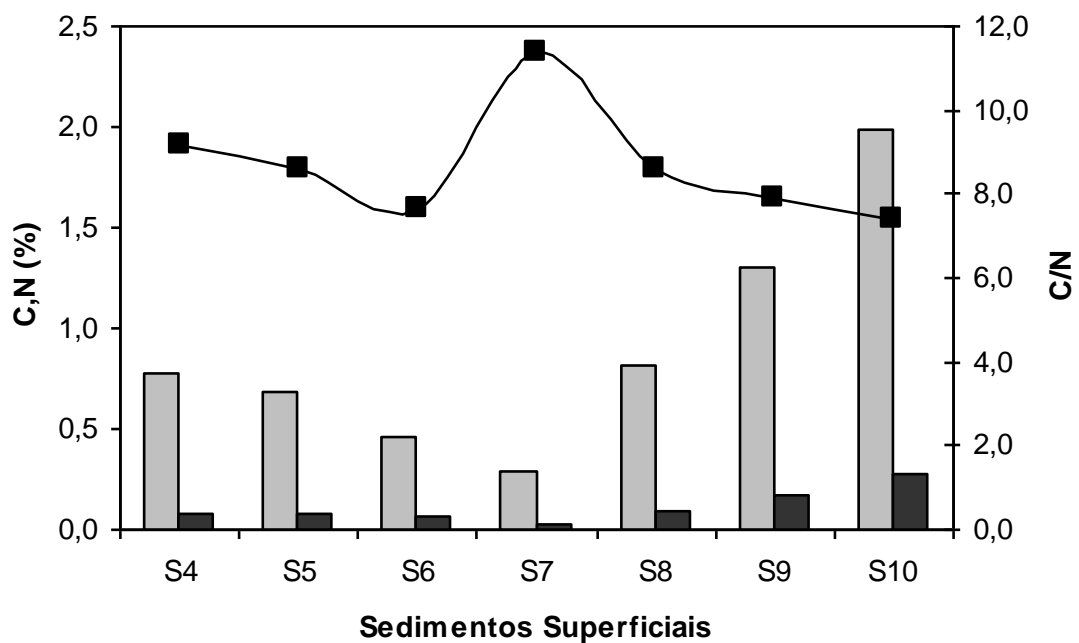


Figura 24. Variação da composição elementar de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) em sedimentos superficiais (S4 a S10) do Lago Coari.

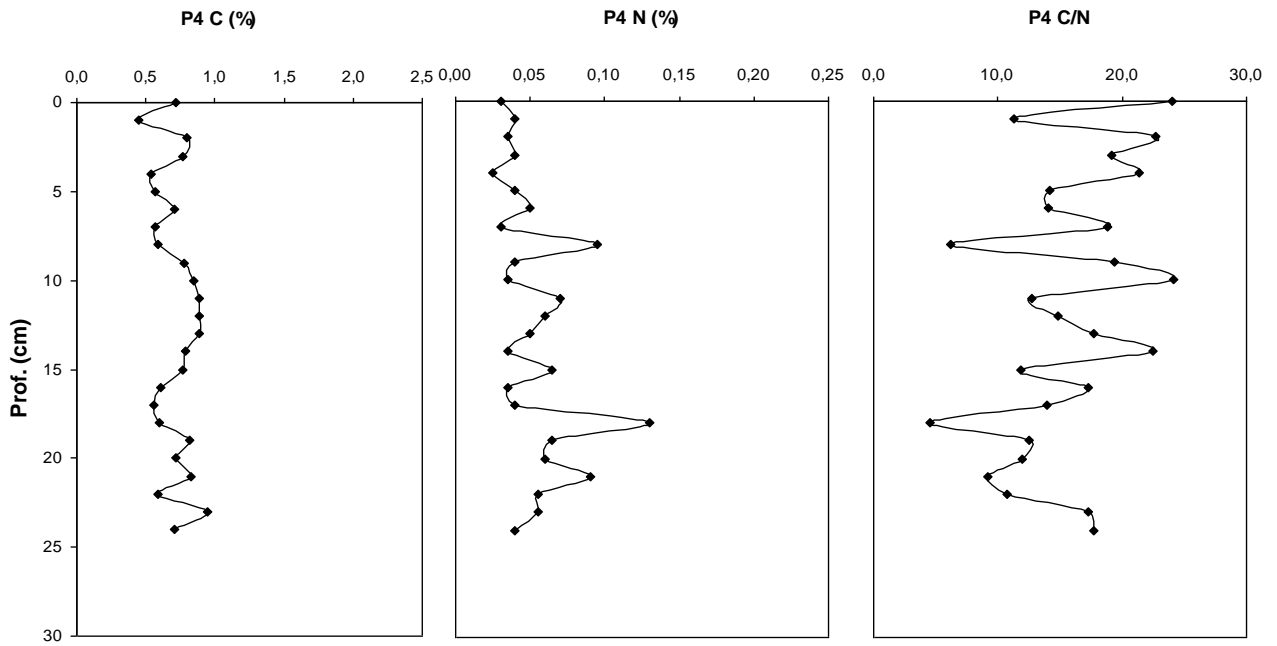


Figura 25. Perfil sedimentar da composição elemental de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) no testemunho P4 do Lago Coari.

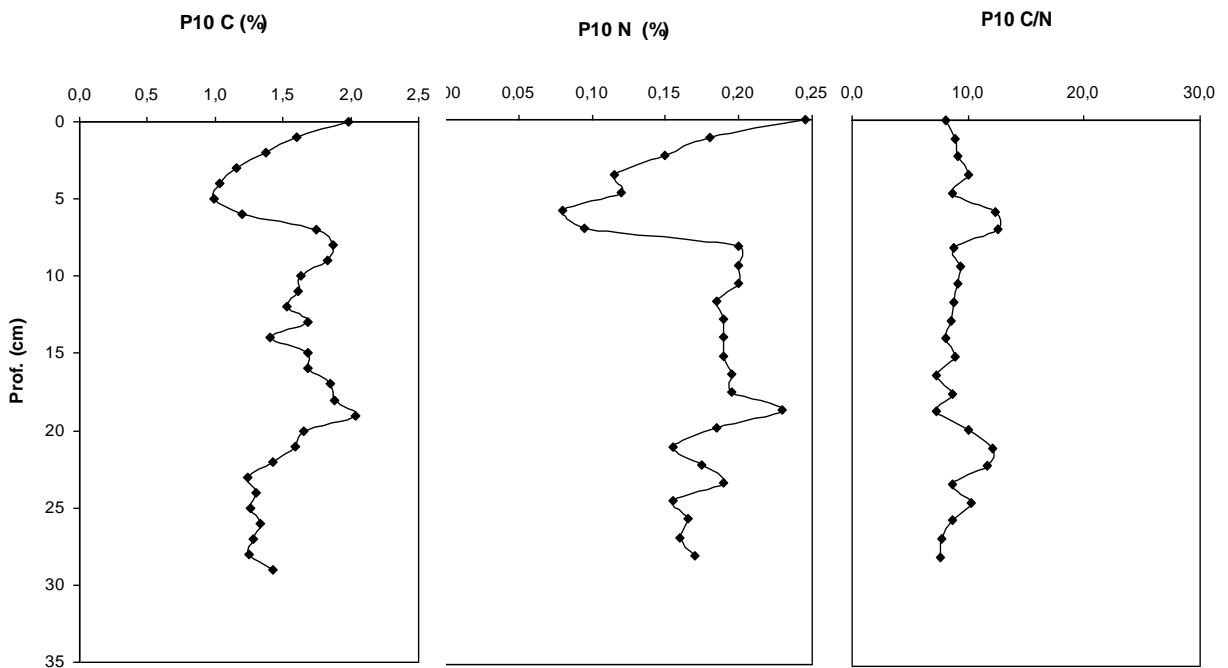


Figura 26. Perfil sedimentar da composição elemental de carbono (CO), nitrogênio (NT) e razão (C/N) no testemunho P10 do Lago Coari.

Os valores de carbono e nitrogênio nos perfis sedimentares dos testemunhos P4 e P10 apresentaram diferentes comportamentos. Enquanto o P4 teve pouca oscilação nos teores de carbono, o P10 apresentou decaimento destes valores até o sexto centímetro, se estabilizando até a camada de 20 cm quando voltou a decair. O mesmo comportamento foi observado para o nitrogênio neste testemunho, indicando intensificação do processo de degradação da matéria orgânica na camada superficial do sedimento. Por outro lado, o C/N do P10 foi bem mais estável, se comparado ao do P4. Isto reflete a maior estabilidade do sistema lacustre no ponto P10 e uma maior variação hidrodinâmica no ponto P4 assim como foi demonstrado no trabalho de CUNHA, (2010). Além disso, demonstra que no P10 existe um predomínio de material algal e no P4 variação de fontes entre algas e material vegetal com diferentes estágios de degradação e menor quantidade. Destacam-se também os maiores valores de nitrogênio no P10.

5.2 Fenóis oriundos da lignina

Os fenóis oriundos da lignina geralmente são descritos de duas formas: (1) a partir das concentrações individuais dos grupos vanilil (V), siringil (S), cinamil (C) e p-Hidroxi (P) e o somatório dos grupos $V + S + C$ identificados por λ (lambda) ou L ambos expressos em unidades de mg/100mg de carbono orgânico (CO) e (2) através das razões entre as concentrações destes grupos de fenóis da lignina. Cada grupo individual dos fenóis consiste em dois ou três compostos, sendo V, S, P apresentando formas cetônica, aldeídica, e ácida, e o grupo C apenas duas formas ácidas. O grupo P não está incluído em L pelo fato de um de seus compostos estarem presentes tanto na origem de tecidos lignificados como também produzidos por organismos de planctônicos (HEDGES, 1975).

Nas amostras de sedimentos superficiais o somatório dos principais grupos de lignina, siringil (S), cinamil (C) e vanilil (V), representado pela letra L ($L = V + S + C$), oscilou entre 0,497 e 5,143 mg/100mgCO (média de $1,79 \pm 1,61$ mg/100mgCO) (Figura 27 e

Tabela XII). A maior concentração foi registrada no ponto S8. Entre os grupos dos fenóis da lignina, o siringil (média de $0,83 \pm 0,78$) e o vanilil (média de $0,88 \pm 0,76$) foram os mais abundantes nos sedimentos superficiais. No grupo S o fenol que contribuiu com maiores valores foi o siringaldeído, predominante em material lenhoso e demonstrando que a fonte de material vegetal vascular predominante nestes pontos são de árvores e não de gramíneas ou macrófitas aquáticas. Já no grupo V a vanilina apresentou maior valor. Os grupos C e P estiveram presentes em todas as amostras, porém em menores proporções destacando-se um leve aumento dos grupos C e P no ponto S8.

Os maiores valores de lignina por unidade de carbono, encontrados no S8 foram seguidos do S5 e S4, demonstrando predomínio de restos vegetais nestes sedimentos e uma menor contribuição fitoplanctônica para os sedimentos (Figura 27). Regiões com maior hidrodinâmica favorecem o transporte de material vegetal e limita o crescimento de microalgas. Isto fica evidente para os pontos S4 e S5. Já o predomínio de lignina no S8 pode estar associado a um ambiente deposicional situado ao final da grande porção interna do Lago Coari. A menor profundidade deste ponto pode receber também a influência de macrófitas aquáticas sugerido pelo leve aumento dos grupos C e P, relacionados a material mais foliar e a ocorrência de *perifiton*.

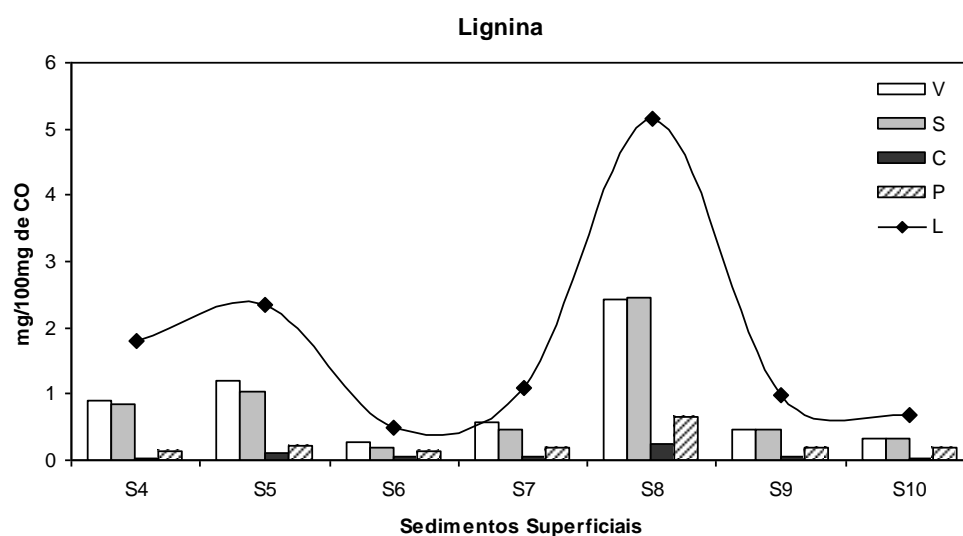


Figura 27. Variação dos grupos dos fenóis da lignina nos sedimentos superficiais (S4 a S10) do Lago Coari.

Tabela XII. Composição elementar de carbono e nitrogênio, razão (C/N) e fenóis oriundos da lignina nos sedimentos superficiais. Símbolos e abreviaturas conforme escritos em material e métodos na Tabela VIII.

Amostra				Lignina (mg/100mgCO)														(V+S+C)		(V+S+C+P)		(V+S+C)	
	% C	% N	C/N	pBI	pBn	pBd	VI	Vn	Vd	SI	Sn	Sd	Cd	Fd	V	S	C	P	L	TFL	E8		
S4	0,78	0,09	9,2	0,093	0,028	0,0045	0,708	0,172	0,012	0,661	0,186	0,0096	0,024	0,015	0,892	0,857	0,039	0,125	1,788	1,80	1,395		
S5	0,69	0,08	8,6	0,100	0,032	0,088	0,794	0,205	0,209	0,708	0,191	0,131	0,064	0,045	1,207	1,031	0,108	0,22	2,346	2,39	1,620		
S6	0,46	0,06	7,7	0,050	0,016	0,066	0,128	0,048	0,083	0,114	0,035	0,047	0,027	0,013	0,26	0,196	0,041	0,131	0,497	0,51	0,228		
S7	0,29	0,03	11,4	0,071	0,023	0,086	0,281	0,103	0,182	0,254	0,103	0,101	0,036	0,031	0,566	0,458	0,068	0,18	1,092	1,12	0,317		
S8	0,82	0,10	8,6	0,269	0,091	0,288	1,386	0,416	0,632	1,56	0,449	0,451	0,152	0,098	2,434	2,46	0,249	0,649	5,143	5,24	1,491		
S9	1,31	0,17	7,9	0,077	0,026	0,087	0,238	0,081	0,133	0,282	0,091	0,101	0,037	0,022	0,452	0,474	0,059	0,19	0,985	1,01	1,29		
S10	1,99	0,27	7,4	0,082	0,028	0,067	0,174	0,066	0,088	0,201	0,069	0,055	0,024	0,013	0,329	0,326	0,038	0,178	0,693	0,71	1,378		
média	0,90	0,11	8,7	0,11	0,03	0,10	0,53	0,16	0,19	0,54	0,16	0,13	0,05	0,03	0,88	0,83	0,09	0,24	1,79	1,83	1,10		
s	0,58	0,08	1,4	0,07	0,03	0,09	0,46	0,13	0,21	0,50	0,14	0,15	0,05	0,03	0,76	0,78	0,08	0,18	1,61	1,64	0,58		
Mín	0,29	0,03	7,4	0,05	0,016	0,045	0,128	0,048	0,012	1,56	0,035	0,0096	0,024	0,013	0,26	0,196	0,038	0,125	0,497	0,51	0,228		
Máx	1,99	0,27	11,4	0,269	0,091	0,288	1,386	0,416	0,632	0,114	0,499	0,451	0,152	0,098	2,434	2,46	0,249	0,649	5,143	5,24	1,62		

A razão entre as formas ácidas e aldeídicas dos fenóis do grupo vanilil (Ad/Al)_v é utilizada para informar sobre o grau de oxidação microbiana que a lignina foi submetida antes e depois de sua deposição. Isto deve a degradação seletiva e preferencial da forma aldeídica (vanilina) por microorganismos em relação a ácida, hidrolizando as moléculas aldeídicas e as transformando na forma ácida (ácido vanílico), causando diminuição da forma aldeídica e aumento da forma ácida. O maior valor da razão (Ad/Al)_v indica maior grau de oxidação microbiana. Esta razão é importante, pois quanto maior a quantidade de lignina oxidada, menos precisas perante as fontes serão as razões S/V , C/V , e $P/(V+S)$ devido à preferência individual entre os grupos de fenóis para a oxidação microbiana (HEDGES *et al.*, 1988; HEDGES e PRAHL, 1993). A razão $P/(V+S)$ ou razão entre os fenóis não metoxilados e os metoxilados pode ser utilizada também como indicador diagenético. Isto porque a demetilação ocorrida durante a oxidação de matéria orgânica favorece a perda seletiva dos grupos fenolíticos metoxilados (V e S) em relação aos não metoxilados (P) que não são oxidados (DITTMAR *et al.*, 2001; ZOCATELLI, 2005).

A oxidação das ligações propil resulta em maior razão da forma ácida em relação a aldeídica também para o grupo vanilil. Tecidos frescos de plantas vasculares lenhosas e foliares apresentam razão (Ad/Al)_v próximas de 0,4 (HEDGES *et al.*, 1982). Valores acima de 0,4 devem ser indicativos de atividade oxidativa microbiana. Quando os valores são muito maiores que 0,4 indicam alterações dos compostos da lignina, em atenção às outras razões.

As razões entre as concentrações dos grupos Siringil (S), Vanilil (V), Cinamil (C), e p-Hidroxi (P) são potenciais parâmetros usados para identificação das fontes de matéria orgânica (HEDGES e MANN, 1979a; HEDGES e PARKER, 1976). A razão S/V alta indica que a lignina sedimentar é derivada de angiospermas lenhosas. A razão C/V alta indica sedimentos ricos em lignina foliar. (HEDGES e MANN, 1979a).

O maior valor de S/V foi observado no S9, indicando que no material lignocelulósico presente no sedimento predomina a origem lenhosa. Por outro lado o ponto S6 apesar

de apresentar valores de S/V próximo aos dos outros sedimentos foi o que teve maior contribuição foliar indicada pelo maior C/V (Tabela XIII).

Tabela XIII. Razões entre grupos de fenóis da lignina e índice de degradação dos sedimentos superficiais (S4 a S10). Símbolos e abreviaturas conforme escritos em material e métodos na Tabela VII.

Amostra	S/V	C/V	Cd/Fd	P/V	pBn/P	P/(V+S)	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s	(Ad/Al)p
S4	0,961	0,044	1,629	0,141	0,224	0,071	0,017	0,015	0,049
S5	0,854	0,09	1,422	0,183	0,145	0,098	0,263	0,185	0,885
S6	0,754	0,157	2,077	0,506	0,122	0,287	0,65	0,415	1,322
S7	0,809	0,12	1,151	0,318	0,128	0,176	0,647	0,398	1,217
S8	1,01	0,103	1,547	0,267	0,140	0,133	0,456	0,289	1,068
S9	1,048	0,13	1,712	0,419	0,137	0,205	0,56	0,359	1,122
S10	0,992	0,114	1,81	0,54	0,157	0,272	0,507	0,274	0,813
média	0,92	0,11	1,62	0,34	0,15	0,18	0,44	0,28	0,93
s	0,11	0,04	0,29	0,15	0,03	0,08	0,23	0,14	0,42
Mín	0,754	0,044	1,151	0,141	0,122	0,071	0,017	0,015	0,049
Máx	1,048	0,157	2,077	0,54	0,22	0,287	0,65	0,415	1,322

Os sedimentos superficiais S4, S5 apresentaram a razão (Ad/Al)v menor que 0,4, o que poderia indicar ausência de degradação microbiana. No entanto, os baixos teores de ácido vanílico no S4 pode nos levar a inconsistências no uso desta razão, uma vez que este baixo valor já reflete um material degradado. No S5 podemos observar o contrário, os elevados valores do grupo vanilil se aproxima de um material recente e pouco degradado. Todos os outros pontos superficiais apresentaram valores da razão (Ad/Al)v maiores de 0,4 indicando degradação microbiana significativa.

No testemunho P4 o somatório dos principais grupos de lignina, siringil (S), cinamil (C) e vanilil (V), representado pela letra L ($L = V + S + C$) apresentou o mínimo de 1,94 e máximo de 5,86 mg/100mgCO (média de $2,62 \pm 1,01$ mg/100mgCO). O menor valor de L foi encontrado na parte superficial do testemunho e o maior na camada de 19 cm. A maior parte do testemunho apresentou valor de L entre 2 e 3. Neste perfil sedimentar houve predomínio do V, seguido do S e menores concentrações do grupo C (Tabela XIV e Figura 28). O brusco aumento da lignina é relacionado à entrada de

material vegetal vascular no sistema lacustre. Isto ocorre devido à sedimentação de restos vegetais transportados pela bacia de drenagem e sedimentados no Lago ou devido à brusca diminuição da coluna d'água e crescimento de plantas vasculares aquáticas.

Tabela XIV. Composição elementar de carbono e nitrogênio, razão (C/N) e fenóis oriundos da lignina no testemunho P4. Símbolos e abreviaturas conforme escritos em material e métodos na Tabela VIII.

P4 Prof.	Lignina (mg/100mgCO)																(V+S+C)	(V+S+C+P)	(V+S+C)			
	cm	%C	%N	C/N	pBl	pBn	pBd	VI	Vn	Vd	SI	Sn	Sd	Cd	Fd	V	S	C	P	L	TFL	E8
0	0,72	0,03	24,0	0,100	0,035	0,003	0,778	0,196	0,011	0,717	0,194	0,009	0,020	0,015	0,99	0,92	0,04	0,14	1,94	2,08	1,397	
1	0,45	0,04	11,3	0,118	0,049	0,185	0,713	0,318	0,484	0,634	0,331	0,316	0,107	0,067	1,52	1,28	0,17	0,35	2,97	3,32	1,336	
2	0,80	0,04	22,7																			
3	0,77	0,04	19,1																			
4	0,54	0,03	21,4	0,114	0,037	0,117	0,901	0,228	0,259	0,848	0,016	0,194	0,082	0,052	1,39	1,06	0,13	0,27	2,58	2,85	1,392	
5	0,57	0,04	14,1	0,106	0,035	0,123	0,860	0,230	0,305	0,838	0,231	0,214	0,085	0,059	1,40	1,28	0,14	0,26	2,82	3,09	1,609	
6	0,71	0,05	14,1																			
7	0,57	0,03	18,8	0,102	0,035	0,141	0,859	0,248	0,361	0,940	0,253	0,229	0,088	0,061	1,47	1,42	0,15	0,28	3,04	3,32	1,732	
8	0,59	0,10	6,2	0,087	0,028	0,106	0,753	0,184	0,222	0,658	0,169	0,150	0,064	0,039	1,16	0,98	0,10	0,22	2,24	2,46	1,321	
9	0,78	0,04	19,4																			
10	0,85	0,04	24,1	0,093	0,031	0,092	0,700	0,171	0,191	0,633	0,019	0,140	0,058	0,038	1,06	0,79	0,10	0,22	1,95	2,17	1,064	
11	0,89	0,07	12,7																			
13	0,89	0,05	17,7																			
14	0,79	0,04	22,4	0,083	0,027	0,088	0,679	0,171	0,182	0,585	0,156	0,130	0,059	0,037	1,03	0,87	0,10	0,20	2,00	2,20	1,579	
15	0,77	0,07	11,8	0,088	0,029	0,096	0,725	0,184	0,211	0,669	0,178	0,154	0,069	0,043	1,12	1,00	0,11	0,21	2,23	2,45	1,72	
16	0,61	0,04	17,3	0,089	0,029	0,107	0,729	0,192	0,224	0,685	0,182	0,164	0,071	0,059	1,15	1,03	0,13	0,23	2,31	2,53	1,407	
17	0,56	0,04	14,0																			
18	0,60	0,13	4,6	0,109	0,034	0,108	0,983	0,244	0,255	0,860	0,019	0,189	0,082	0,049	1,48	1,07	0,13	0,25	2,68	2,93	1,609	
19	0,82	0,07	12,5	0,266	0,085	0,264	2,011	0,498	0,567	1,910	0,049	0,437	0,194	0,194	3,08	2,40	0,39	0,62	5,86	6,48	4,76	
20	0,72	0,06	11,9																			
21	0,83	0,09	9,2	0,081	0,026	0,087	0,620	0,161	0,182	0,617	0,163	0,135	0,055	0,033	0,96	0,92	0,09	0,19	1,97	2,16	1,631	
22	0,59	0,06	10,7																			
23	0,95	0,06	17,3																			
24	0,71	0,04	17,7	0,087	0,029	0,094	0,669	0,183	0,209	0,616	0,176	0,156	0,066	0,041	1,06	0,95	0,11	0,21	2,12	2,33	1,503	
média	0,71	0,05	15,6	0,11	0,04	0,12	0,86	0,23	0,26	0,80	0,15	0,19	0,08	0,06	1,35	1,14	0,13	0,26	2,62	2,88	1,72	
s	0,13	0,02	5,4	0,05	0,02	0,06	0,35	0,09	0,14	0,34	0,09	0,10	0,04	0,04	0,54	0,40	0,08	0,11	1,01	1,12	0,89	
Mín	0,45	0,03	4,6	0,081	0,026	0,003	0,669	0,161	0,011	0,585	0,016	0,009	0,02	0,015	0,96	0,79	0,04	0,14	1,94	2,08	1,064	
Máx	0,95	0,13	24,1	0,266	0,085	0,264	2,01	0,50	0,567	1,91	0,331	0,437	0,194	0,194	3,08	2,4	0,39	0,62	5,86	6,48	1,732	

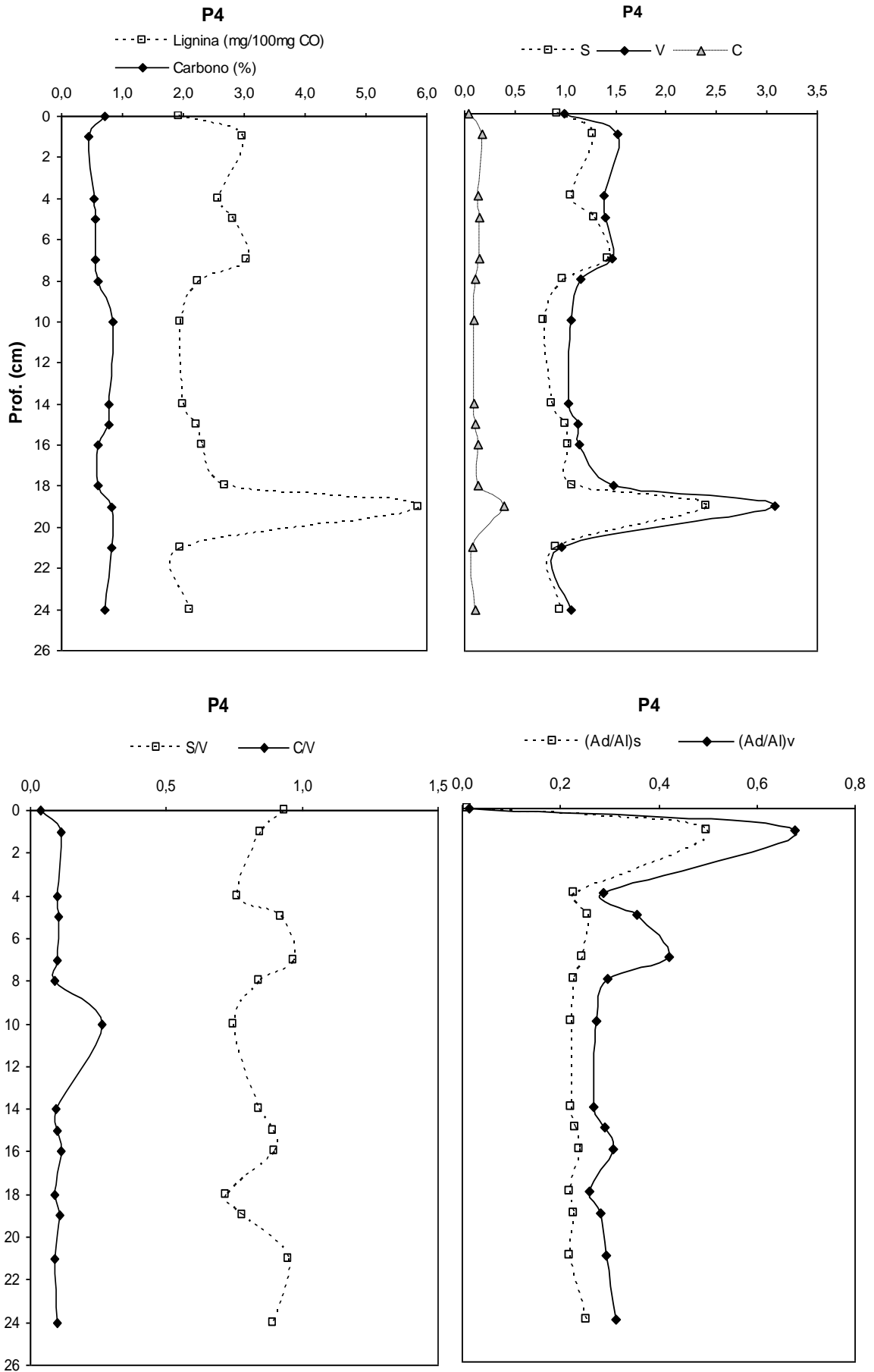


Figura 28. % de Carbono, Lignina mg/100mg de CO, Razão entre os grupos de fenóis da lignina no testemunho P4.

No testemunho P4 a razão (Ad/Al)v apresentou dois picos próximos ao topo indicando alto índice de degradação no material presente nestas camadas (Figura 28).

No testemunho P4 a razão (Ad/Al)v variou entre 0,014 e 0,679, sendo que apenas as camadas de 1cm e 7cm apresentaram valores superiores a 0,4. Indicando que a maior parte do testemunho ou não apresentou degradação microbiana (Tabela XV).

A razão S/V predominou sobre a C/V alternando os picos de uma com a de outra, porém sem grandes variações (Figura 28).

Tabela XV. Razões entre grupos de fenóis da lignina e índice de degradação do testemunho P4.

P4									
Prof.									
cm	S/V	C/V	Cd/Fd	P/V	pBn/P	P/(V+S)	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s	(Ad/Al)p
0	0,934	0,04	1,36	0,14	0,25	0,07	0,01	0,01	0,03
1	0,845	0,12	1,58	0,23	0,14	0,13	0,68	0,50	1,57
2									
3									
4	0,762	0,10	1,60	0,19	0,14	0,11	0,29	0,23	1,02
5	0,92	0,10	1,45	0,19	0,13	0,10	0,35	0,26	1,17
6									
7	0,969	0,10	1,45	0,19	0,13	0,10	0,42	0,24	1,38
8	0,844	0,09	1,62	0,19	0,13	0,10	0,29	0,23	1,22
9									
10	0,75	0,26	1,51	0,59	0,14	0,12	0,27	0,22	0,99
11									
13									
14	0,844	0,09	1,61	0,19	0,14	0,10	0,27	0,22	1,06
15	0,894	0,10	1,60	0,19	0,14	0,10	0,29	0,23	1,09
16	0,90	0,11	1,21	0,20	0,13	0,10	0,31	0,24	1,20
17									
18	0,721	0,09	1,68	0,17	0,14	0,10	0,26	0,22	0,99
19	0,779	0,11	1,39	0,20	0,14	0,11	0,28	0,23	0,99
20									
21	0,95	0,09	1,67	0,20	0,13	0,10	0,29	0,22	1,08
22									
23									
24	0,893	0,10	1,59	0,20	0,14	0,10	0,31	0,25	1,09
média	0,96	0,11	1,52	0,22	0,14	0,10	0,31	0,24	1,06
s	0,36	0,05	0,13	0,11	0,03	0,01	0,14	0,10	0,34
Mín	0,72	0,04	1,208	0,14	0,126	0,072	0,014	0,012	0,034
Máx	2,17	0,26	1,677	0,23	0,254	0,126	0,679	0,498	1,569

No testemunho P10 o somatório dos principais grupos de lignina, siringil (S), cinamil (C) e vanilil (V), representado pela letra L ($L = V + S + C$) não variou muito. O testemunho apresentou valor de L mínimo de 0,504 e máximo de 1,188 mg/100mgCO (média de $0,73 \pm 0,22$ mg/100mgCO) (Tabela XVI), com dois picos um próximo à superfície e inverso a concentração de carbono e outro aos 18 cm concomitante a elevação do carbono (Figura 28). Como discutido anteriormente, a entrada de lignina via transporte pela bacia de drenagem deve ser acoplada ao aumento de carbono. Por outro lado o aumento da lignina sem o aumento paralelo do carbono deve ser associado a algum processo interno do lago, como um maior período de estiagem. Destaca-se o predomínio do grupo S em relação ao C.

Tabela XVI. Composição elemental de carbono e nitrogênio, razão (C/N) e fenóis oriundos da lignina no testemunho P10.

P10 Prof. cm	Lignina (mg/100mgCO)											(V+S+C)		(V+S+C+P)		(V+S+C) mg/10gPS					
	%C	%N	C/N	pBI	pBn	pBd	VI	Vn	Vd	SI	Sn	Sd	Cd	Fd	V	S	C	P	L	TFL	E8
0	1,98	0,25	8,1	0,065	0,022	0,059	0,138	0,051	0,071	0,144	0,051	0,045	0,017	0,011	0,260	0,240	0,0280	0,146	0,528	0,674	1,045
1	1,60	0,18	8,9																		
2	1,38	0,15	9,2	0,076	0,043	0,066	0,118	0,077	0,087	0,163	0,093	0,049	0,021	0,02	0,282	0,305	0,0410	0,185	0,628	0,813	0,867
3	1,16	0,12	10,0																		
4	1,04	0,12	8,6	0,154	0,049	0,0018	0,339	0,15	0,013	0,479	0,172	0,007	0,0109	0,016	0,502	0,658	0,0271	0,204	1,188	1,39	1,235
5	0,99	0,08	12,4																		
6	1,20	0,10	12,6																		
7	1,75	0,20	8,8	0,096	0,032	0,064	0,195	0,07	0,087	0,242	0,078	0,056	0,028	0,015	0,352	0,376	0,0430	0,192	0,771	0,963	1,348
8	1,87	0,20	9,3																		
9	1,83	0,20	9,1																		
10	1,63	0,19	8,8																		
11	1,62	0,19	8,5	0,071	0,028	0,078	0,171	0,066	0,112	0,206	0,069	0,075	0,03	0,013	0,349	0,35	0,0430	0,177	0,742	0,919	1,202
12	1,53	0,19	8,1																		
13	1,69	0,19	8,9																		
14	1,41	0,20	7,2																		
15	1,69	0,20	8,6																		
16	1,68	0,23	7,3	0,054	0,023	0,049	0,146	0,047	0,071	0,148	0,05	0,049	0,02	0,010	0,264	0,247	0,0300	0,126	0,541	0,667	0,909
17	1,85	0,19	10,0																		
18	1,88	0,16	12,1	0,101	0,04	0,082	0,232	0,079	0,137	0,256	0,099	0,094	0,064	0,028	0,448	0,449	0,0920	0,223	0,989	1,212	1,857
19	2,04	0,18	11,6																		
20	1,66	0,19	8,7	0,097	0,037	0,004	0,168	0,072	0,009	0,293	0,115	0,005	0,003	0,013	0,249	0,413	0,0160	0,138	0,678	0,816	1,127
21	1,60	0,16	10,3																		
22	1,43	0,17	8,7																		
23	1,24	0,16	7,7																		
24	1,30	0,17	7,6	0,046	0,02	0,038	0,13	0,046	0,065	0,131	0,048	0,045	0,029	0,011	0,241	0,224	0,0400	0,104	0,505	0,609	0,657
25	1,26	0,14	9,3	0,046	0,02	0,038	0,129	0,046	0,065	0,131	0,048	0,045	0,029	0,011	0,240	0,224	0,0400	0,104	0,504	0,608	0,634
26	1,34	0,17	8,1																		
27	1,29	0,16	8,0																		
28	1,26	0,15	8,4																		
29	1,43	0,17	8,4	0,067	0,027	0,101	0,119	0,07	0,167	0,284	0,097	0,102	0,042	0,03	0,356	0,483	0,0720	0,195	0,911	1,106	1,301
médias	1,52	0,17	9,11	0,08	0,03	0,05	0,17	0,07	0,08	0,23	0,08	0,05	0,03	0,02	0,32	0,36	0,04	0,16	0,73	0,89	1,11
Min	0,99	0,08	7,23	0,046	0,02	0,002	0,02	0,05	0,009	0,130	0,048	0,005	0,003	0,010	0,240	0,224	0,016	0,104	0,504	0,61	0,634
Máx	2,04	0,25	12,58	0,154	0,049	0,10	0,34	0,15	0,167	0,479	0,172	0,102	0,064	0,028	0,502	0,658	0,092	0,223	1,188	1,39	1,86

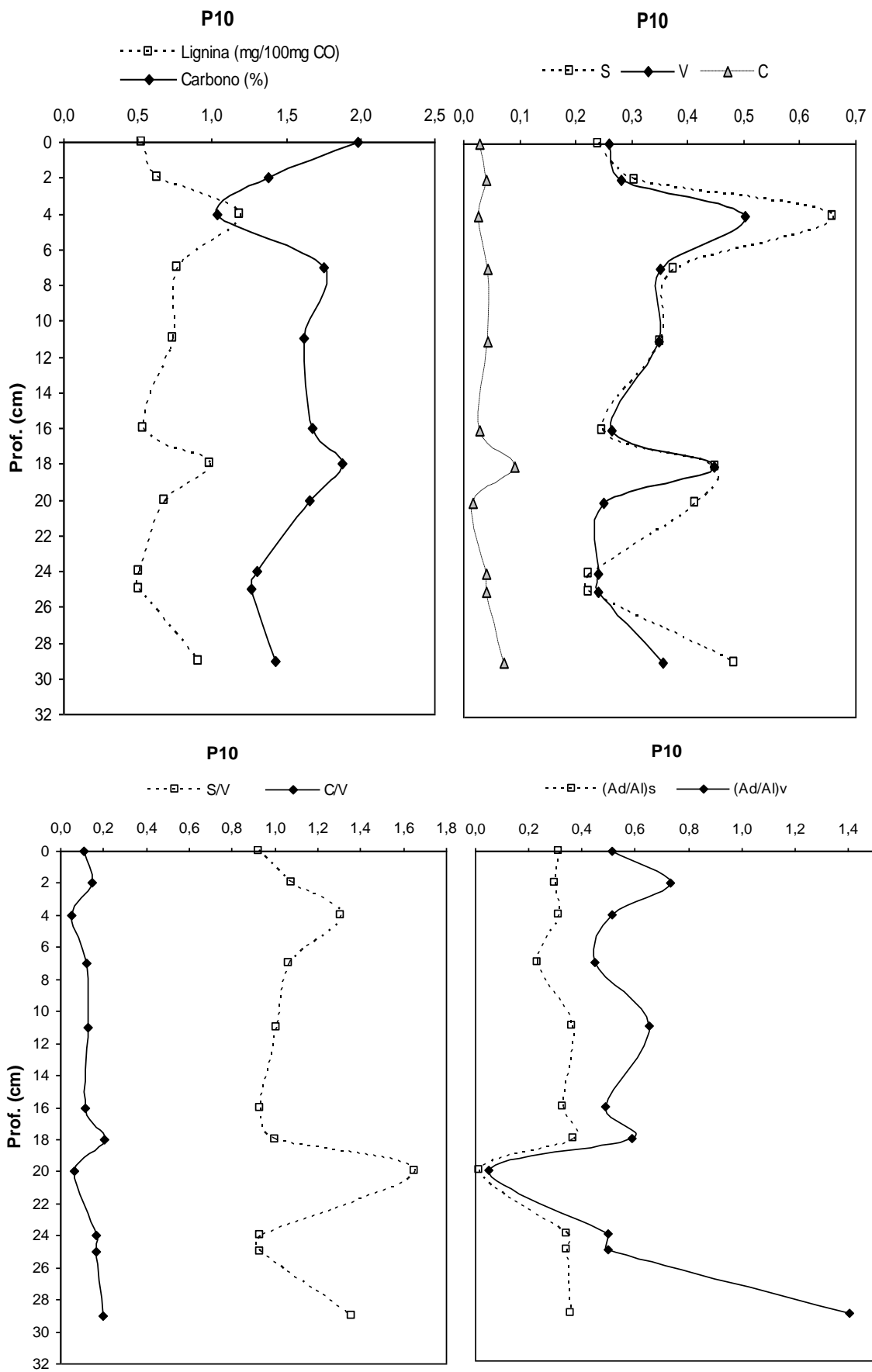


Figura 29. % de Carbono, Lignina mg/100mg de CO, Razão entre os grupos de fenóis da lignina no testemunho P10.

No P10 a razão (Ad/Al)v foi maior que 0,4 na maior parte do testemunho, sendo menor apenas na camada de 20 cm, variando entre 0,486 a 1,403 (média de $0,58 \pm 0,32$) (Tabela XVII). O índice de degradação permaneceu acima de 0,4, com exceção da camada 20 cm, quando apresentou um pico na razão S/V sugerindo a presença de um material lenhoso preservado (Figura 28).

Tabela XVII. Razões entre grupos de fenóis da lignina e índice de degradação do testemunho P10.

P10									
Prof.									
cm	S/V	C/V	Cd/Fd	P/V	pBn/P	P/(V+S)	(Ad/Al)v	(Ad/Al)s	(Ad/Al)p
0	0,923	0,1077	1,545	0,562	0,151	0,292	0,512	0,313	0,914
1									
2	1,08	0,1454	1,05	0,656	0,232	0,315	0,734	0,299	0,872
3									
4	1,311	0,0539	0,671	0,407	0,239	0,176	0,512	0,313	0,914
5									
6									
7	1,069	0,12	1,87	0,545	0,167	0,264	0,449	0,233	0,67
8									
9									
10									
11	1,007	0,125	2,249	0,505	0,158	0,253	0,655	0,366	1,095
12									
13									
14									
15									
16	0,932	0,116	1,954	0,473	0,183	0,247	0,486	0,329	0,908
17									
18	1,003	0,203	2,309	0,497	0,179	0,249	0,587	0,369	0,813
19									
20	1,654	0,066	0,262	0,549	0,268	0,208	0,052	0,015	0,039
21									
22									
23									
24	0,93	0,165	2,548	0,435	0,192	0,224	0,499	0,344	0,837
25	0,93	0,165	2,548	0,435	0,192	0,224	0,499	0,344	0,837
26									
27									
28									
29	1,362	0,201	1,417	0,549	0,138	0,232	1,403	0,360	1,497
média	1,11	0,13	1,67	0,51	0,19	0,24	0,58	0,30	0,85
s	0,24	0,05	0,76	0,07	0,04	0,04	0,32	0,10	0,34
Mín	0,93	0,05	0,26	0,41	0,138	0,176	0,486	0,015	0,039
Máx	1,65	0,203	2,55	0,66	0,268	0,315	1,403	0,369	1,497

Conforme citado na Tabela XVIII os valores de lignina encontrados no Lago Coari são similares ou superiores aos citados para região tropical. Destacam-se os sedimentos superficiais e principalmente o P4, que apesar de está situado no canal de entrada do Lago Coari sobre forte influência hidrodinâmica apresenta a lignina como uma das formas predominante do pouco carbono presente nestes sedimentos.

Tabela XVIII. Comparação do total de lignina por 100mg/carbono orgânico e índice C/V e S/V com outros trabalhos.

Local	Lignina			Referência
	L	C/V	S/V	
Baía de Sepetiba:				
Média Geral	0,2	0,3	1,2	
Rio Guandu	0,2	0,5	1,7	
Canal do Guandu	0,05	0,6	1,4	Thomazelli, 2010
Canal do São Francisco	0,3	0,2	0,7	
Rio da Guarda	0,2	0,2	1,9	
Baía de Sepetiba	0,1	0,3	1,2	
Baía de Sepetiba:				
Canal do Guandu	1,1	0,3	1,6	
Canal do São Francisco	1,6	0,3	1,2	Rezende <i>et al.</i> , 2010
Rio da Guarda	0,9	0,4	0,8	
Rio Caçõ	1,9	0,3	1,0	
Laguna Mundaú-Manguaba – Al	1,0-3,1	0,6-9,6	0,6-2,0	Nazário, 2008
Lagoa do Caçõ – Ma	3,8	0,3	0,9	Zocatelli, 2005
Est. Rio São Francisco	3,7	0,05	0,8	Santos, 2007
Sedimentos Superficiais	1,8	0,1	0,9	
P4	2,6	0,1	1,0	Este trabalho
P10	0,7	0,1	1,1	

Fonte: Adaptado de THOMAZELLI, 2010.

A Figura 29 destaca o aumento de carbono junto com o aumento da lignina para os sedimentos superficiais e P10, fato não observado para o P4. Apesar do aumento dos valores de C/N não foi verificado aumento da lignina (Figura 30).

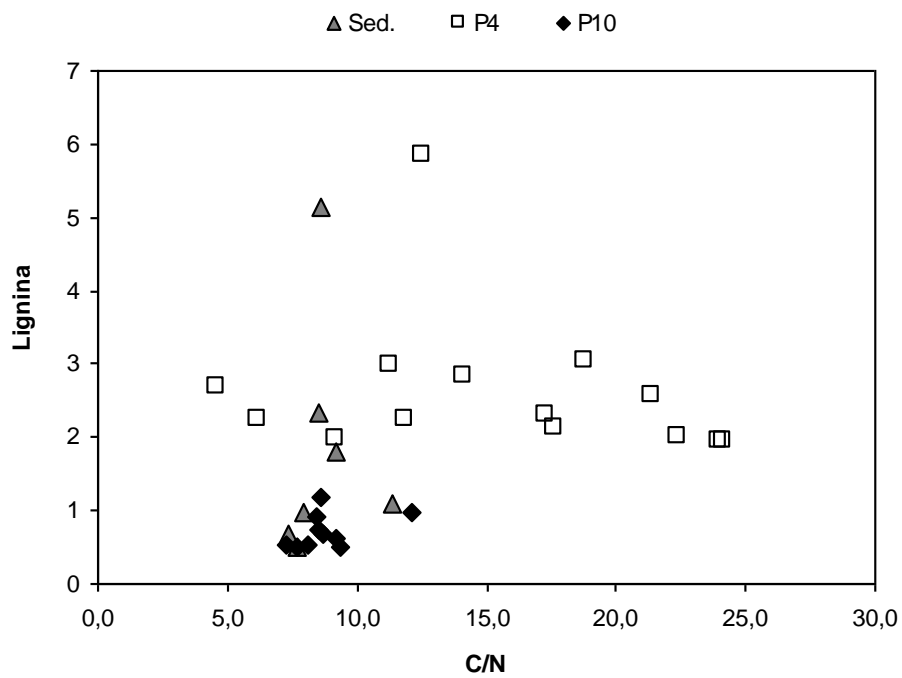


Figura 30. Relação Lignina X C/N

A relação entre as razões siringil *versus* vanilil (S/V) e cinamil *versus* vanilil (C/V), possibilitam a realização de um gráfico que separa a área dos principais grupos de plantas em diferentes regiões.

Baixos valores da razão S/V e baixos valores da razão C/V são aplicados para plantas gimnospermas, ausentes na Amazônia. Na região de altos valores da razão S/V e baixos valores de C/V observam-se angiospermas lenhosas. Na área maior podem-se observar as angiospermas não lenhosas que tem como características altos valores de C/V e predomínio de tecidos foliares. As amostras dos sedimentos superficiais e P4 se localizaram entre as duas regiões com uma leve tendência ao material lenhoso. O P10 apresentou maior espalhamento com alternância entre as camadas sob influência de material lenhoso e foliar (Figura 31).

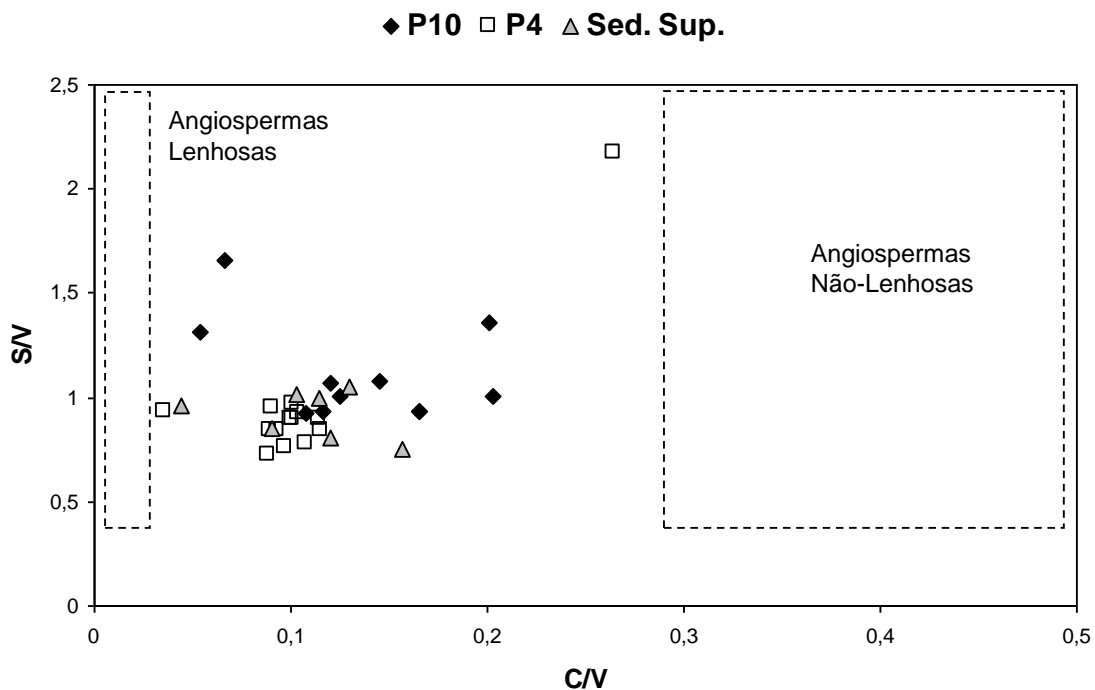


Figura 31. Relação entre S/V e C/V

5.3 Esteróis

Os esteróis são marcadores geoquímicos produzidos por animais e vegetais, podendo ser relacionado a determinadas classes e com isto identificar as principais fontes de matéria orgânica de um ecossistema, incluindo plantas terrestres e/ou aquáticas (VOLKMAN, 1986, PEARSON *et al.*, 2007). Podem ser provenientes principalmente de três fontes:

- 1) fitoplâncton, presente na coluna aquática;
- 2) transformações secundárias de produtos provenientes de restos de fitoplâncton;
- 3) síntese de novos esteróis pela comunidade bêntica (os bentons são organismos que vivem na interface do sedimento - água).

Nas amostras de sedimentos superficiais estudadas (S6, S7, S8 E S10) foram identificados esteróis, os mais abundantes foram colesterol, colestanol, estigmasterol e β -sitosterol. A amostra superficial S10 foi a que apresentou maiores valores de esteróis (Figura 32).

O predomínio de esteróis no ponto S10 evidencia esta região com uma alta produção e sedimentação de matéria orgânica. Elevados teores de β -sitosterol e estigmasterol podem ser relacionados tanto ao fitoplâncton quanto a plantas terrestres (VOLKMAN, 1998). No entanto a presença de altos valores de colestanol demonstra intensa atividade bacteriana que somada aos baixos valores de lignina nos leva a apontar o predomínio de atividades autotróficas nesta região do lago (SALIOT *et al.*, 2002; KILLOPS e KILLOPS, 2005). A ocorrência dos maiores valores de lignina no S8 e com menores valores de estigmasterol e sitosterol sugerem a origem fitoplanctônica destes compostos (Tabela XIX).

Tabela XIX. Concentração dos esteróis individuais ($\mu\text{g/g}$) e concentração total por massa ($\mu\text{g/g}$) nos sedimentos superficiais S6, S7, S8, S10.

Sedimento Superficiais										
$\mu\text{g/g}$										
Prof. (m)	Copro	Col	Col-anol	Col-ona	Ergo	Camp	Estig	Sito	Estig-a	Total
S6			0,7	0,7			1,8	1,6		4,9
S7		1,4	1,0	0,4			2,8	1,7	1,2	8,5
S8		0,4	0,8	0,6			1,4	1,3	1,0	5,5
S10	0,4		3,5	4,0		0,6	8,7	5,9	2,6	25,8
médias		0,9	0,9	0,6			2,0	1,5	1,1	6,3
s		0,7	0,1	0,2			0,7	0,2	0,1	1,9
Mín		0,4	0,7	0,4			1,4	1,3	1	4,9
Máx		1,4	0,8	0,7			2,8	1,7	1,2	8,5

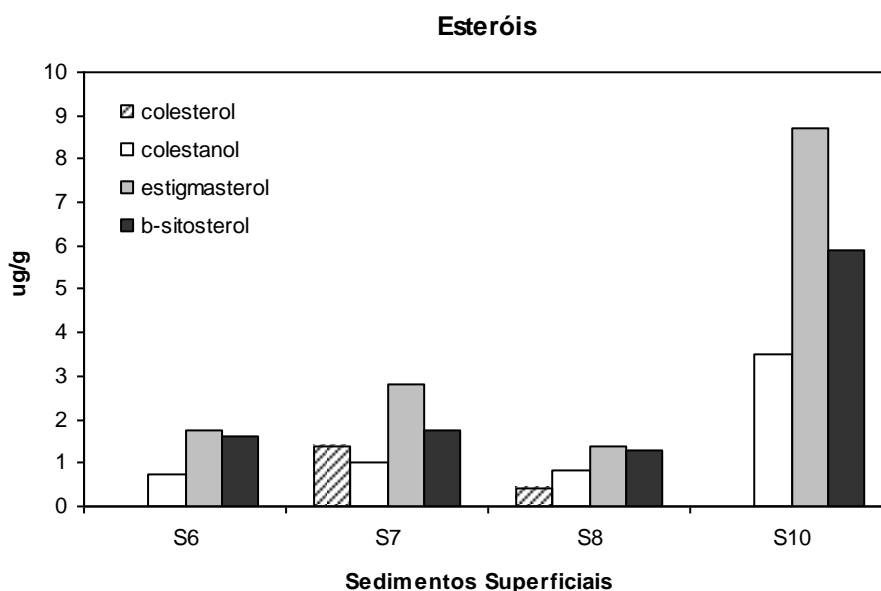


Figura 32. Distribuição de esteróis nos sedimentos S6, S7, S8 e S10

O testemunho P10 apresentou uma grande variação no total de esteróis, apresentando valor mínimo de 6,2 e máximo de 77,0 $\mu\text{g/g}$ (média de $19,5 \pm 14,5 \mu\text{g/g}$). Colestanol e colestanona estiveram presentes em todo perfil do testemunho. O colestanol variou de 0,5 a 4,0 (média de $1,7 \pm 0,8 \mu\text{g/g}$), enquanto a colestanona variou de 0,6 a 7,7 $\mu\text{g/g}$ (média de $3,2 \pm 1,6 \mu\text{g/g}$) (Tabela XX).

Tabela XX. Concentração dos esteróis individuais ($\mu\text{g/g}$) e concentração total por massa ($\mu\text{g/g}$) no testemunho P10.

P10										
$\mu\text{g/g}$										
Prof. (m)	Copro	Col	Col-anol	Col-ona	Ergo	Camp	Estig	Sito	Estig-a	Total
0	0,4		3,5	4,0		0,6	8,7	5,9	2,6	25,8
1	0,0		2,4	4,0		0,9	6,3	7,0	2,0	22,4
2	0,0		0,6	1,3			1,9	2,2	0,7	6,7
3	0,0		0,8	1,4			2,6	1,9	0,5	7,1
5	0,0		0,5	0,9			1,6	3,1	1,4	7,5
6	0,0		0,7	1,1			2,2	1,4	0,8	6,2
7	0,0		1,6	3,0		0,2	5,5	6,0	2,1	18,4
8	0,3	0,5	2,3	4,7	0,6	0,4	8,4			17,0
9	0,0		0,8	1,8			2,1	3,3		8,0
10	0,0	0,9	2,2	2,7		0,6	11,4	6,4	2,0	26,2
11	2,6	3,6	2,4	7,7	2,3	4,6	31,0	5,3	19,9	79,4
12	0,5	0,7	2,7	3,8	0,5	0,6	10,8	8,6	2,7	31,0
13	0,2	0,9	2,3	4,6		0,5	10,5		3,6	22,5
14	0,0	0,7	1,8	2,7		0,3	7,1	5,5	1,7	19,8
15	0,0	0,6	1,8	2,6		0,1	6,5	5,4	1,4	18,5
16	0,0	0,4	1,5	2,3			6,9	4,3	1,0	16,4
17	0,4	0,4	1,8	2,5	0,4		7,7	4,6	1,5	19,2
18	0,0		2,4	5,7			0,4	8,0	2,7	19,3
19	0,0	0,7	1,8	2,9			8,1	6,1	1,6	21,1
20	0,0	0,3	0,9	1,5			2,0	2,9	0,7	8,4
22	0,0		0,9	2,6			2,6	3,1	0,9	10,0
23	0,0		2,6	4,6			10,4	7,4	2,2	27,2
24	0,0		1,8	3,1		0,3	5,5	5,0	1,4	17,1
25	0,0		1,1	2,7			3,8	3,7	0,8	12,0
26	0,0		1,7	5,1			5,0	6,6	1,1	19,5
médias	0,2	0,9	1,7	3,2	0,9	0,8	6,8	4,9	2,4	19,5
s	0,5	0,9	0,8	1,6	0,9	1,3	6,0	2,0	3,9	14,4
Mín	0,2	0,3	0,5	0,6	0,4	0,1	0,4	1,4	0,5	6,2
Máx	2,6	3,6	4	7,7	2,3	4,6	31,0	8,6	19,9	77,0

O estigmasterol foi o esterol mais abundante no testemunho, variando de 0,4 a 31,0 $\mu\text{g/g}$ (média de $6,8 \pm 6,0 \mu\text{g/g}$). A ocorrência do brusco aumento dos esteróis na camada de 10 cm sugere diminuição do nível do lago e crescimento exponencial da comunidade fitoplanctônica em consequência da maior disponibilidade de nutrientes oriundos dos efluentes e drenagens do município de Coari (Figura 33).

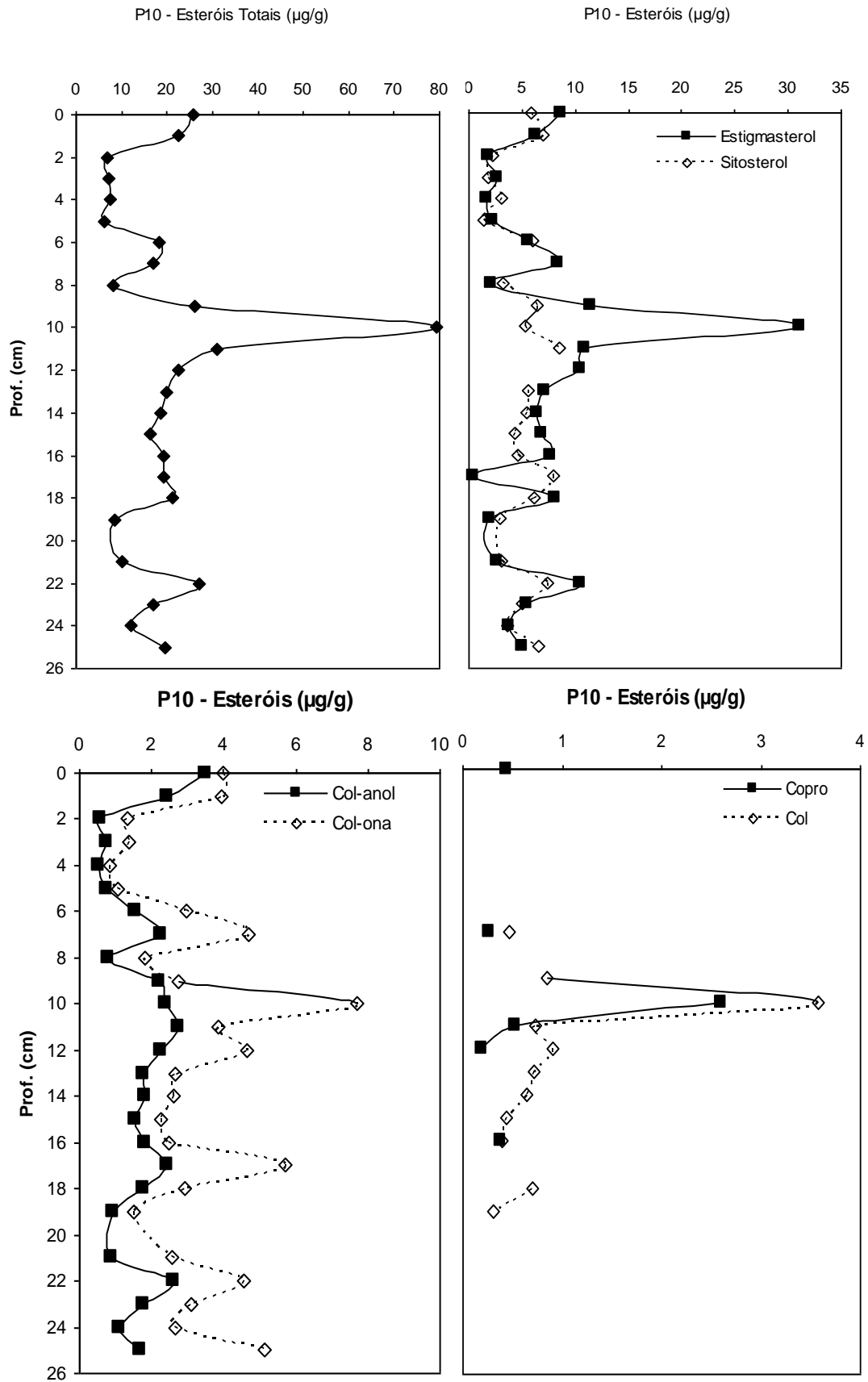


Figura 33. Esteróis versus profundidade

A razão Coprostanol / Colestanol ($5\beta / 5\alpha+5\beta$) acima de 0,3, tem sido utilizada para caracterização de sedimentos sob influência de efluentes domésticos aonde valores acima de 0,7 indicam contaminação fecal. A maioria dos sedimentos do Testemunho P10 não apresentaram coprostanol, sendo o maior valor de 0,5 apenas para a camada de 11-12 cm, indicando neste momento influência de efluentes domésticos conforme (GRIMALT *et al.*,1990).

A Tabela XXI compara os valores deste estudo com outros valores obtidos no Brasil e no mundo.

Tabela XXI. Concentração de coprostanol no Brasil e no mundo ($\mu\text{g/g}$).

Local	Coprostanol ($\mu\text{g/g}$)	Referência
Brasil		
Lago Coari – Sedimentos Superficiais	0,4	Este estudo
Lago Coari – P10	0,2-2,6	
Baía de Sepetiba	n.d. - 4,0	Thomazelli, 2010
Baía de Sepetiba	0,01 – 0,43	Carreira <i>et al.</i> , 2009
Estuário do Rio Capibaribe	0,5 – 7,3	Fernandes <i>et al.</i> , 1999
Baía de Guanabara	0,33 – 40,0	Carreira <i>et al.</i> , 2004
Baía de Guanabara	1,4 – 105	Costa e Carreira, 2005
Araruama	238,0 – 287,0	
São Pedro da Aldeia	n.d. – 79,1	Viana, 2008
Cabo Frio	16,4 – 10,5	
Exterior		
Bacia de Santa Mônica – EUA	0,5 – 5,1	Venkatesan e Kaplan, 1990
Porto de Boston - EUA	0,26 – 12,0	Eganhouse e Sherblom, 2001
Baía de Havana - Cuba	0,41 – 1,10	Grimalt <i>et al.</i> , 1990
Baía de Tóquio – Japão	0,02 – 0,24	Chaloux <i>et al.</i> , 1995
Barcelona – Espanha	1,0 – 390,0	Grimalt e Albaiges, 1990
n.d. – não detectado		

5.4 n-Alcanos

Os hidrocarbonetos alifáticos de origem natural são basicamente derivados da produção biogênica por plantas terrestres, algas e bactérias, embora também inclua contribuições devido à erosão continental e subsequente escoamento superficial (JENG, 2006; MEAD e GONI, 2006; GAO *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2008). Em função da alta especificidade dos hidrocarbonetos nos processos metabólicos, os organismos vivos sintetizam um número reduzido de compostos formados por carbono e hidrogênio, com predomínio de n-alcanos contendo número ímpar de carbono na sua cadeia linear: entre n-C15 a n-C19 para o plâncton, entre n-C20 a n-C25 para macrófitas e entre n-C25 a n-C31 para plantas superiores (VOLKMAN *et al.*, 1992; KILLOPS e KILLOPS, 1993; SALIOT, 1994; FICKEN, 2000).

Os parâmetros utilizados nesse trabalho para os hidrocarbonetos alifáticos foram: n-alcanos individuais do C₁₃ ao C₃₃, total de n-alcanos pares (somatório dos n-alcanos C₁₄ ao C₃₄), variando de 165,28 a 13836,46 ng/g (média de 1.388,25 ± 3.743,67 ng/g) total de n-alcanos ímpares (somatório dos n-alcanos C₁₃ ao C₃₃) variando de 317,3 a 2936,24 ng/g (média de 839,74 ± 674,65 ng/g), total de n-alcanos variando de 482,91 a 16.772,71 ng/g (média de 2.227,99 ± 4.387,46 ng/g) (Tabela XXII). Com base nesses dados verifica-se que 62,3% é atribuído a n-alcanos pares e 37,7% a n-alcanos ímpares.

Estes resultados são considerados típicos de amostras de sedimentos superficiais não contaminados, pois valores menores que 50.000 ng/g de sedimento seco (ZEGOUAGH *et al.*, 1998).

A identificação dos picos de maior concentração dos n-alcanos é de extrema importância na avaliação das possíveis fontes de matéria orgânica sedimentar, pois os grupos de organismos podem ser diferenciados pelos n-alcanos presentes na amostra de sedimento.

A maioria das amostras mostrou uma distribuição com predominância do n-alcano C₃₁, indicando contribuição de matéria orgânica proveniente de plantas vasculares.

O índice de preferência de carbono apresentou uma variação de 0,13 a 3,42 (média de $2,21 \pm 0,87$) indicando uma variação de fontes, pois valores maiores que 1 indicam predominância de plantas vasculares. Como a média foi maior que 1 indica que esta contribuição é predominante. Porém o único valor menor que 1 encontrado na primeira camada do testemunho pode ser relacionada a uma maior contribuição de microorganismos nesta zona de mistura e com isto matéria orgânica degradada, sendo descartado este valor para associações com influência de material petrogênico. Além deste fator valores próximos a 2 também são indicativos de combustão de biomassa.

A Razão entre material terrígeno e aquático (RTA) apresentou valor mínimo de 3,31 e máximo de 116,58 (média de $41,7 \pm 33,90$) confirmando o predomínio de material vascular (Tabela XXIII).

Nos cromatogramas (Figuras 34 e 35) observa-se a ausência de mistura complexa não resolvida característica esta observada em n-alcenos de origem petrogênica, além da presença de encadeamento impar par, onde esta não é observada quando existe contaminação petrogênica

Tabela XXII. Resultados individuais de n-alcenos identificados no testemunho P10. Valores em ng/g.

P10																						
Prof.	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33	C34
0-1	767,83	4,06	249,26	247,69	6,51	413,31	96,32	397,50	69,36	60,36	140,84	177,86	229,78	12019,57	259,79	118,32	434,49	96,32	472,32	251,21	209,72	50,26
1-2						7,98	5,76	19,44	27,92	22,34	42,67	34,55	100,37	40,80	134,14	55,44	259,49	49,79	278,20	142,93	94,59	38,66
2-3					18,90	29,60	24,57	24,74	22,69	16,49	30,64	19,11	51,77	21,60	54,14	21,89	92,40	22,93	99,54	157,90	44,01	23,79
3-4					12,36	25,80	21,89		18,81	15,00	24,04	17,41	52,05	24,60	72,96	35,61	150,75	37,51	173,80	66,26	80,93	18,63
4-5					6,34	10,16	8,84	13,37	13,22	11,71	20,83	16,22	46,63	22,62	61,81	32,12	123,45	29,33	137,22	58,33	62,03	14,98
5-6						6,19	7,01	12,83	14,31	10,94	20,58	14,57	36,64	17,49	45,41	21,84	79,86	20,09	80,19	61,33	33,62	14,61
6-7							6,37	12,62	15,50	12,39	23,63	20,04	49,66	23,48	64,27	29,75	120,05	27,93	122,31	65,64	53,10	
7-8					7,71	12,95	8,80	12,68	15,46	14,46	25,26	19,66	52,92	27,31	75,01	36,71	137,99	0,00	150,94	70,39	69,76	
8-9					8,59	12,90	8,99	14,60	15,05	11,52	26,45	20,47	63,09	32,11	89,82	44,90	162,89	36,44	182,19	121,71	85,14	27,28
9-10						10,23	8,51	13,88	14,61	12,42	30,31	22,81	70,23	35,22	100,08	49,88	188,26	44,65	223,53	161,63	101,62	33,26
10-11					3,57	5,91	7,89	11,66	16,81	16,00	39,86	32,70	117,77	59,25	181,71	88,35	329,88	75,51	386,72	233,94	78,81	185,27
11-12						6,03	5,76	8,88	11,54	11,23	22,62	18,16	56,57	30,22	90,23	48,02	171,90	77,23	202,85	92,08	107,59	232,35
13-14				2,48	7,43	10,19	8,77	13,16	22,04	15,26	43,11	32,85	96,60	45,43	130,75	47,60	240,21	55,59	284,71	247,64	149,11	50,96
média	767,83	4,06	249,26	125,09	8,93	45,94	16,88	46,28	21,33	17,70	37,76	34,34	78,78	953,82	104,63	48,49	191,66	44,10	214,96	133,15	90,00	62,73
s				173,39	4,73	115,94	24,60	110,68	15,12	13,19	31,98	43,63	51,39	3324,86	60,15	27,19	101,22	26,66	114,67	73,18	46,88	74,06
Mín	767,83	4,06	249,26	2,48	3,57	5,91	5,76	8,88	11,54	10,94	20,58	14,57	36,64	17,49	45,41	21,84	79,86	0,00	80,19	58,33	33,62	14,61
Máx	767,83	4,06	249,26	247,69	18,90	413,31	96,32	397,50	69,36	60,36	140,84	177,86	229,78	12019,57	259,79	118,32	434,49	96,32	472,32	251,21	209,72	232,35

Tabela XXIII. Parâmetros de hidrocarbonetos utilizados no testemunho P10.

P10	Total	Total	Total	Total	Total					Razão	
Prof.	n-alcanos pares	n-alcanos ímpares	n-alcanos	C15+C17+C19	C27+C29+C31	R TAR	IPC	?C20	C20?	C20/C20	Cmáx
0-1	13836,46	2936,24	16772,71	352,09	1166,60	3,31	0,13	2182,49	14987,72	0,15	C26
1-2	411,92	943,13	1355,05	5,76	671,82	116,58	2,27	33,18	1341,31	0,02	C31
2-3	338,05	438,67	776,72	43,48	246,07	5,66	1,39	97,81	703,64	0,14	C32
3-4	240,81	607,60	848,41	34,26	397,52	11,60	2,91	60,05	788,36	0,08	C31
4-5	208,84	480,38	689,22	15,18	322,49	21,24	2,87	38,72	663,87	0,06	C31
5-6	165,28	317,63	482,91	7,01	205,46	29,30	2,04	26,04	469,70	0,06	C31
6-7	191,85	454,89	646,74	6,37	306,63	48,14	3,42	18,99	640,37	0,03	C31
7-8	194,17	543,85	738,02	16,51	363,93	22,04	3,39	42,15	708,56	0,06	C31
8-9	321,93	642,22	964,15	17,58	434,90	24,74	2,25	45,08	933,66	0,05	C31
9-10	383,98	737,15	1121,13	8,51	511,87	60,14	2,14	32,63	1102,39	0,03	C31
10-11	708,61	1163,02	1871,63	11,46	898,31	78,40	1,97	29,03	1854,26	0,02	C31
11-12	524,20	669,07	1193,27	5,76	464,98	80,77	1,84	20,66	1181,48	0,02	C34
13-14	521,16	982,73	1503,89	16,21	655,66	40,46	2,06	42,04	1475,01	0,03	C34
média	1388,25	839,74	2227,99	41,55	511,25	41,72	2,21	205,30	2065,41	0,06	
s	3743,67	674,65	4387,46	94,00	275,36	33,90	0,87	594,42	3902,57	0,04	
Mín	165,28	317,63	482,91	5,76	205,46	3,31	0,13	18,99	469,7	0,02	
Máx	13836,46	2936,24	16772,71	352,09	1166,6	116,58	3,42	2182,49	14987,72	0,15	

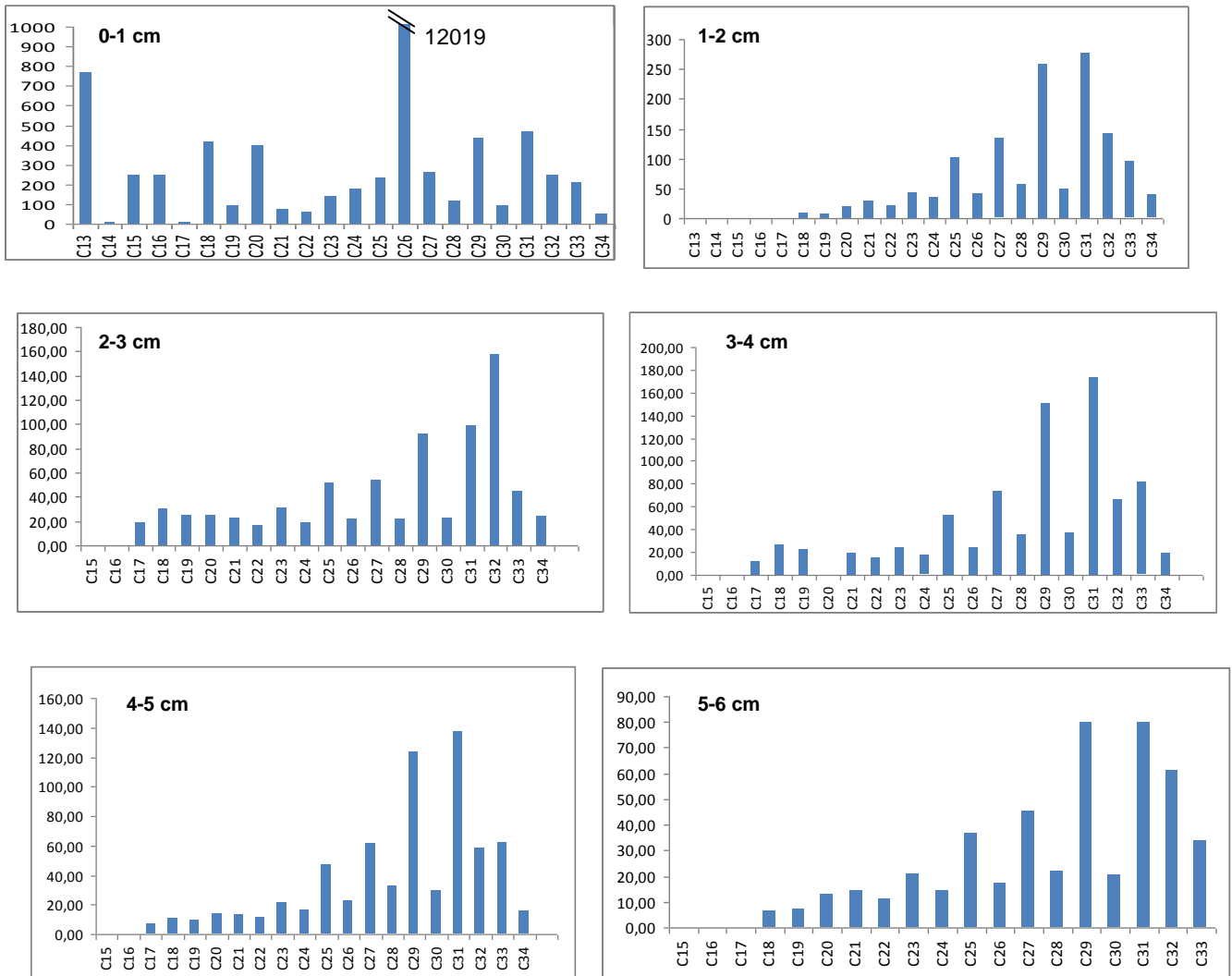


Figura 34 . Distribuição de n-alcenos no testemunho P10 (camadas 0 - 1 a 5 – 6 cm).

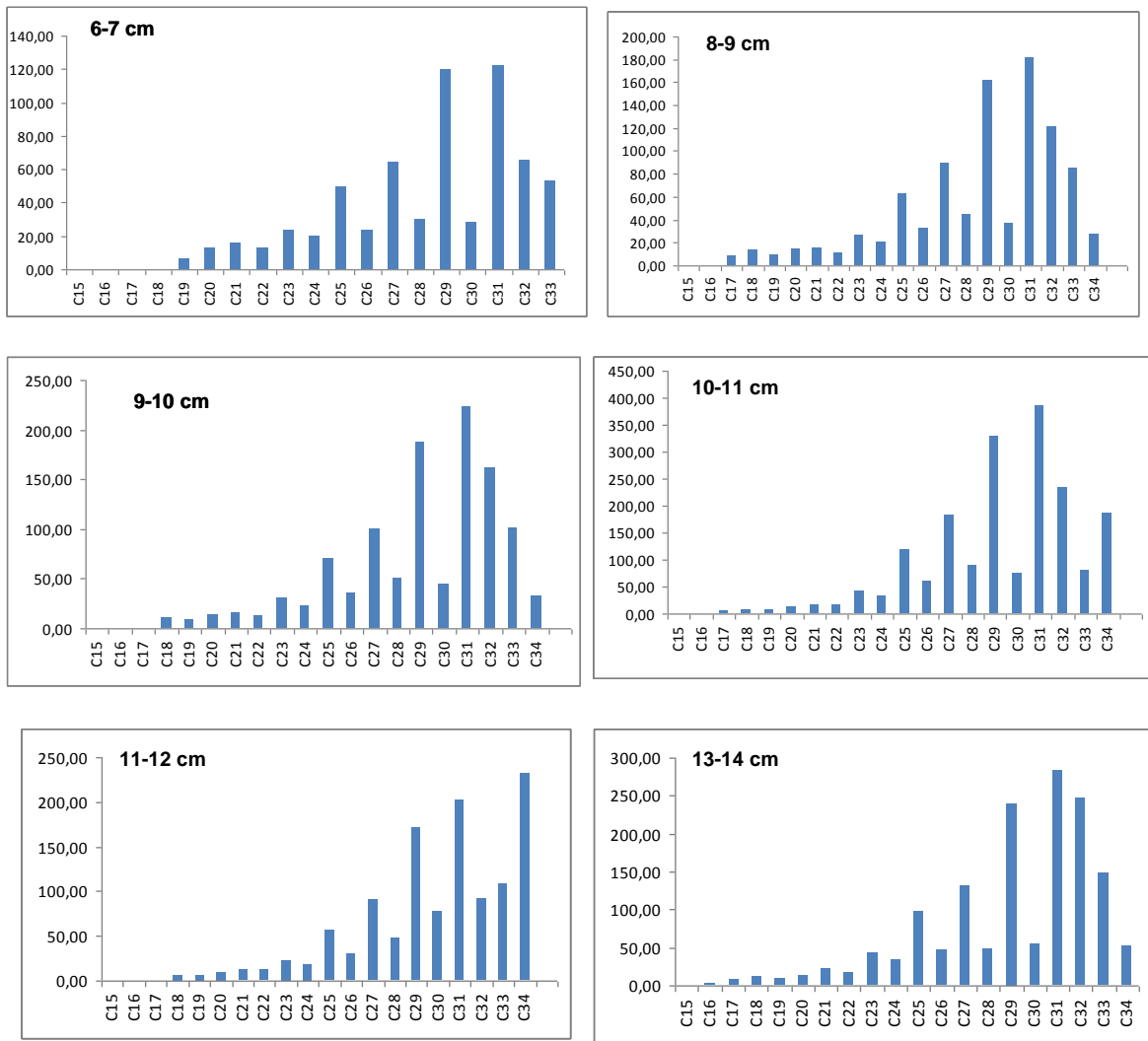


Figura 35. Distribuição de n-alcenos no testemunho P10 (camadas 6-7 a 13-14 cm).

A Tabela XXIV compara os valores deste estudo com outros valores obtidos no Brasil e no mundo.

Tabela XXIV. Concentrações de n-alcenos totais em alguns locais do Brasil e do mundo ($\mu\text{g/g}$).

Local	n-Alcanos Totais ($\mu\text{g/g}$)	Referência
Brasil		
Lago Coari	0,48-16,8	Este estudo
Baía de Sepetiba – RJ	0,1 - 53,5	Thomazelli, 2010
Baía de Sepetiba – RJ	0,1 – 26,4	Thomazelli, 2010
Baía de Sepetiba – RJ	0,3 - 2,7	Silva, 2002
Baía de Sepetiba – RJ	0,2 - 8,6	Figueiredo, 2009
Baía de Sepetiba – RJ	0,3 – 2,7	Carreira et al., 2009
Baía de Guanabara – RJ	0,9 – 6,5	Hamacher, 1996
São Sebastião – SP	0,2 – 4,1	Zanardi et al., 1999
Cananéia – SP	4,7 – 157,9	Nichigma et al., 2001
Santos – SP	0,1 – 14,6	Medeiros, 2000
São Sebastião – SP	0,03 – 4,8	
Santos – SP	1,8 – 4,3	Nishigima <i>et al.</i> , 2001
Litoral do Estado do Rio de Janeiro	<0,007 – 3,2	Taniguchi, 2001
Cabo Frio – RJ*	1,87	Lourenço, 2003
São Sebastião	0,03 – 4,8	Medeiros e Bicego, 2004
Exterior		
Delta Rhone – Mediterrâneo	2,0 – 12,1	Bouloubassi e Saliot, 1993
Alexandria – Egito	7,1 – 142,8	Kassim e Simoneit, 1996
Mar de Creta – Mediterrâneo	0,08 – 0,9	Gogou et al., 2000
Mar Negro	0,1 – 3,4	Readman et al., 2002
	0,09 – 7,55	

Fonte: Adaptado de THOMAZELLI, 2010

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A utilização de marcadores geoquímicos nos sedimentos superficiais destacaram diferenças entre a entrada do Lago e a porção interior, ressaltando uma maior produção e deposição de material orgânico recente no interior do Lago. Foi caracterizada uma mistura de fontes, com predomínio de material autóctone oriundo da produção primária e a presença de restos de plantas vasculares da bacia de drenagem.

A composição elementar do carbono e nitrogênio, assim como a razão entre estes compostos foi de grande valia na caracterização espacial das fontes de matéria orgânica que sedimenta no Lago Coari. Maiores valores de C e N, e C/N próximo a 8 foram encontrados no interior do Lago, confirmando o predomínio da origem autóctone. Em direção a entrada do Lago a lignina oriunda de plantas vasculares aumentou o percentual de sua contribuição apesar dos menores teores de matéria orgânica, indicando a entrada desta fonte também pelo rio Solimões.

Os perfis sedimentares demonstraram maiores oscilações na quantidade de material depositado na entrada do lago e maior estabilidade no interior do Lago. No entanto, foram registrados dois momentos de aumento exponencial de lignina (aos 4 e 18cm) e um de esteróis (10cm). O primeiro, caracterizando a entrada de material proveniente de plantas vasculares, pode ser relacionado a maior perda de solos em regiões expostas a mudanças no coberto da terra durante intensos eventos de chuvas e o segundo a um período de estiagem prolongado, com diminuição do volume de água e intensificação da produção primária.

Os resultados de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) foram considerados típicos de amostras de sedimentos não contaminados. A predominância do n-alceno C29 e C31, indicou que entre os hidrocarbonetos a contribuição de matéria orgânica predominante é proveniente de plantas vasculares. O índice de preferência de carbono (IPC) com média

de 2,21 e a razão entre material terrígeno e aquático (RTA) com média de 41,7 confirmaram esta fonte com contribuição desta biomassa na combustão. Ressaltamos o baixo valor encontrado na primeira camada do perfil sedimentar de dentro do Lago estar relacionado à presença na zona de mistura de maior contribuição de microorganismos e com isto valores típicos de matéria orgânica degradada, sendo descartado este valor para associações com influência de material petrogênico. Da mesma forma, a ausência de mistura complexa não resolvida e encadeamento ímpar par dos compostos de n-alcenos nos cromatogramas confirmam a inexistência de contaminação petrogênica.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, W. S.; SOUZA, N. M., 2008, “Coari: petróleo e sustentabilidade – um exemplo amazônico”. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, n. 17, pp. 69-92.

ALBUQUERQUE, A. R., FORTES, M., 2009, “Análise Morfométrica da Rede de Drenagem da Bacia do Rio Urucu (Coari-AM): Instrumento de Diagnóstico de Erosão”. In: *Encontro de Geógrafos da América Latina, 12º Congresso de Geógrafos da América Latina*, pp. 1-12, Montevideu.

ALBUQUERQUE, A. R. C., OLIVEIRA, E. G., 2010, “Análise sócio-temporal dos impactos ambientais na bacia hidrográfica do Espírito Santo (BR) a partir de 1990”. In: *VI Seminário Latino-americano de Geografia Física: Sustentabilidade da Gaia*, Coimbra - Portugal.

ARAÚJO, H.J.B. 2006, *Inventário florestal a 100% em pequena área sob manejo florestal madeireiro*, Acta Amazônica.

BRASSELL, S., EGLINTON, G, 1983, “The potential of organic geochemical compounds as sedimentary indicators of indicators of upwelling”. In: *Coastal Upwelling Its Sedimentary Record , Part A*, pp. 545-571, Plenum Press, New York.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A., 1993, “Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance”. *Marine Chemistry*, 42: 127-143.

BOURBONNIERE, R. A., TELFORD, S.L., ZIOLKOWSKI, L.A., LEE,J., EVANS, M.S., MEYERS, P.A., 1997, "Biogeochemical marker profiles in cores of dated sediments from Large North American Lakes", *American Chemical Society Symposium*, pp. 133-150, Washington ,DC

CANUEL, E.A., MARTENS, C.S., 2001, "Seasonal variations in the sources and alterations of organic matter associated with recently deposited sediments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 20, pp. 563-577.

CARREIRA, R.S., WAGENER, A.L.R., READMAN, J.W., 2004, "Sterols of sewage contamination in a tropical urban estuary (Guanabara Bay, Brazil): space-time variations". *Estuarine, Coastal and Shelf Research*, v.60, pp. 587-598.

CARREIRA, R.S., RIBEIRO, P.V., SILVA, C.E.M., 2009, "Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destinos de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro". *Química Nova* v. 32 pp. 1805-1811.

CHALAUX, N., TAKADA, H., BAYONA, J.M., 1995, "Molecular markers in Tokyo bay sediments: sources and distribution". *Marine Environmental Research*, v.40, pp.77–92.

COSTA, R.L., CARREIRA, R.S., 2005, "A comparison between faecal sterols and coliform counts in the investigation of sewage contamination in sediments". *Brazilian journal of oceanography*. v.53 , pp.157-167.

CRANWELL, P. A., 1973,"Chain-length distribution of n-alkenes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change". *Freshwater Biology*, v. 3, pp. 287

CRANWELL, P. A., 1984, "Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake". *Organic Geochemistry*, v. 7, pp. 25-37.

CRANWELL, P. A., 1987, "Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II". *Organic Geochemistry*, v 11, pp. 513-527.

CUNHA, H. B. C., 2006, *Hidroquímica dos rios da Amazônia*. Centro Cultural dos Povos da Amazônia – CCPA, Manaus – AM.

CUNHA, T.S.,2010. Avaliação de parâmetros geoquímicos em sedimentos do lago Coari, Amazônia. *Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro , RJ, Brasil*.

DAGG, M., BENNER, R., LOHRENZ, S., LAWRENCE, D., 2004, "Transformation of dissolved and particulate materials on continental shelves influenced by large rivers: plume processes", *Continental Shelf Research*, v. 24, pp. 833–858.

DITTMAR, T., LARA, R.J., 2001, "Molecular evidence for lignin degradation in sulfate-reducing mangrove sediments (Amazonia, Brazil)". *Geochimica et Cosmochimica Acta* v. 65 pp.1417-1428.

EGANHOUSE, R.P., SHERBLOM, P.M., 2001. "Anthropogenic organic contaminants in the effluent of a combined sewer overflow: impact on Boston Harbor". *Marine Environmental Research*. v. 51, pp.51–7.

ERTEL, J.R., HEDGES, J.I., PERDUE, E.M., 1984, "Lignin signature of aquatic humic substances", *Science*, v. 223, n. 4635, pp. 485-487.

ESTEVEES, F. A., 1988, *Fundamentos de limnologia*, Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda.

FARELLA, N., LUCOTTE, P., LOUCHOUARN, P., ROULET, M., 2001, "Deforestation modifying terrestrial organic transport in the Rio Tapajós, Brazilian Amazon", *Organic Geochemistry*, v. 32, pp. 1443-1458.

FARRINGTON, J.W., MEYER, P.A., 1975, "Hydrocarbons in the marine environment". In: EGLINTON, G. (Ed.). *Environmental Chemistry*. London: Chemical Society, pp. 109-136.

FENGEL, D., WEGNER, G., 1984. *Wood, chemistry ultrastructure, reations*, New York: Walter de Gruyter, pp. 167-181.

FERNANDES, M.B., 1999, "Sedimentary 4-desmethyl sterols and n-alkanols in an eutrophic urban estuary, Capiberibe River, Brazil". *The Science of the Total Environment*, v. 231 pp. 1-16.

FERREIRA, S.J.F., CRESTANA, S., ROSS, S.M., MELLO, W., LUIZÃO, F.J., 1995, "A influência do manejo florestal nas características físicas do solo em uma área de floresta de terra firme na Amazônia Central. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. v.2, pp. 1043-1050.

FERREIRA, S.J.F., REICHARDT, K., MIRANDA, F., 1999, "Características físicas de sedimentos e solos de dois lagos na Amazônia Central". *Acta Amazônica*, v. 29 pp. 277-292.

FICKEN, K.J., LI, B., SWAIN, D.L., EGLINTON, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/ floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, v. 31, pp. 745-749.

FIGUEIREDO, L.H.M., 2009, "Non-a-Aromatic Hydrocarbons in recent sediments of Sepetiba and Ilha Grande Bays, Brazil". *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 19 pp.516-527.

FRAXE, T. J. P., PEREIRA, H. S. P., WITKOSKI, A. C., 2007, *Comunidades ribeirinhas Amazônicas: Modos de vida e uso dos recursos naturais*. Organizadores: 00_socioeco_02vol.qxp 23/4/2007 21:05 pp. 3.

FREITAS, ALBUQUERQUE, A. R. C., 2009, "Análise das propriedades físicas de solos de várzes na região do médio Solimões – Coari (AM)". In: *A geografia física aplicada e as dinâmicas de apropriação da natureza. XIII Simpósio Brasileiro De Geografia Física Aplicada*, v. 1, Universidade Federal de Minas Gerais, Viçosa – MG.

GOÑI, M.A., HEDGES, J.L., 1990, "Cutin-derived CuO reaction products from purified cuticles and tree leaves", *Geochimica et Chosmochimica Acta*, v. 54, pp. 3065-3072.

GOÑI, M.A., HEDGES, J.L., 1992, "Lignin dimmers: structures, distribution and potencial geochemical applications", *Geochimica et Chosmochimica Acta*, v. 56, pp. 4025-4043.

GOÑI, M.A., HEDGES, J.L., 1995, "Potential application of cutin-derived CuO reaction for discriminating vascular plant sources in natural environments", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 3073-3081.

GOÑI, M.A., RUTTENBERG, K.C., EGLINGTON, T.I., 1997. "Sources and contribution of terrigenous organic carbon to surface sediments in the gulf of Mexico. *Nature*, London, v. 389, pp. 275-278.

GORDON, E.S., GOÑI, M.A., 2004, "Controls on the distribution and accumulation of terrigenous organic matter in sediments from the Mississippi and Atchafalaya river margin", *Marine Chemistry*, v. 92, n.1-4, pp. 331-352.

GOGOU, A.; BOULOUBASSI, I.; STEPHANOU, E.G. ,2000, "Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surficial sediments". *Marine Chemistry*, V. 68: 265-282.

GRIMALT, J.O., ALBAIGES, J., 1990, "Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (Western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers". *Marine Geology*, v.95, p.207-224.

GRIMALT, J.O., FERNANDEZ, P., BAYONA, J.M., ALBAIGES, J., 1990, "Assessment of faecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters". *Environmental Science & Technology*, v.24, pp. 357-363.

GUERRA, L. V., 2008, *Processos microbiológicos e composição da matéria orgânica relacionados à eutrofização de uma lagoa costeira hipersalina, L. Araruama, RJ*. Dissertação de M.Sc., Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

HAMACHER, C., 1996, *Determinação de hidrocarbonetos em amostras de água e sedimentada Baía de Guanabara*. Dissertação de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro,

HEDGES, J.I., PARKER, P.L., 1976, "Land derived organic matter in surface sediments from Gulf of Mexico", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 40, pp. 1019-1029.

HEDGES, J.I., MANN, .C, 1979, "The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 3, pp. 1803-1807.

HEDGES, J.I., ERTEL, J.R., 1982, "Characterization of lignin by capillary gas chromatography of cupric oxide oxidation products", *Analytical Chemistry*, v. 54, pp. 174-178.

HEDGES, J. I., CLARK, W. A., QUALY, P., RICHEY J. E., DEVON A. H., SANTOS U.M. 1986, "Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River", *Limnology Oceanografic*, v. 31, pp. 717-738.

HEDGES, J.I., CLARK, W.A., COWIE, G.L., 1988, "Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay", *Limnology and Oceanography*, v. 33, pp. 1116-1136.

HEREZEG, A.L., SMITH, A.K., DIGTON, J.C., 2001, "A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N, $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ in sediments", *Applied Geochemistry*, v. 16, pp. 73-78.

HIBAM, 2003, Relatório de Missão do Programa HiBAm, Campanha de medições no rio Solimões, rio Amazonas, várzeas de Marchantaria e no Lago Grande de Curuai 11/03/2003 – 04/04/2003 (Manaus - Tabatinga- Santarém – Manaus)

HOLLERBACH, A., 1985, *Grundlagem der organischen: Geochemie*, Berlin, Springer.

HORBE A.M.C., PAIVA M.R.P., MOTTA M.B., HORBE M.A. 2007, "Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari – AM". *Acta Amazônica*, v. 37, pp. 81-90.

HOSTETTLER, F.D., PEREIRA, W.E., KEVENVOLDEN, A.K., GEEN,A., LUOMA, S.M., EULLER, C.C., ANIMA, R., 1999. A Record of hydrocarbons input to San Francisco Bay as traced by biomarker profiles in surface sediment and sediment cores. *Marine Chemistry*, v. 64, pp. 115-127.

IBGE, 1999. Downloads de Arquivos. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 Maio 2010.

IBGE, 2007. Downloads de Arquivos. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 Maio 2010.

ISOBE, K. O., TARAO, M., ZAKARIA, M., CHIEM, N. H., MINHLE, Y., TAKADA, H., 2002 "Quantitative application of fecal sterols using gas-chromatography - mass spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam". *Environ. Sci. Technol*, v.36, pp. 4497-4507.

ISOBE, K. O.; TARAO, M.; CHIEM, N. H.; MIN, L. Y.; TAKADA, H., 2004 "Applied and Environmental Microbiology, 70, 814.

JAFFÉ, R., HAUSMANN, K., 1995, "Origin and fate of arborinone in sediments of a highly productive lake". *Org. Geochem.*, 22, 231-235.

JAFFÉ R., ELISMÉ T., CABRERA. C., 1996, "Organic geochemistry of seasonally flooded rainforest soils: Molecular composition and early diagenesis of lipid components", *Org. Geochem.*, 25, 9-17.

JAFFÉ, R., MEAD, R. N., HERNANDEZ, M. E., PERALBA, M. C.R., DI GUIDA. O. A., 2001, "Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study", *Organic Geochemistry*, v. 32, pp. 507-526.

JENG, W.-L., HAN, B.C., 1996, "Coprostanol in a sediment core from the anoxic Tan-Shui estuary, Taiwan". *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.42, pp.727–735.

JENG,W.L.; WANG,J., HAN, B.C., 1996, "Coprostanol distribution in marine sediments off Southwestern Taiwan". *Environmental Pollution*, v. 94, pp. 47-52.

JUNK, W.J., 1985, "The Amazon floodplain - a sink or source for organic carbon?" In: *Degens ET, Kempe S, Herrera R, ed. Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*, pp. 267– 283, SCOPE/UNEP.

JUNK. W. J.1995. *Capacidade de suporte de ecossistemas: Amazônia como estudo de caso*. Rio Claro-São Paulo, Centro de Estudos Ambientais

JUNK, W.J. 1997, "General aspects of foodplain ecology with special reference to Amazonian foodplains". In: *The Central Amazonian Foodplain: Ecology of a Pulsing System*. Springer – Verlag, Berlin.

JUNK, W.J., BAYLEY, P.B., SPARKS, R.E., 1989. "The flood pulse concept in river-floodplain systems". In: *Proceedings of the International Large River Symposium*. Can Spec. Publ. Fish. Aquat. Set. 106. pp. 110-127.

KASSIM, T.A. and SIMONEIT, B.R.T., 1996, "Lipid geochemistry of surficial sediments from a coastal environment: Aliphatic hydrocarbons - characterization and sources". *Marine Chemistry*, v. 54, pp. 135-158

KILLOPS, S, KILLOPS, V., 2005, *Introduction to organic geochemistry*. Malden, MA Blackwell Publishing.

LAW, R. J., BISCAYA, J. L., 1994, "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Problems and progress in sampling, analysis and interpretation". *Mar. Pollut. Bull.*, v. 29, pp. 235-241.

LEENHEER, J. A., 1980, "Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin", *Acta Amazonica v.10* , pp. 515-526.

LIMA, H.N., TEIXEIRA, W.G., SOUZA,K.W., 2007, *Comunidades ribeirinhas Amazônicas: Modos de vida e uso dos recursos naturais*. Organizadores: 00_socioeco_02vol.qxp 23/4/2007 21:05 pp. 3.

LOUCHOARN, P., LUCOTTE, M., CANUEL, R., GANGNE, J-P; RICHARD, L-F., 1997, "Sources and early diagenesis of lignin and bulk organic matter in the sediments of lower St. Lawrence Estuary and Saguenay Fjord", *Marine Geochemistry*, v. 58, pp. 3-26.

LOUCHOARN, P.; AMON, R. M. W.; DUAN, S.; PONDELL, C.; SEWARD, S. M.; WHITE, N. 2010, "Analysis of lignin-derived phenols in standard reference materials and ocean dissolved organic matter by gas chromatography/tandem mass spectrometry", *Marine Chemistry*, v.118, n.1/2, pp. 85-97.

MACEDO, R. S. ; TEIXEIRA, W. G. ; MARTINS, G.C. ; RODRIGUES, M. R. L., 2007, "Índice de erosividade da chuva em Coari-AM". In: XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Gramado - RS.

MARTINELLI L.A., VITORIA R.L., DAMATTE J.L.I., RICHEY J.E., DEVOL A.H., 1993, "Chemical and mineralogical composition of Amazon River floodplain sediments, Brazil", *Applied Geochemistry*, v. 8, pp. 391-402.

MEADE, R.H.; NORDIN, JR., C.F., CURTIS, W.F., RODRIGUES, F.M.C., VALE, C.M., EDMOND, J.M., 1979, "Transporte de sedimentos no Rio Amazonas", *Acta Amazônica*, v. 9, pp. 543-547.

MEDEIROS, P.M. & BÍCEGO, M.C., 2004, "Investigation of natural and anthropogenic hydrocarbon inputs in sediments using geochemical markers. I. Santos, SP- Brazil". *Marine Pollution Bulletin*, v. 49, pp. 761-769.

MEYERS, P. A., ISHIWATARI, R., 1993a, "The early diagenesis of organic matter in lacustrine sediments. In: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), *Organic Chemistry*, Chapter 8, pp. 185-209, Plenum Press, New York.

MEYERS, P. A., ISHIWATARI, R., 1993b. "Lacustrine organic geochemistry – an overview of organic matter sources and diagenesis in lake sediments", *Organic Geochemistry*, v. 20, pp. 867-900.

MEYERS, P. A., 1994, "Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter", *Chemical Geology*, v. 114, pp. 289 – 302.

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

MEYERS, P. A., 2003, "Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes". *Organic geochemistry*, v. 34, pp. 261-289.

MUDGE, S.M., DUCE, C.E., 2005, "Identifying the source, transport path and sinks of sewage derived organic matter". *Environmental Pollution*, v.136, pp. 209-220.

NAZARIO, M.G., 2008, *Origem e destino da matéria orgânica do sistema Lagunar Mandaú-Manguaba-AI, Brasil: sinais de açúcar*. Dissertação de M.Sc., Geociências/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R., BICEGO, M.C., *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananneia, SP Brazil*. *Marine Pollution Bulletin* v. 42 pp. 1064-1072, 2001.

NISHIMURA, M. 1982, "5 β -isomers of stanols and stanones as potential markers of sedimentary organic quality and depositional paleoenvironments". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46 pp. 611-627.

NRC-National Research Council, 2003, *Oil in the sea III: Inputs, fates and effects*. Washington D.C, National Academy Press. Disponível em: <http://www.nap.edu/about/availpdf.phtml>. Acesso em 2010.

OLIVEIRA, T. C. S., 2007, *Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus)*. Tese de D.Sc. PUC, Rio de Janeiro, RJ.

PACHECO, A.M.F., PINHEIRO, P. S., SCOSS, L. M., CAMARGO, M. & CEOTTO, P.C., 2001, “Estrutura da Ictiofauna Associada a Bancos de Macrófitas Flutuantes em uma Área de Várzea do Rio Solimões, AM”, *Curso de Campo Ecologia da Floresta Amazônica*, Manaus – AM, INPA.

PEMPKOWIAK, J., TYLMANN, W., STANISZEWSKI, A., GOLEBIEWSKI, R., 2006, “Lignin depolymerization products as biomarkers of the organic matter sedimentary record in ²¹⁰Pb-Cs-dated lake sediments”. *Organic Geochemistry*, v. 37, pp. 1452-1464.

PETERS, K. E., MOLDOWAN, J.M., 1993, *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.

PIEDEDE M.T.F, JUNK, W.J., LONG, S.P., 1997, “Nutrient dynamics of the highly productive C4 macrophyte *Echinochloa polystachya* on the Amazon floodplain”, *Functional Ecology*, v. 11, pp. 60–65.

PRAIA, R.S., SANTOS, H.M.C., PINTO, A.G.N., SILVA, M.E.T, 2010, “Caracterização física e química preliminar da água do Lago de Coari”. *Anais do I Seminário Internacional de Ciências do Ambiente e Sustentabilidade na Amazônia*, pp . 2-8, Amazonas.

PRATT, C., LEEMING, R., 2008, “Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A

microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions”. *Organic Geochemistry* (in press).

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

READMAN, J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., MEE, L. D., 2005, “The use of steroid markers to assess sewage contamination of the Black Sea”. *Mar. Pollut. Bull*, v. 50, pp. 310.

REZENDE, C.E., PFEIFFER, W.C., MARTINELLI, L.A. , TSAMAKIS, E., HEDGES, J.I., KEIL, R.G., 2010, “Lignin phenols used to infer organic matter sources to Sepetiba Bay e RJ Brazil”. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v.87, pp. 479-486.

RIELEY, G., COLLIER, R.J., JONES, D.M., EGLINTON, G., 1991. “The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* v. 17, pp. 901-912.

SALIOT, A., 1994, *Marine Organic Biogeochemistry*, Oceanis.

SALIOT, H., 1985, *Amazônia: Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais*. Rio de Janeiro, Ed. Vozes Ltda.

SALIOT, A.; PARRISH, C. C.; SADOUNI, N.; BOULOUBASSI, I.; FILLAUX, J. & CAWETT, G. 2002, “Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwest Black Sea mixing zone”. *Marine Chemistry*, v. 79, pp. 242-259.

SANTOS, E. S. ,2007, *Aplicação de marcadores geoquímicos para a avaliação dos impactos das barragens nos sedimentos do estuário do Rio São Francisco (Al/Se)*. Tese de D.SC., Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

SHAH, V.G., DUNSTAN, R.H., GEARY, P.M., COOMBES, P., ROBERTS, T.K. and VON NAGY FELSOBUKY, E. , 2007, "Evaluating potential applications of faecal sterols in distinguishing sources of faecal contamination from mixed faecal samples". *Water_Research: Special issue on Identifying Sources of Fecal Contamination*, v.41, pp. 3691-3700.

SILVA, C.E.M., 2002, *Estudo sobre a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos da Baía de Sepetiba*. Trabalho de conclusão de curso de graduação UERJ - Rio de Janeiro.

SILVA, P.M.2006, *Visualização científica de um fenômeno hidrológico na Amazônia com variação sazonal*. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro , RJ, Brasil.

SILVA, L.S.V., 2007, *Aplicação do uso de biomarcadores em estudo paleoambiental do Lago Mar Chiquita, Argentina*. Tese de D.Sc., Instituto de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ

SILVA, W. C. S., 2008, *Aplicação da técnica de Modelo Linear de Mistura Espectral (MLME) para o mapeamento de diferentes tipos de água no Rio Solimões e no Lago de Coari utilizando Imagens Landsat-5 TM*. Tese de M.Sc.COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro , RJ, Brasil.

SIOLI, H, 1984, "The Amazon and its main affluents: hydrography, morphology of the river courses, and river types". In: *the Amazon, Limnology and landscape ecology of a mighty tropical river and its basin*, pp. 127-165, Junk Publ., Dordrecht.

SIOLI, H., 1985, *Amazônia - Fundamentos da ecologia da maior região de florestas tropicais*. Rio Janeiro - Editora Vozes

SCHUBART, H.O.R., 1983 "Ecologia e utilização das florestas". Amazônia desenvolvimento, integração e ecologia,.São Paulo, Brasiliense.

THOMAZELLI, F.F., 2005, *Hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos totais em sedimentos da Baía de Sepetiba/RJ*. Dissertação de M.Sc., Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

THOMAZELLI, F.F., 2010, *Composição da matéria orgânica no gradiente estuarino da Baía de Sepetiba/RJ*. Tese de D.SC., Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H, 1984, *Petroleum Formation and Occurrence*, 2⁰ ed. Berlin, Springer-Verlag.

UNEP/IOC/IAEA, 1992, "Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments", *Marine Pollution Studies* n. 20, pp. 75.

VENKATESAN, M.I., KAPLAN, I.R., 1990, "Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica Basin, southern California". *Environmental Science & Technology*, v.24, pp.208–214.

VOLKMAN, J. K., 1986, "A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter". *Organic Geochemistry*, v.9 (2), p.83-99.

VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, D.G., NEILL G.P., BAVOR H.Jr. JR., 1992, "Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments", *Science. of The Total Environment*, v.112, pp. 203-219.

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

VOLKMAN, J.K., REVILL, A.T., MURRAY, A.P., 1997, "Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons in aquatic environments". In: *EGANHOUSE, R.P. (Ed.). Molecular Markers in Environmental Geochemistry. American Chemical Society*, cap. 8, pp. 110-132, Washington, DC.

WAKEHAN, S.G., 1995, Lipid biomarkers for heterotrophic alteration of suspended particulate organic matter in oxygenated anoxic water columns of the ocean. *Deep-Sea Research*, v.42, pp.1749-1771.

WATERSON, E.J. CANUEL, E.A., 2008, "Sources of sedimentary organic matter in the Mississippi River and adjacent Gulf of Mexico as revealed by lipid biomarker and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOC}}$ analyses". *Org. Geochem.* v. 39, pp. 422-439.

WITTMANN, F., JUNKA, W. J., PIEDADE, M.T.F., 2004, "The varzea forests in Amazonia: flooding and the highly dynamic geomorphology interact with natural forest succession", *Forest Ecology and Management* v. 196, pp. 199–212.

WORBES, M., KLINGE, H., REVIILLA, J.D., MARTIUS, C., 1992, "On the dynamics, floristic subdivision and geographical distribution of várzea forests in central Amazonia", *Journal Vegetation Science*, v. 3, pp. 553-564.

ZEGOUAGH, Y., DERENNE, S., LARGEAU, C., BARDOUX, G., MARIOTTI, A., 1998. "Organic matter sources and early diagenetic alterations in Arctic surface sediments (Lena River Delta and Laptev Sea, Eastern Siberia). II. Molecular and isotopic studies of hydrocarbons". *Organic Geochemistry*, v. 28, pp. 571-583.

ZIMMERMAN, A.R., CANUEL, E.A., 2002, "A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition", *Marine Chemistry*, v.47, pp.190-201.

ZOCATELLI, R.O., 2005, *Composição da matéria orgânica em função de eventos paleoclimáticos na Lagoa do Caçó, Maranhão, Brasil*. Dissertação de M.Sc., Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

ZOCATELLI, R.O., 2009, *Reconstrução paleoambiental holocênica através de registros de marcadores orgânicos na região amazônica e nordeste do Brasil*. Tese de D.Sc., Geoquímica/UFF, Niterói, RJ, Brasil.

ZOGHBI, M.G.B., ANDRADE, E.H.A, SANTOS, A.S., SILVIA, M.H., MAIA, J.G.S., "Constituintes voláteis de espécies de Lauraceae com ocorrência na Floresta Nacional de Caxiuanã – Melgaço – PA". In: Estação Científica Ferreira – Dez anos de pesquisa na Amazônia, CBO_014.