ANÁLISE GEOQUÍMICA DE BIOMARCADORES EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DE COARI - AMAZONAS, BRASIL

Marcela Moreno Berg

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.

Orientador(es): Luiz Landau
Celeste Yara dos Santos Siqueira

Rio de Janeiro
Agosto de 2013

ANÁLISE GEOQUÍMICA DE BIOMARCADORES EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DE COARI - AMAZONAS, BRASIL

Marcela Moreno Berg

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.

_____

Profª. Celeste Yara dos Santos Siqueira, D.Sc.

_____

Prof. Fernando Pellon de Miranda, Ph.D.

_____

Profª. Michelle Jakeline Cunha Rezende, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
AGOSTO DE 2013

Berg, Marcela Moreno

Análise Geoquímica de Biomarcadores em Sedimentos na Região de Coari – Amazonas, Brasil/ Marcela Moreno Berg. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XVII, 160 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador(es): Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 91-107.

1. Geoquímica. 2. Biomarcadores. 3. Coari. I. Landau, Luiz, *et al*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar aquilo que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

(Arthur Schopenhauer)

Dedico este trabalho aos meus pais que me apoiaram e ensinaram a perseguir meu ideal com dedicação, coragem e persistência!

AGRADECIMENTOS

Escrever uma dissertação de Mestrado não é um processo simples, envolve muita dedicação, esforço, e superação. Mas, apesar de ser um trabalho solitário, muitas pessoas contribuíram de forma direta ou indireta para que este trabalho se realizasse. A estas pessoas devo meus agradecimentos:

- Primeiramente a Deus, pelo dom da vida e pelo seu infinito amor e bondade, sem este suporte não teria chegado até aqui.

- À minha família, que sempre me motivou a lutar pelos meus sonhos e não me deixou desistir, agradeço pelo amor, carinho e apoio incondicional que me deram durante toda a minha vida.

- À professora Celeste Yara, pela amizade, confiança e valoroso conhecimento cedido.

- Ao professor Luiz Landau, pelas oportunidades, apoio e confiança.

- A todos os amigos que fiz durante o mestrado e que me acompanharam nesta difícil e gratificante jornada dentro ou fora da faculdade sempre me apoiando.

- A todos amigos de longa data que acompanharam toda a mudança de vida que passei com o início do mestrado e que puderam entender minhas muitas ausências por falta de tempo e distâncias.

- A todos amigos que me ajudaram e/ou me acompanharam no LAGEQUIM durante este trabalho e também a Soraya e o Vinícius pelo suporte técnico nas análises cromatográficas.

- A todos do programa da Engenharia Civil, em especial ao pessoal da secretária acadêmica, da coordenação do Petróleo e Gás e do laboratório de informática pela amizade e apoio.

- À ANP, pelo apoio financeiro.

- Aos professores presentes na banca, desde já agradeço a presença e sugestões.

- A todos que, de alguma forma, estiveram comigo durante este período e me apoiaram de forma direta ou indireta.

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

ANÁLISE GEOQUÍMICA DE BIOMARCADORES EM SEDIMENTOS NA REGIÃO DE COARI – AMAZONAS, BRASIL

Marcela Moreno Berg

Agosto/2013

Orientadores: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Programa: Engenharia Civil

A Amazônia possui grande relevância mundial devido a sua biodiversidade e reservas de água doce. Com o aumento das atividades industriais e o descobrimento da província petrolífera do Urucu, tornam-se necessárias medidas de prevenção e monitoramento da região para evitar possíveis danos ao ambiente. A análise geoquímica de biomarcadores permite distinguir as contribuições de fontes biogênicas e antropogênicas da matéria orgânica. O presente trabalho tem como objetivo caracterizar o impacto ambiental de atividades antrópicas no Lago Coari através da análise geoquímica de sedimentos superficiais. As três amostras de sedimentos superficiais do Rio Solimões e as sete amostras do Lago Coari foram extraídas com ultrassom, separadas por cromatografia líquida e analisadas por cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização em chama (CG/DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM). Os resultados revelaram que a maior parte dos compostos é oriunda de plantas e fontes biogênicas. Porém, compostos de origem de queima de biomassa e uma pequena contribuição de matéria orgânica oriunda de descargas domésticas foram detectados. Não foi identificado nenhum vestígio de contaminação por petróleo nos sedimentos.

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

GEOCHEMICAL ANALYSIS OF BIOMARKERS IN SEDIMENTS OF THE COARI REGION - AMAZONAS, BRAZIL

Marcela Moreno Berg

August/2013

Advisors: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Department: Civil Engineering

The Amazon region has great global importance due to it's biodiversity and freshwater reserves.The increase in industrial activities and the discovery of the Urucu oil province made necessary prevention measures and monitoring of this area to avoid possible damage to the environment. The geochemical analysis of biomarkers allows the destination between the contribution of biogenic and anthropogenic sources for the organic matter. The present work aims to characterize the environmental impact of human activities in the Coari Lake by geochemical analysis of surface sediments.Three samples of surface sediments collected in the Solimões River and seven samples obtained in the Coari Lake were ultrasonically extracted, separated by liquid chromatography and further analyzed by gas chromatography-flame ionization detector (GC/FID) and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Results showed that the major part of compounds is derived from plants and biogenic sources. However, compounds originated from biomass burning and a small amount of organic matter derived from domestic discharges were detected. In the sediments, no trace of oil pollution was detected.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução 1

1.1. Considerações Iniciais 1

1.2. Motivação 4

1.3. Objetivos 7

1.3.1. Objetivo Geral 7

1.3.2. Objetivos Específicos 7

1.4. Trabalhos Anteriores na Região Investigada 8

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica 10

Capítulo 3 - Área de Estudo 35

Capítulo 4 - Metodologia Experimental 40

4.1. Amostragem e Armazenamento das Amostras 40

4.2. Limpeza do Material e Tratamento dos Reagentes 43

4.3.Extração por Ultrassom 44

4.4. Preparo da Amostra 44

4.5. Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em coluna). 44

4.6. Análise da Fração de Compostos Oxigenados 45

4.7. Análise por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (CG/DIC) 46

4.8. Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM) 47

4.9. Identificação e Quantificação dos Compostos 48

4.10. Critérios de Qualidade 49

Capítulo 5 - Resultados e Discussão 51

5.1. Hidrocarbonetos Alifáticos 51

5.1.1. *n*-Alcanos 53

5.1.2. Pristano e Fitano 55

5.1.3. Hopanos 56

5.2. Hidrocarbonetos Aromáticos 60

5.2.1 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Incluídos na Lista de Poluentes Prioritários pela USEPA 69

5.3. Compostos Oxigenados 74

5.3.1. Cetonas 75

5.3.2. Ácidos Carboxílicos 79

5.3.3. Esteróis e Estanonas 82

6. Conclusões 89

7. Referências Bibliográficas 91

8. Anexos 108

Anexo A - Cromatogramas de Íons Parciais dos *n*-Alcanos 108

Anexo B - Cromatogramas de Íons Parciais dos Hopanos 114

Anexo C - Cromatogramas de Íons Totais da Fração de Hidrocarbonetos Aromáticos 120

Anexo D - Cromatogramas da Fração de Compostos Oxigenados 126

Anexo E - Espectros de massas 142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da concentração do poluente no Rio Solimões através da simulação (a) 6 horas, (b) 12 horas e (b) 24 horas após o possível derrame (Júnior *et al.*, 2008). 6

Figura 2: Esquema de degradação do fitol em fitano e pristano (LIMA, 2012, adaptada de KILLOPS & KILLOPS, 2005)..... 15

Figura 3: Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (modificada de PETERS & MOLDOWAN, 1993). 17

Figura 4: Estrutura dos 16 HPAs listados pela USEPA como prioridade no controle de poluentes ambientais (PETERS & MOLDOWAN, 1993)..... 19

Figura 5: HPAs de origem biogênica (Readman *et al*., 2002; Stefens, 2006). 20

Figura 6: Estrutura básica de um esteróide (LOURENÇO, 2003). 24

Figura 7: Biossíntese dos estenóis a partir do precursor esqualeno (STEFENS, 2006).28

Figura 8: Formação dos 5β- e 5α- estanóis no ambiente natural e no intestino de animais a partir de seus precursores estenóis (STEFENS, 2006). 29

Figura 9: (A) Vista panorâmica do terminal TESOL da Petrobras na margem direita do Rio Solimões (Fonte: www.portalamazonia.com.br), (B) Vista panorâmica da cidade de Coari e encontro do Rio Solimões e Lago Coari (Fonte: www.mds.gov.br). 38

Figura 10: Vista panorâmica e em detalhe aproximado da Província Petrolífera do Urucu. Fonte: Dado cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth*, 2007. 39

Figura 11: Imagem *Quickbird* mostrando os pontos de amostragem no Lago Coari (a) e Rio Solimões (b). Fonte: Dado cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth*, 2007. 41

Figura 12: Imagem *Quickbird* mostrando uma visão geral da área de estudo. Fonte: Dado cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth* 2007. 42

Figura 13: Coleta de sedimento superficial com draga Van Veen. 43

Figura 14: (a) Sedimento seco e macerado, (b) Extração em ultrassom com solução de diclorometano: metanol (9:1), (c) Amostras após extração, (d) Extrato rotaevaporado e (e) Fração 3 sendo recolhida da coluna cromatográfica. 45

Figura 15: Reação de derivatização dos esteróis (MARTINS, 2001; HERNANDES, 2009). 46
Figura 16: Fluxograma da análise das amostras de sedimentos. 48
Figura 17: Resultado do teste de Grob na coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, *Agilent Technologies, USA* (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, df =0,25 µm). 50
Figura 18: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos alifáticos do ponto T1. 51
Figura 19: Cromatograma de íon *m/z* 85 representativo dos *n*-alcanos no ponto S10.. 54
Figura 20: Cromatograma de íon *m/z* 191, (a) do ponto T2 no Rio Solimões e (b) do ponto S7 no Lago Coari. 58
Figura 21: Distribuição da concentração do Des-A-Lupano nas amostras em estudo.. 60
Figura 22: Cromatograma total da fração de hidrocarbonetos aromáticos (a) do Rio Solimões, no ponto T2 e (b) do Lago Coari, ponto S4 62
Figura 23: Distribuição de perileno no pontos do Rio Solimões 63
Figura 24: Distribuição de perileno no pontos do Lago Coari. 64
Figura 25: Distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras T1, T2, T3, S4. 65
Figura 26: Distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras S5, S6, S7, S8. 66
Figura 27: Distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras S9, S10. 67
Figura 28: Estrutura química da α e β-amirina. 68
Figura 29: Distribuição dos HPAs prioritários nas amostras superficiais. 70
Figura 30: Concentração Total de HPAs incluídos na lista de poluentes prioritários pela USEPA em todos os pontos de amostragem. 71
Figura 31: Gráfico de resultados das razões diagnósticas calculadas, (a) razão Fe/An, (b) razão An/(An + Fe), (c) razão Fl/Pi, (d) razão Fl/(Fl + Pi) 74
Figura 32: Cromatograma de íons *m/z* 58 característico de cetonas da amostra S4. 75
Figura 33: Total de *n*-cetonas nas amostras. 76
Figura 34: Cromatograma de íon (*m/z* 74) da fração de compostos polares característico de ácidos carboxílicos da amostra S4. 79
Figura 35: Concentração total de *n*-ácidos nas amostras. 80

Figura 36: Cromatograma de íons totais da amostra S4 da fração de compostos polares. 83
Figura 37: Distribuição dos esteróis conforme número de carbonos. 85
Figura 38: Concentração de coprostanol nos pontos amostrados. 87
Figura 39: (a) Razão % Cop + e-cop/ esteróis totais, (b) Razão 5β/(5β + 5α) colestan-3β-ona. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de $C_{máx}$ de acordo com suas fontes. 12
Tabela 2: Valores de IPC para várias fontes de *n*-alcanos. 13
Tabela 3: Estrutura de alguns HPAs separados de acordo com sua estabilidade (adaptado de SILVA, 2004; YUNKER & MACDONALD, 1995). 22
Tabela 4: Indicação de fontes de acordo com as proporções relativas de HPAs (Sicre *et al*., 1987; MENICONI, 2007). 23
Tabela 5: Esteróis encontrados em sedimentos (modificada de STEFENS, 2006)..... 25
Tabela 6: Esteróis de fontes biogênicas (STEFENS, 2006). 30
Tabela 7: Razões utilizadas para avaliação de aporte fecal antropogênico. 31
Tabela 8: Coordenadas geográficas de todos os locais amostrados. 40
Tabela 9: Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em ng/g. 52
Tabela 10: Resultados da concentração de *n*-alcanos totais e cálculos de índices para a fração de hidrocarbonetos alifáticos. 55
Tabela 11: Hopanos identificados nas amostras 56
Tabela 12: Hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras (ng/g). 61
Tabela 13: Valores orientadores de concentrações de HPAs em solos da CONAMA 420/2009 72
Tabela 14: Resultados das razões diagnósticos usadas neste trabalho. 73
Tabela 15: Concentração dos isoprenóides e triterpenóides presentes nas amostras. ... 75
Tabela 16: Concentração das *n*-cetonas (ng/g) nos sedimentos. 78
Tabela 17: Concentração de *n*-ácidos (ng/g) nos sedimentos. 81
Tabela 18: Concentração dos compostos esteróides (ng/g) nos sedimentos. 84

LISTA DE ABREVIAÇÕES

An – ANTRACENO

BSTFA – N,O-BIS(TRIMETIL-SILIL-TRIFLÚOR ACETAMIDA)

C/N – CARBONO/NITROGÊNIO

CG/DIC – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A DETECTOR POR IONIZAÇÃO EM CHAMA

CG/EM – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Cmáx – COMPOSTO MAIS ABUNDANTE NA AMOSTRA

Cop - COPROSTANOL

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE

COPPE– INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA

e-Cop – EPICOPROSTANOL

USEPA – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY OF UNITED STATES

Fe - FENANTRENO

Fit –FITANO

Fl – FLUORANTENO

GC/FID– GAS CHROMATOGRAPHY-FLAME IONIZATION DETECTOR

GC/MS– GAS CHROMATOGRAPHY-MASS SPECTROMETRY

GLP – GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO

GPS – GLOBAL POSITIONING SYSTEM

HMW – HIGH MOLECULAR WEIGHT

HPAs – HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

INPA – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS DA AMAZÔNIA

IPC – ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO

IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

LMW – LOW MOLECULAR WEIGHT

M/Z – RAZÃO MASSA/CARGA

Pi – PIRENO

PIATAM – POTENCIAIS IMPACTOS E RISCOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS NA AMAZÔNIA

PPU – PROVÍNCIA PETROLÍFERA DE URUCU

Pri –PRISTANO

REMAN – REFINARIA ISAAC SABBÁ OU REFINARIA DE MANAUS

RTA – RAZÃO ENTRE O MATERIAL TERRÍGENO E AQUÁTICO

TESOL – TERMINAL SOLIMÕES

UCM – UNRESOLVED COMPLEX MIXTURE

UFAM – UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

VI – VALOR DE INTERVENÇÃO

VP – VALOR DE PREVENÇÃO

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Considerações Iniciais

De acordo com TUNDISI & TUNDISI (2008), lago é o nome genérico dado a toda massa de água que se acumula de forma natural numa depressão topográfica, totalmente cercada por terra. Os lagos têm forma, tamanho e profundidades diferentes e podem ser de água doce, salobra ou salgada. A principal característica dos ambientes lacustres é sua baixa hidrodinâmica, que permite a deposição de materiais de granulometria fina, tais como silte e argila, que normalmente ficariam em suspensão em ambientes mais agitados.

A matéria orgânica sedimentar consiste principalmente de macromoléculas insolúveis em água e pode ser derivada diretamente de organismos, bem como geradas por polimerização ou condensação de moléculas orgânicas menores (KILLOPS & KILLOPS, 2005). A camada de sedimento superficial representa a zona de transição onde a matéria orgânica biológica é transformada em matéria orgânica fossilizada (PETERS & MOLDOWAN, 1993; OLIVEIRA, 2010).

Os sedimentos, ao se acumularem no fundo dos rios e lagos, estocam com eles substâncias de origem natural ou antrópica. Assim, representam o ambiente apropriado para a avaliação espaço-temporal de contaminação e da transformação de contaminantes quando se fazem análises de poços (ESTEVES, 1988; OLIVEIRA, 2007).

No ambiente lacustre, pode haver mais de 90 % de degradação da matéria orgânica entre a superfície do lago e a interface água/sedimento. Geralmente, têm-se como fonte

de matéria orgânica biogênica em lagos os organismos aquáticos e os restos de plantas oriundos das adjacências da bacia (LALLIER-VERGES *et al.*, 1993; SILVA, 2007a).

Os detritos partículados resultantes de plantas aquáticas e terrestres representam a fonte primária de matéria orgânica depositada na bacia de drenagem (ESTEVES, 1988).

De acordo com seu sistema vascular, as plantas podem ser divididas em dois grupos:

(a) Plantas não vasculares ou avasculares, que não apresentam vasos condutores de seiva (por exemplo, as algas);

(b) Plantas vasculares, que apresentam vasos condutores de seiva (por exemplo, gramíneas, arbustos e árvores).

As plantas avasculares são de pequeno porte, atingindo no máximo 30 centímetros e não produzem frutos, flores ou sementes, sendo chamadas de briófitas. As plantas vasculares, as traqueófitas, constituem o grupo que inclui as plantas terrestres atualmente dominantes, ou seja, as pteridófitas e todas as espermáficas, que são aquelas com sementes (Gimnospermas e Angiospermas) (CURTIS,1977; PAVIN, 2001). As plantas vasculares estão presentes no ambiente terrestre e partes rasas dos ambientes aquáticos (macrófitas aquáticas flutuantes, submersas e enraizadas). A contribuição destes dois grupos de plantas depende muito da geomorfologia do lago e da topografia da bacia de drenagem (SILVA, 2007a).

O tipo de comunidade biológica que habita um lago e sua bacia de drenagem resulta em matéria orgânica com composição química bem distinta. Mudanças na estrutura das comunidades desta biota acarretam variações nas quantidades e tipos de materiais orgânicos depositados (SILVA, 2007a).

A matéria orgânica proveniente de fontes de origem terrestre é transportada por meio de sua bacia de drenagem até suas áreas deposicionais (HEDGES *et al*., 1988). Os processos de transporte, produção, acumulação, ciclagem e deposição da matéria orgânica ficam gravados nos sedimentos e podem ser esclarecidos por meio dos marcadores moleculares (PORTES, 2010).

Os marcadores moleculares ou biomarcadores são compostos de origem biogênica ou antropogênica que se apresentam bem conservados nos sedimentos e cuja identificação em ambientes naturais permite fazer inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica (SIMONEIT, 1984; FARIAS, 2006).

O conjunto de modificações que afetam os produtos de produção primária durante os primeiros estágios de deposição, excluindo alteração superficial e metamorfismo, denomina-se diagênese. Os principais responsáveis pelas transformações diagenéticas são os agentes biológicos, apesar de algumas transformações serem catalisadas na superfície dos argilominerais (KILLOPS & KILLOPS, 2005; OLIVEIRA, 2010).

A resistência à degradação de grupos lipídicos em sedimentos anóxidos ocorre na seguinte ordem decrescente: alcanos, 2-alcanona, esteróis, ácidos graxos, alcóois, ácidos carboxílicos monoinsaturados (NETO & MADUREIRA, 2000; OLIVEIRA, 2010).

Os hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e os compostos polares são usados como traçadores na avaliação ambiental da evolução de transformações da matéria orgânica no ambiente. Através da identificação de compostos individuais, pode ser feito o diagnóstico de origem dos compostos e determinações de degradação de matéria orgânica ou fontes de contaminação antropogênica. A quantificação destes compostos estabelece os níveis de controle de qualidade ambiental e serve para ser usada em

diversas relações e índices diagnósticos para identificação de diferentes fontes de matéria orgânica (OLIVEIRA, 2007).

O estudo de biomarcadores em sedimentos lacustres é de grande importância ambiental, pois possibilita monitorar a ação antrópica do homem sobre o meio ambiente (AZEVEDO *et al*., 2007).

A presente dissertação está focada na análise de marcadores geoquímicos em sedimentos da Amazônia Central, que vem sendo cada vez mais povoada e urbanizada, principalmente após a instalação de um terminal da Petrobras às margens do Rio Solimões, a fim de verificar possíveis impactos ambientais.

1.2. Motivação

A Amazônia central é uma região de enorme biodiversidade, grande sensibilidade ambiental, e que merece ser preservada. Em 1986, foi descoberta a Província Petrolífera de Urucu (PPU), no município de Coari, Estado do Amazonas. A partir do ano de 1988, entrou em funcionamento no local o terminal do Solimões (TESOL) da Petrobras, em articulação com uma rede de dutoviária (ALMEIDA & SOUZA, 2008).

O petróleo recebido no TESOL é transportado através de embarcações até Manaus, onde está localizada a Refinaria Isaac Sabbá (REMAN). No entanto, estas atividades de produção e transporte podem, eventualmente, ter consequências indesejáveis, como derrames de óleo no meio aquático (JÚNIOR *et al.*, 2008).

O presente trabalho foi motivado a partir de pesquisas já desenvolvidas nesta região pelo projeto PIATAM (Potenciais Impactos e Riscos Ambientais da Indústria do Petróleo e Gás na Amazônia), uma parceria da Petrobras com a Universidade Federal do

Amazonas (UFAM), o Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), o Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), entre outros, com o objetivo de monitorar as atividades de produção e transporte de petróleo e gás natural oriundos de Urucu (www.piatam.ufam.edu.br).

Em uma destas pesquisas, foi realizada a modelagem numérica computacional da dispersão de óleo ao longo do Rio Solimões (Figura 1). O intuito foi o de simular um derrame de óleo nas proximidades do TESOL para, a partir dos resultados, gerar subsídios para a elaboração de medidas de contenção do poluente. Os resultados da simulação mostraram que a margem direita do rio foi a mais atingida pela mancha, tendo também um impacto no Lago Coari. Estes resultados de dispersão puderam ser comparados através de um experimento de campo no qual foram descartadas cerca de 10 toneladas de pipoca, com a finalidade de observar como seria o comportamento de uma mancha de óleo na superfície do rio, caso houvesse um derrame. Neste experimento, utilizou-se a pipoca devido à correspondência da densidade de tal produto com a do óleo leve. Através do acompanhamento visual do deslocamento das pipocas, pode-se perceber que elas tiveram trajetória semelhante à mostrada pela simulação computacional (JÚNIOR *et al.*, 2008).

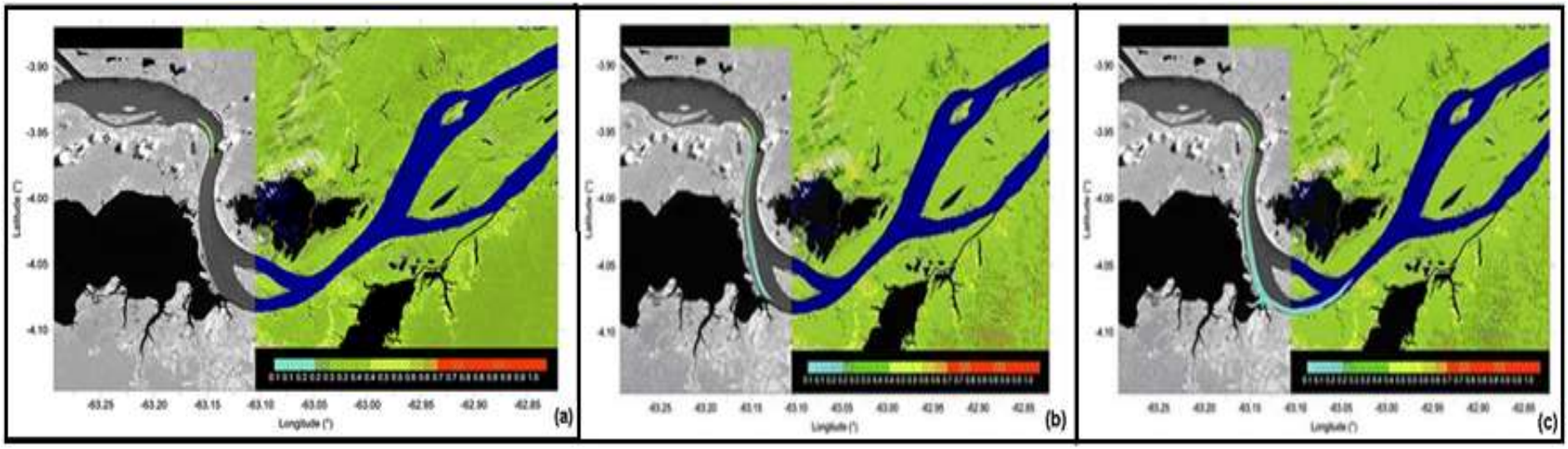


Figura 1: Distribuição da concentração do poluente no Rio Solimões através da simulação (a) 6 horas, (b) 12 horas e (b) 24 horas após o possível derrame (JÚNIOR *et al.*, 2008).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Realizar a análise geoquímica de sedimentos superficiais do Lago Coari e Rio Solimões, a partir de marcadores que identifiquem a origem da matéria orgânica neles depositada para, assim, verificar a existência ou não de evidências de contribuições antrópicas.

1.3.2. Objetivos Específicos

a) Identificar e quantificar os compostos orgânicos presentes nos sedimentos superficiais das frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares;

b) Verificar a origem dos compostos presentes nos sedimentos (biogênica ou antropogênica);

c) Analisar as contribuições antropogênicas e o impacto que elas podem causar ao meio ambiente.

1.4. Trabalhos Anteriores na Região Investigada

Vários trabalhos têm sido feitos na região da Amazônia Central buscando monitorar o impacto ambiental das atividades antrópicas sobre o meio ambiente na região, sobretudo após a instalação do TESOL.

OLIVEIRA (2007) realizou amostragens em rios e lagos do trecho Coari-Manaus e na área industrial de Manaus. No trecho Coari-Manaus, foram realizadas duas campanhas em junho e novembro de 2005, nos períodos de cheia e seca, respectivamente, que amostraram sedimentos superficiais em 15 pontos diferentes para análise de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e metais. Na área industrial de Manaus, também foram coletados sedimentos em 2004 com o mesmo fim. OLIVEIRA (2007) também efetua o estudo geocronológico da evolução de hidrocarbonetos analisando hidrocarbonetos saturados, aromáticos e metais em perfis de sedimento de três lagos (Lago do Baixio, Lago Preto e Lago Araçá). Além disso, fez a investigação de hopanos e marcadores biogênicos em todas as amostras de sedimentos do trecho Coari-Manaus e área industrial de Manaus. Como resultado das análises, verificou-se uma grande contribuição biogênica e alguns compostos oriundos de combustão de matéria orgânica.

TEIXEIRA (2010) utilizou em sua pesquisa, um perfil sedimentar coletado em 2008, em um ponto na entrada do Lago Coari. Sua análise envolveu a identificação e quantificação dos hidrocarbonetos saturados, a identificação de hopanos e compostos aromáticos e a datação de ^{210}Pb. Em seus resultados, não foi verificado aporte petrogênico.

CUNHA (2010) analisou duas amostras de sedimentos superficiais no Rio Solimões, a jusante e a montante do terminal TESOL, e de dois perfis sedimentares na entrada do Lago Coari. O estudo abrangeu: análise de parâmetros físico-químicos (como temperatura, condutividade, pH, oxigênio dissolvido da água e potencial de oxirredução dos sedimentos), análise de parâmetros sedimentológicos, composição elementar da matéria orgânica, identificação de hidrocarbonetos saturados em três pontos de amostragens, análise de $\delta^{13}C$ dos *n*-alcanos individuais, análise de hidrocarbonetos aromáticos e $\delta^{13}C$ dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) individuais em um ponto de amostragem, análise de metais (em todos os pontos) e de ^{210}Pb em dois testemunhos.

PORTES (2010) amostrou sete sedimentos superficiais e dois testemunhos curtos em diferentes pontos do Lago Coari, em amostras coletadas no ano de 2009. O estudo consistiu nas seguintes análises: determinação da composição elementar de carbono orgânico, nitrogênio total e Carbono/Nitrogênio (C/N), determinação de compostos fenólicos da lignina, determinação de esteróis em alguns dos pontos do lago e análise de hidrocarbonetos saturados em um testemunho do lago. Pelos resultados apresentados neste trabalho, 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. Os resultados de hidrocarbonetos alifáticos foram considerados típicos de amostras de sedimentos não contaminados e contribuição de matéria orgânica predominante de plantas vasculares, sendo descartada qualquer influência de material petrogênico.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Biomarcadores

Biomarcadores, marcadores biológicos ou fósseis químicos são compostos orgânicos presentes nos sedimentos, rochas e óleos que têm a sua origem nos organismos vivos (PETERS *et al.*, 2005). Estes compostos, resistentes a processos diagenéticos, apresentam em seu esqueleto molecular pouca ou nenhuma alteração em relação à estrutura original presente nos organismos vivos. Assim, é possível correlacionar sua estrutura com a de seus precursores biológicos e indicar, por exemplo, características do aporte (biogênico e/ou antropogênico) no local investigado (EGLINTON & CALVIN, 1967; SILVA, 2007a).

Biomarcadores possuem informações sobre os tipos de organismos que contribuíram para matéria orgânica incorporada aos sedimentos, sendo utilizados para caracterização, correlação e/ou reconstituição do ambiente deposicional (TISSOT & WELTE, 1984).

A análise dos biomarcadores é realizada por CG/EM, o que permite o monitoramento das classes de biomarcadores de acordo com os seus íons diagnósticos de razão massa/carga (*m/z*).

As principais classes de biomarcadores são os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e os compostos polares.

Hidrocarbonetos

São compostos orgânicos formados por cadeias de carbono e hidrogênio que se arrajam de várias formas. Podem ser divididos em alifáticos ou aromáticos. Os hidrocarbonetos

alifáticos têm ligações simples, dupla ou tripla entre carbonos e são de cadeia aberta ou fechada não aromática, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos possuem pelo menos um anel aromático em sua cadeia (SOLOMONS & FRYHLE, 2009).

Os hidrocarbonetos alifáticos apresentam boa estabilidade química em água e sedimentos, sendo muito usados como biomarcadores e indicadores de poluição de petróleo. As principais fontes biológicas desses compostos são plantas terrestres, bactérias, microalgas, macroalgas e animais, mas sua distribuição varia muito de uma área para outra (PETERS & MOLDOWAN, 1993; SILVA, 2007a).

Os hidrocarbonetos monitorados neste estudo foram os alifáticos saturados, que possuem somente ligações simples, e aromáticos.

Hidrocarbonetos Alifáticos Saturados

Os hidrocarbonetos alifáticos saturados podem ser lineares (*n*-alcanos), ramificados (isoprenóides – como pristano e fitano) ou cíclicos (terpanos e esteranos) (CUNHA, 2010).

Nos hidrocarbonetos de origem biogênica ou natural, há uma predominância de *n*-alcanos ímpares sobre os pares na cadeia e geralmente são derivados de origem marinha ou terrestre (BLUMER *et al.*, 1971). Os hidrocarbonetos de origem marinha ocorrem devido à diagênese de compostos provenientes de organismos aquáticos, tais como os fitoplânctons, e os de origem terrestre ocorrem devido à decomposição de plantas superiores (VOLKMAN *et al*., 1992).

Entretanto, se a origem desses *n*-alcanos não for natural, mas de origem petrogênica, não há predominância de *n*-alcanos pares ou ímpares (MEDEIROS, 2000; MEDEIROS *et al*., 2005, LIMA, 2012; SILVA, 2012).

Alguns índices e parâmetros de identificação de *n*-alcanos permitem distinguir a contribuição das diferentes fontes de matéria orgânica no sedimento, entre eles:

- Composto mais abundante ($C_{máx}$);
- Índice Preferencial de Carbono (IPC);
- Razão entre o material terrígeno e aquático (RTA);
- Razão entre hidrocarbonetos de baixo peso molecular e de alto peso molecular (*Low Molecular Weight / High Molecular Weight* – LMW/ HMW).

- Composto mais Abundante ($C_{máx}$)

O índice $C_{máx}$ se refere ao *n*-alcano de maior concentração presente na amostra. É utilizado como indicador de fontes de matéria orgânica (Tabela 1). Dentre os principais contribuidores naturais de matéria orgânica, podemos citar as ceras epicuticulares de plantas, fungos, bactérias, esporos, pólen, algas e exsudações de óleo. Já a queima intencional de florestas e plantações, despejos domésticos e industriais, drenagens pluviais urbanas, efluentes da indústria petrolífera, derrames acidentais de óleo e derivados são os principais contribuidores antropogênicos (TEIXEIRA, 2010).

Tabela 1: Valores de $C_{máx}$ de acordo com suas fontes.

Fonte	$C_{máx}$
Ceras de plantas vascularizadas	27, 29, 31 e 33
Queimada	28 e 25
Exaustão veicular	21 e 22
Petróleo cru	10
Diesel	19

Adaptado de ABAS & SIMONEIT (1997) e TEIXEIRA (2010)

- Índice Preferencial de Carbono (IPC)

O Índice Preferencial de Carbono (IPC) é determinado com base nas abundâncias de *n*-alcanos pares e ímpares, segundo a Equação 1:

Equação 1:

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

Onde C_n é a concentração do *n*-alcano no sedimento.

Este índice tem sido muito utilizado para estimar a contribuição de plantas terrestres em diversos ambientes (Tabela 2) (COLOMBO *et al*., 1989; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; STEFENS, 2006; TEIXEIRA, 2010).

Valores de IPC maiores que 1 indicam a predominância de contribuição de vegetais superiores, enquanto que valores próximos de 1 indicam contribuição de microorganismos e/ou contaminação petrogênica (BOULOUBASSI, 1990; SILVA, 2007b).

Tabela 2: Valores de IPC para várias fontes de n-alcanos.

Fonte	IPC
Ceras de plantas vascularizadas	6 – 30
Queimadas	1,2 - 5,0
Exaustão veicular	0,93 - 1,20
Petróleo cru	0,96 - 1,01

Adaptado de ABAS & SIMONEIT (1997) e TEIXEIRA (2010)

- Razão entre o material terrígeno e aquático (RTA)

A razão entre o material terrígeno e aquático (RTA) proposta por BOURBONNIERE & MEYERS (1996), também é um índice utilizado para averiguar tipo de fonte de hidrocarbonetos. É calculado pela Equação 2:

Equação 2:

$$RTA = \left\{ \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \right.$$

Onde C_n é a concentração do *n*-alcano no sedimento.

Valores de RTA maiores que 1 indicam aumento de fontes terrestres em relação às fontes aquáticas, enquanto valores próximos a 1 indicam predomínio de fontes aquáticas sobre terrígenas (LOURENÇO, 2003).

- Razão entre hidrocarbonetos de baixo peso molecular e de alto peso molecular (*Low Molecular Weight / High Molecular Weight* – LMW/ HMW)

Este índice é baseado na distribuição de hidrocarbonetos de baixa e alta massa molecular (razão LMW/HMW) e é utilizado para diferenciar fontes antropogênicas das biogênicas. WANG *et al.* (2006) utilizam a seguinte maneira para fazer este cálculo:

- LMW = Somatório de *n*-alcanos entre nC_{13} e nC_{20};
- HMW = Somatório de *n*-alcanos entre nC_{21} e nC_{33}.

Quando a razão LMW/HMW é menor que 1, geralmente representa *n*-alcanos produzidos por fontes biogênicas (plantas superiores, animais marinhos e bactéria fossilizada). Razões próximas a 1 sugerem *n*-alcanos originários principalmente de

petróleo ou plâncton, enquanto valores maiores que 2 são indicativos de óleo recente em sedimentos (WANG *et al*., 2006; GAO *et al*., 2007; OLIVEIRA, 2010).

Hidrocarbonetos isoprenóides

São alcanos saturados de cadeia ramificada originados da reação de óxido-redução do fitol, componente da clorofila A. O fitol é um álcool insaturado abundante na natureza, que, sob condições oxidantes, forma o pristano e, sob condições redutoras, forma o fitano (Figura 2). O pristano (2,6,10,14 – tetrametil-pentadecano) e o fitano (2,6,10,14 – tetrametil-hexadecano) são isoprenóides muito utilizados em estudos de origem de hidrocarbonetos, principalmente em ambiente marinho, onde o pristano se encontra em maior quantidade (CRIPPS, 1989; KILLOPS & KILLOPS, 2005; LOURENÇO, 2003; LIMA, 2012).

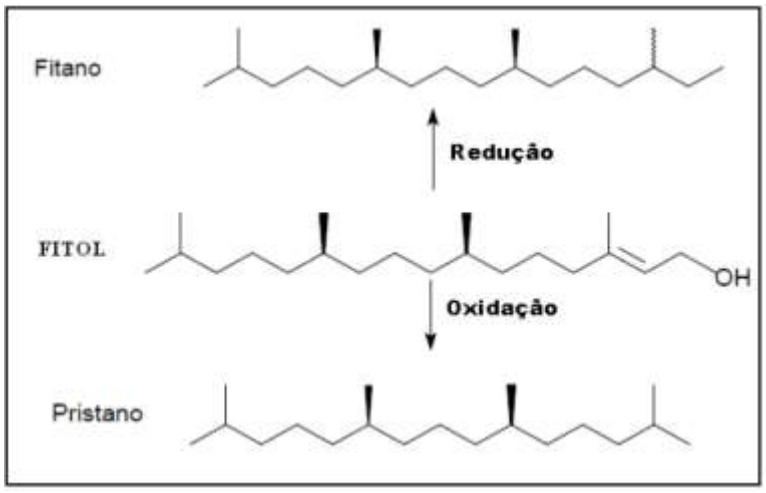


Figura 2: Esquema de degradação do fitol em fitano e pristano (LIMA, 2012, adaptada de KILLOPS & KILLOPS, 2005).

A razão pristano/fitano é considerada como o melhor indicador do tipo de paleoambiente deposicional, já que variações na concentração dos isoprenóides poderiam diferenciar ambientes óxidos de anóxidos. Valores da razão pristano/fitano

maiores que 1 indicam óleos ou extratos de ambiente deposicional óxido, enquanto que valores menores que 1 indicam óleo ou extratos de ambiente deposicional anóxido ou redutor (KILLOPS & KILLOPS, 2005; SILVA, 2007b).

Valores desta razão entre 3,0 e 5,0 indicam ausência de contaminação de óleo (STEINHAUER & BOEHM, 1992; LOURENÇO, 2003). Porém, valores próximos ou inferiores a 1,0 necessitam da utilização de outros parâmetros, como a concentração de *n*-alcanos totais, para inferir sobre a origem dos hidrocarbonetos, pois, neste caso, pode indicar tanto contaminação por petróleo quanto contribuição biogênica (CRIPS, 1989; LOURENÇO, 2003; STEFENS, 2006).

Terpanos Pentacíclicos (hopanos)

Os terpanos são hidrocarbonetos cíclicos saturados, cujos precursores são derivados de organismos procariontes (OURISSON *et al*., 1982; TEIXEIRA, 2010). Podem ser divididos em três grupos principais: tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos.

Os hopanos possuem de 29 a 35 átomos de carbono em uma estrutura composta por 4 anéis de seis membros e 1 anel de cinco membros e estão presentes em sedimentos ricos em matéria orgânica e petróleo. São derivados de reações de redução e desidratação do bacteriohopanotetrol, encontrado em membranas de organismos procarióticos (Figura 3) (PETERS & MOLDOWAN, 1993). Hopanos com mais de 30 átomos de carbono são chamados de homopanos. Eles frequentemente exibem uma cadeia lateral estendida com um centro assimétrico adicional em C_{22}, que resulta em dois picos no cromatograma de massas desses compostos, referentes aos homólogos 22R e 22S (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

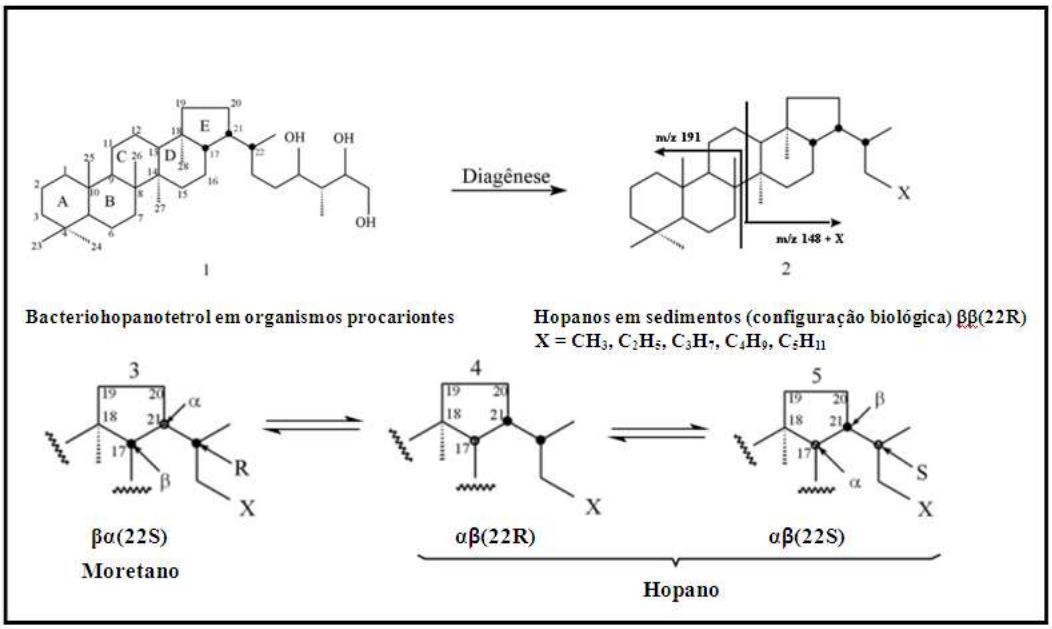


Figura 3: Esquema de origem dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol (modificada de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os hopanos são compostos de três séries estereoisômeras, chamadas 17α(H),21β(H)-, 17β(H),21β(H)- e 17β(H),21α(H)-hopanos. A notação α e β indica se o átomo de hidrogênio está abaixo ou acima do plano do anel, respectivamente. Os da série βα são chamados moretanos e diminuem sua concentração com o aumento da maturidade. Os hopanos da série αβ com carbono variando entre C_{27} e C_{35} são característicos de petróleo, porque possuem maior estabilidade termodinâmica quando comparados aos seus epímeros das séries ββ e βα. A série ββ geralmente não é encontrada em petróleo porque é termicamente instável e a série αα não é de produtos naturais, sendo improvável de ocorrer em sedimentos ou petróleo acima de níveis traços (BAUER *et al.*, 1983; PETERS & MOLDOWAN, 1993).

O bacteriohopanotetrol, de ocorrência natural, apresenta configuração estereoquímica 17β(H), 21β(H) e somente configuração R no carbono 22. Durante o processo de maturação da matéria orgânica, ocorre a modificação destes compostos para

configuração 17α(H), 21β(H) e o aparecimento dos epímeros R e S na posição C_{22} nos homólogos C_{31} e superiores (Figura 3) (OURISSON, 1982; SILVA, 2007b).

A análise de hopanos pode ser realizada utilizando-se dois importantes íons de fragmentação: o íon *m/z* 191, formado pela clivagem do anel C incluindo os anéis A e B, e o íon *m/z* 148 + R, baseado nos anéis D e E, onde R é relativo à cadeia lateral R (SILVA, 2007a).

A razão dos isômeros C_{27}, Ts (18α(H)-trisnorneohopano) em relação ao Tm (17α(H)-trisnorhopano) também é utilizada para avaliar o grau de maturação da matéria orgânica. Com aumento da maturidade, a concentração de Tm diminui gradualmente em relação ao Ts, que aumenta (WAPLES & MACHIHARA, 1991; SILVA, 2007b). Já a razão Ts/(Tm + Ts) é alta em ambientes hipersalinos, baixa em óleos oriundos de rochas carbonáticas e também mais baixa em sedimentos óxidos que nos anóxidos (MOLDOVAN *et al*., 1986; SILVA, 2007b).

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) ou polinucleares são compostos que apresentam entre dois e sete anéis aromáticos condensados ou fundidos em sua estrutura. Podem ser sintetizados por fontes naturais como bactérias, plantas ou fungos, mas isso raramente ocorre. A principal origem dos HPAs é em fontes antrópicas, como contribuição pirolítica, contribuição petrolítica (derrames de petróleo) e descarte de efluentes domésticos e industriais (LAW & BISCAYA, 1994; LOURENÇO, 2003). São compostos de grande importância para o controle dos níveis de concentração no ambiente, pois apresentam atividade carcinogênica e mutagênica nos organismos, além

de toxidez aguda, deformações orgânicas e interferência na atividade endócrina (USEPA, 1984; TEIXEIRA, 2010; SILVA, 2004).

A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency of United States* – USEPA) classifica estes compostos como poluentes prioritários, que representam ameaça à saúde e à integridade dos ecossistemas marinhos e recomenda a avaliação de 16 HPAs não ramificados (Figura 4) como importantes para avaliação em estudos ambientais (MAIOLI, 2010).

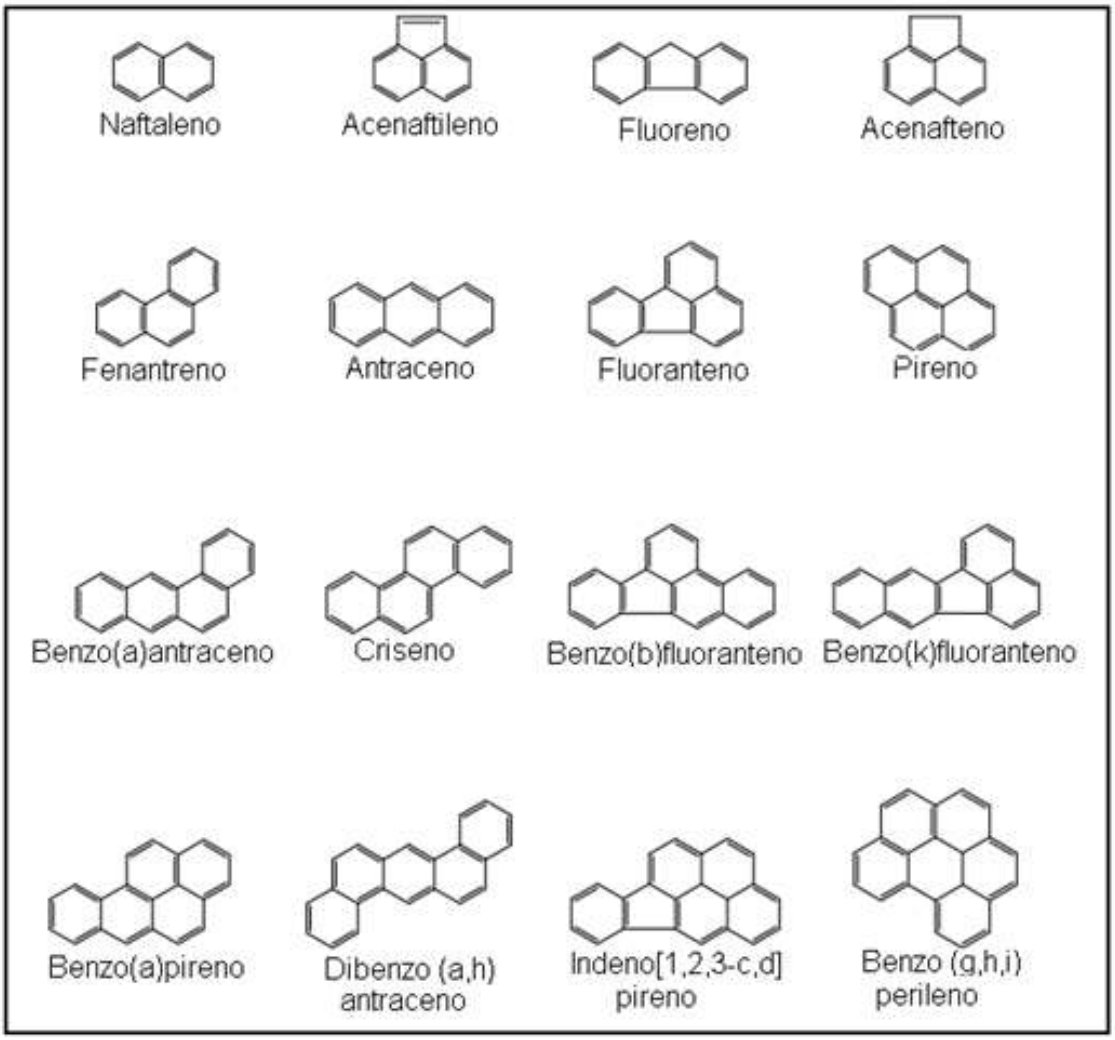


Figura 4: Estrutura dos 16 HPAs listados pela USEPA como prioridade no controle de poluentes ambientais (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Os HPAs são encontrados em baixas concentrações em amostras de água, já que possuem caráter altamente hidrofóbico e alta estabilidade, e acabam, então, se acumulando nos sedimentos, que se tornam depósitos destes poluentes (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003; CUNHA, 2010). Assim, sedimentos lacustres são bons ambientes de estudo para se registrar o histórico da poluição gerada por estes compostos como, por exemplo, o registro de queimadas (CUNHA, 2010).

Alguns HPAs são de origem biogênica (Figura 5), como por exemplo, o coroneno, encontrado em alguns minerais, perileno, reteno, e cadineno, que são encontrados em plantas e podem ser sintetizados por bactérias, algas e fungos (READMAN *et al.*, 2002; STEFENS, 2006).

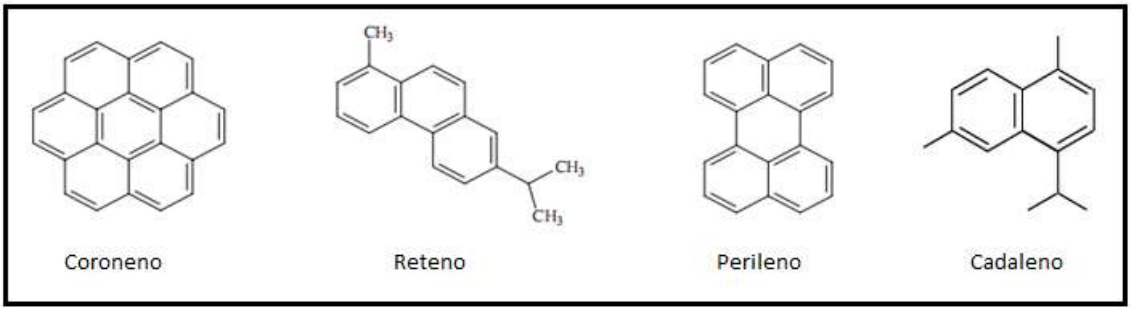


Figura 5: HPAs de origem biogênica (READMAN *et al*., 2002; STEFENS, 2006).

O perileno pode ser derivado de transformação diagenética de precursores *in situ*, combustão de matéria orgânica e também pode ser encontrado no petróleo (CUNHA, 2010). Em regiões urbanizadas e/ou industrializadas, as concentrações de perileno são bem mais baixas. Na literatura, esse composto é usado como marcador geoquímico para aporte biogênico no ambiente (PEREIRA, 1999; CUNHA, 2010).

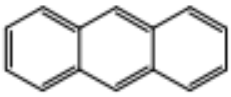
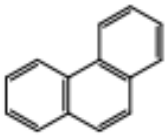
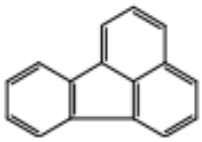
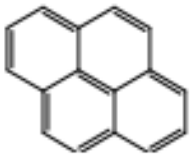
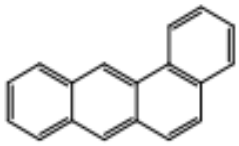
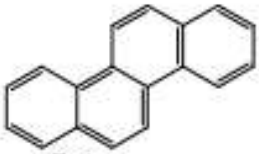
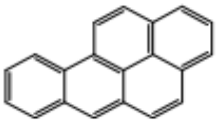
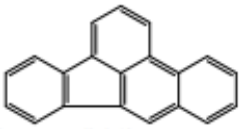
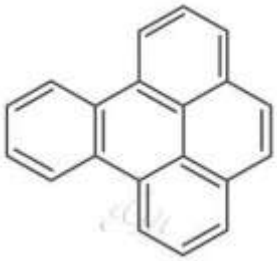
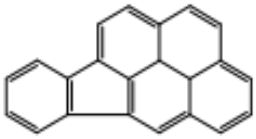
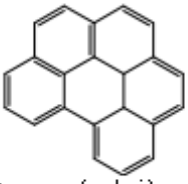
Os HPAs pirogênicos possuem mais de três anéis aromáticos e baixo grau de alquilação em sua estrutura. Entre eles, os mais abundantes são: fluoreno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzofluoranteno, benzopireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno (STEFENS, 2006).

A principal fonte de HPAs pirogênicos em regiões muito urbanizadas é a emissão de gases para a atmosfera, gerados a partir da queima incompleta de combustíveis por veículos automotores (KUCKLICK *et al*., 1997; STEFENS, 2006).

Já os HPAs de origem petrogênica apresentam geralmente homólogos alquilados e heteroátomos em sua estrutura e possuem dois ou três anéis aromáticos. Estes HPAs são introduzidos em rios e lagos, principalmente através da liberação de efluentes industriais e derramamento acidental de petróleo e derivados (STEFENS, 2006).

A abundância relativa de HPAs instáveis (originários de queimadas) e estáveis (originários de combustíveis fósseis) também pode ser uma boa indicação do tipo de combustão que os originou (Tabela 3) (SILVA, 2004).

Tabela 3: Estrutura de alguns HPAs separados de acordo com sua estabilidade (adaptado de SILVA, 2004; YUNKER & MACDONALD, 1995).

Massa Molecular	Menos estável/Queimadas	Mais estável/ Combustíveis fósseis
178	 Antraceno	 Fenantreno
202	 Fluoranteno	 Pireno
228	 Benzo(a)antraceno	 Criseno
252	 Benzo(a)pireno  Benzo(b)fluoranteno	 Benzo[e]pireno
276	 Indeno[1,2,3-c,d] pireno	 Benzo (g,h,i) perileno

Além disso, existem alguns índices que podem ser calculados e utilizados na interpretação dos resultados como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Indicação de fontes de acordo com as proporções relativas de HPAs (SICRE *et al*., 1987; MENICONI, 2007).

Razão*	Faixa Limítrofe	Classificação de Origem
Fe/ An	> 15	Petrogênica
	< 10	Pirolítica
An/ (An + Fe)	< 0,1	Petrogênica
	> 0,1	Pirolítica
Fl / Pi	< 1	Petrogênica
	> 1	Pirolítica
Fl / (Fl + Pi)	< 0,4	Petrogênica
	> 0,4 e < 0,5	Combustão de Petróleo
	> 0,5	Combustão de Carvão

* Fe = Fenantreno, An = Antraceno, Fl = Fluoranteno, Pi = Pireno

Compostos Oxigenados

Entre os compostos oxigenados mais importantes neste estudo, estão os ácidos carboxílicos, cetonas e compostos esteroidais.

- Compostos Esteroidais

Os compostos esteroidais são biomarcadores pertencentes à classe dos triterpenóides tetracíclicos, sendo utilizados como marcadores de origem e transformação sedimentar da matéria orgânica (VOLKMAN, 1986). Apresentam um esqueleto carbônico cíclico básico constituído de 17 a 29 átomos de carbono, podendo apresentar grupos metílicos nos carbonos 10 e 13, bem como ser divididos em duas classes: os esteróis e as estanonas. Os esteróis são formados quando na posição 3 liga-se um grupo hidroxila e

as estanonas ocorrem quando na posição 3 liga-se um grupo cetônico (Figura 6) (MARTINS, 2001; HERNANDES, 2009).

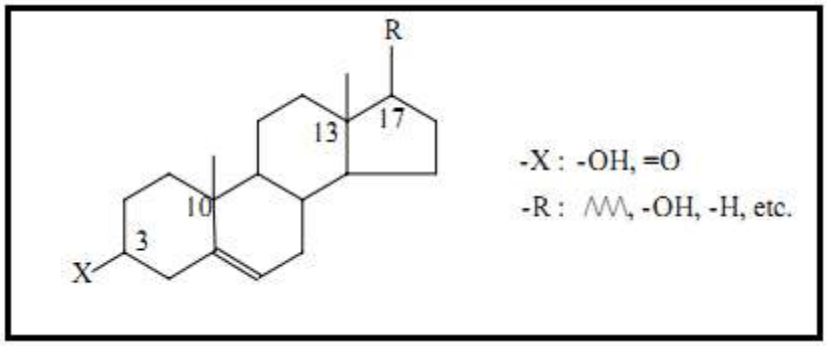
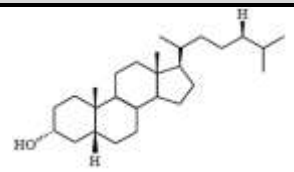
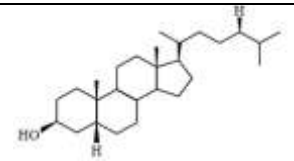
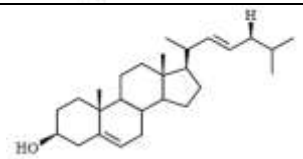
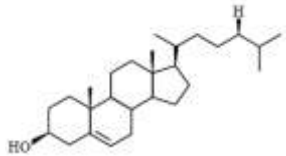
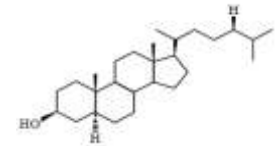
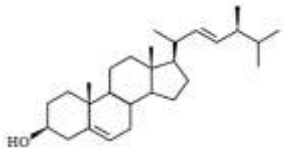


Figura 6: Estrutura básica de um esteróide (LOURENÇO, 2003).

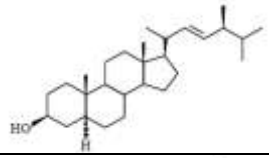
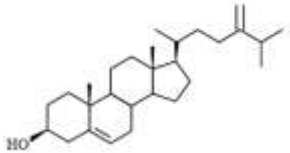
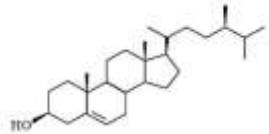
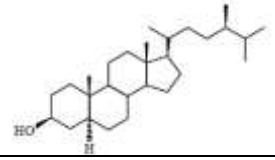
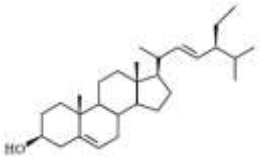
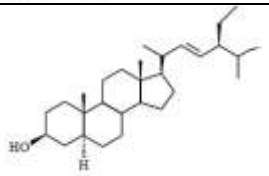
A classificação desses compostos é feita mediante os principais grupos funcionais presentes em sua estrutura. Os esteróis apresentam o grupo hidroxila da função álcool e são subdivididos em estanóis (esteróis saturados, e.g., coprostanol), estenóis (esteróis mono-insaturados, e.g., colesterol) e di-estanóis (esteróis com duas duplas ligações, e.g., estigmasterol). Os esteróides que apresentam a função cetona são denominados estanonas e também podem conter insaturações (GAGOSIAN *et al.*, 1979; HERNANDES, 2009).

A Tabela 5 ilustra a estrutura, bem como a nomenclatura usual e oficial, recomendada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) dos esteróis de maior importância na geoquímica encontrados em sedimentos.

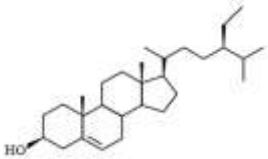
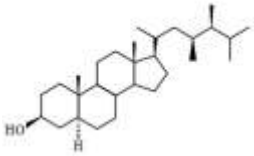
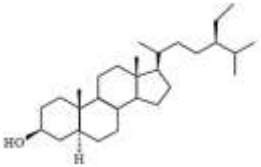
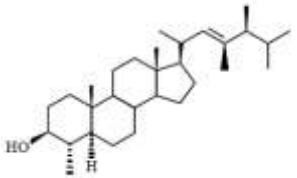
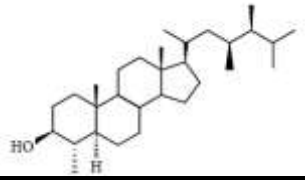
Tabela 5: Esteróis encontrados em sedimentos (modificada de STEFENS, 2006)

Nomenclatura Usual	Nomenclatura IUPAC	N° de Carbonos	Massa Molecular (g/mol)	Estrutura
Epicoprostanol	5β-colestan-3α-ol	27	388	
Coprostanol	5β-colestan-3β-ol	27	388	
Dehidrocolesterol	Colesta-5,22-dien-3β-ol	27	384	
Colesterol	Colest-5-en-3β-ol	27	386	
Colestanol	5α-colestan-3β-ol	27	388	
Brassicasterol	24-metilcolesta-5,22-dien-3β-ol	28	398	

Cont.

Nomenclatura Usual	Nomenclatura IUPAC	N° de Carbonos	Massa Molecular (g/mol)	Estrutura
Brassicastanol	24-metil-5α-colest-22-en-3β-ol	28	400	
24-metilenocolesterol	24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3β-ol	28	398	
Campesterol	24-metilcolest-5-en-3β-ol	28	400	
Campestanol	24-metil-5α colestan-3β-ol	28	402	
Estigmasterol	24-etilcolesta-5,22-dien-3β-ol	29	412	
Estigmastanol	24-etil-5α-colest-22-en-3β-ol	29	414	

Cont.

Nomenclatura Usual	Nomenclatura IUPAC	N° de Carbonos	Massa Molecular (g/mol)	Estrutura
Sitosterol	24-etilcolest-5-en-3β-ol	29	414	
23,24-dimetilcolestanol	23,24-dimetil-5α-colestan-3β-ol	29	416	
Sitostanol	24-etil-5α-colestan-3β-ol	29	416	
Dinosterol	4,23,24-trimetil-5α-colest-22-en-3β-ol	30	428	
Dinostanol	4,23,24-trimetil-5α-colestan-3β-ol	30	430	

A formação dos compostos esteroidais é resultado da oxidação enzimática do esqualeno ($C_{30}H_{50}$), que é um hidrocarboneto poli-insaturado de cadeia aberta encontrado frequentemente em tecidos animais e vegetais (Figura 7) (STEFENS, 2006).

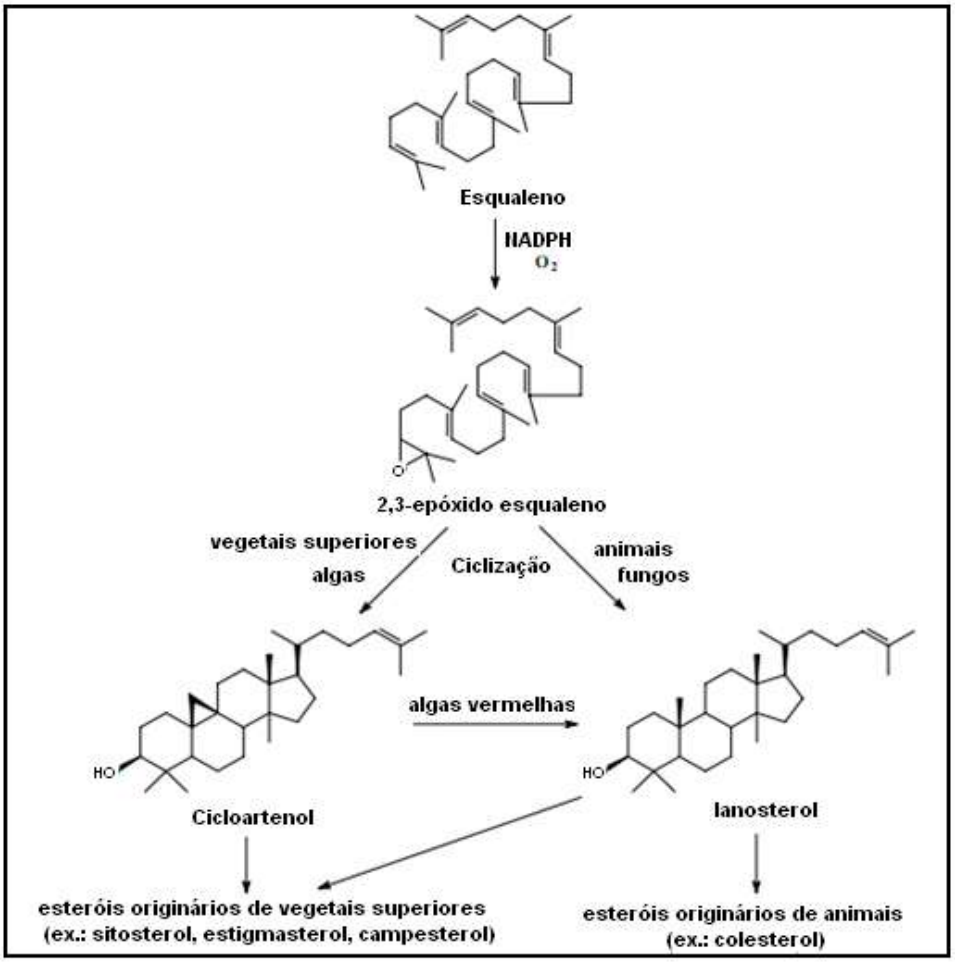


Figura 7: Biossíntese dos estenóis a partir do precursor esqualeno (STEFENS, 2006).

Os estanóis podem ser encontrados nos sedimentos devido à biotransformação mediada por micro-organismos dos estenóis. Estudos recentes têm demonstrado que a conversão do colesterol para coprostanol acontece via oxidação da hidroxila na posição C_3, envolvendo intermediários estanonas como: colest-5-en-3-ona, coles-4-en-3-ona e 5β-colestan-3-ona (Figura 8) (BULL *et al.*, 2002; STEFENS, 2006). A redução é microbiologicamente mediada por bactérias existentes no intestino de mamíferos, resultado da biohidrogenação da dupla ligação da Δ^5-estanona, formando 5β(H)

estanona como produto majoritário sobre os estereoisômeros 5α(H) estanona sob condições anaeróbias (STEFENS, 2006; HATCHER & MCGILLIVARY, 1979).

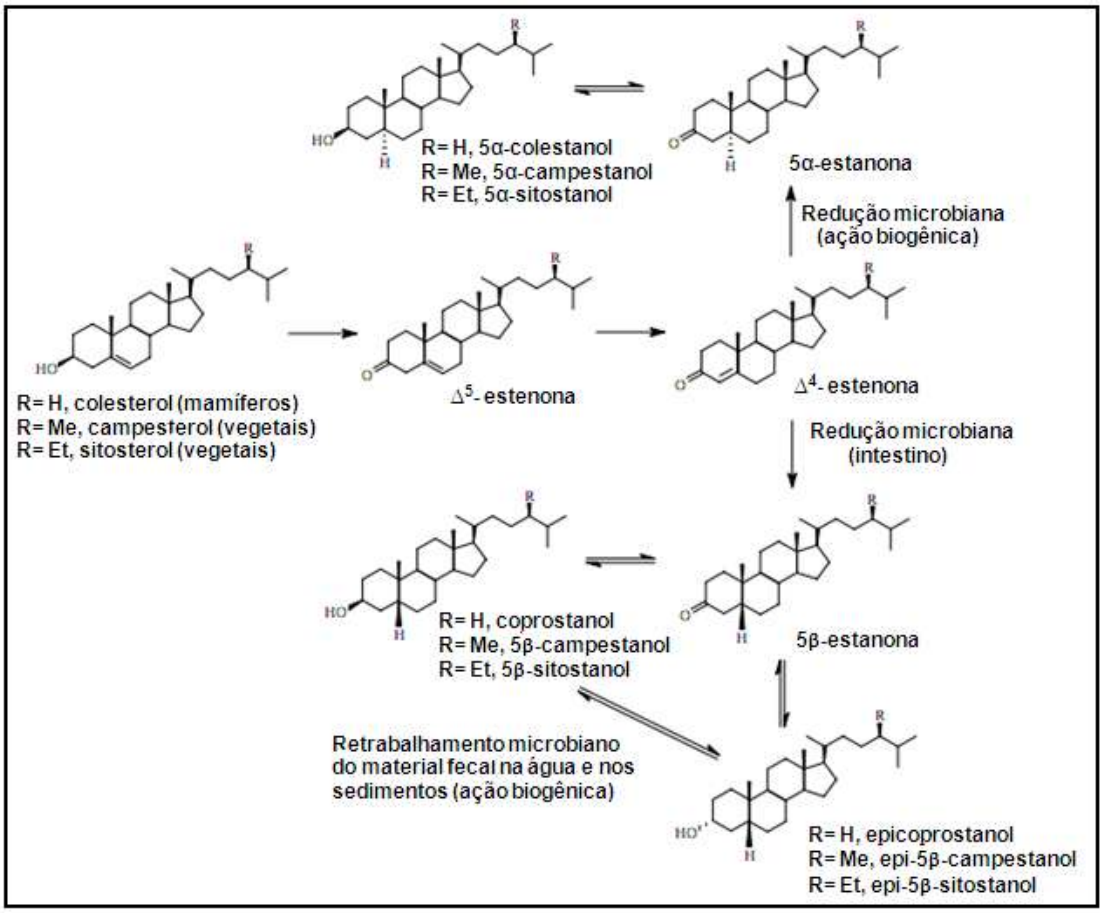


Figura 8: Formação dos 5β- e 5α- estanóis no ambiente natural e no intestino de animais a partir de seus precursores estenóis (STEFENS, 2006).

Os esteróides são amplamente utilizados como traçadores de origem de matéria orgânica, tanto de origem biogênica (Tabela 6), provenientes de plantas e animais terrestres e aquáticos, quanto de origem antropogênica. A distribuição desses compostos em sedimentos lacustres é dominada por esteróis com 29 átomos de carbonos como o β-sitosterol e o estigmasterol, principais esteróis de plantas terrestres. Já o plâncton marinho é caracterizado por esteróis C_{27} e C_{28} (VOLKMAN, 1986; HERNANDES, 2009).

Tabela 6: Esteróis de fontes biogênicas (STEFENS, 2006).

Origem	Esteróis
Fitoplâncton (diatomáceas)	Colesterol, colestanol, demosterol, brassicasterol, 24-metilenocolesterol, 24-metilenocolestanol, dimetildehidrocolestanol (C_{27} e C_{28})
Zooplâncton	Dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, 24-nordehidrocolesterol, 24-nordehidrocolestanol, colesterol, colestanol, ocelosterol
Dinoflagelados	Dinosterol, dehidrodinosterol, 4-metilcolesterol, dimetildehidrocolesterol, colesterol, colestanol
Macroalgas	Fucosterol, fucostanol, isofucosterol, isofucostanol, colesterol, colestanol
Vegetais Superiores	Sitosterol, sitostanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, $C_{30}\Delta^5$ esteratrienol

Por outro lado, existem esteróis específicos que são muito utilizados como traçadores de fontes de contaminação fecal em sedimentos e água. Entre os esteróis mais utilizados para estudos de contaminação por esgoto são o coprostanol e o epicoprostanol, sendo denominados esteróis fecais (VENKATESAN & KAPLAN, 1990; STEFENS, 2006).

O coprostanol se encontra presente nas fezes humanas por ser produto da redução microbiológica do colesterol no intestino de animais superiores (KAWAKAMI, 1999; HERNANDES, 2009). O epicoprostanol é um esterol fecal epímero do coprostanol, que não aparece de forma significativa nas fezes humanas (HERNANDES, 2009). Pode surgir a partir de processos de digestão aeróbica de lodos de estações de tratamento de esgoto. A presença de traços de epicoprostanol aliada a altas concentrações de coprostanol sugere uma possível contaminação dos sedimentos por esgoto (MARTINS *et al.*, 2008). O 24-metil-coprostanol e 24-etil-coprostanol correspondem de 50 a 60 % do total de esteróis particulados encontrados na composição lipídica dos efluentes domésticos (LOURENÇO, 2003). A natureza hidrofóbica do coprostanol faz com que ele se associe ao material particulado e sólidos presentes no esgoto. Além disso, sob condições anóxidas, a concentração do coprostanol se mantém constante e qualquer

variação na mesma pode ser atribuída ao transporte físico de matéria orgânica (STEFENS, 2006; LOURENÇO, 2003). Sob condições aeróbicas, em coluna d'água, a degradação deste composto ocorre, mas é muito limitada quando incorporado aos sedimentos. Entretanto, o coprostanol pode ser encontrado em regiões sem intervenção antropogênica através da redução do colesterol *in situ* e por fezes de mamíferos marinhos e terrestres (TAKADA & EGANHOUSE, 1998, GRIMALT *et al*., 1990, HERNANDES, 2009).

Para auxiliar na diferenciação de esteróides fecais de origem humana e de origem natural, são propostas por diversos autores algumas razões (Tabela 7):

Tabela 7: Razões utilizadas para avaliação de aporte fecal antropogênico.

Razões*	Valores	Fonte
5β /(5β + 5α) colestan-3β-ol	< 0,3 - aporte natural Entre 0,3 e 0,7 - moderadamente impactado > 0,7 - aporte fecal	GRIMALT *et al.*, 1990
5β /(5β + 5α) colestan-3β-ona	< 0,7 - não impactado > 0,7 - moderadamente impactado	GRIMALT *et al.*, 1990
% Cop + e-Cop/Esteróis Totais	> 50 % - aporte fecal	VENKATESAN & SANTIAGO, 1989
Cop. / Colesterol	> 1 - aporte fecal	TAKADA *et al*., 2004

*5β /(5β + 5α) colestan-3β-ol = Coprostanol/ (Coprostanol + Colestanol), 5β /(5β + 5α) colestan-3β-ona = Coprostanona/ (Coprostanona + Colestanona), Cop = Coprostanol, e-cop = Epicoprostanol

A razão coprostanol/(coprostanol + colestanol) é susceptível de alteração do aporte direto de colestanol de diversos organismos aeróbicos, incluindo fitoplâncton, zooplâncton e macrófitas. Assim, em locais dominados por produção de fitoesterol, sobretudo em regiões com alta produtividade de algas, torna-se difícil a confirmação por contaminação fecal. Já a razão de estanonas, coprostanona/(coprostanona +

colestanona), é menos influenciada por aporte de algas e oferecem um parâmetro suplementar de identificação de contaminação por esgoto (HERNANDES, 2009).

As vantagens do uso dos esteróis fecais como indicadores são: a especificidade na identificação da fonte, a resistência relativa a alterações microbianas e o longo tempo de residência no ambiente aquático do coprostanol (SEGUEL *et al*., 2001; ISOBE *et al*., 2002; STEFENS, 2009).

- <u>Ácidos Graxos</u>

Ácidos graxos são compostos abundantes na maioria dos organismos (bactérias, microoalgas, vegetais superiores e fauna aquática), sendo o tipo de lipídios mais encontrados em sedimentos recentes (KILLOPS & KILLOPS, 1993; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; STEFENS, 2006).

Assim como os alcoóis, os ácidos graxos apresentam predominantemente número par de átomos de carbono na cadeia devido à sua biossíntese enzimática. Apesar do tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos encontrados nos sedimentos ser muito utilizado como indicador de fonte, informações mais específicas podem ser obtidas com o grau de insaturação e ramificação desses ácidos (KILLOPS & KILLOPS, 1993; STEFENS, 2006).

Embora os ácidos graxos sejam abundantes nos organismos, eles tendem a degradar rapidamente no meio aquático e sua resistência é fortemente influenciada pelo grau de insaturação (SEGUEL *et al*., 2001). Assim, cadeias longas e saturadas são mais estáveis e menos susceptíveis a degradação bacteriana que seus homólogos da mesma série (VOLKMAN *et al.*, 1998; STEFENS, 2006).

Em sedimentos lacustres, os ácidos graxos saturados e lineares geralmente se encontram na faixa de C_{20}-C_{30}, com predominância de cadeias carbônicas pares sobre as ímpares. Este comportamento em ambientes lacustres indica a contribuição de vegetais superiores na matéria orgânica (VOLKMAN *et al.*, 1998; BODINEAU *et al.*, 1998). O zooplâncton contribui em maior proporção com ácidos graxos saturados *n*-C_{16} e *n*-C_{18} em relação ao fitoplâncton (MURY *et al.*, 2004; MARCHAND *et al.*, 2005). Já os ácidos graxos ramificados de cadeia carbônica ímpar (iso- e anteiso- C_{13}-C_{17}) são indicadores úteis de contribuição bacteriana (BODINEAU *et al.*, 1998; STEFENS, 2006).

- <u>Cetonas</u>

As cetonas são compostos orgânicos caracterizados pela presença do grupamento carbonila ligado a dois radicais orgânicos que podem ser iguais ou diferentes, alifáticos ou aromáticos, e que podem também estar unidos formando um ciclo. Os radicais só não podem ser hidrogênio, pois caracterizariam um aldeído neste caso. As cetonas são formadas pela oxidação de alcoóis secundários. Um átomo de hidrogênio (ligado ao oxigênio) é retirado e o átomo de oxigênio passa a fazer uma ligação dupla com o carbono da cadeia (SOLOMONS & FRYHLE, 2009).

Cetonas alifáticas têm sido identificadas em porções de extrato de matéria orgânica sedimentar em diversos trabalhos (CRANWELL, 1977; SIMONEIT *et al.*, 1979; LEIF & SIMONEIT, 1995). As *n*-alcan-2-onas e *n*-alcan-3-onas têm sido relatadas em extratos de frações lipídicas de aerosóis (SIMONEIT, 1985). Os homólogos > C_{25} com alta preferência de cadeias com número ímpar de carbono foram interpretadas como de origem de oxidação de ceras de vegetação, enquanto que os homólogos < C_{25} sem

preferência de carbono são de origem antropogênica por combustão (LEIF & SIMONEIT, 1995).

Capítulo 3 - Área de Estudo

O Estado do Amazonas, a maior unidade da federação brasileira, localiza-se na região norte do país e possui uma área de 1.577.820,2 km^2, que equivale a 18 % da superfície de nosso território. Em grande parte, é ocupado pela floresta amazônica e por cursos d'água (http://www.dc.mre.gov.br/imagens-e-textos/revista4-mat7.pdf). Tal floresta abrange 5,5 milhões de metros quadrados, sendo que 60 % de sua extensão está localizada no Brasil, em aproximadamente 40 % do território nacional (BEISL, 2009). Possui ainda inigualável biodiversidade, que inclui diversas espécies de plantas medicinais, comestíveis e oleaginosas, muitas das quais ainda estão sendo investigadas em profundidade. Também apresenta rica e variada fauna, na qual algumas espécies encontram-se em perigo de extinção e estão sob a proteção de órgãos especializados do governo (http://www.dc.mre.gov.br/imagens-e-textos/revista4-mat7.pdf). Apesar disto, atualmente, a floresta vem sofrendo com desmatamentos e queimadas, que, além de alterarem a biodiversidade do ambiente, podem afetar a qualidade dos solos, da água e do ar.

A Bacia Hidrográfica Amazônica representa um quinto de toda reserva de água doce do planeta e estende-se por 3.889.489,6 km^2. Os rios nela presentes podem ser considerados como as únicas vias de transporte dos habitantes locais e são condicionados aos regimes pluviais. O Rio Amazonas nasce no planalto de La Raya, no Peru, com o nome de Vilcanota e depois recebe as denominações de Uicaiali, Urubamba e Marañón. Ao entrar em território brasileiro, recebe o nome de Solimões e, após a confluência com o Rio Negro, é que passa a se chamar Amazonas. É o rio mais extenso do planeta e o primeiro em volume de água (100.000 m^3). A cor amarelada de

suas águas é devido aos sedimentos que carrega de suas margens ao passar por elas, a uma velocidade aproximada de 2,5 km/h (http://www.dc.mre.gov.br/imagens-e-textos/revista4-mat7.pdf).

Apesar do grande interesse científico na Amazônia, ainda é escasso o conhecimento dos efeitos das atividades de transporte fluvial e das grandes queimadas ocorridas na floresta nos cursos d'água (VAL & FREITAS, 2005; BEISL, 2009). O município de Coari está localizado no Rio Solimões entre o Lago Mamiá e o Lago Coari e é a quarta cidade mais rica do Norte brasileiro, superado apenas por Manaus, Belém, e Porto Velho (http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=130120#). Este município possui grande importância econômica para o estado, pois é lá que se localiza a Província Petrolífera do Rio Urucu (PPU), um gigantesco complexo de extração de petróleo e gás natural que foi descoberto em 1986 (SAKAMOTO, 2002). Dois anos depois, em 1988, começava a produção comercial na Província Petrolífera de Urucu. Na ocasião, a produção inicial foi de 3.500 barris de petróleo por dia. Hoje a produção gira em torno de 55.000 barris de óleo/dia, 11.000 m^3/dia de gás natural e 1.500 toneladas/dia de GLP (gás liquefeito de petróleo) (http://www.petrobras.com.br/minisite/urucu/urucu.html).

Em Urucu, existem 740 quilômetros de dutos, sendo 600 quilômetros terrestres e mais 140 quilômetros submersos. Esses dutos ligam os poços até o Pólo Arara, onde é realizado o processamento do petróleo, gás natural e GLP (gás de cozinha). Acompanhados de um rigoroso controle de qualidade, o petróleo e o GLP seguem ao longo de 285 quilômetros de extensão dos dutos, ligando a área de produção em Urucu ao Terminal de Solimões - Tesol, que está localizado a 16 quilômetros da sede do município de Coari. Nesse terminal, às margens do rio Solimões, o óleo e o GLP são

embarcados em navios petroleiros (para óleo) e navios butaneiros ou propaneiros (para gás), seguindo para a Refinaria Isaac Sabbá ou Refinaria de Manaus (Reman), e para outros pontos da região Norte e Nordeste do país (http://www.petrobras.com.br/minisite/urucu/urucu.html).

O petróleo de Urucu é de alta qualidade, sendo o mais leve entre os óleos processados nas refinarias do país. Essas características resultam em seu aproveitamento especialmente para a produção de gasolina, nafta petroquímica, óleo diesel e GLP (http://www.petrobras.com.br/minisite/urucu/urucu.html).

A cidade de Coari possui um lago de mesmo nome que faz confluência com o Rio Solimões e próximo ao terminal Tesol da Petrobras (Figura 9a). O lago possui uma área de cerca de 740 km^2 e profundidade média de 20 metros, a qual varia de acordo com o regime pluviométrico (Portes, 2010).

Figura 9: (A) Vista panorâmica do terminal TESOL da Petrobras na margem direita do Rio Solimões (Fonte: www.portalamazonia.com.br), (B) Vista panorâmica da cidade de Coari e encontro do Rio Solimões e Lago Coari (Fonte: www.mds.gov.br).

Figura 10: Vista panorâmica e em detalhe aproximado da Província Petrolífera do Urucu. Fonte: Dado cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth*, 2007.

Capítulo 4 - Metodologia Experimental

4.1. Amostragem e Armazenamento das Amostras

As amostras de sedimentos superficiais estudadas foram coletadas em sete pontos dentro do Lago Coari, em 2009, e em três pontos próximos ao terminal TESOL, no Rio Solimões, em 2008. As amostragens em torno do Tesol foram realizadas em frente, a jusante e a montante do mesmo ao longo do Rio Solimões (Figuras 11 e 12).

Os pontos de amostragem georreferenciados utilizando *Global Positioning System* (GPS) estão identificados na Tabela 8.

Tabela 8: Coordenadas geográficas de todos os locais amostrados.

Amostra	Latitude	Longitude
T1	-03.94145 ^{o}	- 63.16523 ^{o}
T2	-03.94416^{o}	- 63.16111^{o}
T3	-03.94658 ^{o}	- 63.15443 ^{o}
S4	-4.076710^{o}	- 63.139490 ^{o}
S5	-4.079100^{o}	- 63.144390 ^{o}
S6	-4.073820^{o}	- 63.159387 ^{o}
S7	-4.064620^{o}	- 63.159700 ^{o}
S8	-4.057680^{o}	- 63.165240 ^{o}
S9	-4.053524^{o}	- 63.177330 ^{o}
S10	-4.057560^{o}	- 63.188270 ^{o}

Figura 11: Imagem *Quickbird* mostrando os pontos de amostragem no Lago Coari (a) e Rio Solimões (b). Fonte: Dado cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth*, 2007.

Figura 12: Imagem *Quickbird* mostrando uma visão geral da área de estudo. Fonte: Dado cedido pela *Digital Globe* e disponibilizado no *Google Earth* 2007.

Os sedimentos superficiais foram coletados com auxílio de uma draga Van Veen (Figura 13) e armazenados por congelamento em *freezer* a -20 °C em recipientes de alumínio descontaminados. A seguir, foram descongelados e mantidos em estufa à temperatura de 40°C até a secagem. Após a secagem, foram macerados em gral e pistilo de ágata para desagregar os grãos e homogeneizar a amostra.

Figura 13: Coleta de sedimento superficial com draga Van Veen.

4.2. Limpeza do Material e Tratamento dos Reagentes

Toda a vidraria utilizada foi lavada com água e detergente comum em abundância, sendo posteriormente lavada em solução de Extran MA 02 Neutro (Merck) por 24 horas, a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. Em seguida, o material foi exaustivamente enxaguado com água corrente e finalmente com água destilada. O material foi seco em estufa a aproximadamente 105 °C, com exceção do material volumétrico, que foi seco a temperatura ambiente e devidamente armazenado.

Os materiais usados durante o fracionamento dos compostos na coluna (algodão e sílica) também foram purificados. O algodão foi previamente tratado por extração em Soxhlet com diclorometano por 72 horas e mantido em dessecador fechado até a hora do

uso. Antes de ser utilizada, a sílica (sílica gel 60; 0,063-0,200 mm; Merck) foi ativada em estufa a 120 °C por 12 horas. Após o resfriamento, a sílica foi armazenada em dessecador.Todos os solventes utilizados (diclorometano, metanol, hexano) foram obtidos na TediaBrasil e apresentavam grau de pureza pesticida.

4.3.Extração por Ultrassom

A extração utilizou cerca de 30 g de cada amostra de sedimento seco e macerado que foram extraídas com 50 mL de solução de diclorometano:metanol (9:1) em ultrassom (40kHz) por 20 min a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido mais três vezes. Os extratos foram concentrados em um rotavapor sob pressão reduzida (Figura 14).

4.4. Preparo da Amostra

A amostra foi preparada transferindo-se os extratos rotoevaporados com diclorometano, o suficiente para uma transferência quantitativa dos compostos orgânicos extraídos, para um béquer de 50 mL. Depois, adicionou-se aproximadamente 0,10 g a 0,15 g de sílica ativada. Agitou-se a mistura com um bastão de vidro, até que todo o solvente evaporasse, restando apenas a pastilha, que nada mais é que a sílica com os compostos orgânicos da amostra adsorvidos a ela.

4.5. Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em coluna).

A coluna cromatográfica foi feita com uma suspensão de 2,5 g de sílica (previamente ativada por 24 h a 120 °C) em 10 mL de *n*-hexano que é adicionada a uma coluna de vidro de tamanho 16 cm x 1,4 cm. A seguir, a pastilha previamente preparada foi

adicionada à coluna e iniciou-se o fracionamento da amostra, com a adição dos solventes (Figura 14).

Foram recolhidas três frações: hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos oxigenados. A fração de hidrocarbonetos saturados (Fração 1) foi eluída com 10 mL de *n*-hexano, a de aromáticos (Fração 2) foi eluída com 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2) e os compostos oxigenados (Fração 3) foram eluídos com 10 mL de diclorometano: metanol (9:1). As frações foram concentradas em rotavapor sob pressão reduzida e depois transferidas com auxílio de diclorometano para frascos de 20 mL. Logo em seguida, foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC) e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).

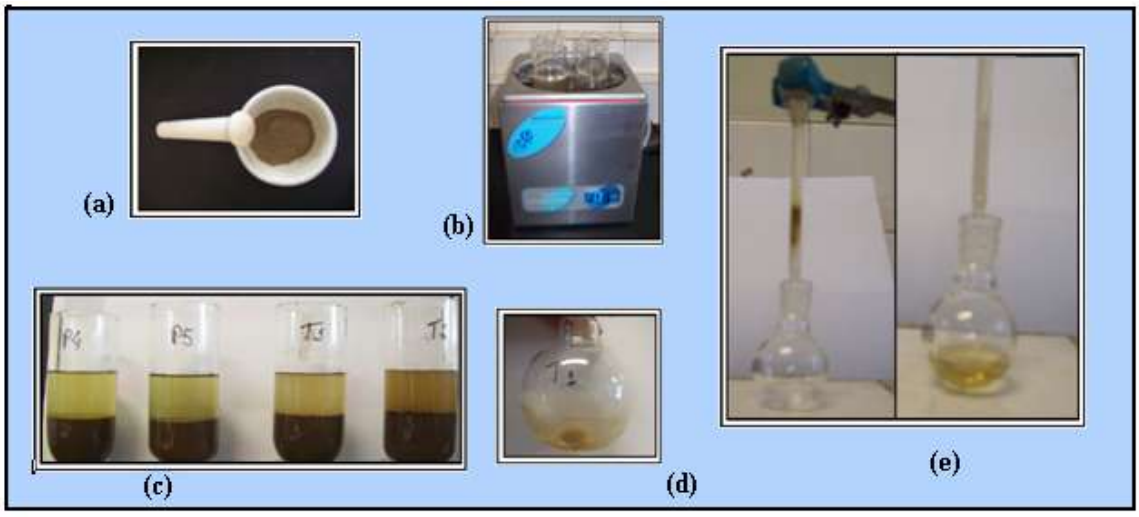


Figura 14: (a) Sedimento seco e macerado, (b) Extração em ultrassom com solução de diclorometano: metanol (9:1), (c) Amostras após extração, (d) Extrato rotaevaporado e (e) compostos oxigenados sendo recolhidos da coluna cromatográfica.

4.6. Análise da Fração de Compostos Oxigenados

A análise da fração de oxigenados foi realizada em duplicata, com derivatização e sem derivatização dos compostos. Derivatização é um processo que visa facilitar a análise de

compostos de baixa volatilidade e alto peso molecular por cromatografia a gás. Neste processo, ocorre a substituição do hidrogênio da hidroxila (-OH) da posição C_3 dos esteróis, por exemplo, pelo grupo trimetil-silil (-Si$(CH_3)_3$) do reagente N,O-bis (trimetil-silil-trifluor-acetamida) (BSTFA) (Figura 15). Diazometano tambem foi usado como derivatizante. Essa substituição melhora a resolução dos compostos por cromatografia gasosa (MARTINS, 2001; HERNANDES, 2009).

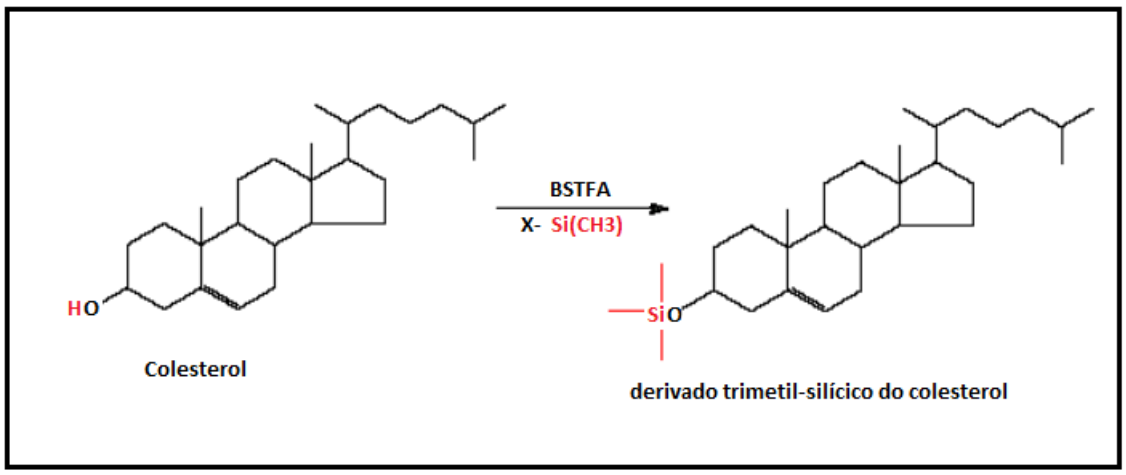


Figura 15: Reação de derivatização dos esteróis (MARTINS, 2001; HERNANDES, 2009).

A derivatização foi realizada após o fracionamento na coluna cromatográfica, utilizando-se a amostra com os compostos oxigenados mais BSTFA e diazometano a 60º C 1 hora.

4.7. Análise por Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama (CG/DIC)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna e da derivatização foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-DIC), a fim de perfilar e quantificar os compostos das amostras, em um cromatógrafo a gás de fabricação *Agilent Technologies*, modelo 7890A. As análises foram realizadas com

coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, *Agilent Technologies*, USA (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, df = 0,25 µm). As condições analíticas utilizadas foram 40 ºC a 150 ºC, 15 ºC/min, 150 ºC a 310 ºC, 3,0 ºC/min, e mantendo em isoterma por 10 min a 310ºC. O injetor apresentava temperatura de 300 ºC e o detector de 320 ºC, sendo usado hidrogênio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 µL de amostra.

4.8. Análise por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna também foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) em um cromatógrafo a gás de fabricação *Agilent Technologies*, modelo 6890, e Espectrômetro de Massas de fabricação *Agilent Technologies*, modelo 5973, a fim de identificar os compostos das amostras. As análises foram realizadas com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, *Agilent Technologies*, USA (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, df = 0,25 µm). As condições analíticas utilizadas foram 40 ºC a 150 ºC, 15 ºC/min, 150 ºC a 310 ºC, 3,0 ºC/min, e mantendo em isoterma por 10 min a 310 ºC. O injetor apresentava temperatura de 300 ºC e o detector de 320 ºC, sendo usado hélio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 µL de amostra. As amostras foram analisadas por varredura total (SCAN) entre os valores de *m/z* de 50 a 550, com ionização por impacto de elétrons a 70 eV. Um fluxograma de todo o processo realizado para as análises das amostras encontra-se na Figura 16.

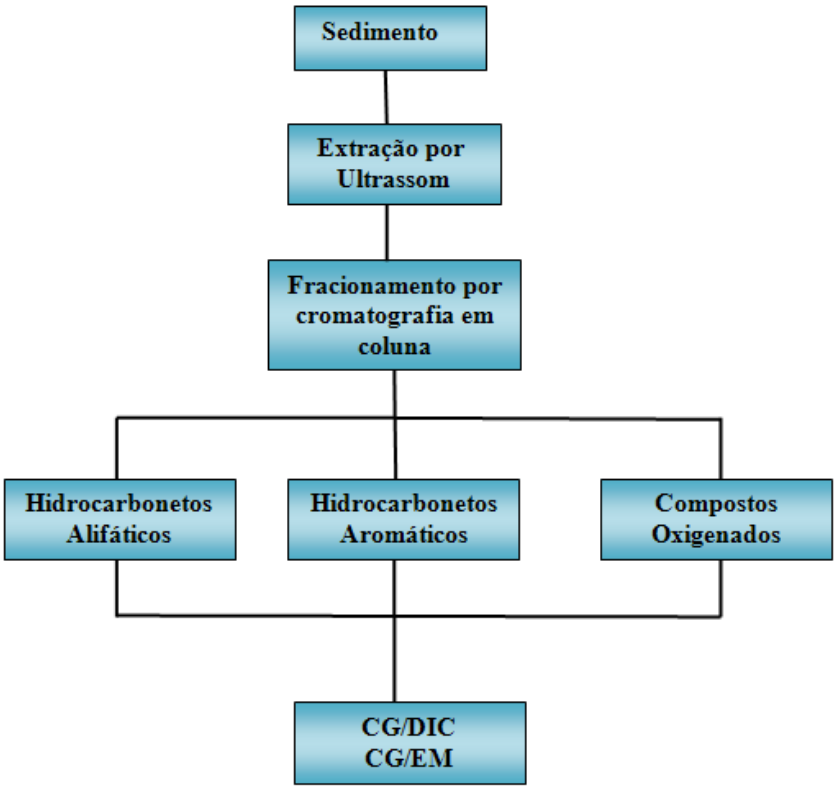


Figura 16: Fluxograma da análise das amostras de sedimentos.

4.9. Identificação e Quantificação dos Compostos

A identificação dos compostos foi realizada por comparação do espectro de massas obtido com o espectro de referência (Biblioteca eletrônica Wiley 275 e Nist 02), dados da literatura e espectro de massas de padrões autênticos.

Para a quantificação das frações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares, foram usados dois padrões. Para a fração de hidrocarbonetos alifáticos (Fração 1), foi usado o *n*-tetracosano d-50 da *Cambridge Isotope laboratories, Inc, USA*. Já para a fração de hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares (Fração 2 e 3), foi utilizado o padrão de Tolueno deuterado da *Cambridge Isotope Laboratories, Inc, USA.*

A quantificação foi obtida por comparação da área do pico dos padrões internos com as áreas dos compostos de interesse.

4.10. Critérios de Qualidade

Para o controle de qualidade dos resultados obtidos, antes da análise cromatográfica, foi realizado o condicionamento da coluna mantendo a temperatura do forno a 320°C por 2 horas (5 °C a menos que a temperatura máxima da coluna capilar). Posteriormente, uma mistura Grob [decano (C10), dodecano (C12), 1-octanol (ol), 2,3-butanodiol (D), 2,6-dimetil-fenol (P), ácido 2-etil-hexanóico (S), 2,6-dimetil-anilina (A), diciclo-hexilamina (am), decanoato de metila (E10), undecanoato de metila (E11) e dodecanoato de metila (E12)] foi analisada por CG/DIC para avaliar o desempenho da coluna cromatográfica. Esta análise permite interpretar facilmente em um único cromatograma a obtenção de informações sobre adsorção, eficiência de separação, características ácido-base e espessura de filme de fase estacionária. A coluna apresentou um bom comportamento, como pode ser verificado no cromatograma obtido com esta análise (Figura 17).

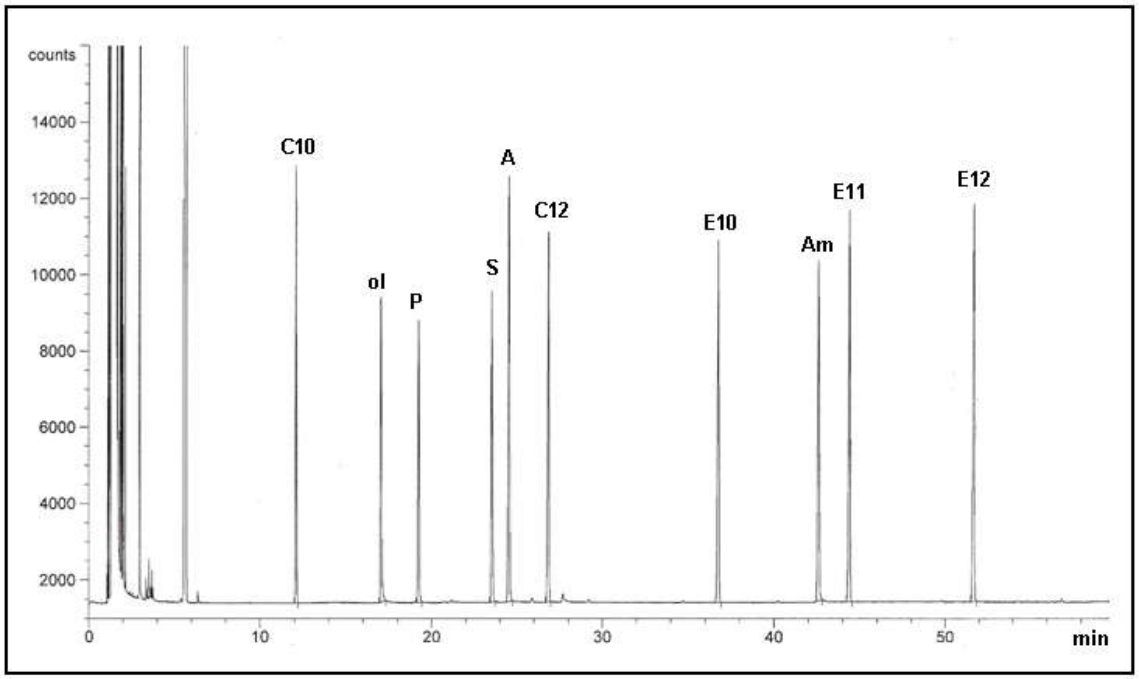


Figura 17: Resultado do teste de Grob na coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária HP-5MS, *Agilent Technologies, USA* (J & W, 30 m x 0,25 mm d.i, df =0,25 µm).

Antes da análise cromatográfica e a cada 10 análises, um branco de coluna, um branco de solvente (diclorometano) e um padrão diluído foram analisados, para garantir que os resultados obtidos eram referentes aos analitos de interesse encontrados nas amostras. Além disso, foi analisada uma amostra em branco, que corresponde ao processo de extração e fracionamento dos sedimentos sem a presença dos analitos estudados, para assegurar que não ocorreram interferentes na região do analito.

Capítulo 5 - Resultados e Discussão

5.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais nas amostras variaram de 125,6 ng/g a 5548,3 ng/g de sedimento (Tabela 9). Concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais com valores menores que 50.000 ng/g de sedimento seco indicam locais sem contaminação (ZENOUAGH *et al*., 1998).

Os cromatogramas de íons totais de todas as amostras apresentaram perfis de distribuição extremamente semelhantes em todos os pontos amostrados (Figura 18).

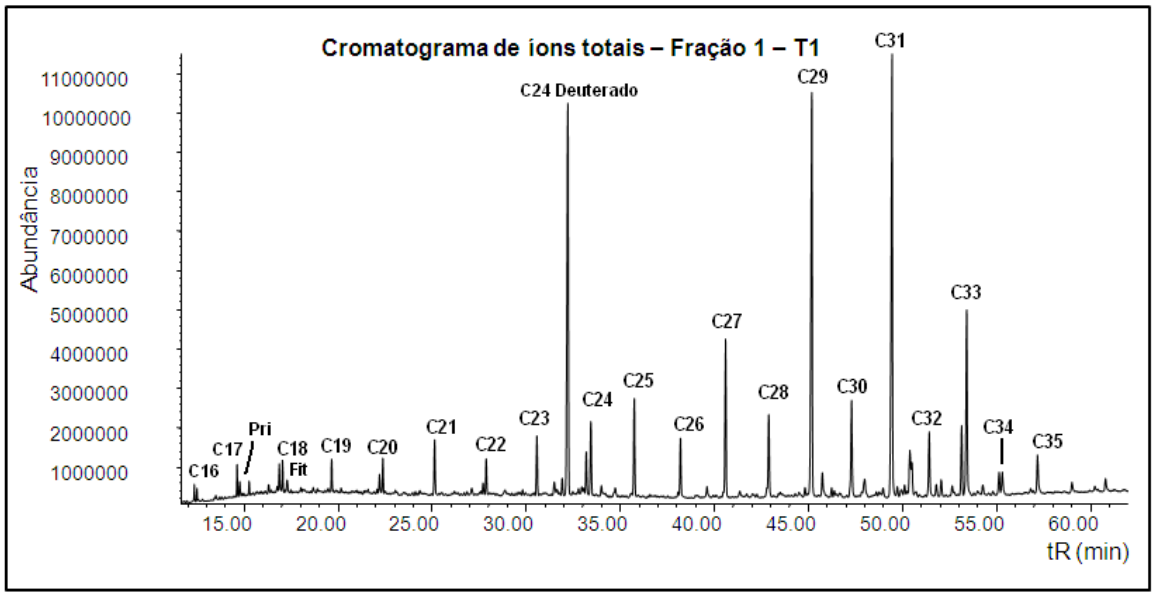


Figura 18: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos alifáticos do ponto T1.

Tabela 9: Distribuição de hidrocarbonetos alifáticos em ng/g.

Compostos	Íon Característico (m/z)	T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
***n*-Hexadecano**	85/226	nd	nd	nd	nd	nd	nd	4,1	4,0	18,7	21,2
***n*-Heptadecano**	85/240	7,1	4,5	0,7	4,0	9,6	9,7	13,7	18,2	136,7	42,5
Pristano	183/268	2,2	2,0	0,1	1,0	1,8	1,1	5,4	4,6	24,0	13,2
3-metil-Heptadecano	85/254	1,8	1,6	0,1	nd	1,5	2,3	2,2	3,2	5,4	4,4
***n*-Octadecano**	85/254	17,2	10,3	5,5	2,0	8,2	9,7	9,7	15,4	34,2	27,0
Fitano	183/282	7,3	3,7	2,0	0,9	3,9	2,6	3,8	6,1	57,2	14,0
***n*- Nonadecano**	85/268	20,3	10,8	9,5	2,0	11,4	11,7	11,3	25,9	89,4	66,9
9-Octil-Heptadecano	85/352	1,2	0,5	0,6	nd	11,9	4,3	6,1	1,8	32,3	3,3
***n*- Eicosano**	85/282	26,4	16,1	12,9	1,8	14,3	20,3	15,3	29,6	47,4	44,2
***n*- Heneicosano**	85/296	26,5	18,7	17,9	2,3	19,9	25,0	21,0	47,1	82,5	59,9
***n*- Docosano**	85/310	26,7	16,9	14,5	1,5	18,8	21,7	19,4	26,2	45,0	41,1
***n*- Tricosano**	85/324	42,5	36,0	28,5	3,3	34,4	33,8	39,0	55,0	129,8	111,6
***n*- Tetracosano**	85/338	101,1	218,5	219,1	2,3	80,2	47,5	61,6	131,2	147,0	156,9
***n*- Pentacosano**	85/352	1,7	61,7	50,8	4,7	51,7	49,7	62,9	85,8	195,6	204,2
***n*- Hexacosano**	85/366	36,7	24,9	20,8	2,5	27,5	36,4	29,0	43,2	94,7	91,8
***n*- Heptacosano**	85/380	129,9	130,8	99,6	7,2	80,1	72,7	91,7	138,1	294,9	290,8
***n*- Octacosano**	85/394	59,0	45,4	39,1	3,4	38,0	45,0	38,2	61,5	118,2	116,1
***n*– Nonacosano**	85/408	408,1	555,0	476,0	21,7	233,8	122,3	196,1	368,2	563,7	492,6
***n*-Triacontano**	85/422	76,3	70,4	59,6	3,7	42,5	47,3	45,7	79,5	136,7	147,3
***n*– Hentriacontano**	85/436	432,4	498,0	431,3	17,2	225,8	149,9	205,3	379,2	633,8	590,5
***n*– Dotriacontano**	85/450	62,1	59,9	49,7	2,1	2,7	38,3	31,7	58,3	104,1	113,2
***n* – Tritriacontano**	85/464	158,0	156,9	140,8	3,8	80,7	68,9	72,1	145,8	272,2	260,8
***n*-Tetratriacontano**	85/478	14,9	9,4	6,8	nd	5,9	8,9	7,6	11,3	18,5	18,2
***n*– Pentatriacontano**	85/492	31,8	11,7	16,8	nd	12,8	9,4	6,9	28,5	45,3	48,1
Hopanos	191	349,7	354,8	293,3	27,0	184,7	313,9	286,7	696,1	1808,7	2417,1
Des-A-Lupano	123/330	100,5	212,5	215,1	11,1	79,4	48,0	59,8	124,7	143,4	151,4
Hidrocarbonetos alifáticos totais		2.141,4	2.531,0	2.211,1	125,6	1.281,5	1.200,4	1.346,3	2.588,5	5.279,4	5.548,3

* nd = não detectado

A biodegradação de petróleo e seus produtos geralmente é evidenciada pelo aumento característico da linha de base nos cromatogramas; esta rampa característica corresponde à mistura complexa não resolvida (*Unresolved Complex Mixture* – UCM) (READMAN *et al.*, 2002). A UCM é geralmente considerada como uma mistura de muitos isômeros estruturais complexos e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos por coluna de cromatografia gasosa capilar. Essas moléculas são resistentes à biodegradação e por isso acumulam-se nos sedimentos. Em geral, a presença de UCM em cromatogramas de hidrocarbonetos alifáticos é considerada como evidência de degradação ou resíduo de óleo. No entanto, em baixas concentrações, a UCM pode estar relacionada à matéria orgânica bacteriana retrabalhada ou provinda de rochas antigas (READMAN *et al.*, 2002). Não foram detectadas misturas complexas não resolvidas em nenhuma das amostras, o que é apontado como indicativo de origem biogênica (READMAN *et al*., 2002).

5.1.1. *n*-Alcanos

As concentrações de *n*-alcanos totais apresentaram valores entre 85,4 ng/g a 3208,2 ng/g de sedimento (Tabela 10). Em todas as amostras, foi encontrada uma série homológa de *n*-alcanos cuja distribuição variou principalmente entre C_{17} e C_{35}, com $C_{máx}$ em C_{29} ou C_{31} (Figura 19 e Anexo A), que é indicativo de contribuição de ceras de plantas vascularizadas (ABAS & SIMONEIT, 1997). Além disso, pode-se observar também a predominância de *n*-alcanos com número de carbonos ímpares em relação aos pares, outro indicativo de contribuição por fontes terrestres (ABAS & SIMONEIT, 1997).

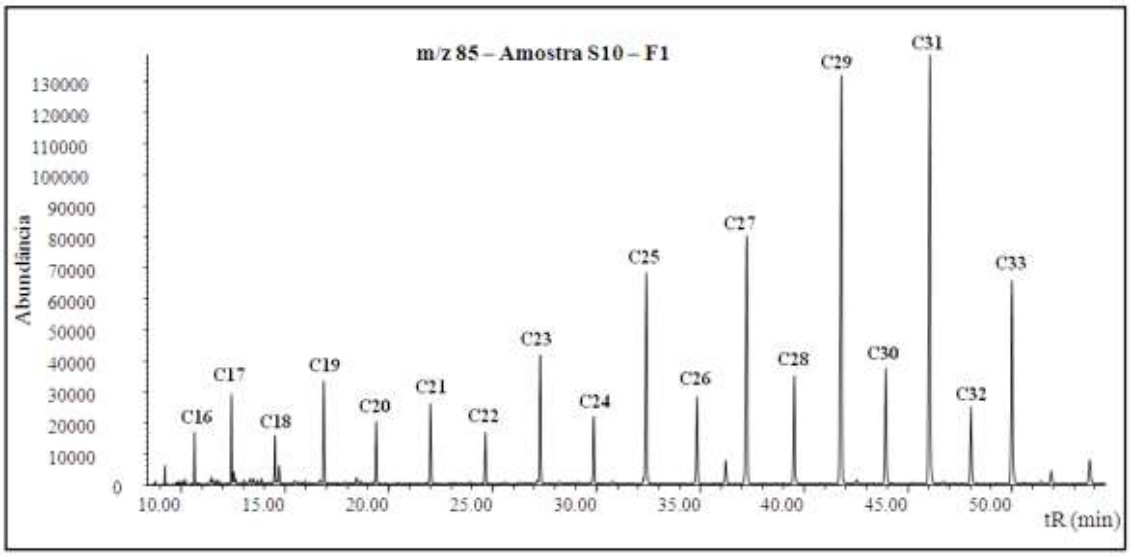


Figura 19: Cromatograma de íon *m/z* 85 representativo dos *n*-alcanos no ponto S10.

Todos os pontos tiveram o valor de RTA maior que 1, indicando maior contribuição de fontes terrestres em relação às fontes aquáticas (LOURENÇO, 2003). O valor de IPC variou entre 1,5 e 5,0 na maioria das amostras, indicando que estes sedimentos apresentaram influência de queimadas. Apenas o ponto S4 apresentou IPC, igual a 20, um indicativo de contribuição de plantas. Os valores da razão LMW/HMW < 1, indicaram hidrocarbonetos oriundos de plantas superiores (Tabela 10) (WANG *et al*., 2006).

Tabela 10: Resultados da concentração de *n*-alcanos totais e cálculos de índices para a fração de hidrocarbonetos alifáticos.

	***n*- alcanos totais (ng/g)**	**IPC***	**RTA***	**$C_{máx}$***	**LMW/HMW***
T1	1678,6	3,9	18	C31	0,04
T2	1955,8	5,0	34,8	C29	0,02
T3	1699,9	4,9	35,8	C29	0,01
S4	85,0	20,2	5,6	C29	0,13
S5	998,4	4,6	13,2	C29	0,05
S6	828,2	2,4	7,4	C31	0,07
S7	982,3	1,5	10,7	C31	0,06
S8	1752,0	3,7	9,7	C31	0,06
S9	3208,2	3,7	4,8	C31	0,12
S10	2945,0	3,4	8,1	C31	0,07

*IPC = índice preferencial de carbono no intervalo de (C_{17} a C_{33}); RTA = Razão entre o material terrígeno e aquático, $C_{máx}$ = *n*-alcano de maior concentração na amostra, LMW = Low molecular weight (baixo peso molecular), HMW = High molecular weight (alto peso molecular).

5.1.2. Pristano e Fitano

Pristano (Pri) e Fitano (Fit) foram detectados em todas as amostras. Os valores de pristano variaram de 0,1 ng/g até 24 ng/g, enquanto os de fitano variaram entre 0,9 ng/g e 57 ng/g. A razão Pri/Fit foi calculada, e em todas as amostras foram obtidos valores próximos ou menores que 1. Como não foi evidenciada nenhuma contaminação por petróleo nas análises anteriores, este valor (Pri/Fit <1), provavelmente, é devido ao tipo de paleoambiente deposicional. Segundo CUNHA (2010), as análises físico-químicas realizadas no Lago Coari neste mesmo ano e período (novembro) demonstraram que esse corpo d'água apresenta um potencial de oxiredução nos sedimentos negativo ou próximo de zero, característico de um ambiente subanóxico para anóxico, sugerindo um ambiente mais redutor na época da seca.

A degradação do fitol gera, sob condições oxidantes, pristano e sob condições redutoras, fitano (CRIPPS, 1989; KILLOPS & KILLOPS, 2005; LOURENÇO, 2003; LIMA, 2012). As coletas foram feitas no período de seca, época em que o ambiente encontrava-se mais redutor,

o que propiciou maior formação de fitano nos sedimentos que pristano. Pristano e fitano também são originados da decomposição da clorofila e podem representar o aporte de algas, diatomáceas e fitoplânctons (WANG *et al*., 1999; OLIVEIRA, 2007). Portanto, este resultado também pode estar representando a influência de algas, pois as mesmas são abundantes nos locais de estudo.

5.1.3. Hopanos

Todas as amostras apresentaram quantidades traços de hopanos, mas não foram detectados esteranos e diasteranos.

O cromatograma de íon *m/z* 191 das amostras em estudo mostrou uma série padrão de hopanos com moléculas variando de C_{27} a C_{33}. Os hopanos identificados nas amostras estão listados na Tabela 11.

Tabela 11: Hopanos identificados nas amostras

Abreviação	Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular
Ts	18α(H)- 22,29,30-trisnorneohopano	$C_{27}H_{46}$	370
Tm	17α(H)- 22,29,30-trisnorhopano	$C_{27}H_{46}$	370
Tβ	17β(H)- 22,29,30-trisnorhopano	$C_{27}H_{46}$	370
H29	17α(H), 21β(H)-30-norhopano	$C_{29}H_{50}$	398
29Ts	18α(H), 21β(H)-30-norneohopano	$C_{29}H_{50}$	398
HΔ22(29)	17β(H)-hop-22(29)-eno (diplopteno)	$C_{30}H_{50}$	410
M29	17β(H), 21α(H)-30-norhopano (normoretano)	$C_{29}H_{50}$	398
H30	17α(H), 21β(H)-hopano	$C_{30}H_{52}$	412
H31S	17α(H),21β(H),22S-homohopano	$C_{30}H_{52}$	412
H31R	17α(H),21β(H),22R-homohopano	$C_{30}H_{52}$	412
HΔ17(21)	Hop-17(21)-eno	$C_{30}H_{50}$	410
H32S	17α(H),21β(H),22S-bishomohopano	$C_{32}H_{56}$	440
H32R	17α(H),21β(H),22R-bishomohopano	$C_{32}H_{56}$	440
H31ββ	17β(H), 21β(H)-homohopano	$C_{31}H_{54}$	426
H33S	17α(H),21β(H),22S-trishomohopano	$C_{33}H_{58}$	454
H33R	17α(H),21β(H),22S-trishomohopano	$C_{33}H_{58}$	454

O 17-β(H)-22,29,30-trisnorhopano (Tβ), 21-α(H)-30-norhopano (normoretano – M29), 17α(H),21β(H),22R-homohopano(H31R) e 17β(H), 21β(H)-homohopano (H31ββ) são os compostos que estão em maior concentração nos sedimentos do Lago Coari. Por outro lado, as amostras do Rio Solimões (T1, T2 e T3) apresentaram uma grande quantidade de M29, Tβ, Hop-17(21)-eno [HΔ17(21)] e 18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano (Ts) (Figura 19 e Anexo B). Na maioria dos pontos, o pico relativo ao composto Ts foi maior que o Tm. Isso poderia indicar certa maturidade dos sedimentos, já que o Ts é formado a partir do Tm (PHILP, 1985). O Olean-18-eno (*m/z* 218), um triterpenóide pentacíclico, esta presente em todas as amostras em estudo, mas não foi detectada a presença do oleanano. O oleanano é gerado a partir de seu precursor o oleaneno, que está associado com plantas terrestres altamente especializados (PHILP, 1985).

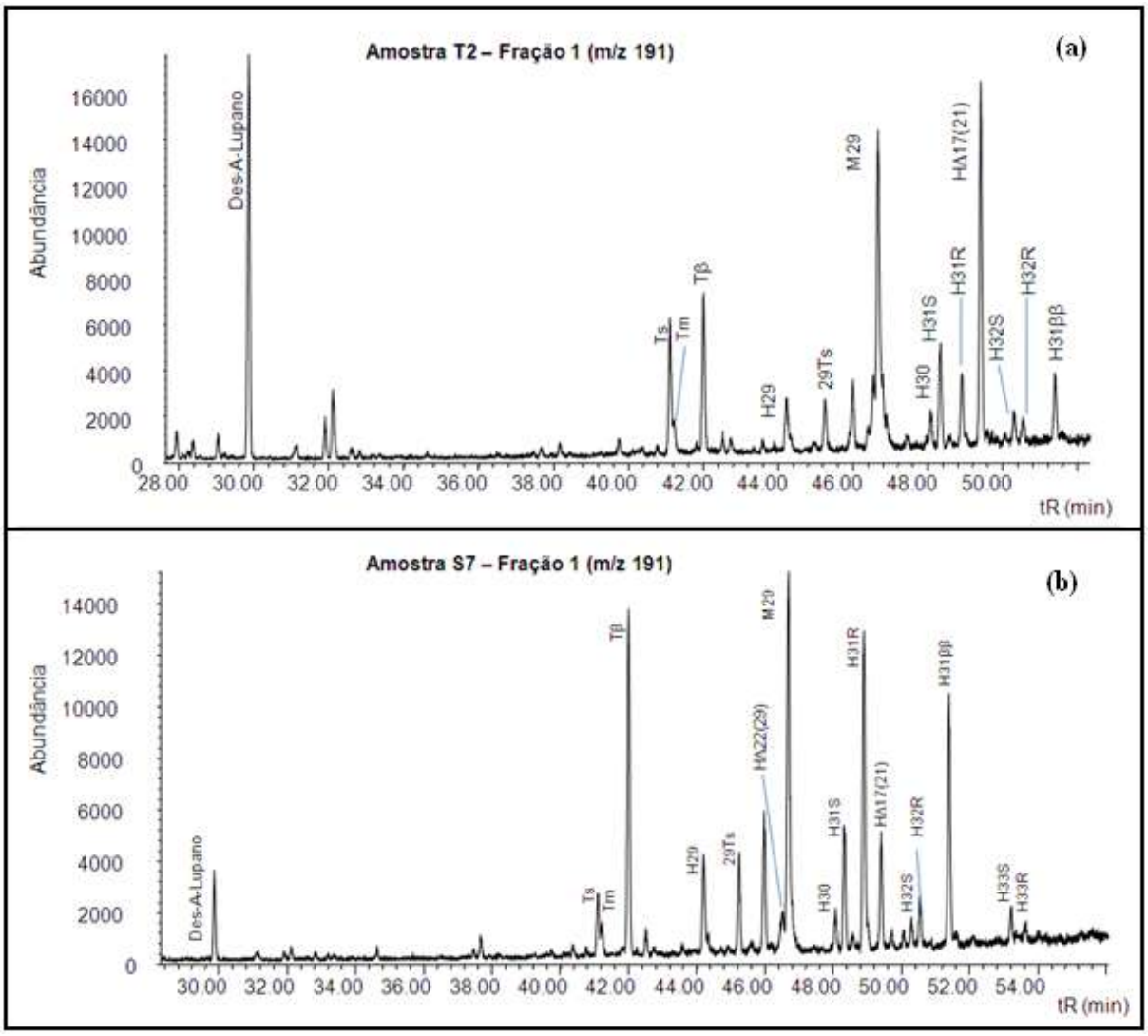


Figura 20: Cromatograma de íon *m/z* 191, (a) do ponto T2 no Rio Solimões e (b) do ponto S7 no Lago Coari.

A partir de C_{31} e C_{33}, os hopanos ocorrem em pares de estereoisômeros e podem ter configuração 22R ou 22S. Segundo PETERS & MOLDOWAN (1993), os compostos **S** tem uma maior contribuição do que os compostos **R** na composição do óleo. O epímero H31R aparece como prioritário em relação ao H31S em todos os pontos do lago Coari, indicando que não existe poluição por petróleo no local. Já no rio Solimões, o ponto T1 apresenta valores próximos de H31R e H31S e os pontos T2 e T3 apresentam maior concentração do epímero H31S (Figura 20 e Anexo B). Portanto, existe a possibilidade de haver algum tipo de contaminação de petróleo nas proximidades do Tesol. Já a relação entre os epímeros H32 (R e

S) e H33 (R e S) variou bastante de amostra para amostra, o que dificultou a identificação e confirmação de contaminação ou não por petróleo. As amostras S7, S9, S10 e T1 apresentaram maior concentração do epímero H32R, enquanto que as amostras S4, S5, S8, T2 e T3 apresentaram maior concentração do homológo H32S. O ponto S6 possui quantidades equivalentes dos isômeros (Anexo B). Interessante notar que, de novo, o ponto T1, a montante do Tesol não apresenta contaminação, apenas os pontos a jusante do terminal mostram estes indícios. No Lago Coari, também os locais que apresentaram maiores indícios de contaminação foram justamente os localizados mais na entrada do lago, que pode ser devido à contribuição de material provindo do Rio Solimões ou oriundos de embarcações ancoradas em Coari.

Foi detectada uma contribuição de compostos hopanóides de origem biogênica como o 17β(H)-hop-22(29)-eno (diplopteno), hop-17(21)-eno e 17β(H),21β(H)-homohopano. Esta característica evidencia a contribuição bacteriana para a matéria orgânica (PHILP,1985; PETERS *et al*., 2005). Hopanos com configuração ββ como o 17β(H),21β(H)-homohopano não são encontrados em petróleo, pois são termicamente instáveis durante o início do processo catagenético (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Foi detectado em todas as amostras o triterpenóide des-A-lupano (figuras 20 e 21). A presença do des-A-lupano nos sedimentos pode sugerir que os processos microbiais e fotoquímicos contribuíram para a alteração da matéria orgânica (OTTO *et al.*, 2005). A identificação de triterpenóides e des-A-triterpenóides da classe estrutural dos oleanano, lupano, ursano e friedelano é característica de angiosperma (KARRER, 1958; KARRER *et al.*, 1977; SIMONEIT, 1986; HÜRLIMAN & CHERBULIEZ, 1981; OTTO *et al.*, 2005).

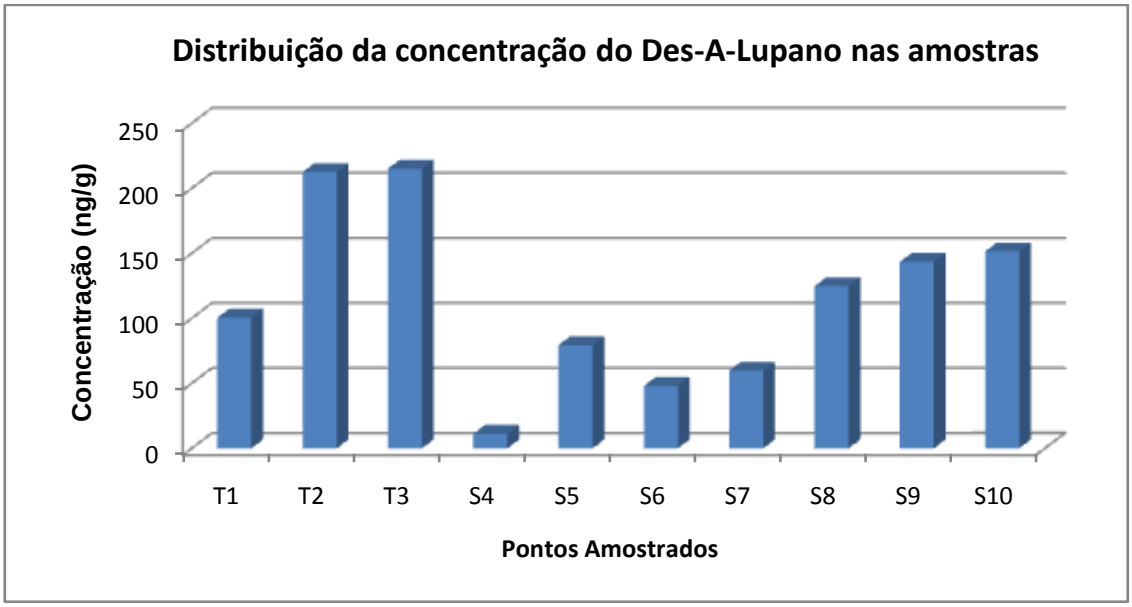


Figura 21: Distribuição da concentração do Des-A-Lupano nas amostras em estudo.

5.2. Hidrocarbonetos Aromáticos

Nas dez amostras analisadas, foram identificados 31 compostos aromáticos. A concentração total de hidrocarbonetos aromáticos nas amostras variou de 46,33 ng/g a 1253,66 ng/g de sedimento seco. A maior parte dos compostos aromáticos identificados são de origem biogênica. A lista com todos os compostos aromáticos identificados e quantificados está descrita na Tabela 12.

Tabela 12: Hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras (ng/g).

Nº	Composto	TR (min)	*m/z*	T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
01	1,6-dimetil-4-(1-metil etil) Naftaleno (Cadaleno)	12,2	183/198	0,38	0,19	0,36	1,44	0,96	nd	nd	nd	8,79	1,82
02	dihidro-trimetil-fenil-1H-Indeno	12,9	221/236	0,13	0,11	nd	51,72	24,35	16,38	0,86	51,93	66,32	41,36
03	Fenantreno	14,2	178/179	0,41	0,43	0,37	1,90	1,35	0,53	0,05	1,58	5,68	2,87
04	Antraceno	14,3	178/179	0,31	0,24	0,24	2,47	0,66	0,64	0,05	1,79	5,68	2,72
05	Metil-fenantrenos	16,8 – 17,5	192/191	9,42	1,81	2,47	10,13	6,69	2,17	0,12	11,01	16,27	9,43
06	Dimetil-fenantrenos	19,7 – 20,6	206/189	10,32	3,22	5,56	10,82	8,77	1,25	0,13	9,99	11,11	7,29
07	Fluoranteno	20,8	202/101	2,85	1,41	1,61	2,41	1,99	0,12	0,03	3,81	3,98	2,98
08	Pireno	22,1	202/101	2,84	0,67	1,31	2,14	1,53	0,02	0,02	3,12	4,06	3,08
09	Trimetil-fenantrenos	23,0 – 23,6	220/205	6,12	1,97	2,92	6,06	4,23	nd	0,03	4,79	5,42	3,31
10	1-metil - 7-isopropil-Fenanthreno (Reteno)	24,8	219/234	0,64	nd	nd	0,90	0,91	nd	0,57	8,83	1,26	0,94
11	Benzo(g, h, i)fluoranteno	29,1	226	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,75	nd	1,47
12	3,3,7,12a-Tetrametil-octahidrocriseno	30,6	292/ 293	1,86	18,13	21,80	16,46	9,29	nd	2,14	6,45	13,64	11,08
13	Criseno	30,8	228/ 114	2,71	1,90	2,38	4,65	nd	0,84	2,70	0,70	4,45	3,10
14	Des-A-tetrametilcriseno diaromático	31,1	207/292	0,75	14,02	20,48	20,31	6,41	nd	0,74	4,23	7,74	5,44
15	Des-A-lupa-diaromático-triterpenóide tetracíclico derivado do Lupeol	31,5	292/207	0,54	14,60	18,86	6,92	3,65	nd	0,72	5,15	5,81	7,33
16	Des-A-trimetilcriseno triaromático- triterpenóide tetracíclico derivado da β-amirina	33,7	231/274	4,05	7,25	7,39	9,06	5,56	1,42	4,19	4,24	7,44	5,69
17	Des-A-trimetilcriseno triaromático- triterpenóide tetracíclico derivado da α-amirina (3,4,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrocriseno)	34,7	259/274	4,25	14,40	13,95	6,47	6,23	1,77	3,84	2,71	7,28	3,96
18	3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrocriseno	35,2	218/274	6,50	27,23	35,03	38,79	18,01	0,03	6,54	16,99	39,82	13,04
19	Benzo[b]fluoranteno	38,1	252/126	1,69	1,50	1,43	3,51	nd	1,27	2,14	1,38	5,91	4,06
20	Benzo[k]fluoranteno	39,7	252/126	1,28	1,62	1,65	2,65	nd	1,22	1,77	nd	1,94	1,77
21	Perileno	40,5	252/125	219,70	173,34	210,88	4,28	1,27	nd	0,82	9,44	10,31	3,88
22	Dinoroleano monoaromático-triterpenóide derivado da α amirina (Ursan-12-ene)	44,0	145/158	3,16	79,80	88,73	18,65	18,07	1,55	3,39	31,15	24,40	14,03
23	Olean-12eno monoaromático anel A	45,1	145/158	1,16	43,70	51,24	11,93	4,34	0,86	1,14	13,24	4,44	3,57
24	Dinorlupa monoaromático-triterpenóide pentacíclico derivado do lupeol (Lupano monoaromático Anel A)	45,4	145/378	8,90	156,20	160,70	49,19	29,07	2,39	9,17	58,99	26,60	16,42
25	Lupa triaromático - triterpenóide pentacíclico derivado do Lupeol	47,2	342/343	5,07	54,27	84,93	32,02	16,87	1,23	5,10	18,28	14,91	10,32
26	Tetrametilpiceno triaromático - triterpenóide pentacíclico derivado da β - amirina	47,5	257/342	3,97	41,88	76,01	38,15	10,47	1,76	4,78	16,44	12,59	9,10
27	Aromatização do Lupano	47,7	342/257	2,52	33,86	59,46	18,22	8,47	1,14	2,81	16,93	10,42	4,74
28	Aromatização do β-Amirina	47,9	310/254	6,63	33,97	36,53	38,74	9,33	3,93	7,58	2,24	15,95	8,30
29	Trimetilpiceno tetraaromático - triterpanóide pentacíclico derivado da α-amirina	50,7	324/309	6,35	37,58	127,85	26,39	8,95	1,19	6,70	3,33	14,43	9,76
30	Trimetilpiceno tetraaromático - triterpanóide pentacíclico derivado da β-amirina	51,2	324/268	16,83	88,66	169,43	1,06	21,98	1,57	15,58	12,87	35,95	22,59
31	Lupa tetraaromático - triterpenóide pentacíclico derivado do Lupeol	52,4	324/309	3,25	65,22	50,09	18,50	3,75	nd	2,48	nd	4,97	3,15
	Total de hidrocarbonetos aromáticos			337,35	920,09	1253,66	456,73	235,32	46,33	88,97	327,44	458,83	242,86

*nd = não detectado

O perfil cromatográfico dos sedimentos coletados no Lago Coari foi semelhante em todos os pontos, porém diferente daquele encontrado nos pontos analisados do Rio Solimões (Figura 22 e Anexo C).

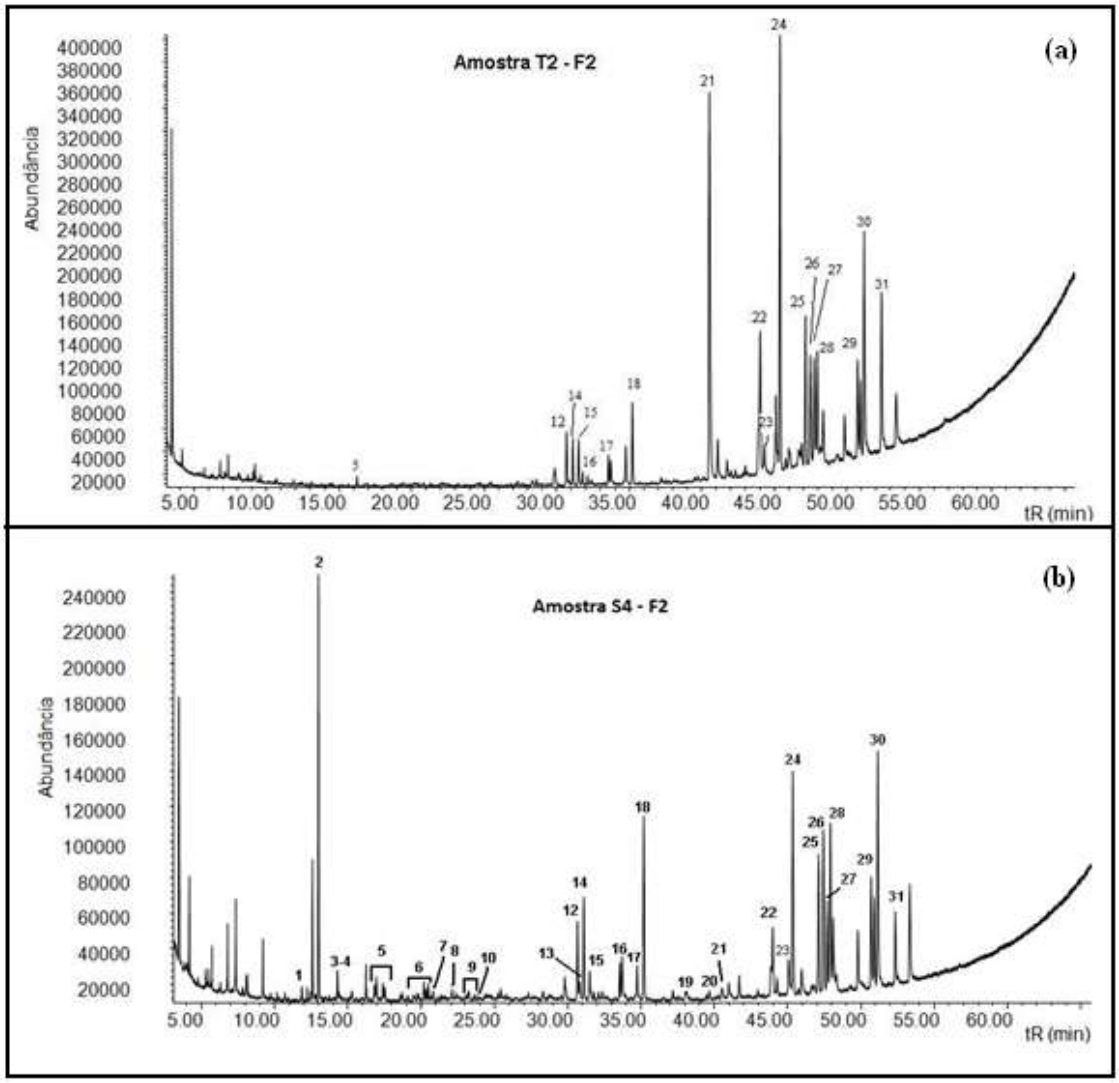


Figura 22: Cromatograma total da fração de hidrocarbonetos aromáticos (a) do Rio Solimões, no ponto T2 e (b) do Lago Coari, ponto S4

Os pontos amostrados no Rio Solimões (T1, T2 e T3) apresentaram uma grande concentração de perileno, variando de 173,34 ng/g a 219,70 ng/g de sedimento; entretanto, os pontos do Lago Coari não tiveram o mesmo comportamento, pois suas concentrações variaram entre 0,82 a 10,31 ng/g de sedimento. No ponto S6, não foi detectado perileno (figuras 23 e 24). No

Rio Solimões, os pontos amostrados são cercados por plantas em ambas as margens, o que pode explicar a maior contribuição de perileno para os sedimentos. A menor concentração de perileno entre estes três pontos, se localiza exatamente em frente ao Tesol, onde a contribuição de plantas é menor (Figura 23).

Figura 23: Distribuição de perileno no pontos do Rio Solimões

.

No Lago Coari, os pontos S5, S7 e S6 (que apresentou valores abaixo do limite de detecção) mostram as menores concentrações de perileno, provavelmente devido à geografia da área. Com efeito, eles estão em locais mais afastados das margens do lago, bem como apresentam a sudoeste grande concentração de habitações referentes à cidade de Coari. O ponto S4, por se localizar muito próximo à entrada do lago, conta com possível contribuição do Rio Solimões. Os pontos S9 e S8 estão localizados em uma porção de estreitamento do lago e S10 onde se inicia outro alargamento. Tal fato pode explicar porque as concentrações de perileno em S9 e S8 são mais altas e começam a diminuir em direção a S10 (Figura 24).

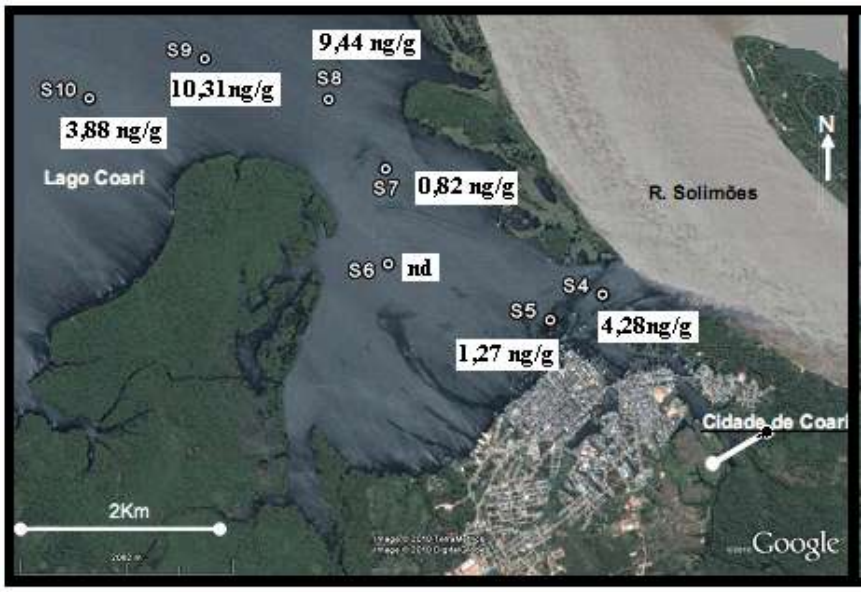


Figura 24: Distribuição de perileno no pontos do Lago Coari.

O padrão de distribuição de HPA proveniente de fontes pirolíticas é caracterizado pela predominância de compostos de elevada massa molar de 3, 4 e 5 anéis aromáticos (MENICONI, 2007), o que pode ser observado principalmente nos pontos T2, T3, S4, S7 e S8.

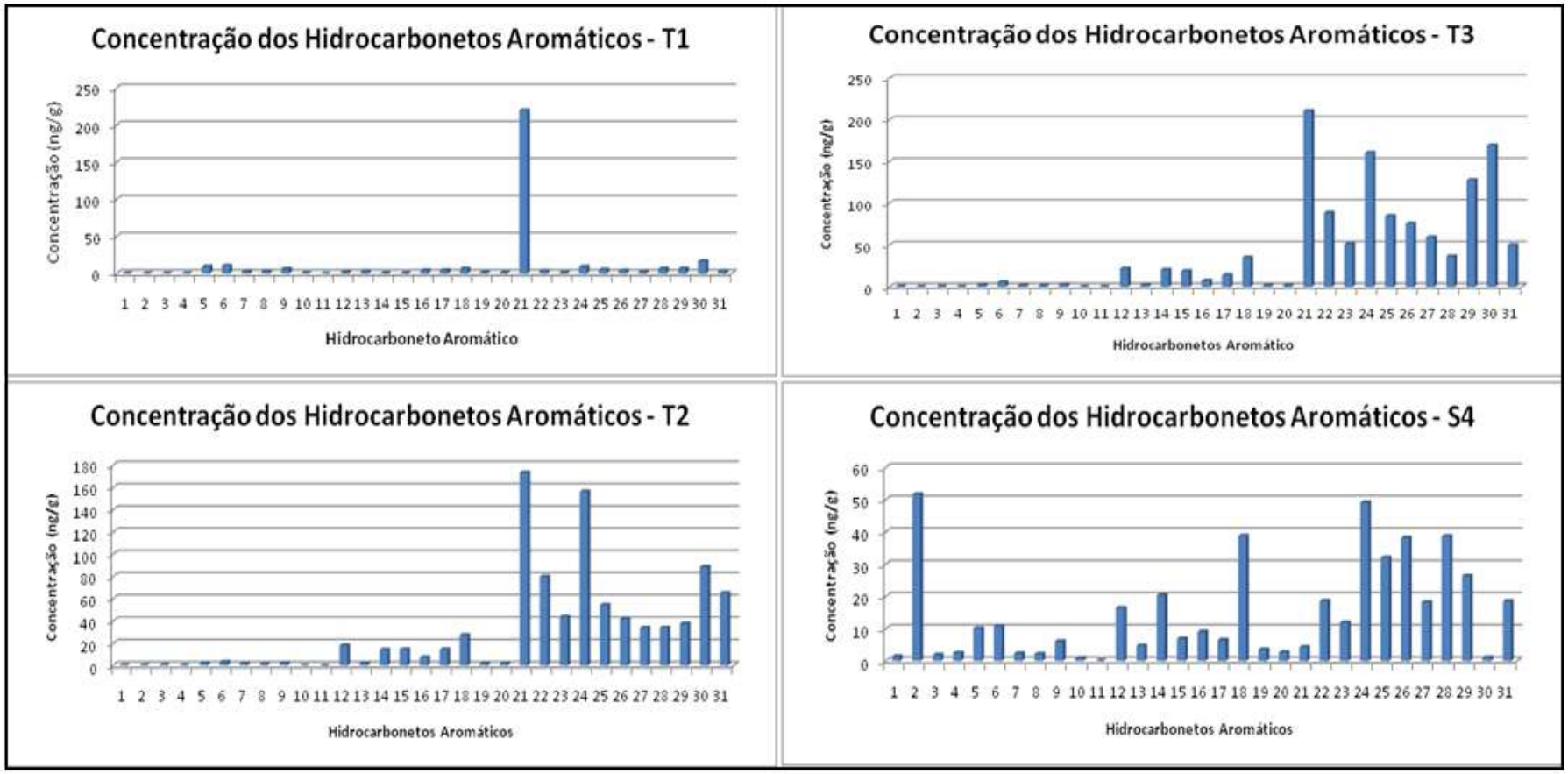


Figura 25: Distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras T1, T2, T3, S4.

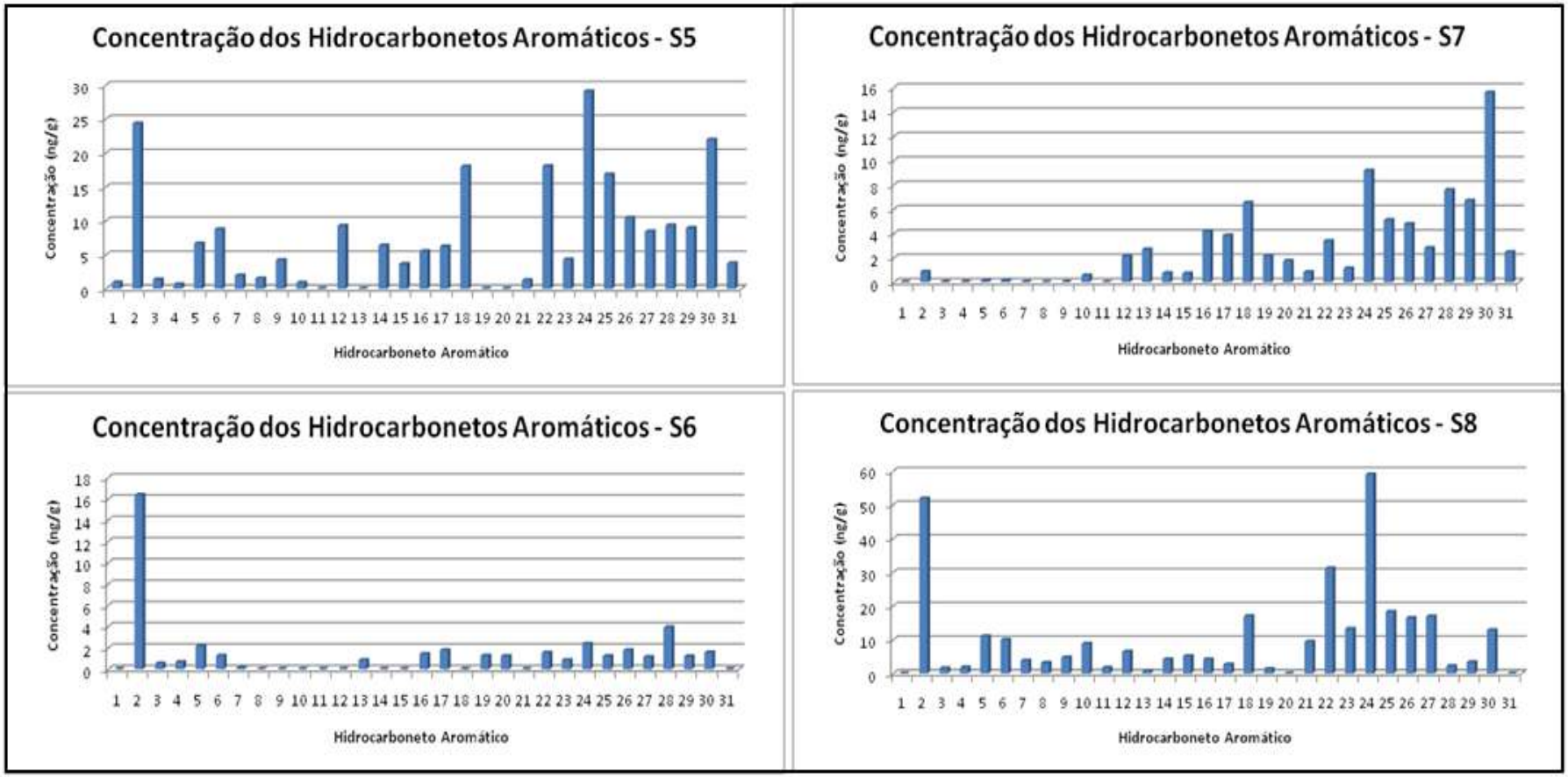


Figura 26: Distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras S5, S6, S7, S8.

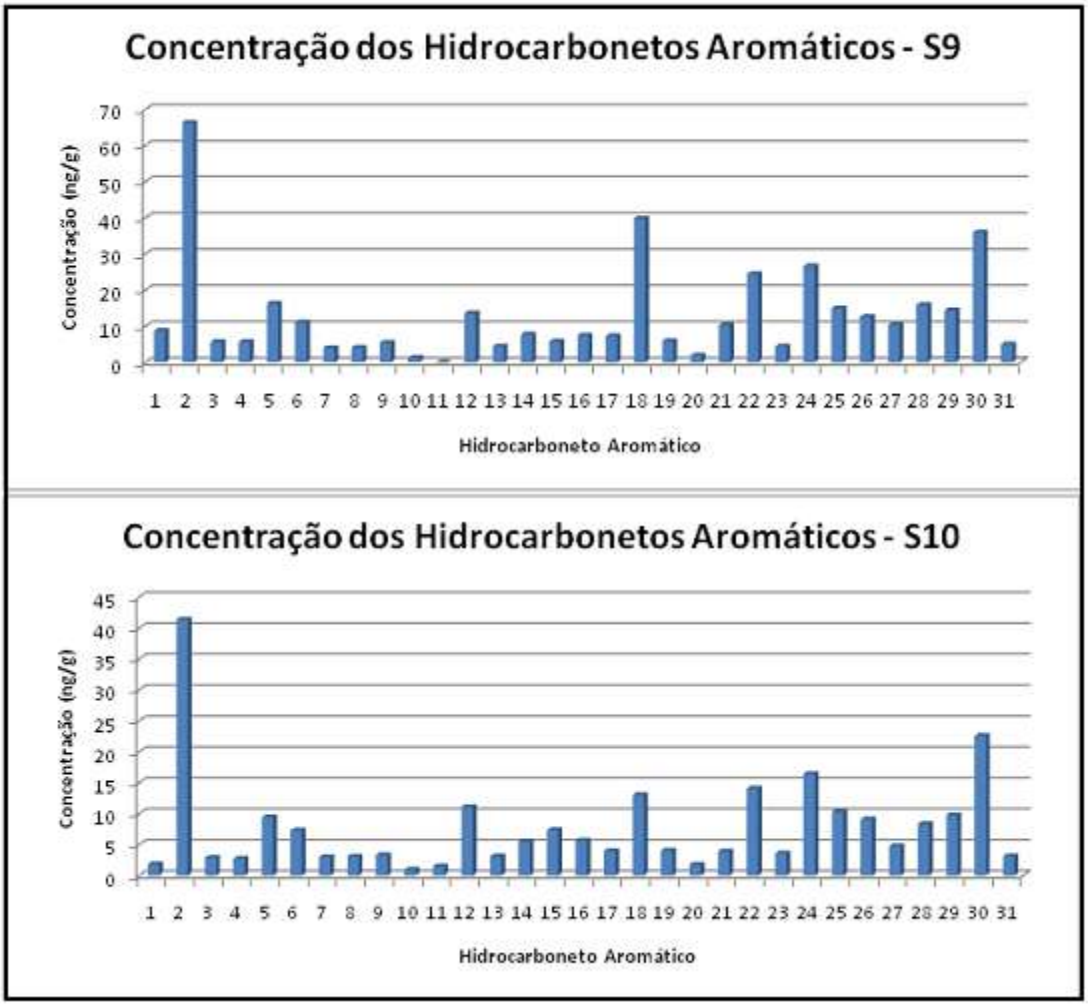


Figura 27: Distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos identificados nas amostras S9, S10.

HPAs de origem biogênica como o reteno, cadaleno e lupano monoaromático (anel A) também foram identificados. O reteno (1-metil-7-isopropil-fenantreno) deriva do ácido abiético, um diterpenóide natural constituinte das resinas de plantas. Além da ocorrência natural, o reteno também tem sido utilizado como marcador de combustão de madeira (SIMONEIT, 1977). O reteno não foi encontrado em grandes quantidades, quando comparado à concentração de perileno nas amostras em estudo, tendo concentração máxima de 8,84 ng/g no ponto S8 e não foi detectado nos pontos T2, T3 e S6 (Tabela 12). O cadaleno é o produto final da degradação diagenética de compostos do tipo cadineno e, como conseqüência, são os sesquiterpenos mais comuns relatados em petróleo e sedimentos (ELIAS *et al*., 1996). A

concentração de cadaleno variou de 0,19 – 8,79 ng/g, com exceção nos sítios de amostragem S6, S7 e S8, onde não foi detectado cadaleno. Lupano monoaromático (anel A), é um triterpenóide pentacíclico derivado do lupeol e é formado por processo diagenético de precursores de plantas e produtos naturais (WAKEHAM *et al*., 1980; GOMES & AZEVEDO, 2003). As maiores concentrações de lupano monoaromáticos foram encontradas em T2 e T3, corroborando com os resultados do perileno, que também apresentou seus maiores valores para amostras do Rio Solimões.

Além destes hidrocarbonetos aromáticos de origem biogênica, também foram encontrados vários hidrocarbonetos aromáticos de origem biogênica derivados especificamente da α e β-amirina (Figura 28), que são triterpenóides derivados de plantas superiores (ROGGE *et al*., 2007). Dentre estes derivados, estão o des-A-trimetilcriseno triaromático, o dinoroleano monoaromático, o tetrametilpiceno triaromático, o composto 28 derivado da aromatização da β-amirina, o 3,3,7-trimetil-1,2,3,4-tetrahidrocriseno e o trimetilpiceno tetraaromáticoe ursan-12-eno monoaromático. Interessantemente, a maior parte dos compostos aromáticos derivados de plantas estão em maiores concentrações no rio (Tabela 12), pontos T2 e T3, provavelmente em razão da maior quantidade de árvores as margens do Solimões.

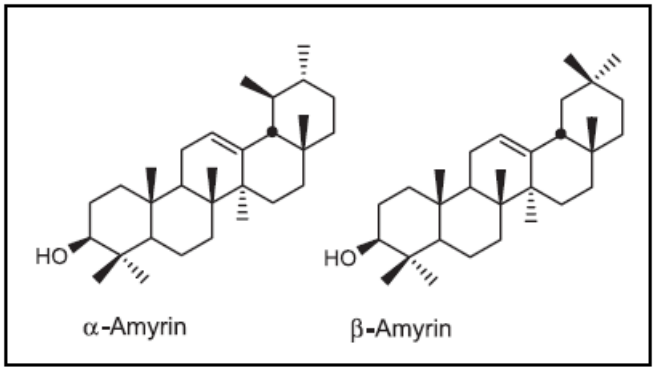


Figura 28: Estrutura química da α e β-amirina.

5.2.1 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Incluídos na Lista de Poluentes Prioritários pela USEPA

É de suma importância a investigação dos HPAs não biogênicos nesta região da Amazônia, com a finalidade de estabelecer os níveis basais e identificar os processos naturais que interferem na indicação de origem de hidrocarbonetos em uma área que não é urbana, mas que abrange tráfego de embarcações e é rota de transporte de gás e petróleo, além de sofrer também com a ocorrência de queimadas da floresta (OLIVEIRA, 2007). Os HPAs antropogênicos podem ser derivados de fontes pirolíticas como incêndios florestais, carvão doméstico, combustão de madeira ou escapamento de automóveis, como também podem ser derivados de fonte petrogênicas como derramamento de petróleo (LOURENÇO, 2003).

Dentre os compostos aromáticos encontrados nas amostras, 7 estão incluídos na lista de poluentes prioritários da USEPA, são eles: antraceno, fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno (Figura 29).

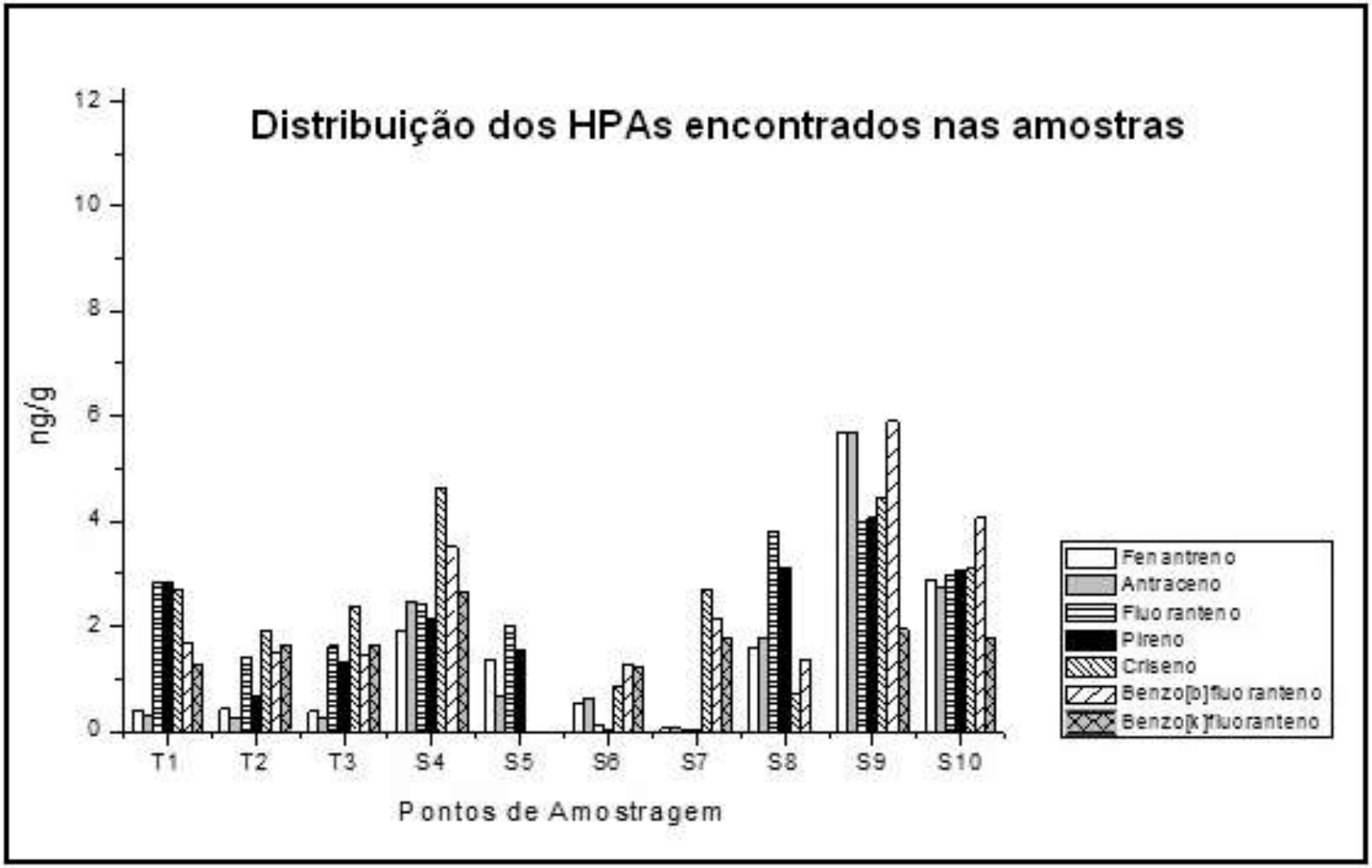


Figura 29: Distribuição dos HPAs prioritários nas amostras superficiais.

O perfil de distribuição dos HPAs listados como prioritários nas amostras mostrou que o ponto de maior concentraçao de HPAs foi o S9, seguido pelo S10 que além disso, apresentou uma distribuição bastante homogênea deste HPAs. Isto pode ser devido a entrada de compostos de fora para dentro do lago. Algumas outras diferenças também podem ser notadas como, por exemplo, o fato de o ponto S5 apresentar maiores concentrações de HPAs de menores pesos moleculares, enquanto que o ponto S7 apresenta maiores concentrações de HPAs com 4 ou mais anéis. Os pontos S9, S10, S8 e S4 foram os que possuiram maiores concentrações de antraceno e fenantreno (Figura 29). Os pontos S5 e S6 apresentaram as menores concentrações de HPAs totais. A concentração de HPAs totais nas amostras variou de 4,64 ng/g a 31,70 ng/g de sedimento seco (Figura 30). É interessante observar que o comportamento dos compostos teoricamente não oriundos de plantas tem comportamento oposto ao dos compostos biogênicos. Com efeito, os de origem antropogênica concentraram migrando para o interior do Lago Coari devido à menor quantidade de plantas e à presença de urbanização em parte das margens do lago.

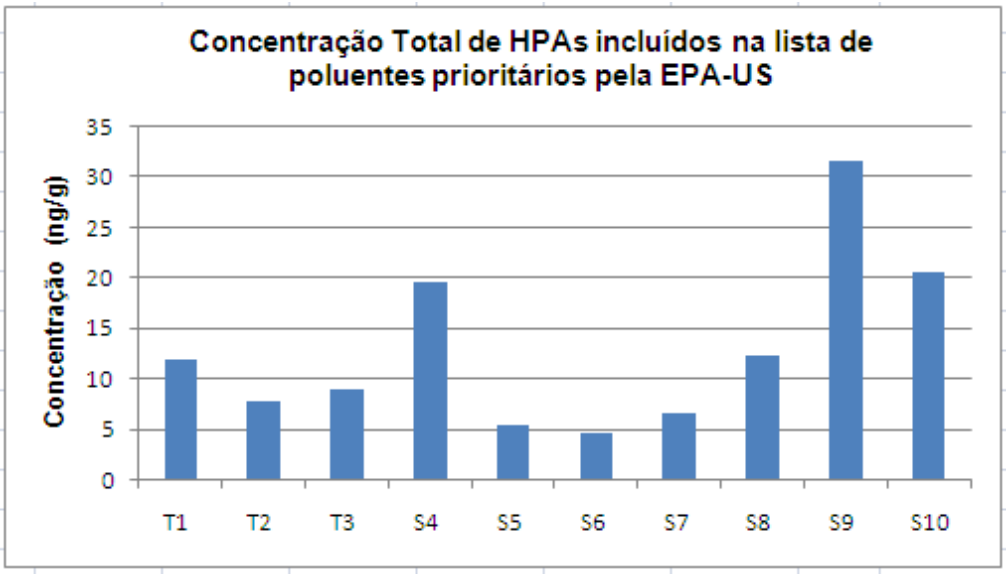


Figura 30: Concentração Total de HPAs incluídos na lista de poluentes prioritários pela USEPA em todos os pontos de amostragem.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA n° 420 de 28/12/2009 estabelece valores orientadores de alguns HPAs para solos e águas subterrâneas como referência para prevenção e intervenção (Tabela 13). O valor de prevenção é a concentração de determinada substância acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Valor de intervenção é a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico (CETESB, 2005).

Tabela 13: Valores orientadores de concentrações de HPAs em solos da CONAMA 420/2009

Substância	Solo (ng/g de peso seco)	
	VP*	VI*
Antraceno	39	-
Benzo(a)antraceno	25	9000
Benzo(k)fluoranteno	380	-
Benzo(g,h,i)perileno	570	-
Benzo(a)pireno	52	400
Criseno	8100	-
Dibenzo(a,h)antraceno	80	150
Fenantreno	3300	15000
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	31	2000
Naftaleno	120	30000

*VP = Valor de prevenção, VI = Valor de Intervenção

De acordo com a Tabela 12, a concentração de fenantreno variou de 0,05 ng/g a 5,68 ng/g; antraceno variou de 0,05 ng/g a 2,72 ng/g; criseno foi de 0,70 ng/g a 4,65 ng/g; benzo(k)fluoranteno foi de 1,22 ng/g a 2,65 ng/g. Todas bem inferiores à estabelecida pela legislação (Tabela 13), indicando ambiente sem poluição.

A fim de determinar a origem dos HPAs antropogênicos encontrados, foram utilizadas algumas razões diagnósticas. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 14 e na Figura 31.

Tabela 14: Resultados das razões diagnósticos usadas neste trabalho.

Razão	T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Fe/ An	1,32	1,79	1,54	0,77	2,05	0,83	1,00	0,88	1,00	1,06
An/ (An + Fe)	0,43	0,36	0,39	0,57	0,33	0,55	0,50	0,53	0,50	0,49
Fl / Pi	1,00	2,10	1,23	1,13	1,30	6,00	1,50	1,22	1,00	1,00
Fl / (Fl + Pi)	0,50	0,68	0,55	0,53	0,57	0,86	0,60	0,55	0,50	0,50

* Fe = Fenantreno, An = Antraceno, Fl = Fluoranteno, Pi = Pireno

A razão Fe/An para todas as amostras apresentou valores menores que 10; a razão An/(An + Fe) foi maior que 0,1 para todos os pontos. Estes resultados indicam contribuição de fontes pirogênicas nos sedimentos. A origem pirogênica dos HPAs também foi constatada na razão Fl/Pi, onde os valores desta razão para todas as amostras foram maiores que 1. Além disso, através da razão Fl/(Fl+Pi), pode-se constatar que a combustão é provavelmente derivada da queima de madeira.

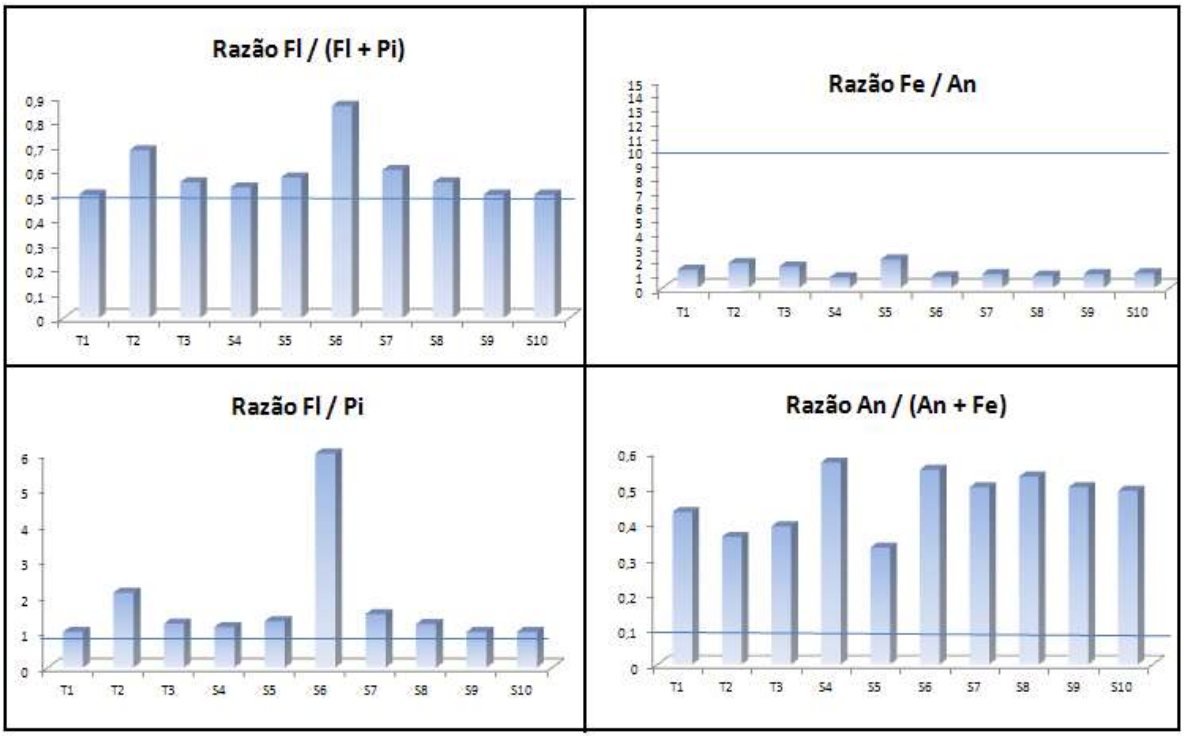


Figura 31: Gráfico de resultados das razões diagnósticas calculadas, (a) razão Fe/An, (b) razão An/(An + Fe), (c) razão Fl/Pi, (d) razão Fl/(Fl + Pi)

5.3. Compostos Oxigenados

Na fração de compostos oxigenados, foram identificados vários compostos orgânicos, dentre eles, cetonas, ácidos carboxílicos, isoprenóides, triterpenóides e compostos esteróidais. Dentre os triterpenóides encontrados, α-amirina, β-amirina, lup-20(29)-en-28-ol, lupan-3-ona, friedelan-3-ona e friedelan-7-ona, o mais abundante foi o friedelan-7-ona, com concentrações variando de 152,37 ng/g a 3102,77 ng/g (Tabela 15). Todos estes triterpenóides têm sua origem nas plantas superiores e são relatados na região amazônica (BOOT *et al*., 2006). Fitol e tocoferol são componentes internos das plantas; α e β amirina também são compostos onipresentes no reino das plantas.

Tabela 15: Concentração dos isoprenóides e triterpenóides presentes nas amostras.

Compostos	T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Fitol	nd	nd	nd	16,25	26,35	24,18	19,42	nd	25,08	33,29
γ- Tocoferol	230,08	61,23	132,67	nd	nd	nd	nd	34,65	133,62	230,08
β-amirina	99,82	91,79	163,00	63,30	72,87	61,54	113,71	54,33	224,10	48,33
α-amirina	42,84	51,16	286,58	16,13	128,41	27,02	74,40	49,11	448,22	26,11
Lupan-3-ona	241,94	159,25	316,45	237,08	344,24	173,44	166,66	46,90	98,84	186,61
Lup-20(29)-en-28-ol	329,04	80,86	724,86	219,78	242,85	160,32	175,08	134,44	314,98	320,76
Friedelan-3-ona	129,56	187,70	409,81	115,31	57,20	23,88	22,51	38,17	258,75	369,37
Friedelan-7-ona	967,74	1614,60	3102,77	786,15	791,87	152,37	395,19	599,16	1050,22	1383,31

5.3.1. Cetonas

Uma série de *n*-alcan-2-onas, variando de *n*-C_{12} a *n*-C_{35}, com $C_{máx}$ em $C_{27,}$ C_{29} e C_{31} e forte predominância de cadeias com número de carbono ímpares, foi identificada na fração de compostos polares (Figura 32 e Anexo D).

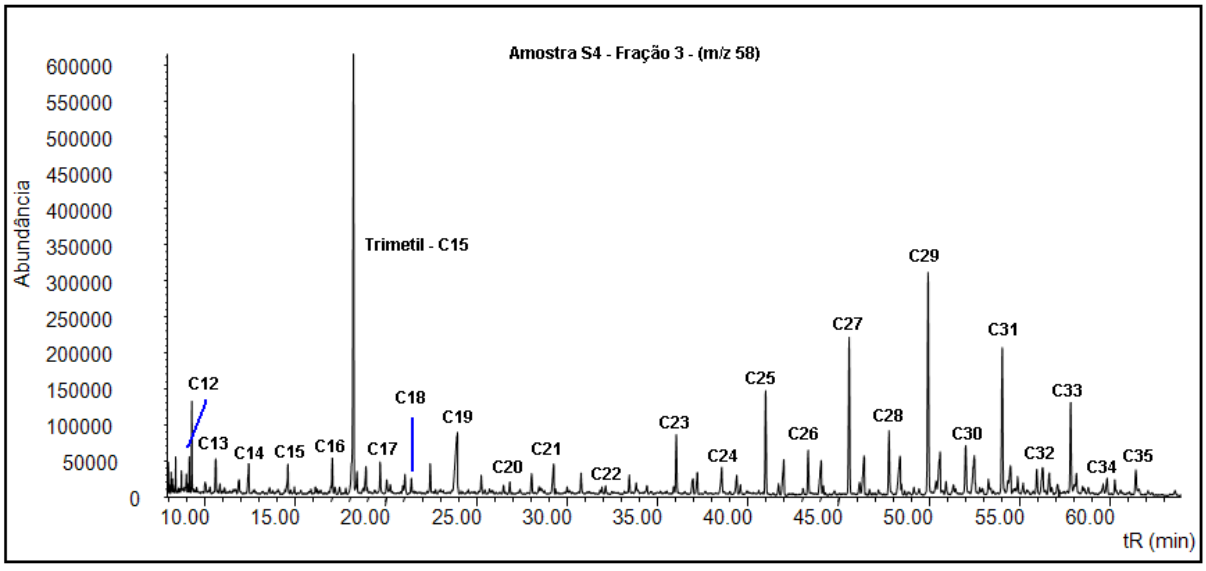


Figura 32: Cromatograma de íons *m/z* 58 característico de cetonas da amostra S4.

A concentração total de cetonas nas amostras variou de 3.415,57 ng/g a 25.557,34 ng/g. (Figura 33 e Tabela 16). Os homólogos > C_{25} com predominância de carbono ímpar são interpretados como de origem de oxidação de cera de vegetais, enquanto que os homólogos

$<C_{25}$ sem nenhuma predominância de carbono par ou impar são derivados de fontes antropogênicas por combustão (LEIF & SIMONEIT, 1995).

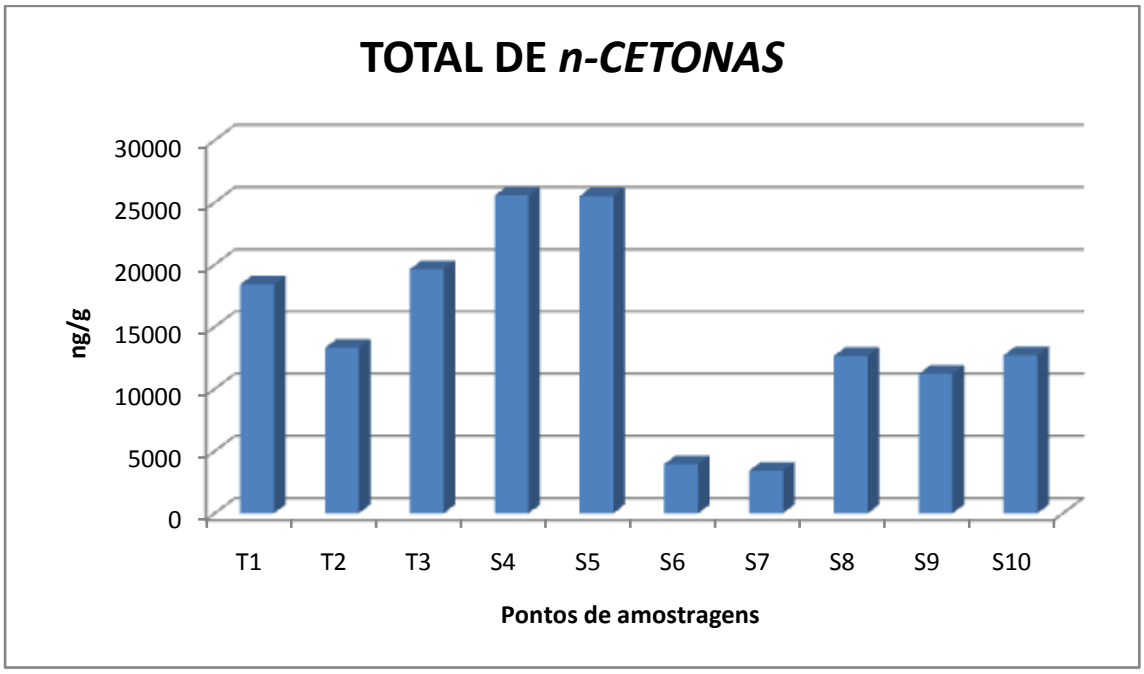


Figura 33: Total de *n*-cetonas nas amostras.

As *n*-alcan-2-onas não são encontradas em ceras foliculares, mas têm sido registradas em sedimentos (CRANWELL *et al.*,1987; RIELEY *et al.*,1991; LOGAN & EGLINTON, 1993). As fontes biológicas de *n*-alcan-2-onas ou metil – cetonas são principalmente derivadas de oxidação β de *n*-alcanos de ceras de plantas vasculares em solos e sedimentos (ROGGE *et al.*, 2007). Em muitos microorganismos, a etapa inicial da oxidação de *n*-alcanos é a hidroxilação do álcool secundário correspondente, que é oxidado a cetona e então a ácido carboxílico (MORGAN & WATKINSON, 1993; BAKAR *et al*., 2011).

As cetonas são componentes significativos dos lipídios e consistem predominantemente de isoprenóides (SIMONEIT, 1978). O principal isoprenóide que está presente em grande concentração nas amostras é o 6,10,14 – trimetil – pentadecan-2-ona (Trimetil - C_{15}), conhecido também como fitona (Figura 32 e Tabela 16). Fitona é um produto de oxidação do

fitol (derivado da clorofila encontrado em todas as plantas fotosintetizantes) e é originado por alteração microbial e conversão fotoquímica do fitol (BROOKS & MAXWELL, 1974; RONTANI & GIUSTI, 1988; SIMONEIT, 1973; ROGGE *et al*., 2007).

Tabela 16: Concentração das *n*-cetonas (ng/g) nos sedimentos.

Compostos	T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
n* – *Cetonas	530,43	431,64	550,20	94,11	1156,71	43,93	235,72	566,80	1063,90	319,12
n - Dodecan-2-ona	183,49	167,92	258,31	319,85	422,69	20,87	nd	52,66	37,68	31,09
n - Tridecan-2-ona	124,97	20,69	46,74	nd	nd	14,03	17,96	57,69	74,27	37,67
n - Tetradecan-2-ona	nd	35,20	58,36	284,84	nd	24,61	30,88	173,46	131,92	nd
n - Pentadecan-2-ona	343,71	343,21	405,68	750,75	465,40	107,8	86,45	253,72	396,82	649,66
6,10,14-trimetil-pentadecan-2-ona	2019,18	1105,32	2524,32	1641,90	1755,50	166,08	237,50	757,18	871,87	1148,05
n - Hexadecan-2-ona	2019,18	1105,32	2524,32	1641,9	1755,50	166,08	237,5	757,18	871,87	796,11
n - Heptadecan-2-ona	370,75	352,60	401,98	236,85	209,31	31,26	40,61	202,07	76,56	137,42
n - Octadecan-2-ona	255,98	185,64	241,79	235,04	166,75	30,07	34,55	184,84	82,43	127,15
n - Nonadecan-2-ona	253,30	177,55	347,62	521,41	395,86	39,37	58,05	310,03	187,65	131,82
n - Eicosan-2-ona	318,15	276,19	548,21	1483,00	572,99	109,03	70,63	279,01	588,29	530,52
n - Heneicosan-2-ona	598,32	438,27	602,31	466,50	524,49	36,42	43,14	134,87	140,88	185,94
n - Docosan-2-ona	2832,32	404,65	1807,24	188,12	1903,68	20,74	210,48	329,19	166,05	196,91
n - Tricosan-2-ona	245,68	150,23	304,25	3488,33	8411,81	147,40	178,89	320,86	240,07	301,27
n - Tetracosan-2-ona	928,93	124,67	436,87	1191,99	534,87	93,23	36,18	512,67	414,16	457,37
n - Pentacosan-2-ona	350,63	291,31	489,10	490,67	383,22	76,65	71,35	391,22	245,98	457,74
n - Hexacosan-2-ona	172,90	154,89	208,90	1116,02	122,78	93,64	82,94	235,60	383,61	558,22
n - Heptacosan-2-ona	555,27	435,76	673,40	771,29	427,87	115,86	101,07	411,00	220,67	419,74
n - Octacosan-2-ona	281,33	167,93	375,61	532,57	1232,50	nd	122,95	210,90	127,83	186,50
n - Nonacosan-2-ona	828,85	632,45	972,41	1123,12	798,91	200,52	104,18	683,71	685,71	583,26
n - Triacontan-2-ona	2456,52	2485,98	2569,56	2947,15	1250,05	90,42	116,70	1610,35	1851,76	1671,46
n - Hentriacontan-2-ona	3049,89	3410,32	3543,86	3200,03	3248,28	668,62	300,20	2895,95	727,85	1047,73
n - Dotriacontan-2-ona	796,14	654,21	1234,56	2084,05	864,36	1441,85	1085,46	1661,59	2252,26	3251,45
n - Triacontan-2-ona	914,87	864,12	1023,43	2389,75	659,44	378,52	149,68	418,09	240,92	275,21
Total	**18.411,61**	**13.310,75**	**19.624,71**	**25.557,34**	**25.507,47**	**3.950,92**	**3.415,57**	**12.653,46**	**11.209,14**	**12.705,30**

* nd = não detectado

5.3.2. Ácidos Carboxílicos

Todas as amostras exibiram uma distribuição bimodal de uma de série de *n*-ácidos, variando de *n*-C_{12} até *n*-C_{31}, com $C_{máx}$ em C_{16}, C_{18}, C_{24}, C_{26} e C_{28} (Figura 34 e Anexo D). Os pontos do Rio Solimões T1 e T3 apresentaram as maiores concentrações de ácidos dentre as amostras (Figura 35). As concentrações totais em cada ponto variaram de 13.258,08 ng/g a 313.724,70 ng/g (Figura 35 e Tabela 17), com forte predominância de ácidos com número de carbono par em relação aos ímpares. Esta distribuição pode ser interpretada como de origem biogênica natural ou de emissões de queimadas (SIMONEIT, 2002).

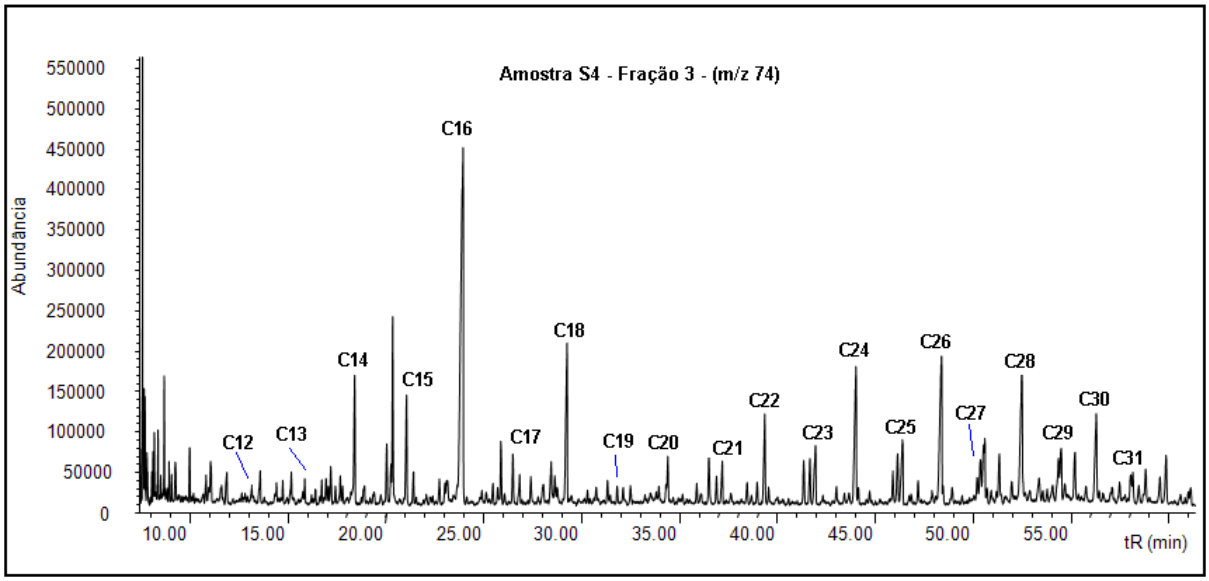


Figura 34: Cromatograma de íon (*m/z* 74) da fração de compostos polares característico de ácidos carboxílicos da amostra S4.

As cadeias de homólogos < C_{20}, com máximo em C_{16} e C_{18}, representam contribuição microbiana (SIMONEIT, 1978), mas podem ser ambíguas quanto à sua origem, pois são encontradas em algas, plantas superiores, bactérias e fungos (AZEVEDO, 2003). Por outro lado, os homólogos > $C_{20,}$ com máximo em C_{24} e C_{26}, são derivados principalmente de ceras de plantas vasculares (SIMONEIT, 1977; SIMONEIT, 2002).

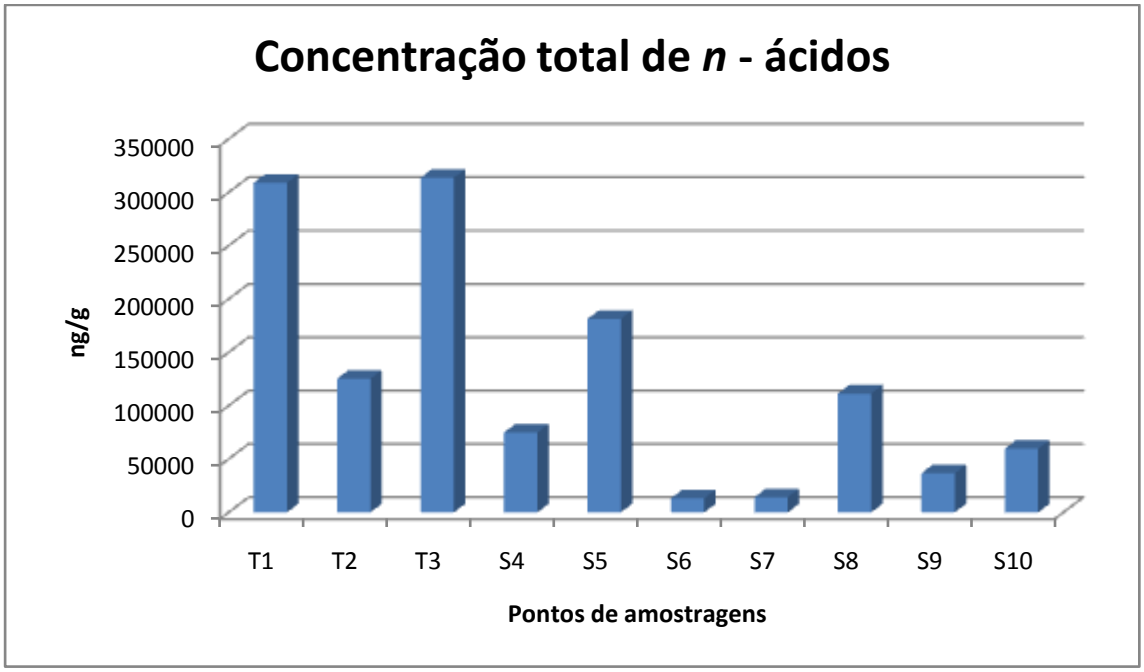


Figura 35: Concentração total de *n*-ácidos nas amostras.

Tabela 17: Concentração de *n*-ácidos (ng/g) nos sedimentos.

Compostos			T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
***n* - Ácidos**												
Ácido	*n* -	Dodecanóico	1701,57	421,46	1709,67	837,27	435,87	87,54	53,92	162,51	157,23	181,00
Ácido	*n* -	Tridecanóico	225,93	120,97	221,54	319,22	134,34	38,38	23,41	1518,54	185,59	139,90
Ácido	*n* -	Tetradecanóico	15503,76	2557,00	15475,78	5548,59	3663,94	312,55	516,54	1593,76	1169,03	1148,78
Ácido	*n* -	Pentadecanóico	2489,13	1234,43	2564,30	5137,98	2454,59	212,95	341,45	1456,01	1134,13	883,75
Ácido	*n* -	Hexadecanóico	182687,90	1254,67	184523,20	39880,69	2454,59	2041,00	3749,21	8528,44	6711,57	6449,53
Ácido	*n* -	Heptadecanóico	1739,58	2013,78	1801,34	2190,02	2018,73	167,59	286,23	718,56	703,59	1031,52
Ácido	*n* -	Octadecanóico	11233,41	5212,87	10543,80	10576,79	54468,73	594,79	17,53	136,70	2663,88	3304,82
Ácido	*n* -	Nonadecanóico	494,50	436,98	567,07	807,26	520,77	109,30	117,04	318,43	337,23	719,53
Ácido	*n* -	eicosanóico	1769,49	1654,43	1780,88	1026,07	1874,80	330,63	319,43	1088,84	1086,31	1922,41
Ácido	*n* -	Undecosanóico	4493,90	5342,67	4325,56	6489,80	5528,61	486,66	527,34	2281,09	1524,24	2486,88
Ácido	*n* -	Docosanóico	4349,21	5231,76	4231,67	138,85	5721,05	886,90	731,67	2801,86	2288,43	4375,16
Ácido	*n* -	Tricosanóico	10068,97	11307,60	11564,31	239,58	11659,04	1496,84	1365,83	7696,09	3744,07	6354,34
Ácido	*n* -	Tetracosanóico	1235,38	14999,21	1243,97	240,65	15510,31	281,40	205,59	7880,11	449,14	6042,13
Ácido	*n* -	Pentacosanóico	14245,13	15903,56	14700,23	266,37	16107,93	1450,17	1408,06	11280,13	2920,80	4800,45
Ácido	*n* -	Hexacosanóico	12537,07	16875,34	12456,78	280,33	17122,51	254,53	191,62	14581,31	931,00	9487,14
Ácido	*n* -	Heptacosanóico	2405,93	3321,97	2542,98	103,06	3677,63	2168,11	1958,61	3924,42	1538,69	2550,58
Ácido	*n* -	Octacosanóico	12282,66	13769,01	13405,70	274,42	14004,25	250,62	208,86	16148,79	959,34	1157,73
Ácido	*n* -	Nonacosanóico	9632,29	11706,34	10002,31	251,95	11809,30	541,32	533,46	10638,72	3702,33	2367,31
Ácido	*n* -	Tricontanóico	11946,25	10501,06	12020,00	194,03	10713,96	784,48	781,99	13249,41	3128,79	2860,82
Ácido	*n* -	Hentricontanóico	8030,75	1522,21	8043,59	48,82	1522,21	762,32	806,94	5381,20	1296,12	1374,10
		Total	**309.072,80**	**125.387,30**	**313.724,70**	**74.851,75**	**181.403,20**	**13.258,08**	**14.144,73**	**111.384,90**	**36.631,51**	**59.637,88**

5.3.3. Esteróis e Estanonas

Foram identificados 13 esteróides saturados e insaturados, sendo 6 esteróis e 7 estanonas (Figura 36, Anexo D e Tabela 18). A concentração total de todos os compostos esteróides nos sedimentos variou entre 441,35 ng/g a 3772,41 ng/g de sedimento seco. Já os valores de esteróis totais (sem incluir as estanonas e estenonas) variaram de 123,44 ng/g a 971,36 ng/g (Tabela 18). No Rio Solimões, o local de maior aporte de esteróides encontrados foi no ponto T3, situado a jusante do Tesol e dos pontos T1 e T2. Já no Lago Coari, os maiores valores de esteróides foram encontrados nos pontos S9 e S10 (Tabela 18). Nestes pontos de coleta (S9 e S10), ocorreu uma maior preservação dos esteróides devido provavelmente à maior estagnação das águas nesta região.

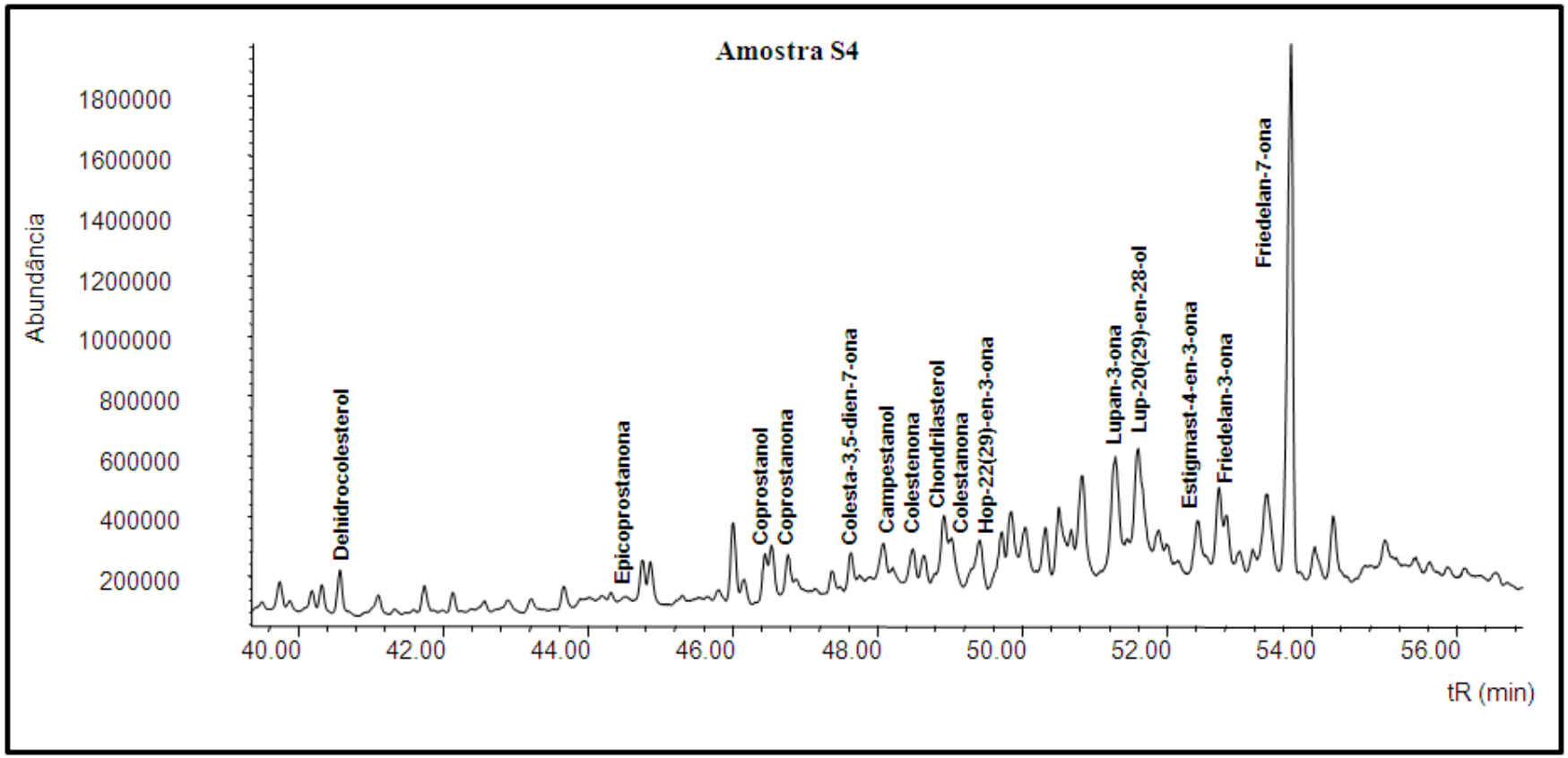


Figura 36: Cromatograma de íons totais da amostra S4 da fração de compostos polares.

Tabela 18: Concentração dos compostos esteróides (ng/g) nos sedimentos.

nº	Nome IUPAC	Nome utilizado	nº carbonos	T1	T2	T3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
1	Colesta-5,22-dien-3-ol	Dehidrocolesterol	C27	49,73	9,74	41,79	53,59	57,06	56,77	54,54	60,96	112,25	84,44
2	5β-colestan-3α-ol	Epicoprostanol	C27	nd	nd	nd	nd	nd	5,43	5,49	nd	nd	nd
3	5β-colestan-3α-ona	Epicoprostanona	C27	nd	nd	nd	21,96	33,01	28,69	46,79	15,57	222,86	52,17
4	3β-hidroxi-5-colestanol	Colesterol	C27	53,88	99,94	98,70	nd	nd	nd	nd	nd	120,95	nd
5	5β-colestan-3β-ol	Coprostanol	C27	187,79	91,06	661,56	56,01	54,00	78,12	85,16	55,12	477,64	488,82
6	5β-colestan-3β-ona	Coprostanona	C27	13,81	122,9	319,22	50,65	61,07	26,73	43,60	30,97	603,87	148,83
7	5α-colestan-3β-ona	Colestanona	C27	50,56	46,28	100,77	76,77	54,53	26,33	51,30	35,51	208,87	119,89
8	Colesta-3,5-dien-7-ona	Colesta-3,5-dien-7-ona	C27	34,87	9,60	nd	52,10	41,98	46,22	70,93	27,45	185,97	90,31
9	Colesta-4-en-3-ona	Colestenona	C27	82,64	28,37	103,49	51,64	59,71	59,69	50,60	22,88	384,13	97,60
10	Hop-22(29)-en-3-ona	A'Neogamacer-22-(29)-en-3β-ona	C27	268,53	225,82	354,91	91,78	122,95	61,32	145,56	137,44	768,98	706,01
11	24-metil-5α-colestan-3β-ol	Campestanol	C28	12,92	nd	nd	7,28	nd	nd	23,42	nd	42,81	0
12	Estigmasta-7,22-dien-3β-ol	Chondrilasterol	C29	63,15	117,67	169,31	15,82	12,38	13,67	99,16	49,42	236,40	51,63
13	Estigmast-4-en-3-ona	Estigmast-4-en-3-ona	C29	134,52	106,57	367,34	119,44	187,94	84,18	99,62	41,54	394,74	193,53
	Esteróis totais			**367,47**	**318,41**	**971,36**	**132,70**	**123,44**	**153,99**	**267,77**	**165,50**	**869,10**	**624,89**
	Total de compostos esteroidais			**952,40**	**857,95**	**2.217,09**	**597,04**	**630,10**	**487,15**	**776,17**	**441,35**	**3.772,41**	**2.033,23**

Os esteróis existentes em ambientes aquáticos contêm principalmente de 27 a 29 átomos de carbono, podendo ser agrupados em relação ao número de átomos na sua cadeia de modo a inferir sobre sua origem. No fitoplâncton, há o predomínio de compostos de cadeia C_{28}; no zooplâncton, compostos com cadeia $C_{27;}$ nas plantas superiores há predomínio de cadeias C_{29} (VOLKMAN *et al.*, 1994). De acordo com os dados obtidos (Figura 37), foi observado nos sedimentos uma mistura de esteróis de diferentes origens com predominância de esteróis com 27 átomos de carbonos, que contribuíram com 54,22 a 91,73% do total de esteróis. Este resultado indica maior predominância de esteróis de origem aquática, provindos de fontes autóctones (zooplâncton).

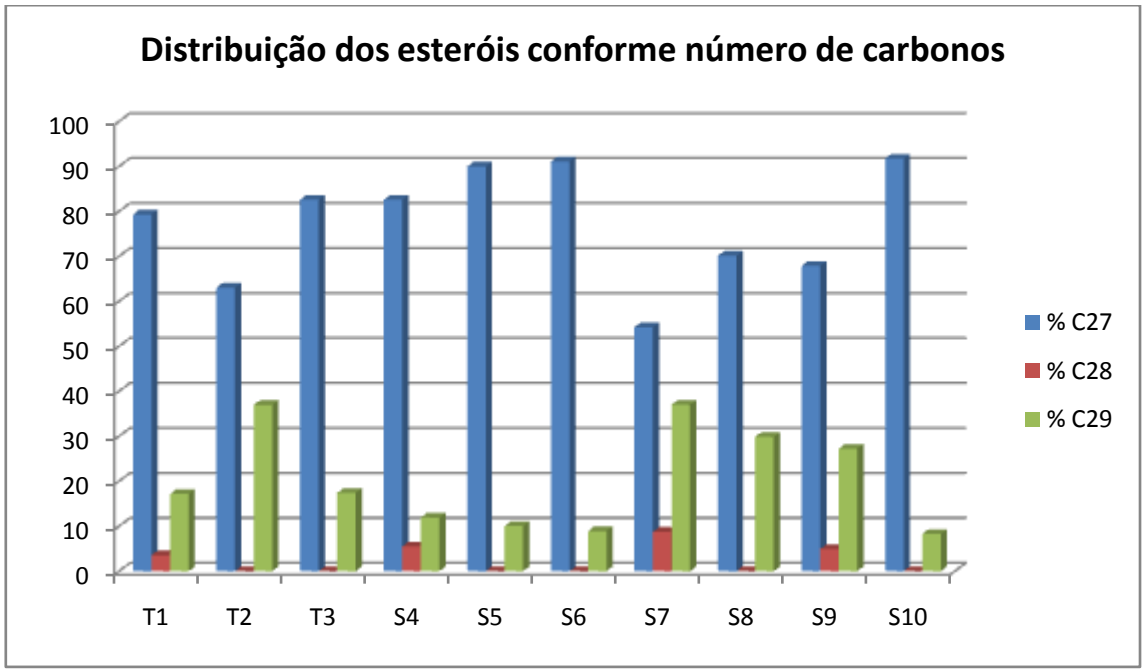


Figura 37: Distribuição dos esteróis conforme número de carbonos.

O colesterol só foi detectado nas amostras do Rio Solimões, visto que, no Lago Coari, ficaram abaixo do limite de detecção. A presença de colesterol nesses sedimentos está associada a fontes naturais de matéria orgânica de origem terrígena (MARTINS *et al.*, 2008; HERNANDES, 2009). Fitoplâcton e zooplâncton contribuem para a produção de colesterol

(STEFENS, 2006), que também pode ser gerado a partir de detritos de plantas (ROGGE *et al*., 2007).

A concentração do dehidrocolesterol variou de 9,74 ng/g a 112,25 ng/g (Tabela 18). Este composto pode ser gerado a partir de zooplâncton, diatomáceas ou fitoplâncton (VOLKMAN, 1986; DACHS *et al*., 1999; RIBEIRO, 2008). Já o campestanol é um composto obtido apartir da degradação do campesterol, que tem sua origem nas plantas superiores, diatomáceas e clorofíceas (HERNANDES, 2009). Além destes, foram encontrados alguns esteróides fecais (coprostanol e epicoprostanol) e os intermediários que são gerados pela conversão do colesterol em coprostanol, como epicoprostanona, coprostanona, colesta-3,5-dien-7-ona, colestanona e colestenona. As maiores concentrações de coprostanol foram encontradas nos pontos S9 e S10 (Figura 38), devido provavelmente ao fluxo d'àgua para dentro do lago. Já o resultado de aporte fecal positivo do ponto T3 (Figura 38) pode ser explicado pela contribuição dos indivíduos que trabalham no TESOL.

Concentrações de coprostanol menores que 10 ng/g têm sido relatadas em sedimentos anaeróbicos não contaminados por poluição fecal, um fenômeno causado pela hidrogenação *in situ* do colesterol (HATCHER & MCGILLIVARY, 1979, LEEMING *et al.*, 1996, WRITER *et al.*,1995, STEFENS, 2006). Porém, concentrações de coprostanol maiores que 500 ng/g nos sedimentos são considerados por alguns autores como um indicativo de poluição significativa de esgoto (NICHOLS *et al.*, 1996, PENG *et al.*, 2005, STEFENS, 2006). Como se pode observar na Figura 38, todos os pontos possuem concentrações acima de 10 ng/g de coprostanol. O ponto T3 ultrapassou os 500 ng/g (661,56 ng/g), um indicativo de poluição significativa de esgoto no local, assim como os pontos S9 e S10, que estão muito próximos de atingir este limite (477,64 ng/g e 488,82 ng/g, respectivamente).

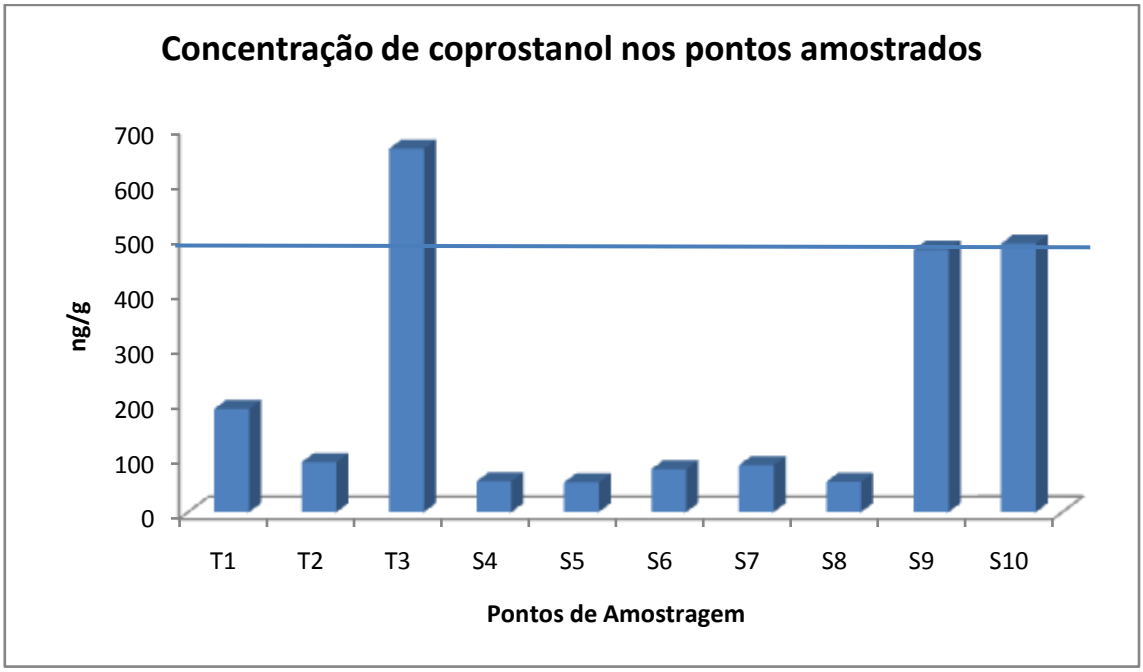


Figura 38: Concentração de coprostanol nos pontos amostrados.

Pequenas quantidades de 5β-estanóis podem ser encontradas em sedimentos anaeróbicos não contaminados por poluição fecal, mas sua contribuição relativa para o perfil total dos esteróis é geralmente menor que 1 ou 2 % do total de tais compostos (LEEMING *et al.*, 1996, STEFENS, 2006). Assim, a presença do 5β-coprostanol em amostras de águas e sedimentos pode ser considerada uma indicação inequívoca para contaminação por esgoto e efluentes. Para melhorar a avaliação sobre a contaminação fecal, foram calculadas algumas razões cujos resultados estão dispostos na Figura 39.

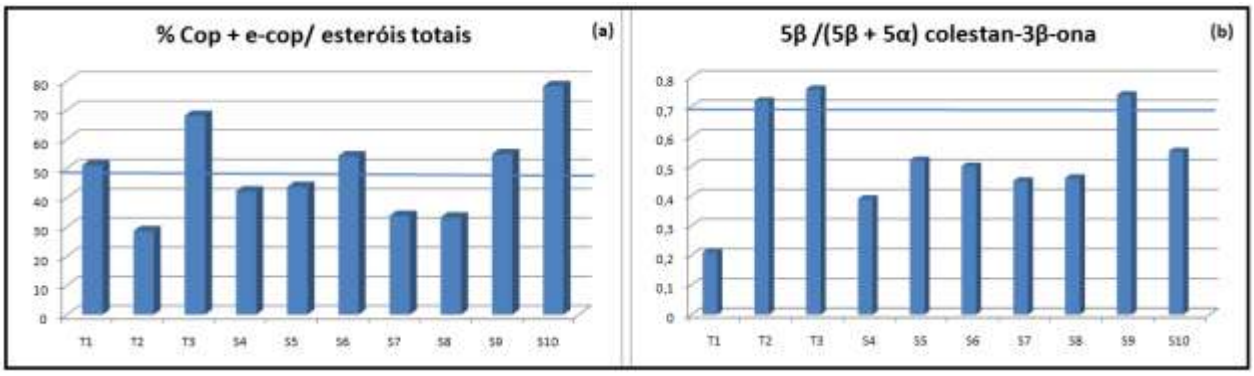


Figura 39: (a) Razão % Cop + e-cop/ esteróis totais, (b) Razão 5β/(5β + 5α) colestan-3β-ona. *Cop = coprostanol, e-cop = epicoprostanol

A razão coprostanol/(coprostanol + colestanol) ou 5β/(5β + 5α) colestan-3β-ol, não foi calculada, pois não foi detectado colestanol como resultado da presente dissertação. Além disso, esta razão de estanóis poderia ser influenciada pelo aporte direto de algas e, se analisada sozinha, pode gerar dúvidas. Para a razão 5β/(5β + 5α) colestan-3β-ona ou coprostanona/(coprostanona + colestanona), valores inferiores a 0,7 são atribuídos a ambientes não contaminados, enquanto que valores superiores a 0,7 representam áreas moderadamente contaminadas por efluentes urbanos. Apenas os pontos T2, T3 e S9 ficaram acima de 0,7. Para a razão (coprostanol + epicoprostanol) / esteróis totais, valores maiores que 50 % sugerem ambientes severamente contaminados (VENKATESAN & KAPLAN, 1990). Os pontos T1, T3, S6, S9 e S10 tiveram resultado positivo em relação ao aporte fecal, o que gera um resultado contraditório para os pontos T1 e S6 (Figura 39a). Os pontos T3 e S9 apresentaram resultados positivos com relação ao aporte fecal em todas as análises. Através do exame dos gráficos, o ponto de menor contaminação fecal é o T1, pois apesar de apresentar coprostanol, este parece ser de origem natural. O ponto S10 apresentou valores próximos ao do ponto S9, porém parece estar menos impactado pois apresenta pelo menos um resultado negativo em relação ao aporte fecal.

6. Conclusões

As técnicas de cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização em chama (CG/DIC) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) se mostraram eficientes na identificação e quantificação dos compostos extraídos das amostras do Lago Coari e Rio Solimões. O processo de derivatização dos compostos oxigenados ajudou na identificação dos ácidos carboxilícos e cetonas de mais alto peso molecular presentes nas amostras, já que estas estavam sendo mascaradas pelos esteróis nas amostras não derivatizadas.

A avaliação dos biomarcadores das amostras permitiu inferir sobre a origem da matéria orgânica presente nos sedimentos avaliados. Pelas análises realizadas, o Lago Coari e o Rio Solimões apresentam contribuições orgânicas tanto de origem autóctona, do próprio lago, quanto de origem alóctona, provindas da bacia de drenagem. A análise dos biomarcadores demonstrou que existe a entrada de compostos do Rio Solimões para o Lago Coari e que, no lago, o aporte de compostos de origem antropogênica é maior que no rio, devido à menor quantidade de plantas e à presença de urbanização em parte das margens do lago. Nota-se também a existência de famílias de compostos gerados por biodegradação. Neste contexto, ocorrem compostos mais recentes e alguns mais degradados originários de uma mesma fonte, sugerindo uma mistura de camadas de diferentes idades, que pode acontecer por processos erosivos, bioturbação ou contribuição abrupta de material alóctone.

A concentração de hidrocarbonetos alifáticos totais encontrada e a ausência de UCM estão de acordo com as características de locais não-contaminados. Além disso, o perfil do cromatograma de hidrocarbonetos alifáticos, com predominância de cadeias com número ímpar de carbono e máximo em C_{29} e C_{31}, é característico de fontes alóctonas provindas de

ceras de plantas vasculares. As razões RTA e LMW/HMW confirmam estes resultados. Grandes concentrações de des-A-lupano característico de angiosperma também foram detectados. Apesar disto, pode-se notar a contribuição de alguns compostos de queima de biomassa pelo IPC dos compostos alifáticos e pela análise dos compostos aromáticos. Dentre os 31 hidrocarbonetos aromáticos identificados, apenas 7 são HPAs de origem antropogênica. A análise das razões Fe/An, An/(An + Fe), Fl/Pi e Fl/(Fl + Pi), usadas para diferenciar material petrogênico de pirolítico, mostraram que estes HPAs antropogênicos são resultantes de queima de biomassa e carvão. No entanto, as concentrações destes HPAs estão bem abaixo dos valores orientadores de concentrações de HPAs em solos estipulados pela CONAMA 420/2009 para prevenção ou intervenção, indicando ambiente não-contaminado. Os hidrocarbonetos aromáticos restantes são de origem biogênica, provenientes de plantas superiores e a maioria deriva da α e β – amirina e do lupeol.

A maior parte dos compostos polares são de origem biogênica oriundos de ceras de vegetais vascularizados; porém, os compostos esteróidais tiveram uma interpretação um pouco mais complexa. Houve predominância de esteróis de origem autóctona (C_{27}) derivados do fito e zoôplancton, que pode ser atribuído ao grande aporte de algas e bactérias presente no lago. Este fato pode ter influenciado os resultados das razões de esteróis para verificar aporte fecal. Portanto, de uma forma geral, pode-se dizer qua a maioria dos pontos não está contaminada por esgoto ou foi moderadamente afetada. Além disto, apesar de terem sido detectados alguns compostos hopanóides, muitos são de origem biogênica, não ficando evidenciado aporte petrogênico nas amostras. Este fato demonstra todo o cuidado que a Petrobrás vem tomando com relação a preservação ambiental no entorno do Tesol. Após 25 anos de funcionamento do Terminal o ambiente continua sendo preservado.

7. Referências Bibliográficas

A

ABAS, M.R.B., SIMONEIT, B.R.T., "Gas Chromatographic and Gas Chromatographic–Mass Spectrometric Characterization of Biogenic and Petrogenic Organic Matter in the Atmosphere", **Malaysian Journal of Analytical Science**, v. 3 n.10, pp. 9–23, 1997.

AZEVEDO, D.A., "A Preliminary Investigation of the Polar Lipids in Recent Tropical Sediments from Aquatic Environments at Campos dos Goytacazes, Brazil", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 1, pp. 97-106, 2003.

AZEVEDO, D.A., GONÇALVES, M.L., SILVA, D.B., "Organic Geochemistry of the Angra dos Reis Marine Sediments: Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons", **Environment Forensics**, v.8, pp. 245-256, 2007.

B

BAKAR, N.A., TAY, K.S., OMAR, N.Y.M.J., ABAS, M.R.B., SIMONEIT, B.R.T., "The Geochemistry of Aliphatic and Polar Organic Tracers in Sediments from Lake Bera, Malaysia", **Applied Geochemistry,** v.26, pp. 1433-1445, 2011.

BAUER, P. E., DUNLAP, N.K., ARSENIYADIS, S., WATT, D. S., SEIFERT, W. K., MOLDOWAN, J. M., "Synthesis of Biological Markers in Fossil Fuels. I: 17α and 17β Isomers of 30-norhopane and 30-normoretane", **Journal of Organic Chemistry**, v. 48, pp. 4493-497, 1983.

BEISL, C.H., 2009, **Utilização de Mosaicos JERS-1 SAR e de Lógica Fuzzy para Elaboração de Mapas de Sensibilidade Ambiental Temporal a Derrames de Óleo na Amazônia Central.** Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BLUMER, M., GUILLARD, R.R.L., CHASE, T. "Hydrocarbons of Marine Phytoplankton", **Marine Biology**, v.8, pp. 183 – 189, 1971.

BODINEAU, L., THOUMELIN, G., BÉGHIN, V., WARTEL, M., "Tidal Time-scale Changes in the Composition of Particulate Organic Matter Within the Estuarine Turbidity Maximum Zone in the Macrotidal Seine Estuary, France: The Use of Fatty Acid and Sterol Biomarkers", **Estuarine Coastal and Shelf Science,** v. 47, pp. 37-49, 1998.

BOOT, C.S., ETTWEIN, M.A., WEYHENMEYER, C.E., PANCOST, R.D., "A 35,000 Year Record of Terrigenous and Marine Lipids in Amazon Fan Sediments", **Organic Geochemistry**, v. 37, pp. 208-219, 2006.

BOULOUBASSI, I., 1990, **Aspects de la Biogéochimie des Hidrocarbures non Aromatiques et Aromatiques Dans la Colonne d'eau et les Sediments du Milieu Cotier: Cas Du Delta du Rhône.** These de D.Sc., Université Paris, France.

BOURBONNIERE, R. A., MEYERS, P. A., **Sedimentary Geolipid Records of Historical Changes in Water Sheds and Productivities of Lakes Ontario and Erie. Limnology and Oceanography,** v.41, pp. 352-359, 1996.

BROOKS, P.W., MAXWELL, J.R.,"Early Stage Fate of Phytol in Recent Deposited Lacustrine Sediments". In: Tissot, B., Bienner, F. (eds.), **Advances in Organic Geochemistry.** Editions Technip, Paris, pp. 911–977, 1974.

BULL, I.D., LOCKHEART, M.J., ELHMMALI, M.M., ROBERTS, D.J., EVERSHED, R.P., "The Origin of Faeces by Means of Biomarker Detection", **Environment International,** v. 27**,** pp**.** 647-654, 2002.

C

CETESB – Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E. Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, de 23 de novembro de 2005.

COLOMBO, J.C., PELLETIER, E., BROCHU, C., KHALIL, M., CATOGGIO, J.A., "Determination of Hydrocarbon Sources Using *n*-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina", **Environmental Science & Technology,** v. 23, pp.888-894, 1989.

COMMENDATORE, M.G., ESTEVES, J.L., "Natural and Anthropogenic Hydrocarbons in Sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina)", **Marine Pollution Bulletin**, v.48, pp. 910-918, 2004.

CONAMA 420/2009, Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução 420 de 28 de dezembro de 2009, disponível em: http://www.cve.saude.sp.gov.br/htm/doma/legis/Resolu%C3%A7%C3%A3o%20CONAMA%20420%20de%2028%20de%20dezembro%20de%202009.pdf, acessado em: 16/05/2013

CRANWELL, P. A., "Organic Geochemistry of Cam Loch (Sutherland) Sediments", **Chemical Geology**, v. 20, pp. 205-221, 1977.

CRANWELL, P. A., EGLINTON, G., ROBINSON, N., "Lipids of Aquatic Organisms as Potential Contributors to Lacustrine Sediments – II", **Organic Geochemistry,** v. 11, pp. 513-527, 1987.

CRIPPS, G. C., "Problems in the Identification of Anthropogenic Hydrocarbons Against Natural Background Levels in Antartic". **Antartic Science**, v.1, pp. 307-312, 1989.

CUNHA, T. S., 2010, **Avaliação de Parâmetros Geoquímicos de Sedimentos do Lago Coari (Amazônia)**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CURTIS, H., **Biologia,** 2 ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1977.

D

DACHS, J., BAYONA, J. M., FILLAUX, J., SALIOT, A., ALBAIGES, J.,"Evaluation of Anthropogenic and Biogenic Inputs into the Western Mediterranean Using Molecular Markers", **Marine Chemistry**, v.65, n.3-4, pp.195-210, 1999.

E

EGLINTON, G., CALVIN, M., **Chemical fossils**. Scientific American 216, 32-43. 1967.

ELIAS, V.O., CARDOSO, J.N., SIMONEIT, B.R.T., "Sesquiterpenoids in Amazon Shelf Waters", **Organic Geochemistry,** v.25, n.3/4, pp. 241-250, 1996.

ESTEVES, A.F., **Fundamento de Limnologia**. Rio de Janeiro. Interciência/Finep, 1988.

F

FARIAS, C. O., 2006, **Avaliação da Degradação de Óleo em Sedimentos de Manguezal: Estudo de Caso, Baía da Guanabara, RJ**. Tese de D.Sc., Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC, Rio de Janeiro, Brasil.

G

GAO, X., CHEN , S., XIE , X., LONG, A., MA, F., "Non-Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments Near the Pearl River Estuary in the South China Sea", **Environmental Pollution**, v.148, pp. 40-47, 2007.

GAGOSIAN, R., LEE, C., MEINZER, F., "Process Controlling the Stanol/Stenol Ratio in Black Sea Seawater and Sediment", **Nature,** v. 280, pp. 574-576, 1979.

GRIMALT, J.O., FERNÁNDEZ, P., BAYONA, P., AND ALBAIGES, J., "Assessment of Fecal Sterols e Ketones as Indicators of Urban Sewage Inputs to Coastal Waters", **Environmental Science & Technology**, pp. 357-363, 1990.

GOMES, A.O., AZEVEDO, D.A., "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in tropical recent sediments of Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil", **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v.14, n. 3, pp. 358-368, 2003.

H

HATCHER, P.G., MCGILLIVARY, P.A., "Coprostanol in the Sediment Core from the Anoxic Tan - Shui Estuary, Taiwan", **Environment Science & Tecnology**, v. 13, pp. 1225-1229, 1979.

HEDGES, J.I., CLARK, W.A., COWIE, G.L., "Organic Matter Sources to the Column and Surficial Sediments of a Marine Bay", **Limnology and Oceanography**, v. 33, pp. 1116-1136, 1988.

HERNANDES, J.C., 2009, **Determinação de Marcadores Orgânicos no Perfil Sedimentar do Complexo Estuarino de Paranaguá (PR) por CG-EM**. Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Rio Grande, Brasil.

HÜRLIMANN, H., CHERBULIEZ, E., "Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe". **Ergänzungsband**, v. 2, Birkhäuser, Basel. 1981.

I

ISOBE, K.O., TARAO, M., ZAKARIA, M.P., CHIEM, N.H., MINH, L.Y., TAKADA, H., "Quantitative Application of Fecal Sterols Using Gas Chromatography – Mass Spectrometry to Investigate Fecal Pollution in Tropical Waters: Western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam", **Environmental Science Technology**, v. 36, n. 21, pp. 4497-4507, 2002.

J

JÚNIOR, A. R. T., ASSAD, L.P.F., DA SILVA, M., PALAGANO, M.R., DECCO, H.T., MANO, M.F., LANDAU, L., FERREIRA, P.G.C., "Simulação da Dispersão de Constituintes Passivos no Rio Solimões", In: **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, pp. 1-6, Rio de Janeiro, Set. 2008.

K

KARRER, W., "Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe". **Ergänzungsband**. Birkhäuser, Basel. 1958.

KARRER, W., CHERBULIEZ, E., EUGSTER, C.H., "Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoffe". v. 1. **Birkhäser**, Basel, 1977.

KAWAKAMI, S.K., 1999, **Coprostanol como Indicador Químico de Contaminação por Esgoto Urbano em Algumas Regiões do Litoral de São Paulo**. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

KILLOPS, S, KILLOPS, V.J., **An Introduction to Organic Geochemistry**. New York, John Wiley, 1993.

KILLOPS, S, KILLOPS, V.J., **An Introduction to Organic Geochemistry**. United Kingdom, Blackwell Science, 2005.

KUCKLICK, J.R., SIVERTSEN, S.K., SANDRES, M., SCOTT, G.I., "Factors Influencing Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Distributions in South Carolina Estuarine Sediments", **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 213, pp. 13-29, 1997.

L

LALLIER-VERGES, E., SIFEDDINE, A., DE BEAULIEU, J.L., REILLE, M., TRIBOVILLARD, N., BERTRAND, P., THOUVENY, N., DISNAR, J.R., GUILLET, B., "Sensibilité de la Sedimentation Organique Aux Variations Climatiques de Tardi-Würm et de l'Holocène – Le Lac du Bouchet (Haute Loire, France)". In: **Bulletin de la Société Géolgique de France**, v. 164, pp. 661-673, France, 1993.

LAW, R. J., BISCAYA, J. L., "Polyciclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) - Problems and Progress in Sampling, Analysis and Interpretation", **Marine Pollution Bulletin**, v. 29, pp. 235-241, 1994.

LEEMING, R., BALL, A., ASHBOLT, N., NICHOLS, P., "Using Faecal Sterols from Humans and Animals to Distinguish Faecal Pollution in Receiving Waters", **Water Research,** v. 30, pp. 2893-2900, 1996.

LEIF, R.N., SIMONEIT, B.R.T., "Ketones in Hydrothermal Petroleums and Sediment Extracts from Guaymas Basin, Gulf of California", **Organic Geochemistry,** v. 23, pp. 889-904, 1995.

LIMA, M. BOMFIM, 2012, **Distribuição e Quantificação de Hidrocarbonetos em Sedimentos do Estuário do Rio Sergipe**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Sergipe - UFS, Sergipe, Brasil.

LOGAN, G.A., EGLINTON, G., "Biochemistry of the Miocene Lacustrine Deposit, at Clarkia, Northern Idaho, U.S.A.", **Organic Geochemistry**, v. 21, n. 8/9, pp. 857-870, 1993.

LOURENÇO, R.A., 2003, **Metodologia para Determinação de Biomarcadores Geoquímicos Orgânicos em Sedimentos – Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos, Esteróis e Alquenonas**. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, SP, Brasil.

M

MAIOLI, O. L. G., 2010, **Distribuição e Fontes de Hidrocarbonetos Alifáticos e Policíclicos Aromáticos Analisados em Quatro Matrizes de Dois Sistemas Estuarinos Brasileiros Influenciados por Plantações de Cana-de Açúcar**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MARCHAND, D., RONTANI, J.F., MARTY, J.C., MIQUEL, J.C., "Lipids and their Oxidation Products as Biomarkers for Carbon Cycling en the Northwestern Mediterranean Sea: Results from a Sediment Trap Study", **Marine Chemistry**, v. 95, pp. 129-147, 2005.

MARTINS, C.C., 2001. **Avaliação da introdução de Esteróis Fecais e Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos em Sedimentos da Baía do Almirantado, Península Antártica**. Dissertação de M.Sc., Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP, Brasil.

MARTINS, C.C., GOMES, F.B.A., FERREIRA, J.A., MONTONE, R.C., "Marcadores Orgânicos de Contaminação por Esgotos Sanitários em Sedimentos Superficiais de Baía de Santos, São Paulo", **Química Nova,** v. 31, pp. 1008-1014, 2008.

MEDEIROS, P. M., 2000, **Avaliação da Origem de Hidrocarbonetos em Sedimentos Marinhos de Santos e São Sabastião, Utilizando-se Hidrocarbonetos Marcadores Geoquímicos.** Dissertação de M.Sc., Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP.

MEDEIROS, P. M., BICEGO, M. C., CASTELAO, R. M., DEL ROSSO, C., FILLMAN, G., ZAMBONI, A. J., "Natural and Anthropogenic Hydrocarbon Inputs to Sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil", **Environment International,** v. 31, pp. 77-87, 2005.

MENICONI, M.F.G, 2007, **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de Fontes em Sedimentos e Metabolites em Bile de Peixe.** Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, RN, Brasil.

MOLDOVAN, J. M, SUNDARARAMAN, P. SCHOELL, M., "Sensitivity of Biomarker Properties to Depositional Environment and/or Source Input in the Lower Toarcian of S.W. Germany", **Organic Geochemistry**, v. 10, pp. 915-926, 1986.

MORGAN, P., WATKINSON, R.J., "Biodegradation of Components of Petroleum". In: Ratledge, C. (ed.), **Biochemistry of Microbial Degradation**. Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 1993.

N

NETO, R.R., MADUREIRA, L.A.S., **Caracterização de Biomarcadores nos Sedimentos da Lagoa do Peri, Ilha de Santa Catarina, SC**. Rio Claro – SP, Acta Limnologica Brasiliensis, 12, 2000.

NICHOLS, P.D., LEEMING, R., RAYNER, M.S., LATHAM, V., "Use of Capillary Gas Chromatography for Measuring Fecal – Derived Sterols Application to Stormwater, the Sea-Surface Microlayer, Beach Greases, Regional Studies, and Distinguishing Algal Blooms and Human and Non-Human Sources of Sewage Pollution, **Journal of Chromatography A,** v. 733, pp.497-509, 1996.

O

OLIVEIRA, C. R., 2010, **Determinação de Biomarcadores e Compostos Organoestânicos em Amostras de Sedimentos Superficiais de Três Regiões Portuárias do Estado de Santa Catarina, Brasil**". Tese de D.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, Brasil.

OLIVEIRA, T. C. S. de, 2007, "**Caracterização de Marcadores Moleculares e Uso de Diferentes Proxis para Estudo do Registro de Combustão em Sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus)**". Tese de D.Sc. Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OTTO, A., SIMONEIT, B. R. T., REMBER, W. C., "Conifer and Angiosperm Biomarkers in Clay Sediments and Fossil P Clants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA", **Organic Geochemistry,** v.36, pp. 907-922, 2005.

OURISSON, G., ALBRECHT, P., ROHMER, M., "Predictive Microbial Biogeochemistry from Molecular Fossils to Procaryotic Membranes". **Trends Biochemical Sciences**, v.7, pp. 236-239, 1982.

P

PAVIN, M.E., 2001, **Briófitas: Diversidade e Importância**. Monografia. Centro Universitário de Brasília. Brasília, Brasil.

PENG, X., ZHANG, G., MAI, B., HU, J., LI, K., WANG, Z., "Tracing Anthropogenic Contamination in the Pearl River Estuarine and Marine Enviroment of South China Sea Using Sterols and Other Organic Molecular Markers", **Marine Pollution Bulletin,** v. 50, pp. 856-865, 2005.

PEREIRA, S.D., 1999, **Influência da Variação Relativa do Nível do Mar no Manguezal de Guaratiba - Baía de Sepetiba, RJ**. Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

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

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., **The Biomarker Guide:Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History**. v.2, Cambridge, Cambridge University Press, 2005.

PHILP, R.P. **Fossil fuel biomarkers, Applications and Spectra.**Amsterdam, Elsevier, 1985.

PORTES, E. V. S., 2010, **Marcadores Geoquímicos em Amostras de Sedimentos do Lago Coari, AM, Brasil**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

R

READMAN, J.W., FILLMAN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J. P., CANTINI, C., MEE, L. D., "Petroleum and PAH Contamination of Black Sea, **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, pp. 48-62, 2002.

RIBEIRO, M.A.T.S.B, 2008, **Determinação da Origem da Matéria Orgânica Sedimentar Através de Marcadores Moleculares Lipídicos (Álcoois Lineares e Esteróis) no Sistema Lagunar Mundaú-Manguaba – AL.** Dissertação de M.Sc., Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, RJ, Brasil.

RIELEY, G., COLLIER, R. J., JONES, D. M., EGLINTON, G., "Organic Geochemistry of Ellesmere lake, U.K. - I. Source Correlation of Leaf Wax Inputs to the Sedimentary Lipid Record". **Organic Geochemistry,** v. 17, pp. 901-912, 1991.

ROGGE, W.F., MEDEIROS, P.M., SIMONEIT, B.R.T., "Organic Marker Compounds in Surface Soils of Crop Fields from the San Joaquin Valley Fugitive Dust Characterization Study", **Atmospheric Environment,** v.41, pp. 8183-8204, 2007.

RONTANI, J.F., GIUSTI, G., "Photosensitized Oxidation of Phytol in Seawater", **Journal of Photochemical and Photo-biological Analytical Chemistry, v.** 42, pp. 347–355, 1988.

S

SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M., **Environmental Organic Chemistry**. 2 ed. New Jersey, Willey & Sons, 2003.

SEGUEL, C.G., MUDGE, S.M., SALGADO, C., TOLEDO, M,, "Tracing Sewage in the Marine Environment: Altered Signatures in Conception Bay, Chile", **Water Research**, v. 35, pp. 4166-4174, 2001.

SICRE, M.A., MARTY, J.C., SALIOT, S., APARICIO, X., GRIMALT, J.,ALBAIGES, J., "Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Different Sized Aerosols Over the Mediterranean Sea: Occurrence and Origens", **Atmospheric Environmental,** v. 21, n. 10, pp. 2247-2259, 1987.

SILVA, C. G. A., 2007a, **Caracterização Geoquímica Orgânica das Rochas Geradoras de Petróleo das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná.**

Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil.

SILVA, L.S.V., 2007b,**Aplicação do Uso de Biomarcadores em Estudo Paleoambiental do Lago Mar Chiquita, Argentina.** Tese de D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

SILVA, T. F., 2004, **Monitoramento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos na Baía de Guanabara: Sedimentos, Água e Peixes**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILVA, T. R., 2012, **Avaliação Temporal do Aporte de Hidrocarbonetos Alifáticos e Policíclicos Aromáticos em Testemunhos do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba, Alagoas.** Tese de D.Sc., Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SIMONEIT, B. R. T., "Application of Molecular Marker Analysis to Vehicular Exhaust for Source Reconciliations", **International Journal Environment Analitical Chemical,** v. 22, pp. 203-233, 1985.

SIMONEIT, B. R. T., "The Organic Chemistry of Marine Sediments'. In: Riey, J.P., Chester, R. (eds), **Chemical Oceanography**, 2 ed., chapter 39, v. 7, New York, USA, Academic Press, 1978.

SIMONEIT, B.R.T., "Biomass Burning - A Review of Organic Tracers for Smoke from Incomplete Combustion", **Applied Geochemistry**, v.17, pp. 129-162, 2002.

SIMONEIT, B.R.T., "Cyclic Terpenoids of the Geosphere". In: Johns, R.B. (ed), **Biological Markers in the Sedimentary Record**, Amsterdam, Elsevier, 1986.

SIMONEIT, B.R.T., "Identification of Isoprenoidal Ketones in Deep Sea Drilling Project Core Samples and Their Geochemical Significance". In: Burns, R.E., Andrews, J.E. (Eds.), **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project**, v. 21, Washington, USA, US Government Printing Office, 1973.

SIMONEIT, B.R.T., "Organic Matter in Eolian Dusts Over the Atlantic Ocean, Proceedings of the Symposium on Concepts in Marine Organic Chemistry". **Marine Chemistry**, v. 5, pp. 443–464, 1977.

SIMONEIT, B.R.T., "Organic Matter of the Troposphere III: Characterization and Sources of Petroleum and Pyrogenic Residues in Aerosols Over the Western United States", **Atmospheric Environment**, v. 18, pp. 51-67, 1984.

SIMONEIT, B.R.T., MAZUREK, M.A., BRENNER, S., CRISP, P.T., KAPLAN, I.R., "Organic Geochemistry of Recent Sediments from Guaymas Basin, Gulf of California" **Deep – Sea Research**, v. 26A, pp. 879-891, 1979.

SOCLO, H. H., GARRIGUES, P., EWALD, M., "Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas", **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, pp. 387-396, 2000.

SOLOMONS, G., FRYHLE, G., **Química Orgânica**. 9 ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2009.

STEFENS, J.L., 2006. **Caracterização Molecular de Compostos Biogênicos e Antropogênicos em Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (RJ)**. Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

STEINHAUER, M.S., BOEHM, P.S., "The Composition and Distribution of Saturated and Aromatic Hydrocarbons in Nearshore Sediments, River Sediments, and Coastal Peat of Alasca Beafourt Sea: Implications for Detecting Anthropogenic Hydrocarbons Input", **Marine Environmental Research**, v. 33, pp. 223-253, 1992.

T

TAKADA, H., EGANHOUSE, R.P., "Molecular Markers of Anthropogenic Waste". In: Meyers, R.A. (ed), **Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation**. New York, USA, John Wiley, 1998.

TAKADA, H., ISOBE, K.O., ZAKARIA, M.P., CHIEM, N.H., MINH, L.Y., PRUDENTE, M., BOONYATUMANOND, R., SAHA, M., SARKAR, S., "Distribution of Linear Alkylbenzenes (LABs) in Riverine and Coastal Environments in South and Southeast Asia", **Water Research,** v. 38, pp. 2449-2459, 2004.

TEIXEIRA, C. C., 2010, **Estudo Geoquímico em Sedimentos da Amazônia Central**. TCC, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H., **Petroleum Formation and Ocurrence**. 2.ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984.

TUNDISI, J. G; TUNDISI, M. T., **Limnologia,** v.1, São Paulo, Oficina de Textos,2008.

U

USEPA – U.S. Environmental Protection Agency. 1984. Summary of the Issues with Regard to the Carcinogenicity, Mutagenicity, and Exposure of Polycyclic Organic Matter (Pom). Washington, D.C., EPA/600/8-88/076 (NTIS PB88220371).

V

VAL, V.M.F.A., FREITAS, C.E.C., Apresentação. **Anais do 1° Congresso Piatam: Ambiente, Homem, Gás e Petróleo**. Manaus, 2005, p. 7-9.

VENKATESAN, M.I., SANTIAGO, C.A., "Sterols in Oceans Sediments: Novel Tracers to Examine Habitats of Cetaceans, Pinnipeds, Penguins and Humans", **Marine Biology,** v. 102, pp. 431-437, 1989.

VENKATESAN, M.I., KAPLAN, I.R., “Sedimentary Coprostanol as an Index of Sewage Addition in Santa Monica Basin, Southern California”, **Environmental Science & Technology,** v. 24, n. 2, pp. 208-214, 1990.

VOLKMAN, J. K., “A review of Sterol Markers for Marine and Terrigenous Organic Matter”, **Organic Geochemistry**, v.9, n.2, pp. 83-99, 1986.

VOLKMAN, J. K.; BARRET, S. M.; DUNSTAN, G. A.; JEFFREY, S. W.,“Sterol Biomarkers for Microalgae from the Green Algal Class Prasinophyceae”,**Organic Geochemistry**, v.21, n.12, p.1211-1218, 1994.

VOLKMAN, J.K., BARRET, S.M., BLACKBURN, S.L, MANSOUR, M.P., SIKES, E.L., GELIN, F., “Microalgal Biomarkers: A Review of Recent Research Developments”, **Organic Geochemistry**, v. 29, pp. 1163-1179, 1998.

VOLKMAN, J.K., HOLDSWORTH, G.H., NEILI, G.P., BAVOR, H.J.,“Identification of Natural, Anthropogenic and Petroleum Hydrocarbons in Aquatic Sediments”, **Science Total Environment**, v. 112, pp. 203 – 219, 1992.

Y

YUNKER, M.B, MACDONALD, R.W., “Compositions and Origins of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Makenzie River and on the Beaufort Sea Shelf”. **Artic**, v.48, n. 2, pp. 118-129, 1995.

W

WAKEHAM, S.G., SCHAFFNER, C., GIGER, W., “Diagenetic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Recent Sediments: Structural Information Obtained by High Performance Liquid Chromatography”, **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 44, pp. 415, 1980.

WANG, Z., FINGAS, M., PAGE, D.S., “Oil Spill identification”, **Journal of Chromatography A**, v. 843, pp. 369-411, 1999.

WANG, X-C., SUN, S., MA, H.Q., LIU, Y., "Sources and Distribution of Aliphatic and Polyaromatic Hydrocarbons in Sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao, China", **Marine Pollution Bulletin,** v. 52, pp. 129-138, 2006.

WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T.,**Biomarkers for Geologist – A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology**, American Association of Petroleum Geologists Methods in Petroleum, v. 9, 85p,1991.

WRITER, J.H., LEENHEER, J.A., BARBER, L.B., AMY, G.L., CHAPRA, S.C., "Sewage Contamination in the Upper Mississippi River as Measured by the Fecal Sterol, Coprostanol", **Water Research**, v. 29, pp. 1427-1436, 1995.

Z

ZEGOUAGH, Y., DERENNE, S., LARGEAU, C., BARDOUX, G., MARIOTTI, A.,"Organic Matter Sources and Early Diagenetic Alterations in Artic Surfaces Sediments (Lena River Delta and Laptev Sea, Eastern Siberia), II. Molecular and Isotopic Studies of Hydrocarbons", **Organic Geochemistry**, v. 28, pp. 571-583, 1998.

Referências de internet

Disponível em: http://www.dc.mre.gov.br/imagens-e-textos/revista4-mat7.pdf, acessado em: 18/04/2012

Disponível em: http://www.ibge.gov.br/cidadesat/painel/painel.php?codmun=130120#, acessado em 01/01/2013.

Disponível em: www.mds.gov.br, acessado em: 06/02/2012

Disponível em: www.portalamazonia.com.br, acessado em: 06/02/2013

Disponível em: http://www.petrobras.com.br/minisite/urucu/urucu.html), acessado em: 01/08/2013

PIATAM, disponível em: http://www.amazonia.desenvolvimento.gov.br/public/arquivo/arq 1229 4515 91.pdf, acessado em: 01/05/2012

SAKAMOTO, L. **Pobre Município Rico**, 2002. Disponível em: http://www.reporterbrasil.com.br/exibe.php?id=11, acessado em: 29/03/2012

8. Anexos

Anexo A - Cromatogramas de íons parciais dos n-alcanos

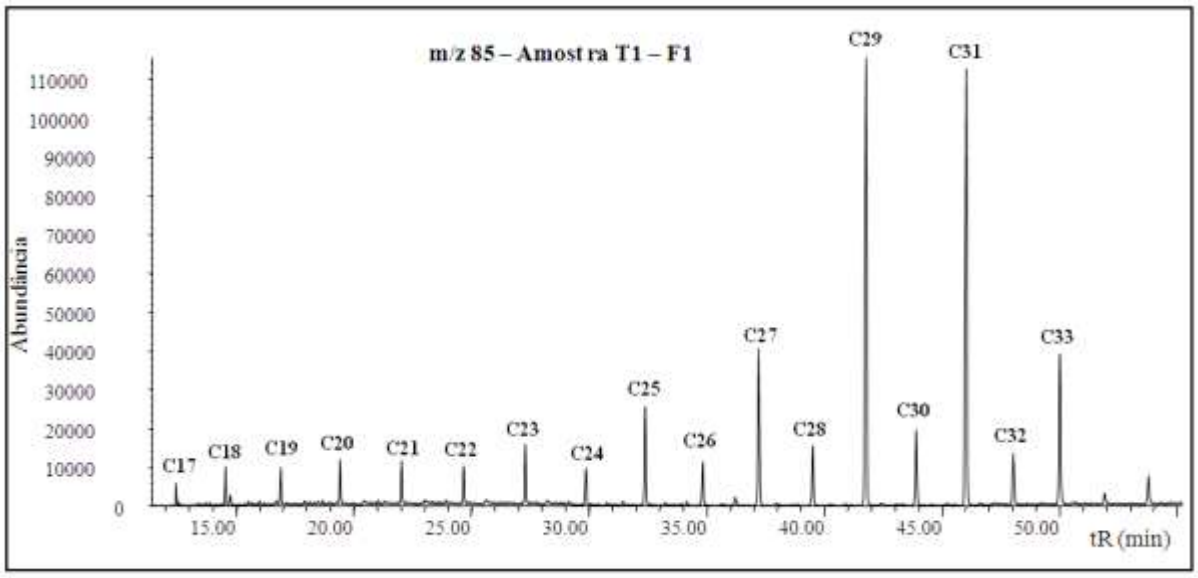


Figura 1A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto T1 do rio Solimões.

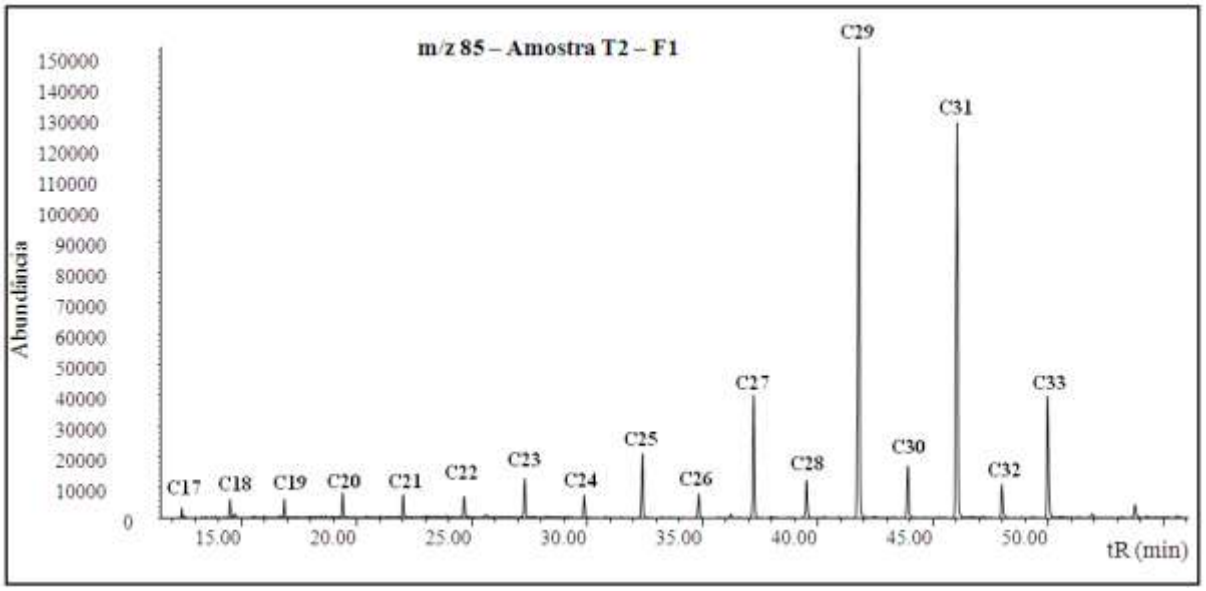


Figura 2A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto T2 do rio Solimões.

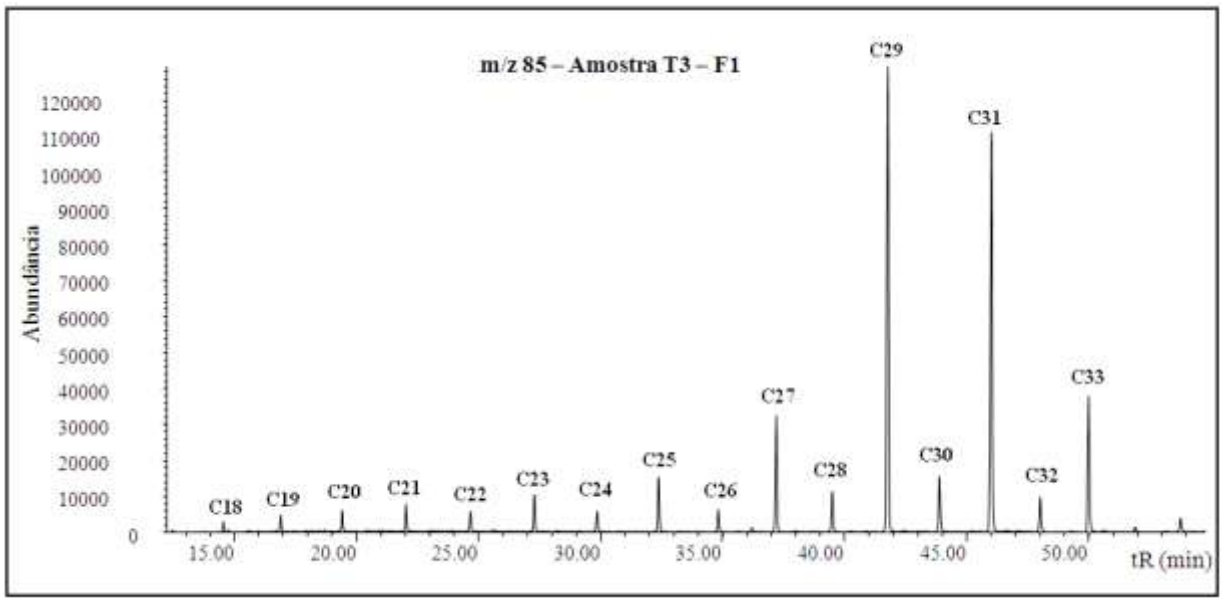


Figura 3A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto T3 do rio Solimões.

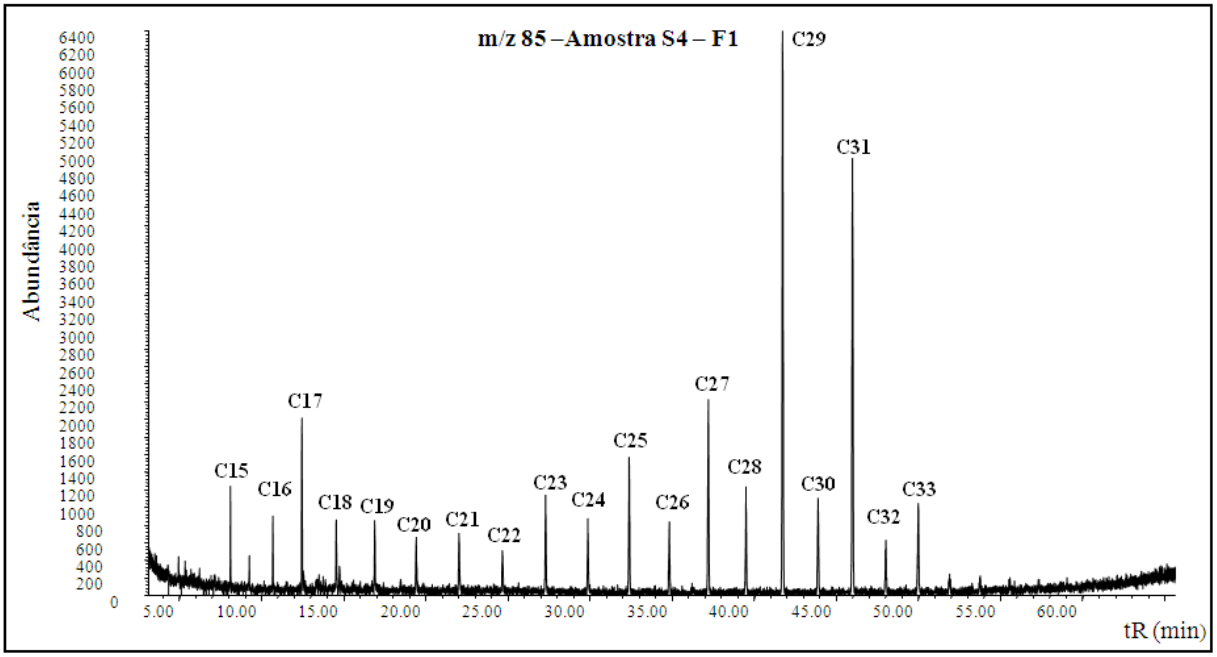


Figura 4A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S4 do lago Coari.

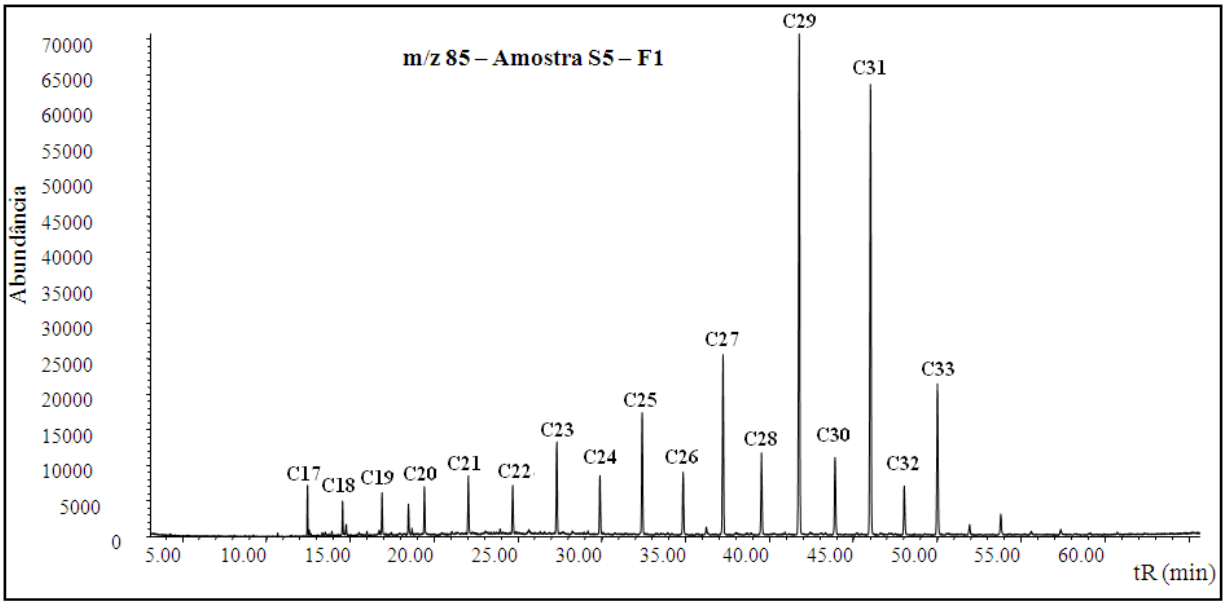


Figura 5A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S5 do lago Coari.

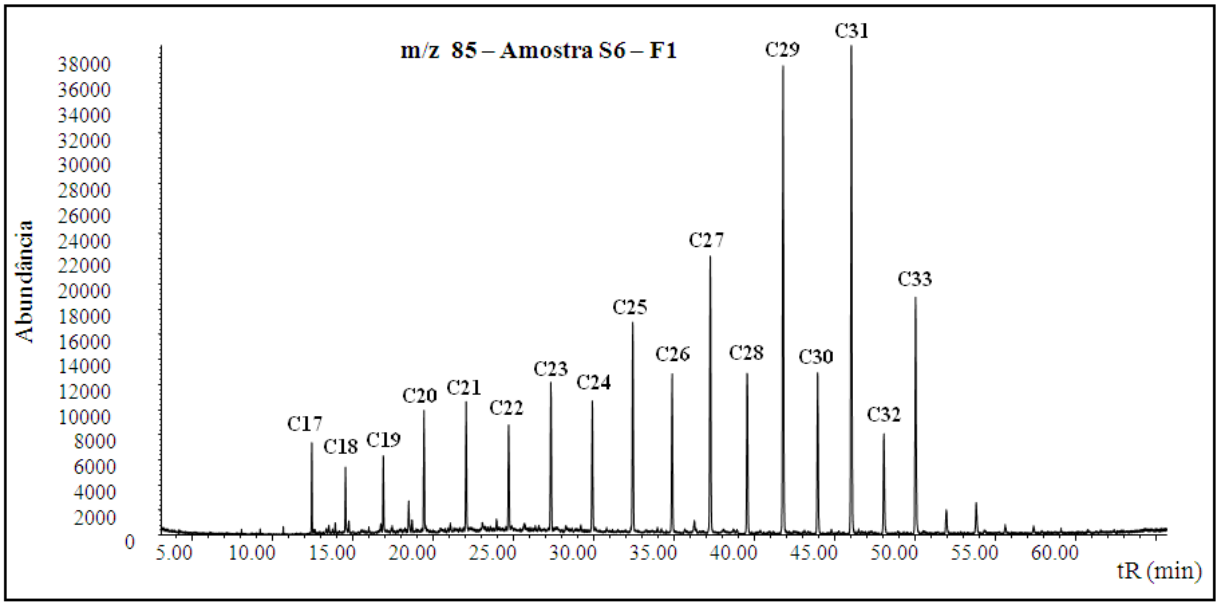


Figura 6A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S6 do lago Coari.

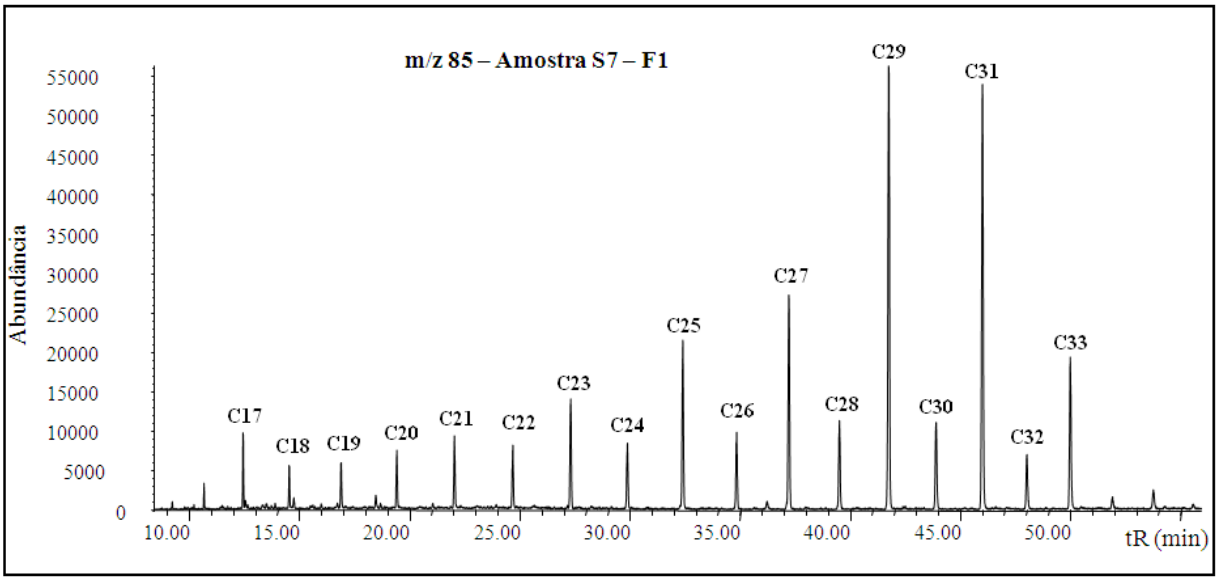


Figura 7A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S7 do lago Coari.

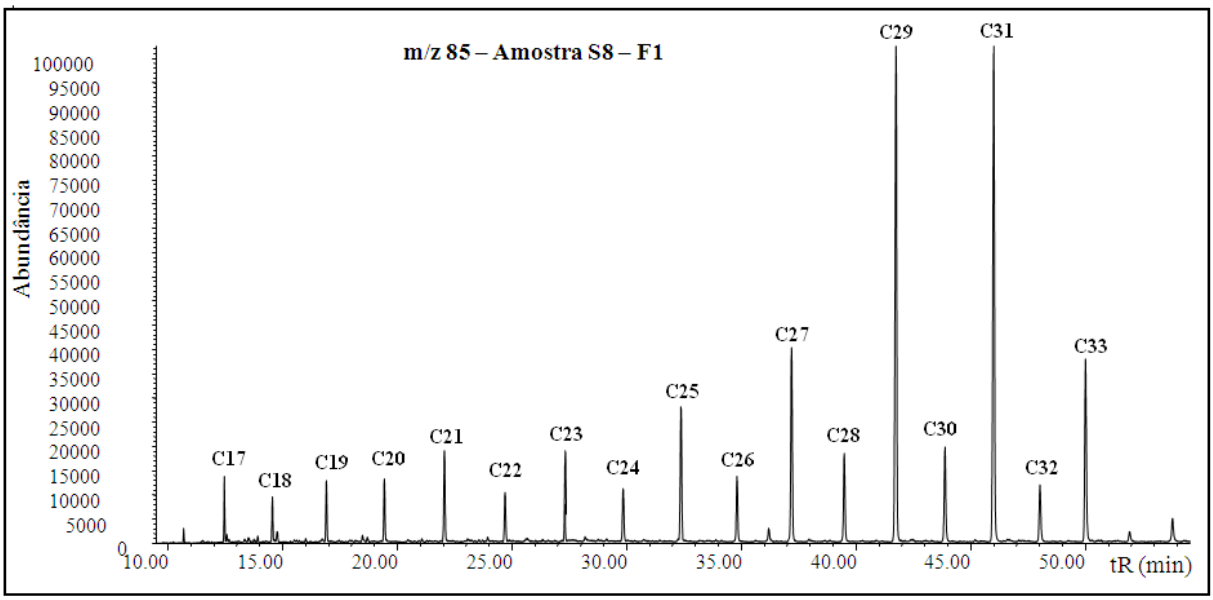


Figura 8A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S8 do lago Coari.

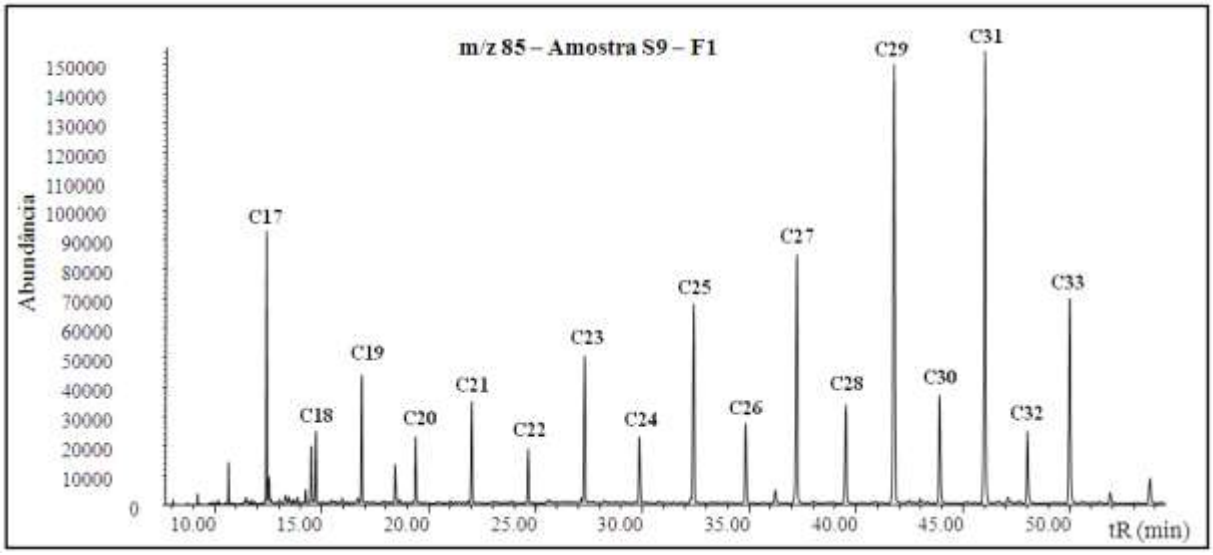


Figura 9A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S9 do lago Coari.

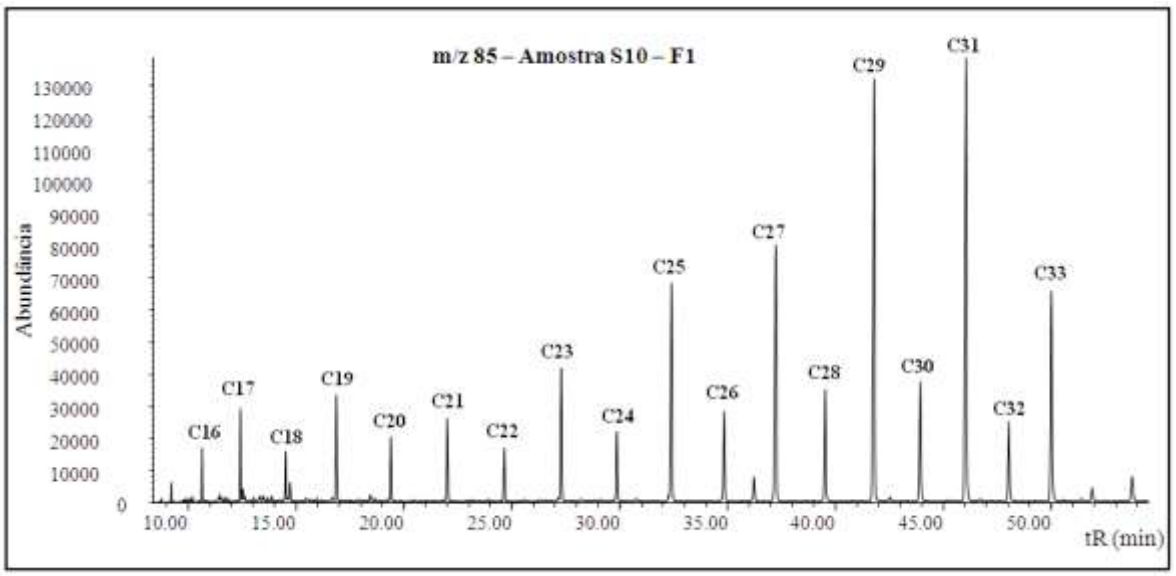


Figura 10A: Cromatograma de íons *m/z* 85 característico de *n*-alcanos do ponto S10 do lago Coari.

Anexo B - Cromatogramas de íons parciais dos hopanos

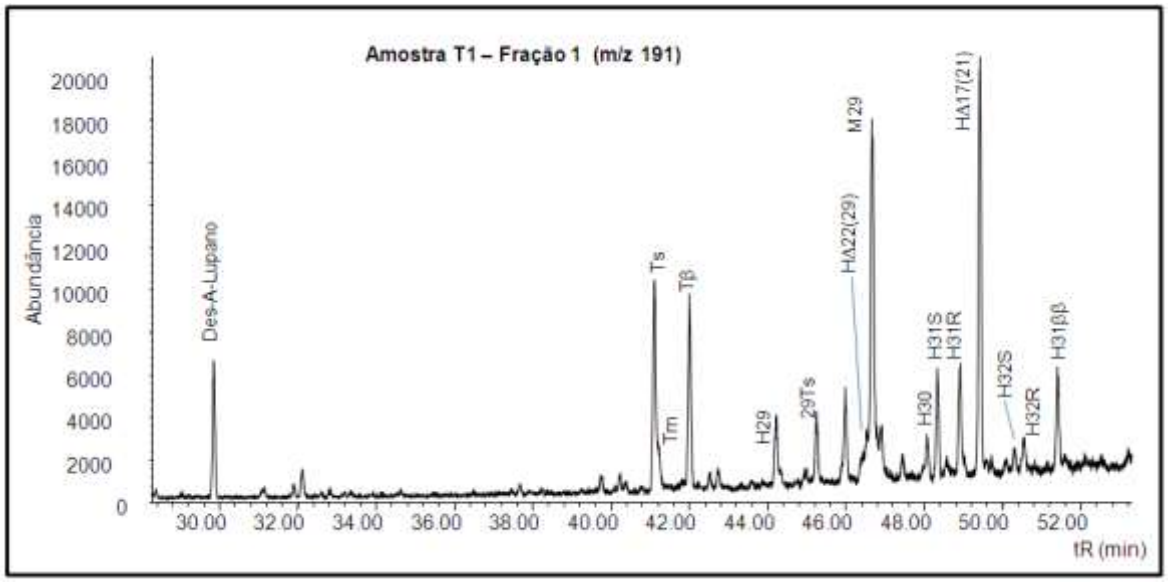


Figura 1B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto T1 do rio Solimões.

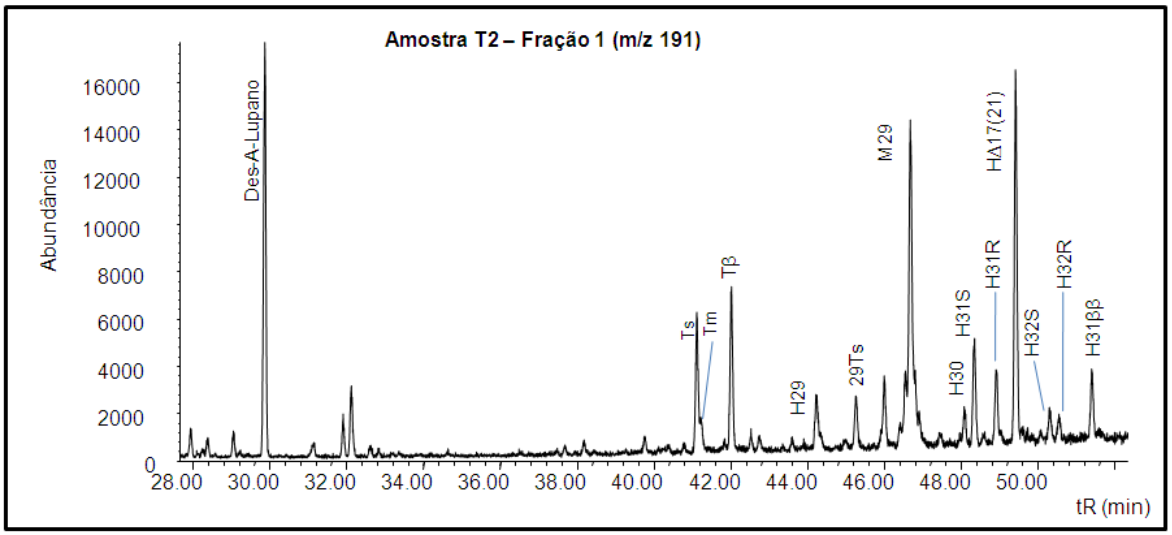


Figura 2B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto T2 do rio Solimões.

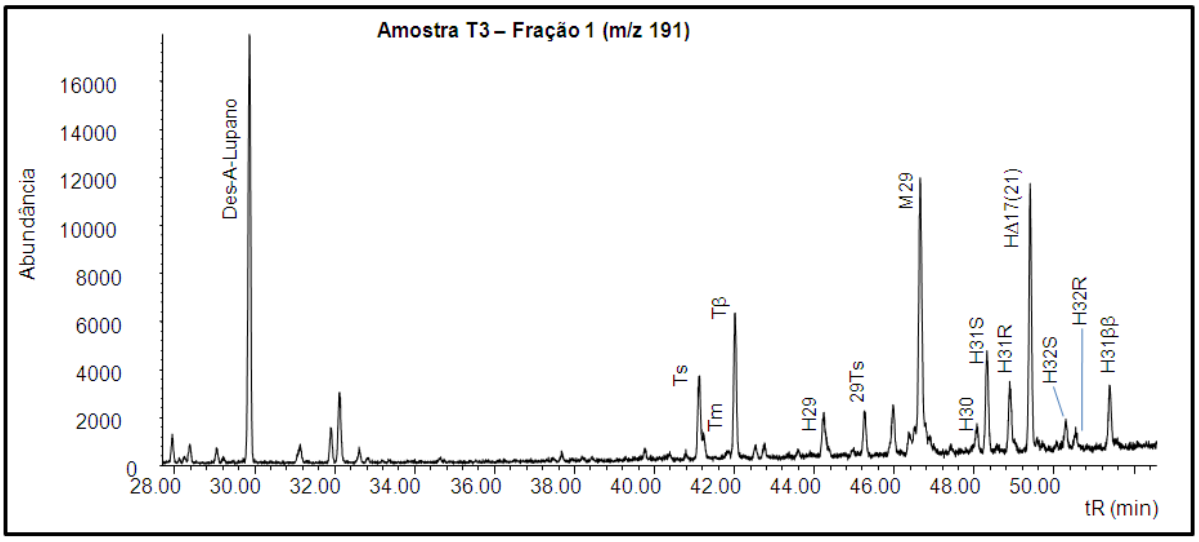


Figura 3B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto T3 do rio Solimões.

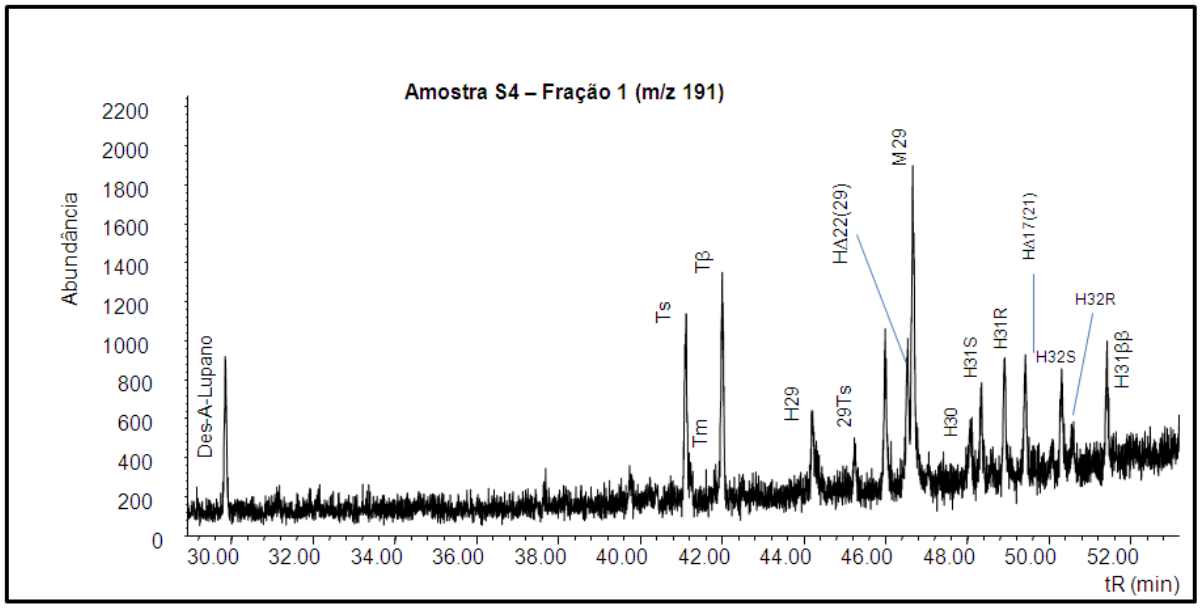


Figura 4B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S4 do lago Coari.

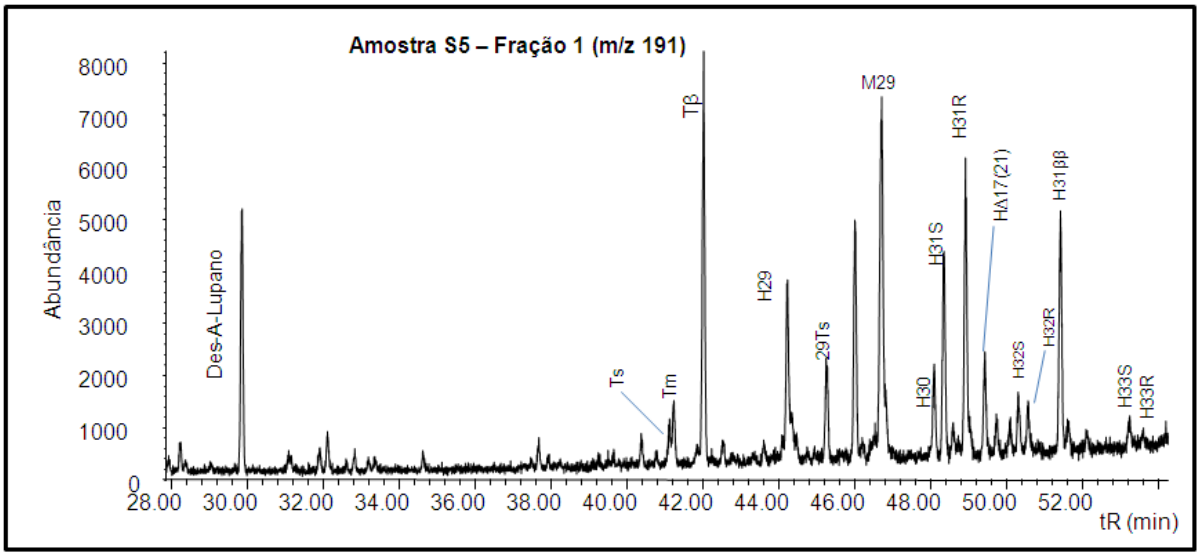


Figura 5B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S5 do lago Coari.

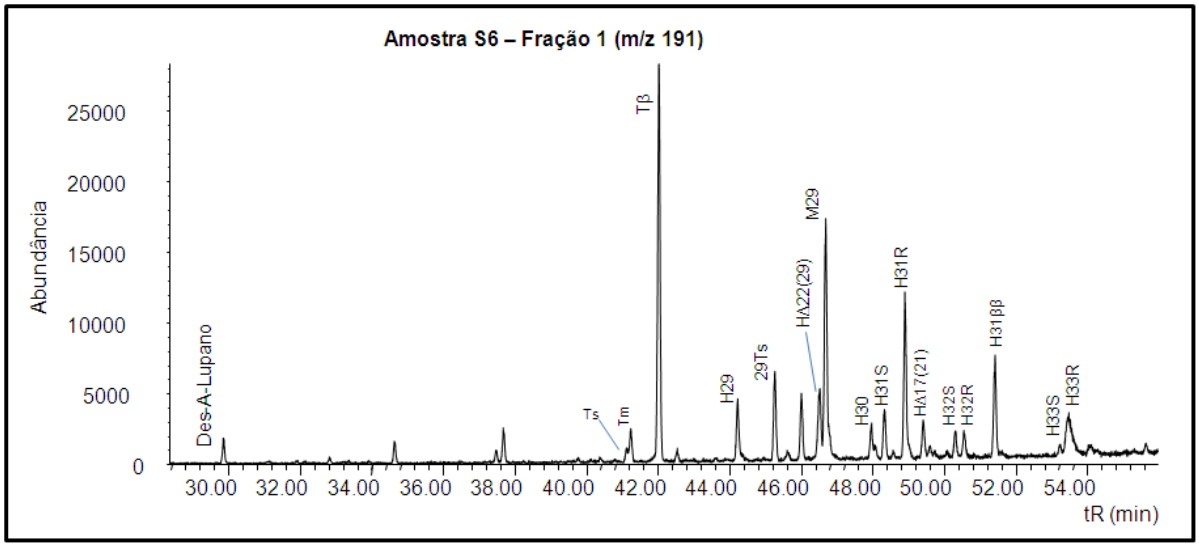


Figura 6B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S6 do lago Coari.

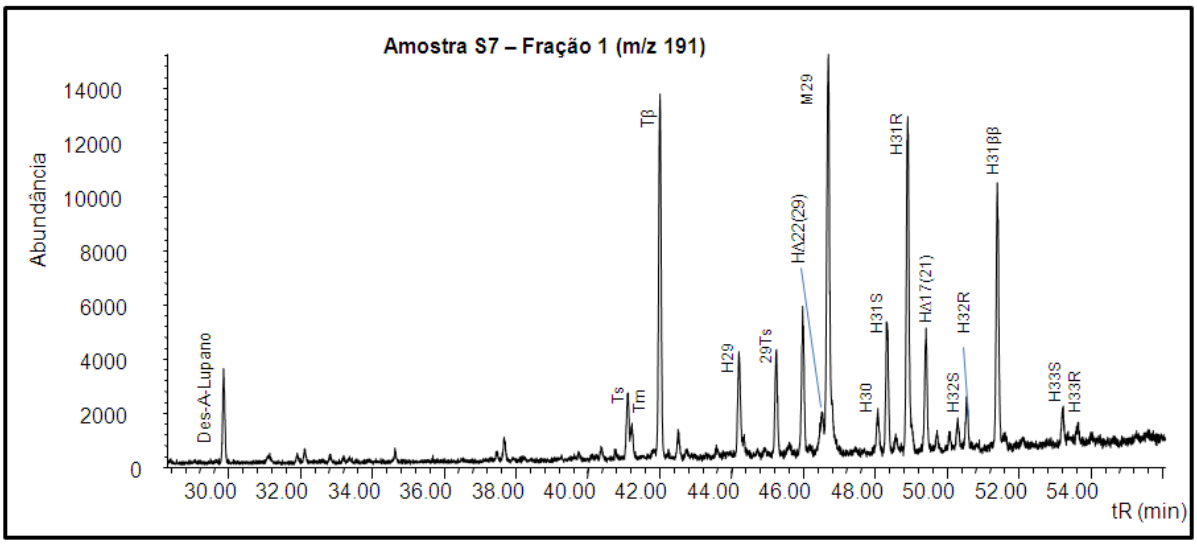


Figura 7B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S7 do lago Coari.

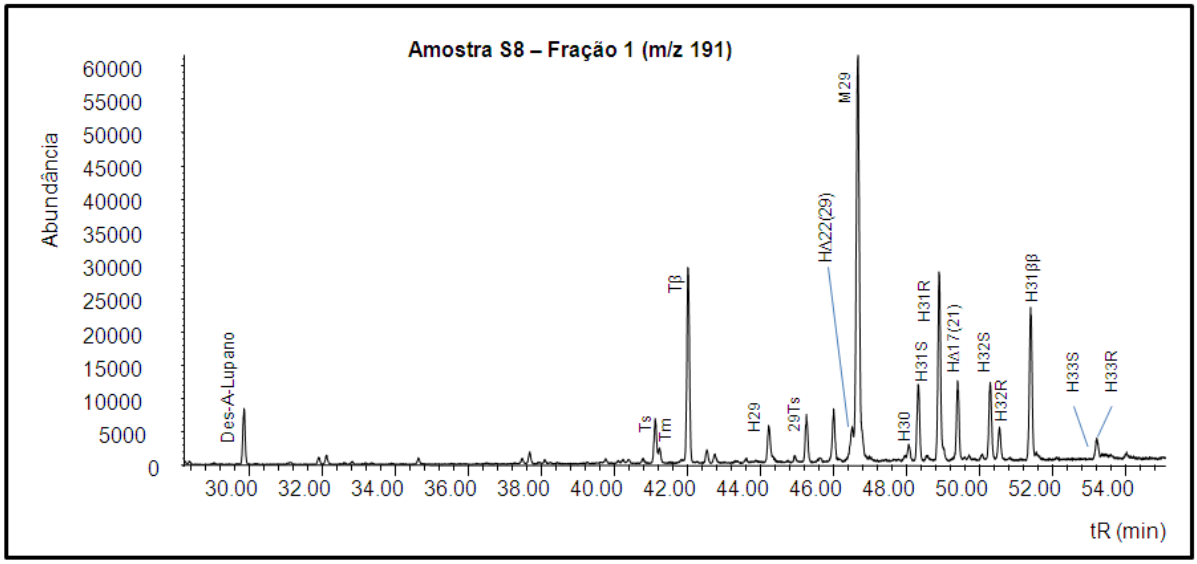


Figura 8B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S8 do lago Coari.

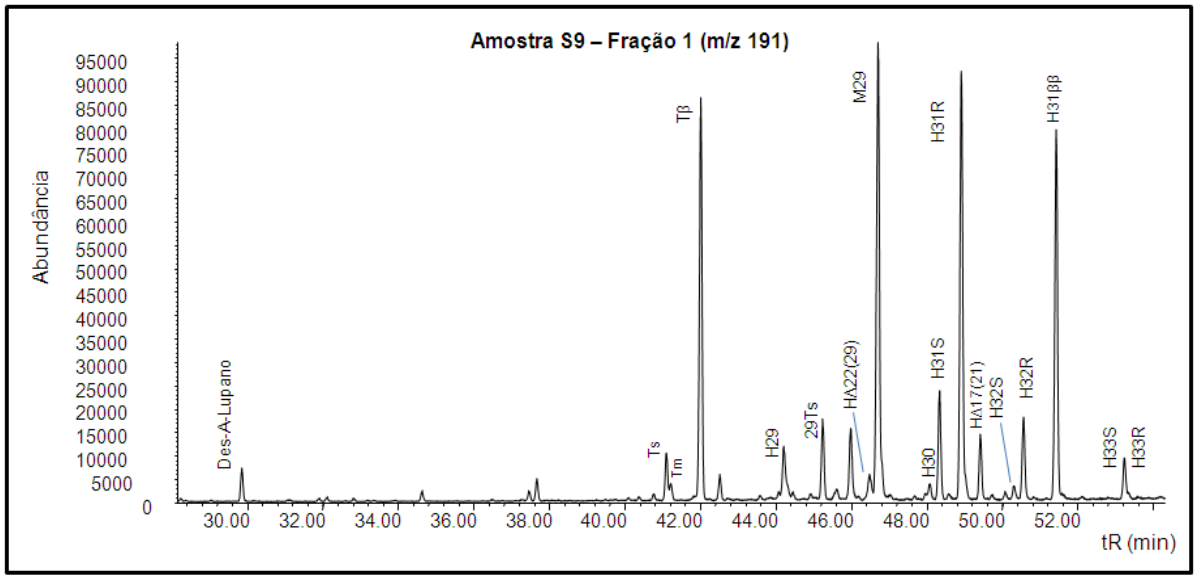


Figura 9B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S9 do lago Coari.

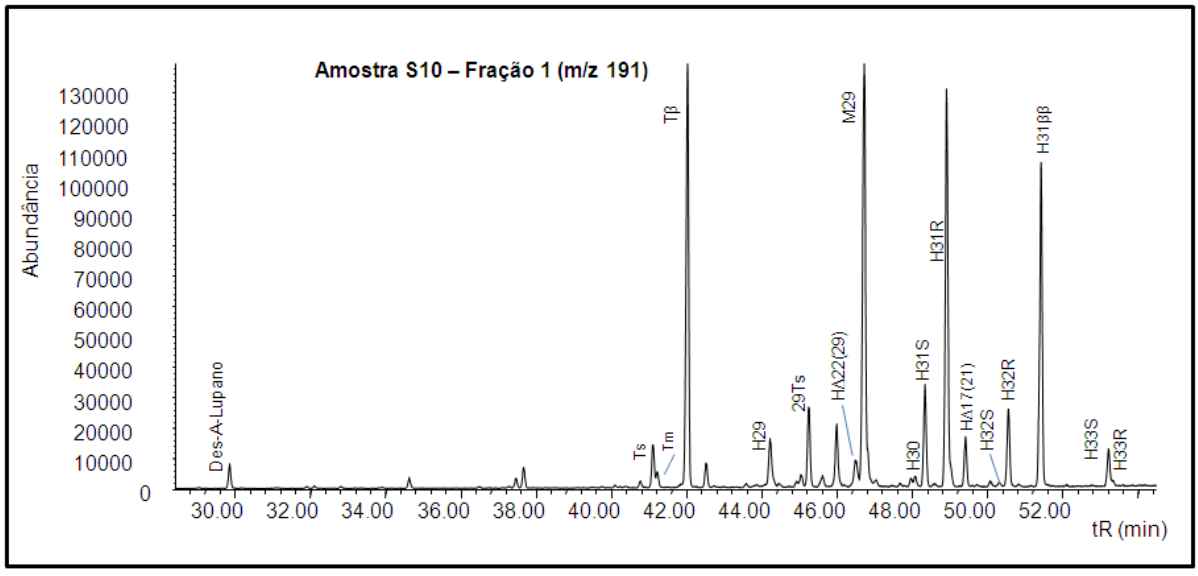


Figura 10B: Cromatograma de íons *m/z* 191 característico de hopanos do ponto S10 do lago Coari.

Anexo C - Cromatogramas de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos

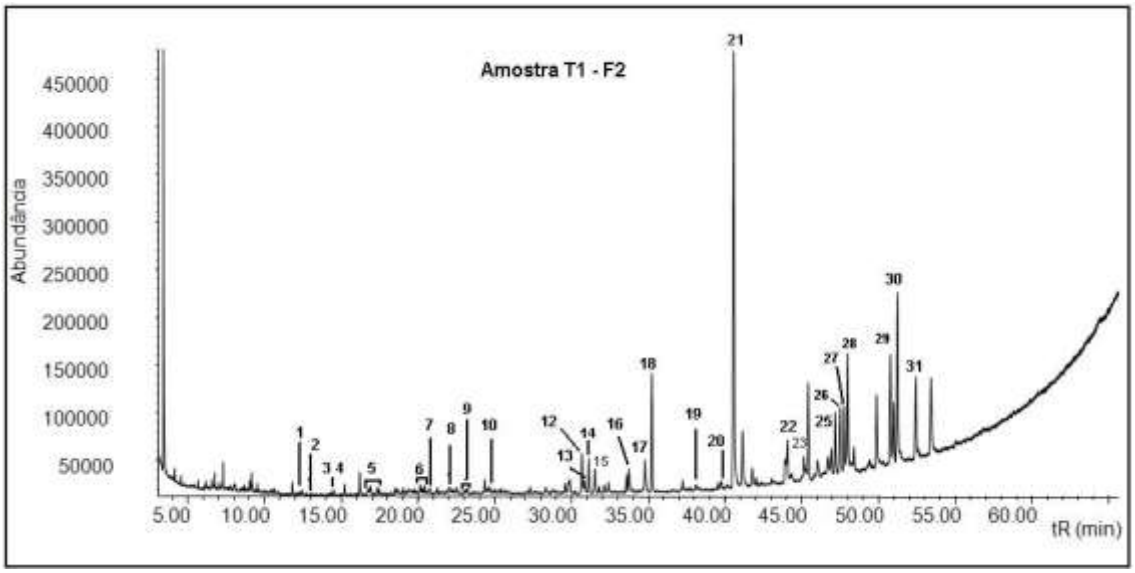


Figura 1C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto T1 do rio Solimões.

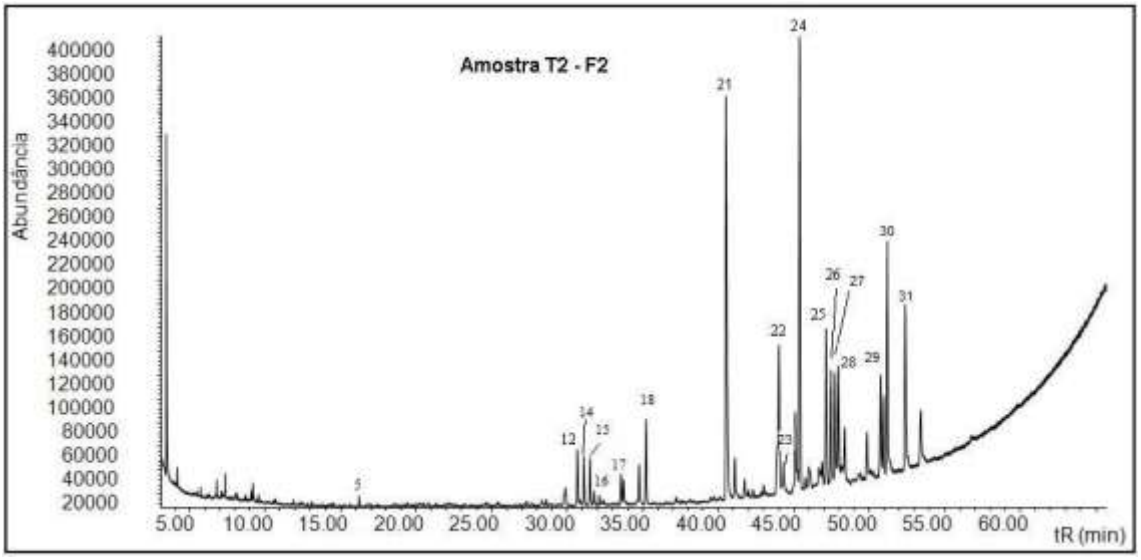


Figura 2C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto T2 do rio Solimões.

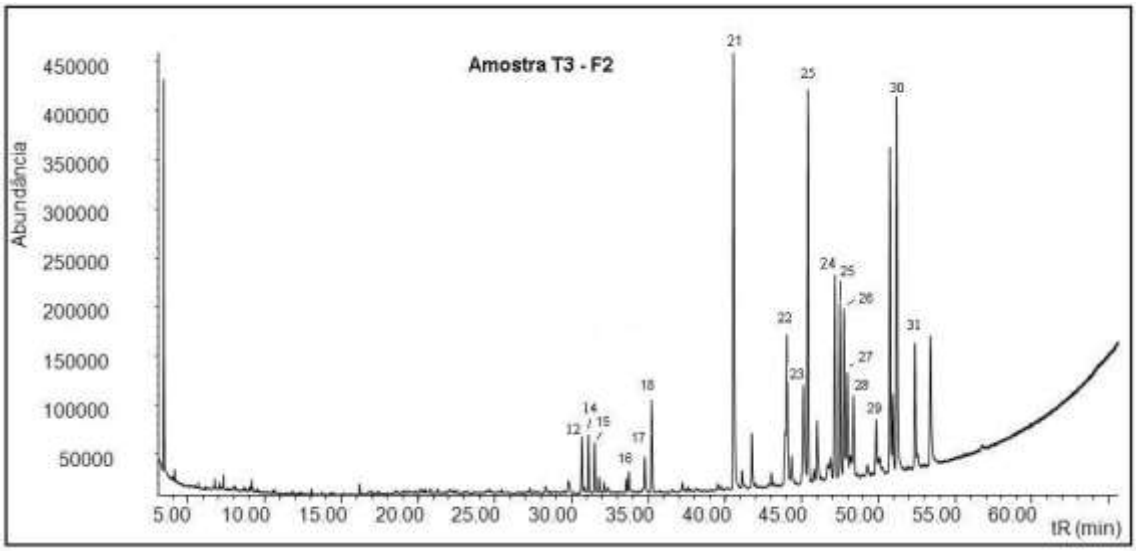


Figura 3C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto T3 do rio Solimões.

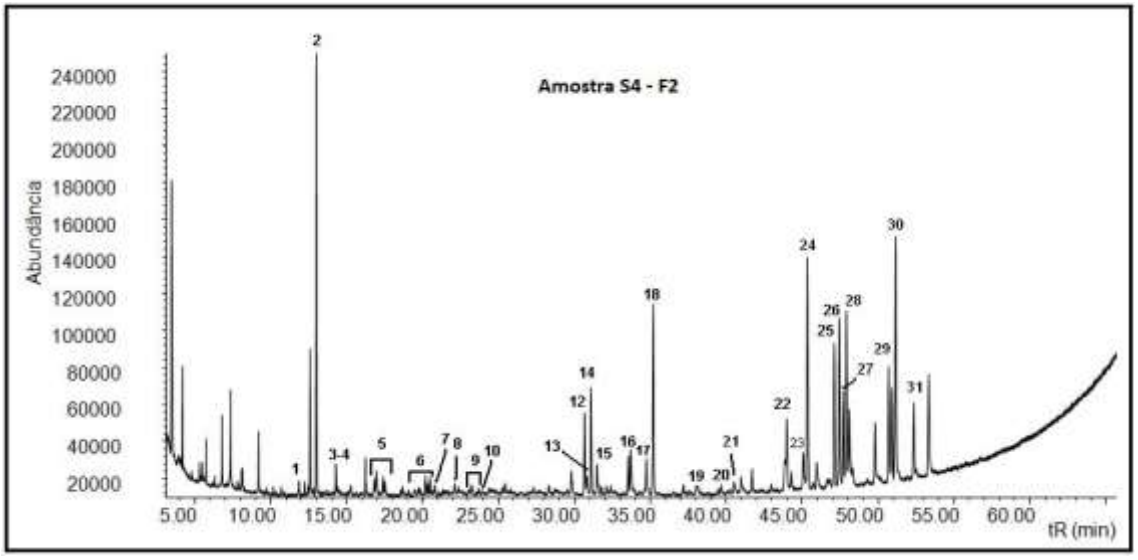


Figura 4C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S4 do lago Coari.

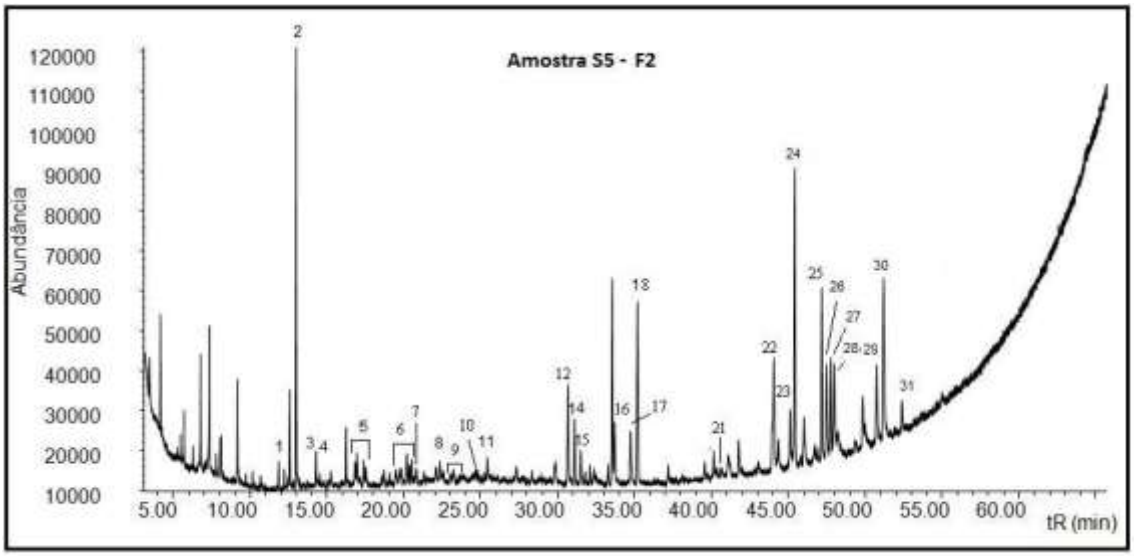


Figura 5C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S5 do lago Coari.

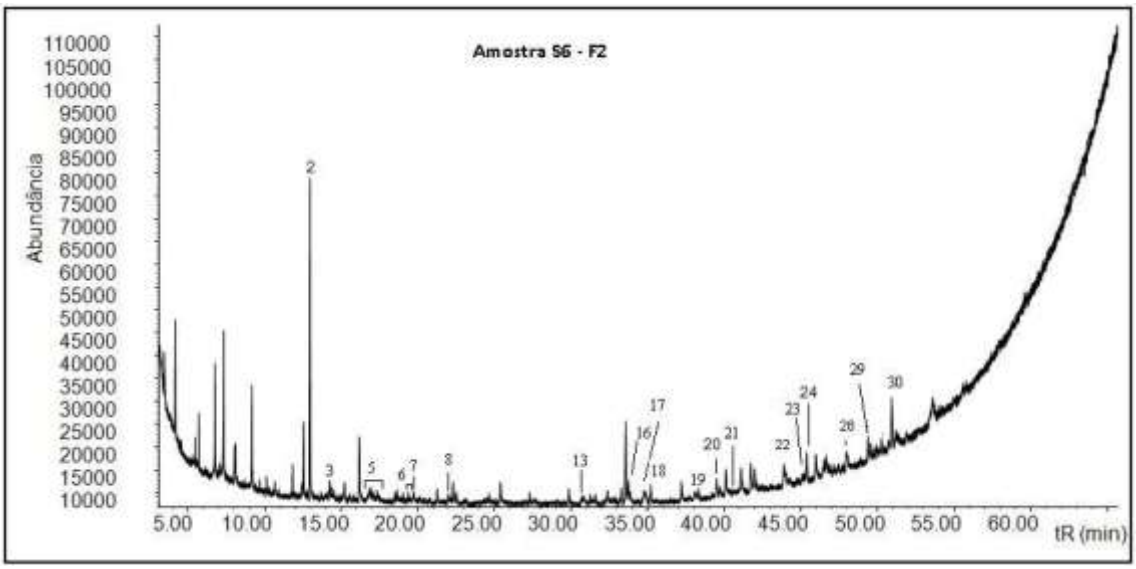


Figura 6C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S6 do lago Coari.

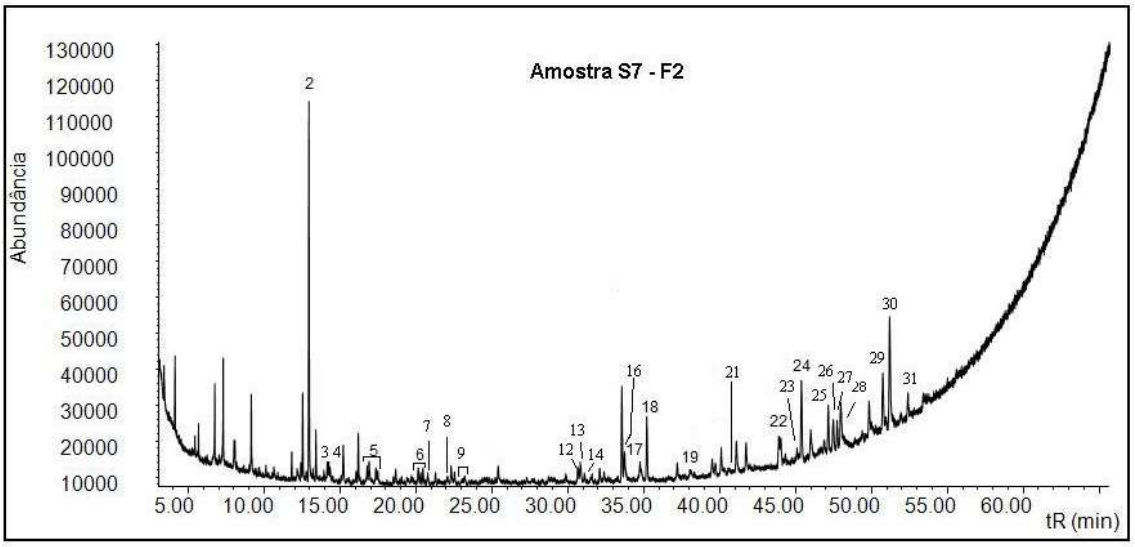


Figura 7C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S7 do lago Coari.

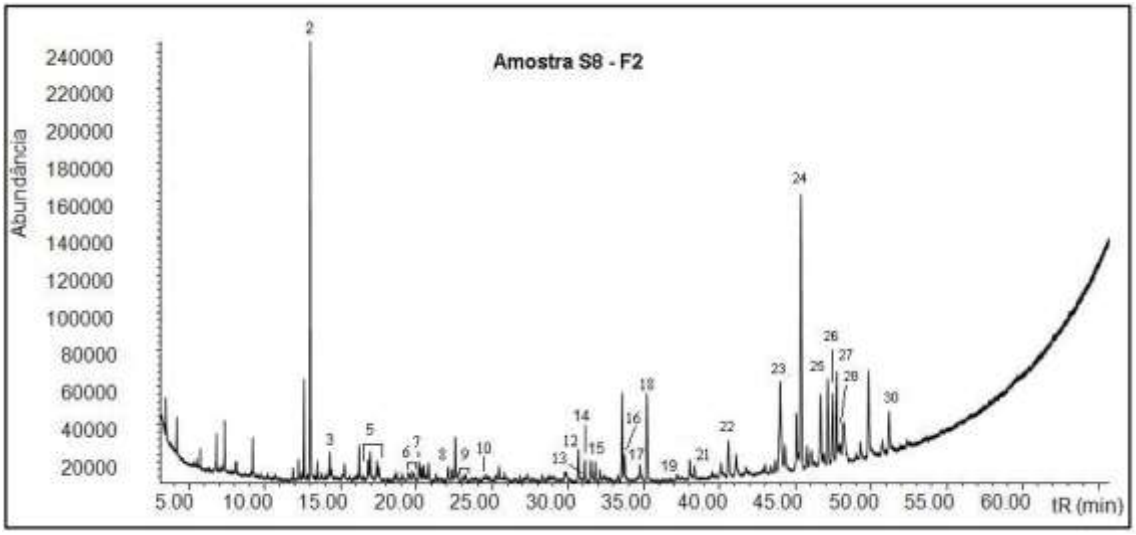


Figura 8C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S8 do lago Coari.

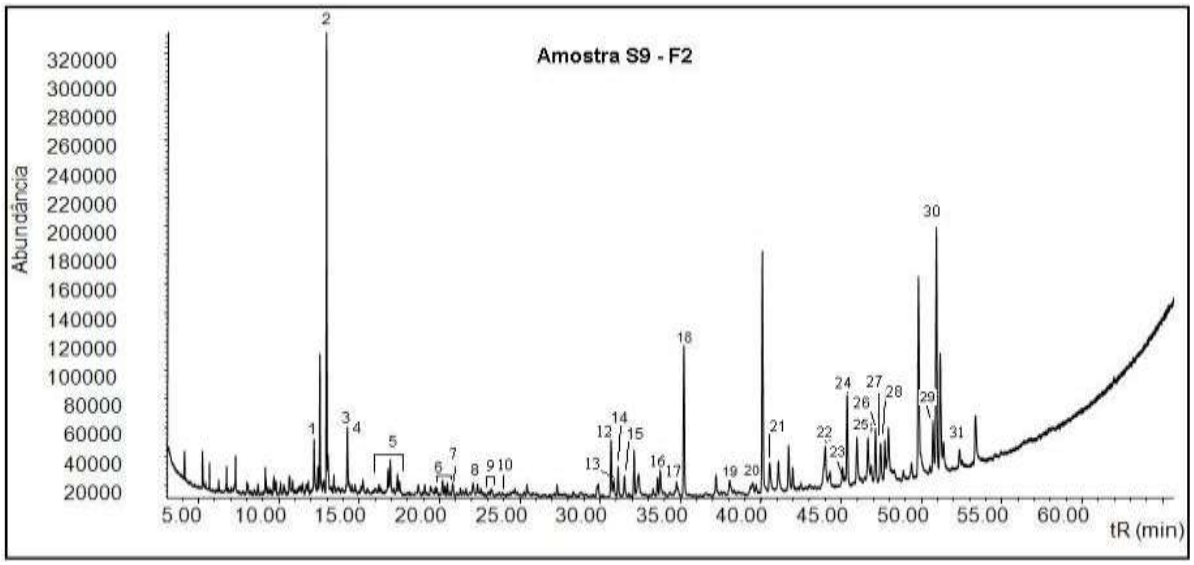


Figura 9C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S9 do lago Coari.

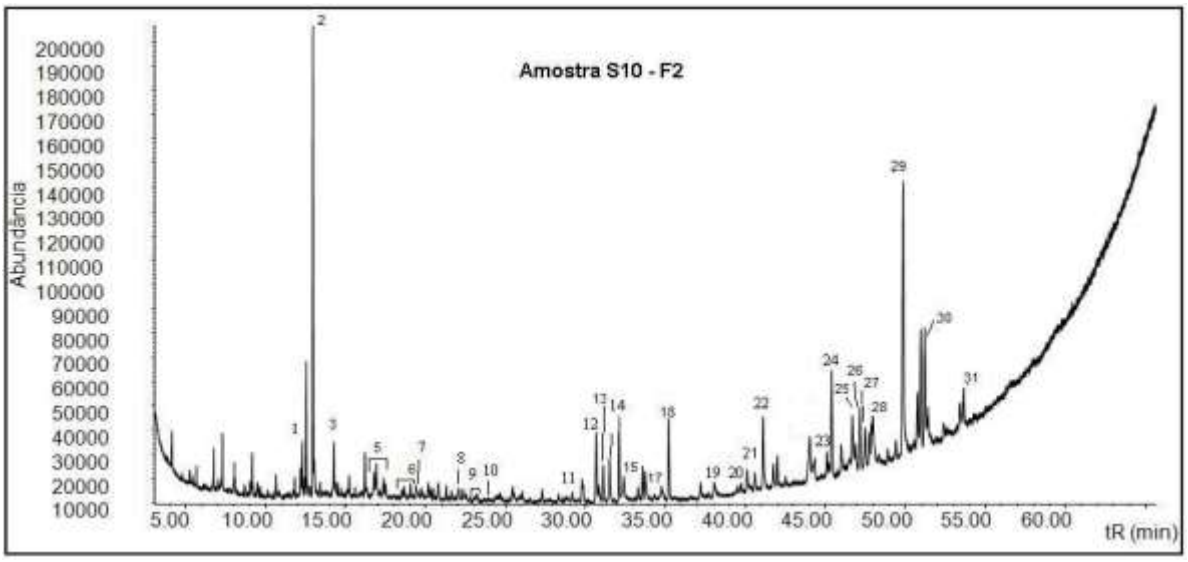


Figura 10C: Cromatograma de íons totais da fração de hidrocarbonetos aromáticos do ponto S10 do lago Coari.

Anexo D - Cromatogramas da fração de compostos Oxigenados

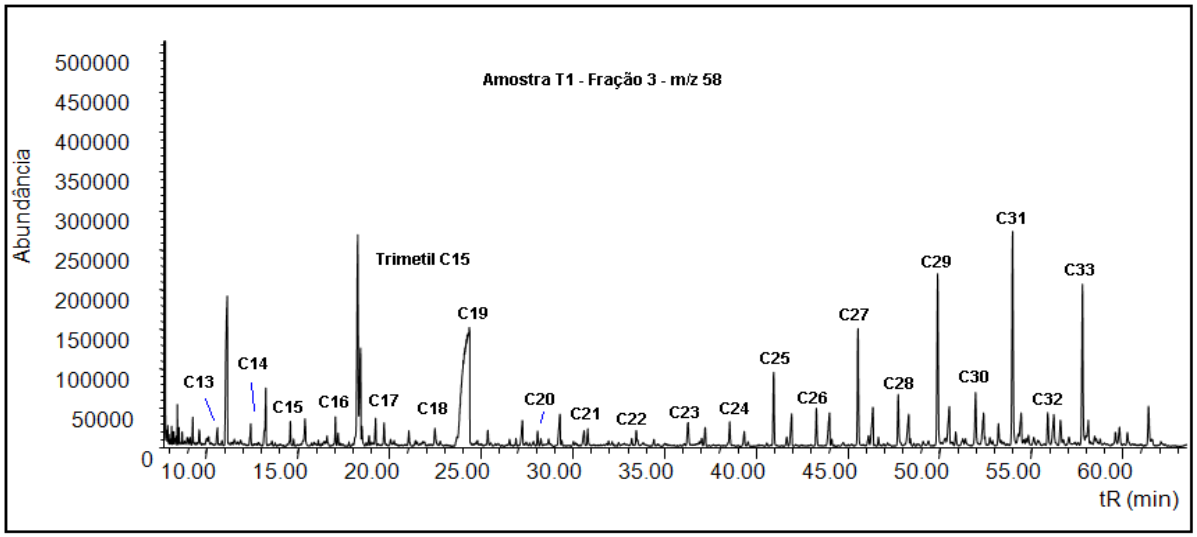


Figura 1D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto T1 do rio Solimões.

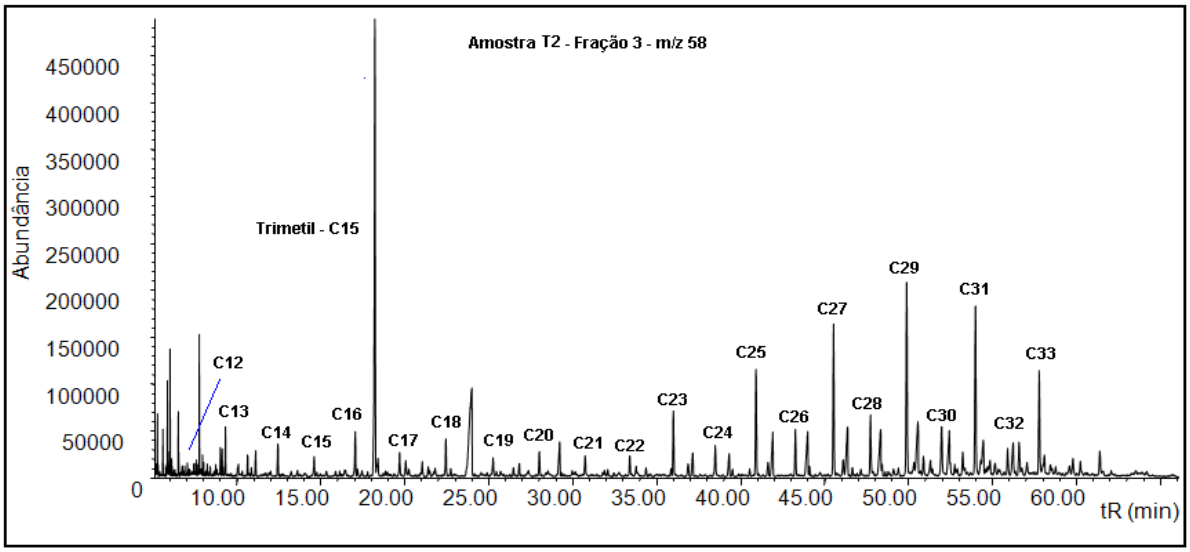


Figura 2D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto T2 do rio Solimões.

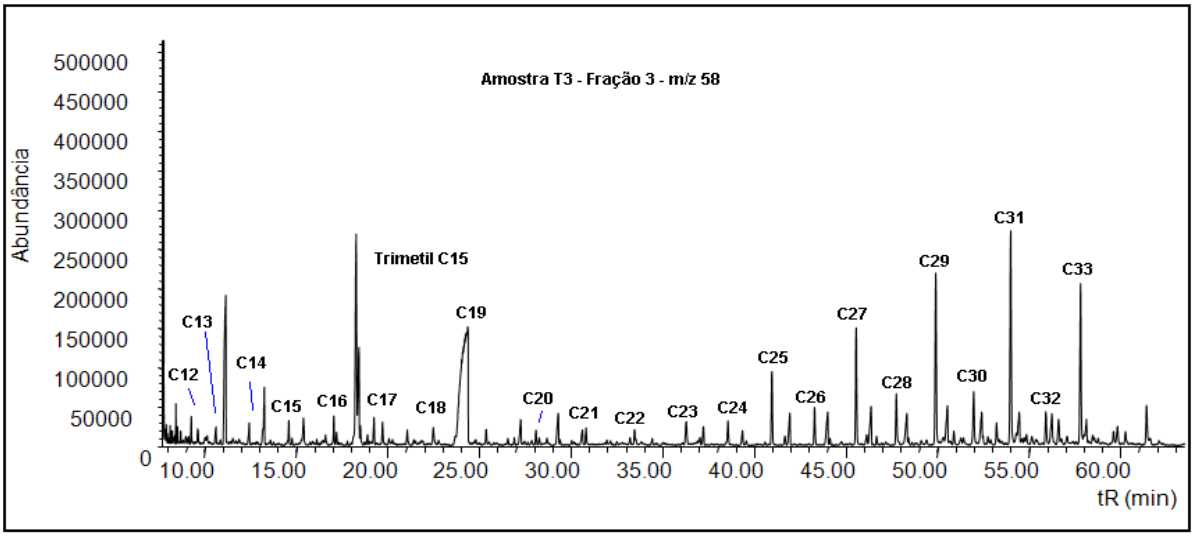


Figura 3D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto T3 do rio Solimões.

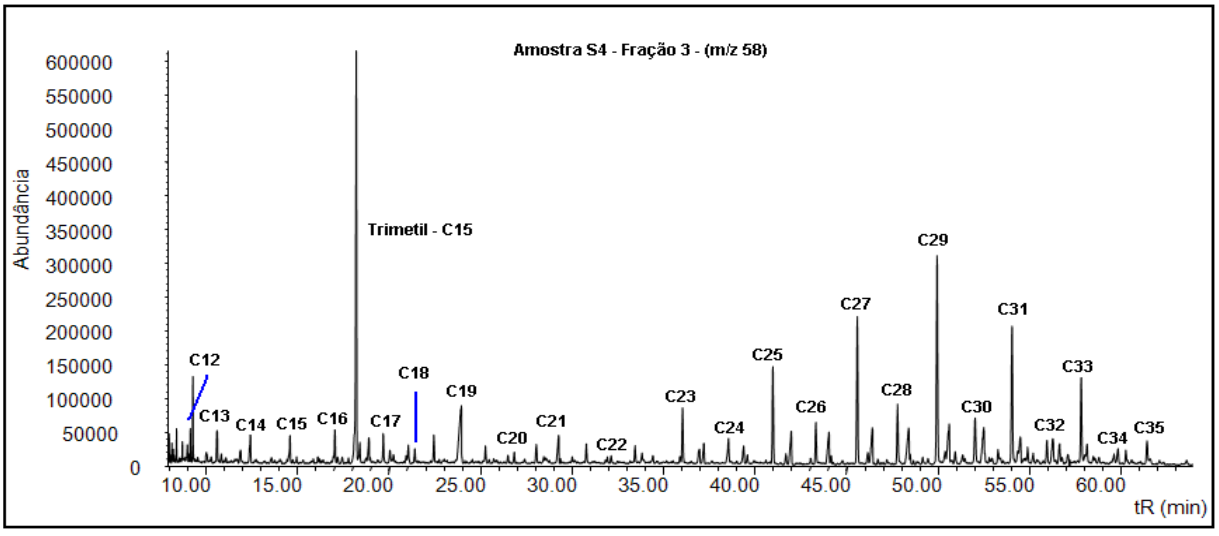


Figura 4D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S4 do lago Coari.

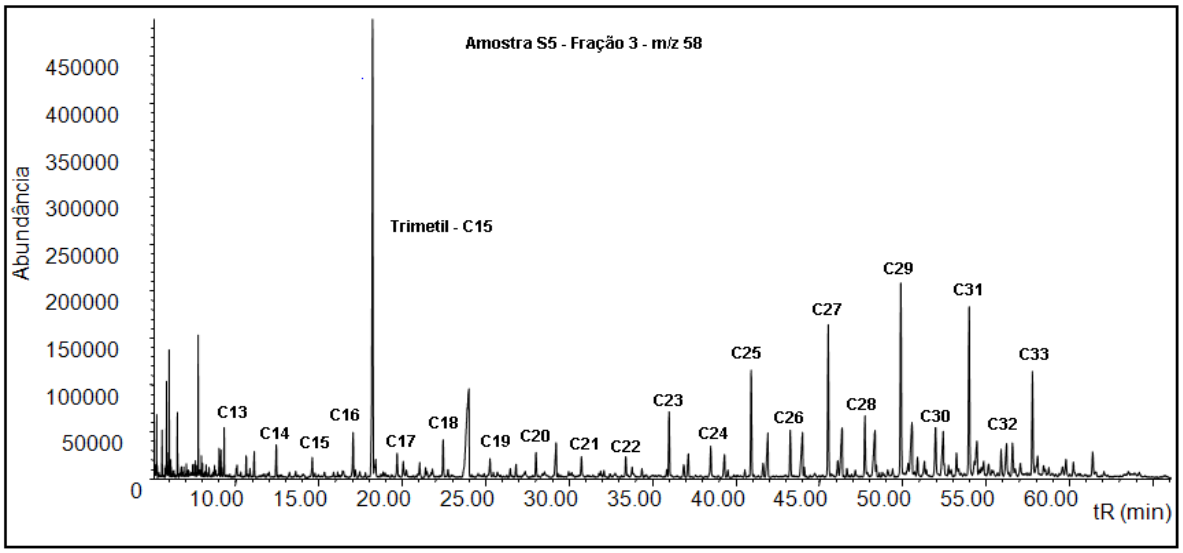


Figura 5D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S5 do lago Coari.

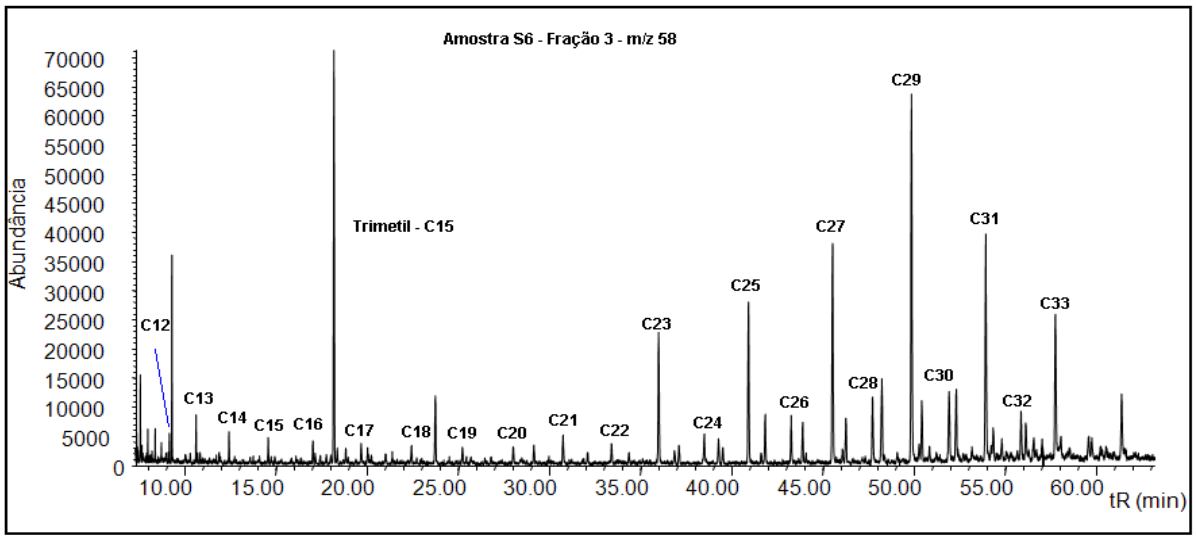


Figura 6D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S6 do lago Coari.

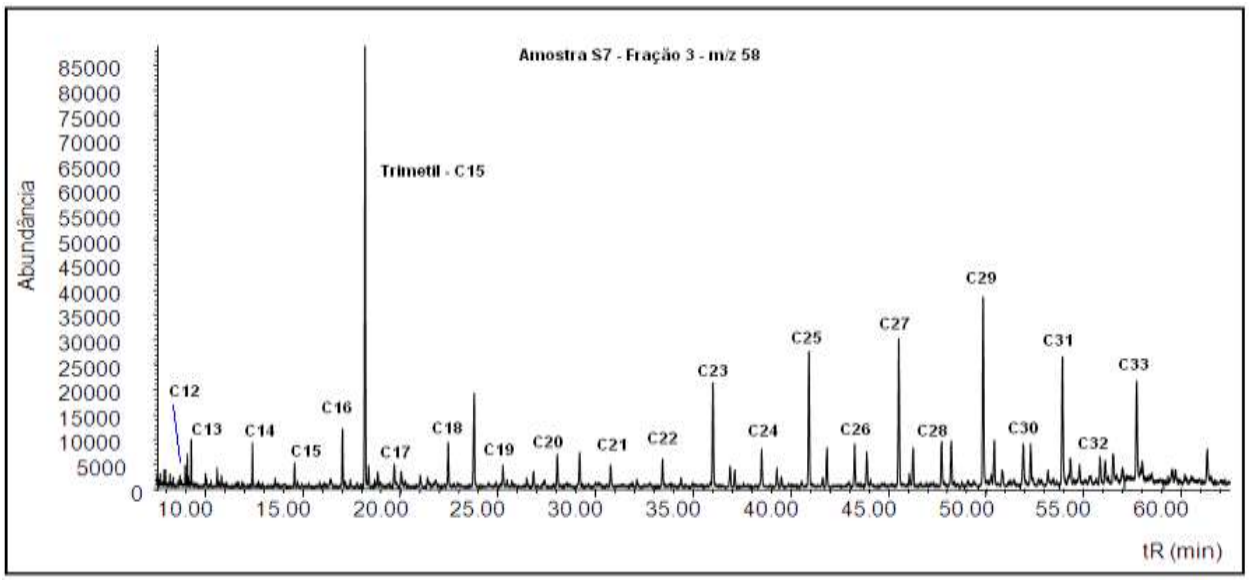


Figura 7D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S7 do lago Coari.

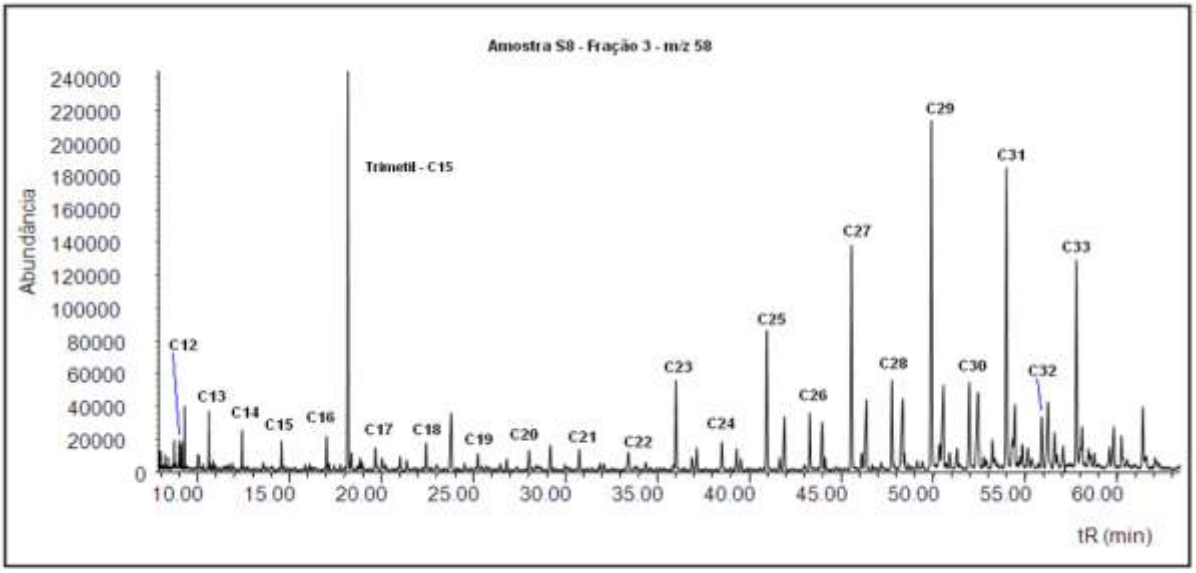


Figura 8D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S8 do lago Coari.

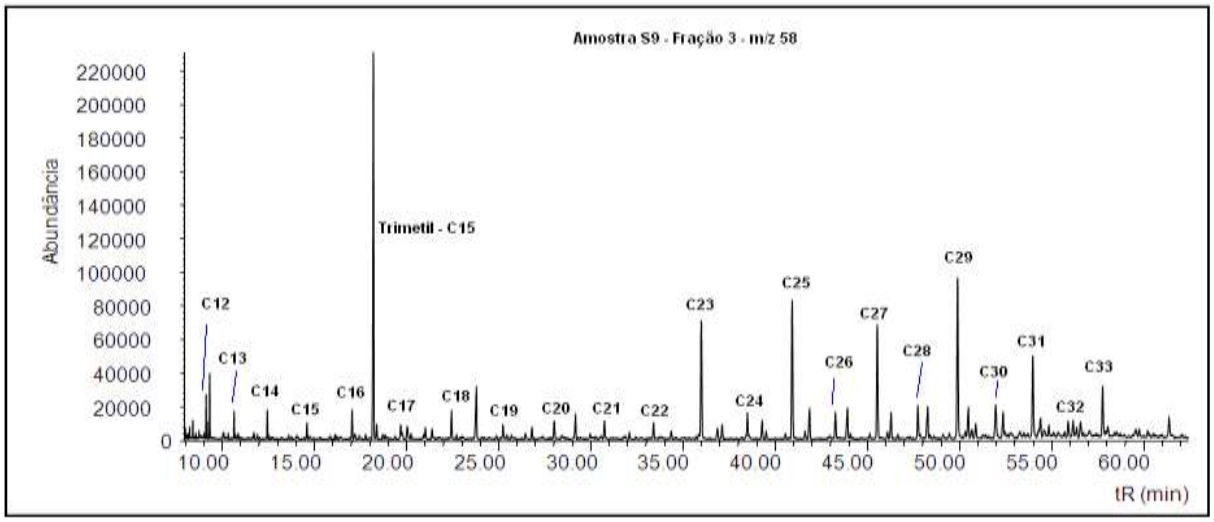


Figura 9D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S9 do lago Coari.

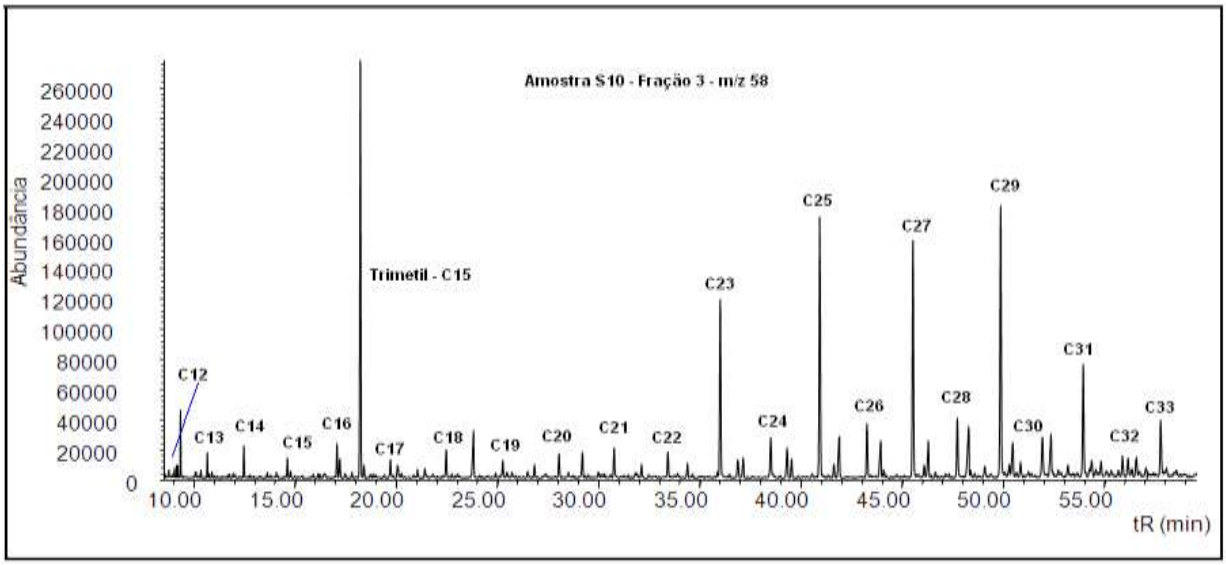


Figura 10D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 58 característicos de cetonas do ponto S10 do lago Coari.

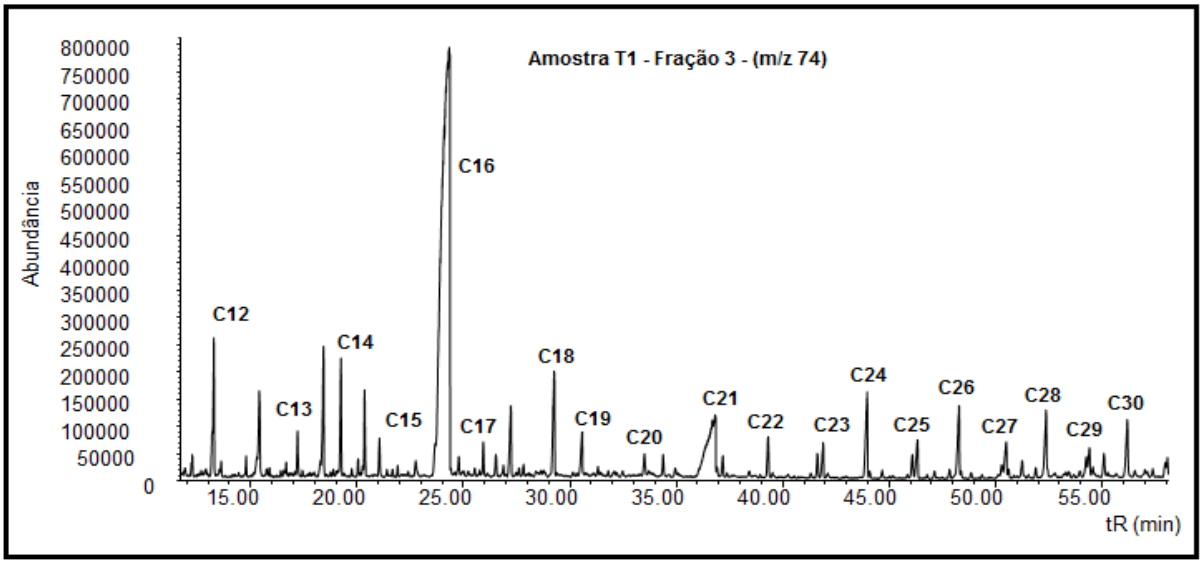


Figura 11D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto T1 do rio Solimões.

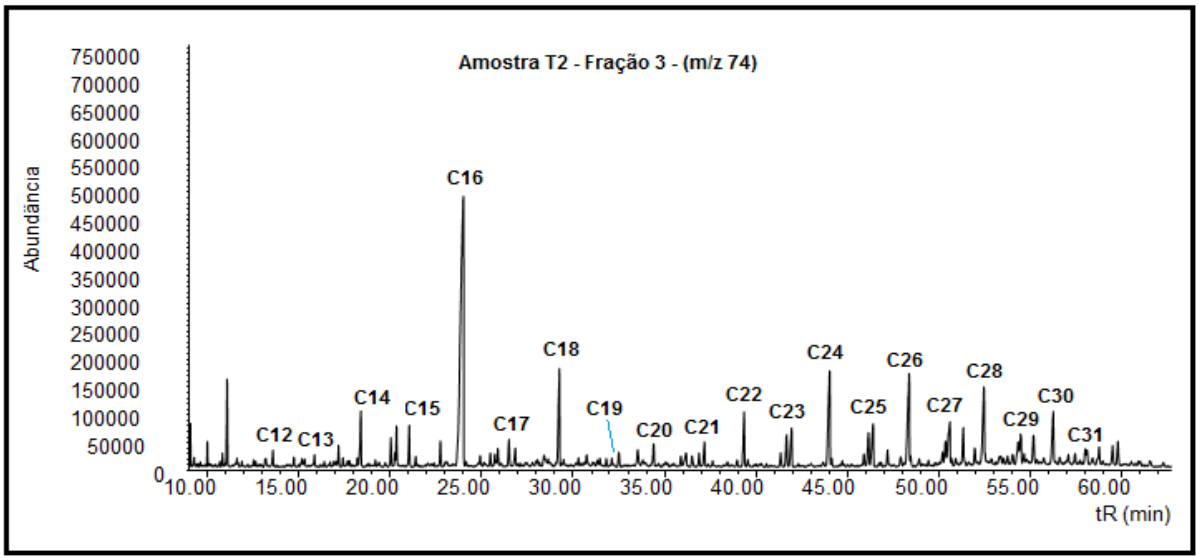


Figura 12D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto T2 do rio Solimões.

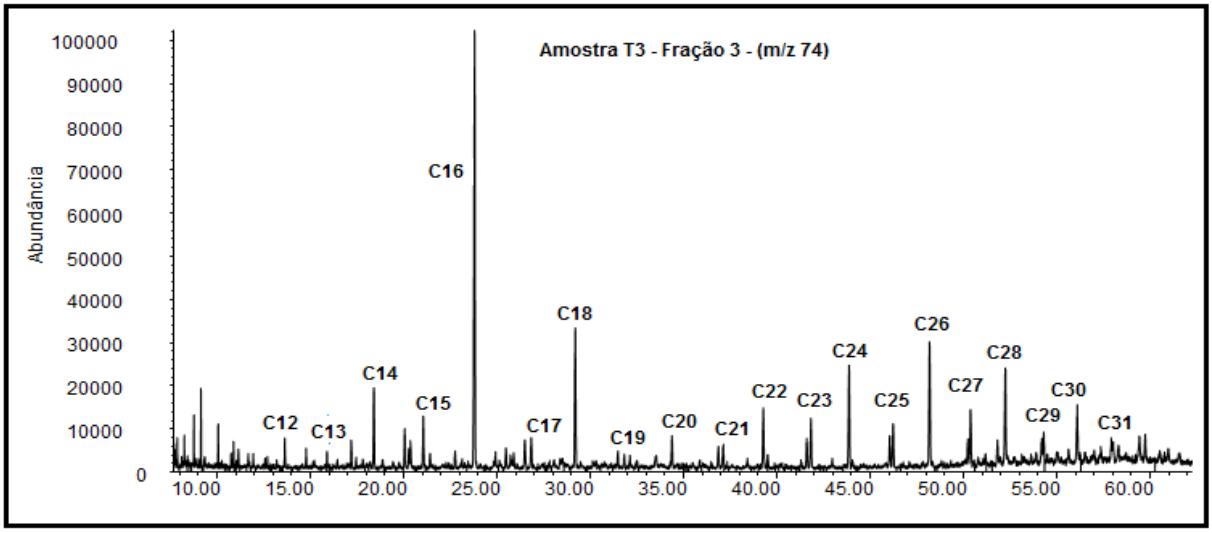


Figura 13D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto T3 do rio Solimões.

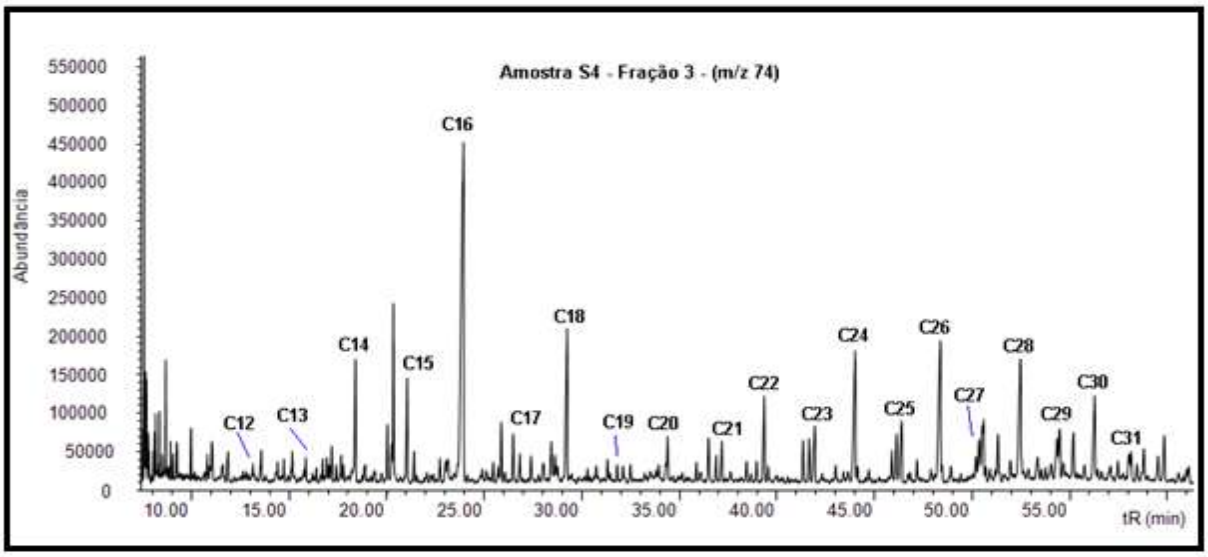


Figura 14D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S4 do lago Coari.

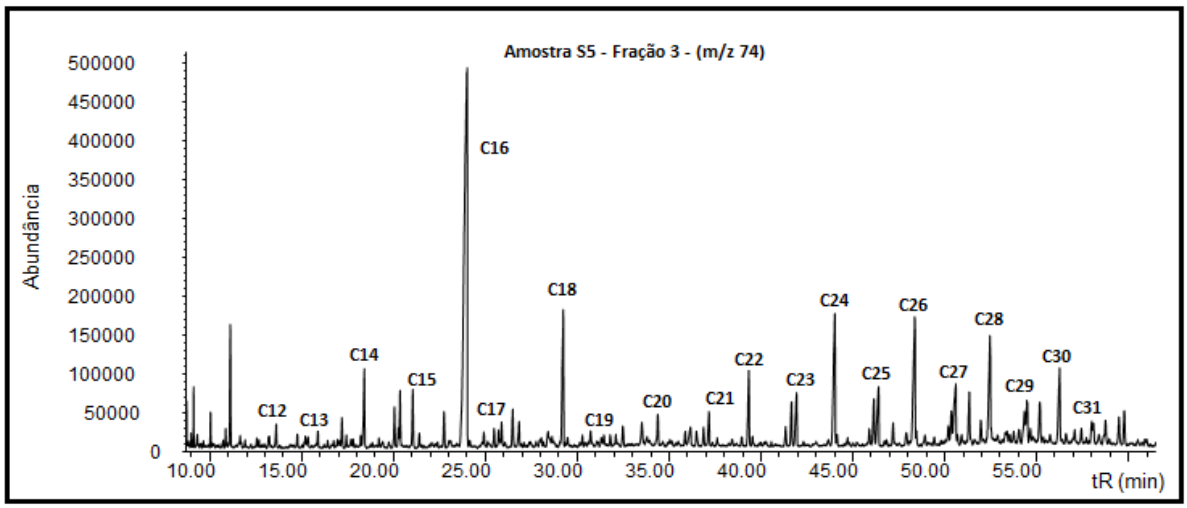


Figura 15D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S5 do lago Coari.

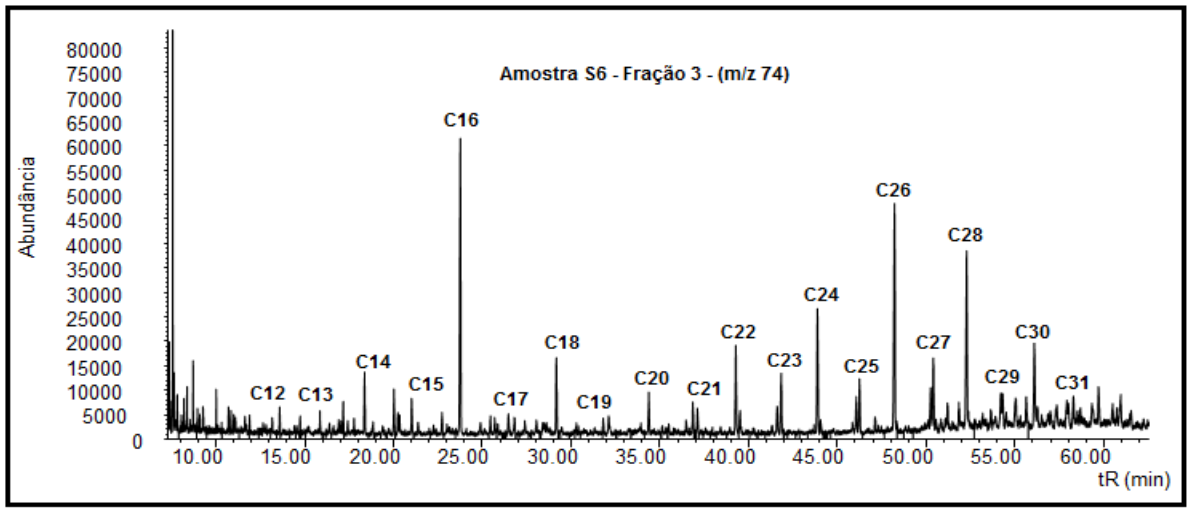


Figura 16D: Cromatograma de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S6 do lago Coari.

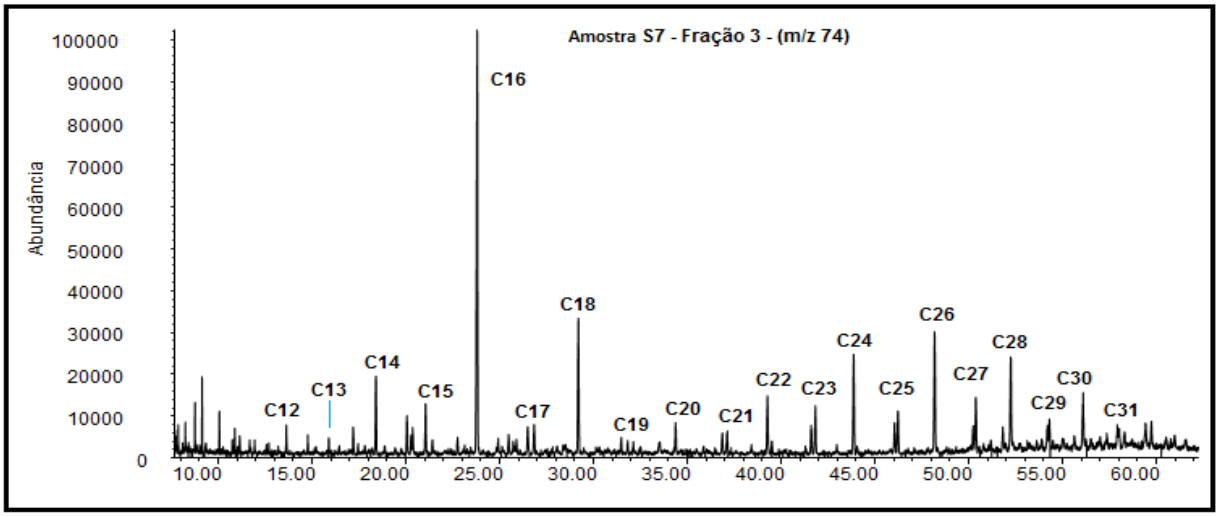


Figura 17D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S7 do lago Coari.

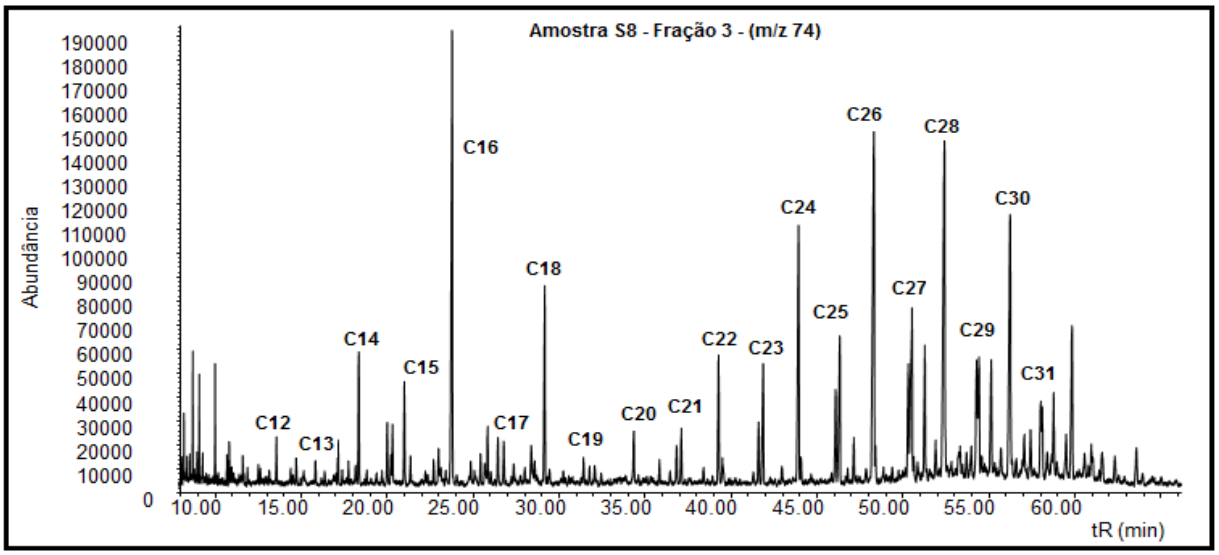


Figura 18D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S8 do lago Coari.

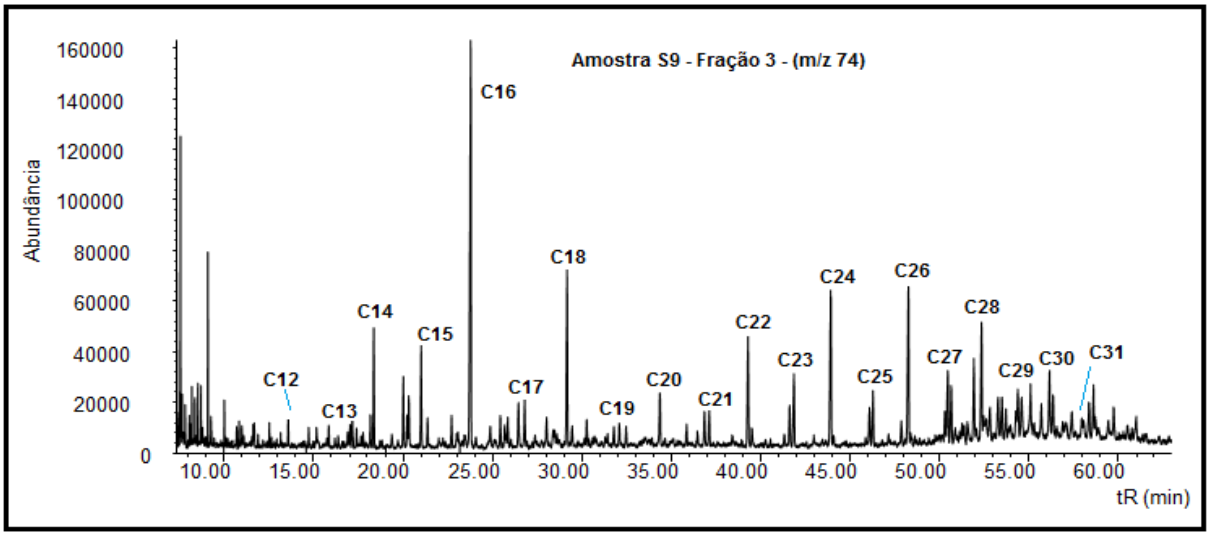


Figura 19D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S9 do lago Coari.

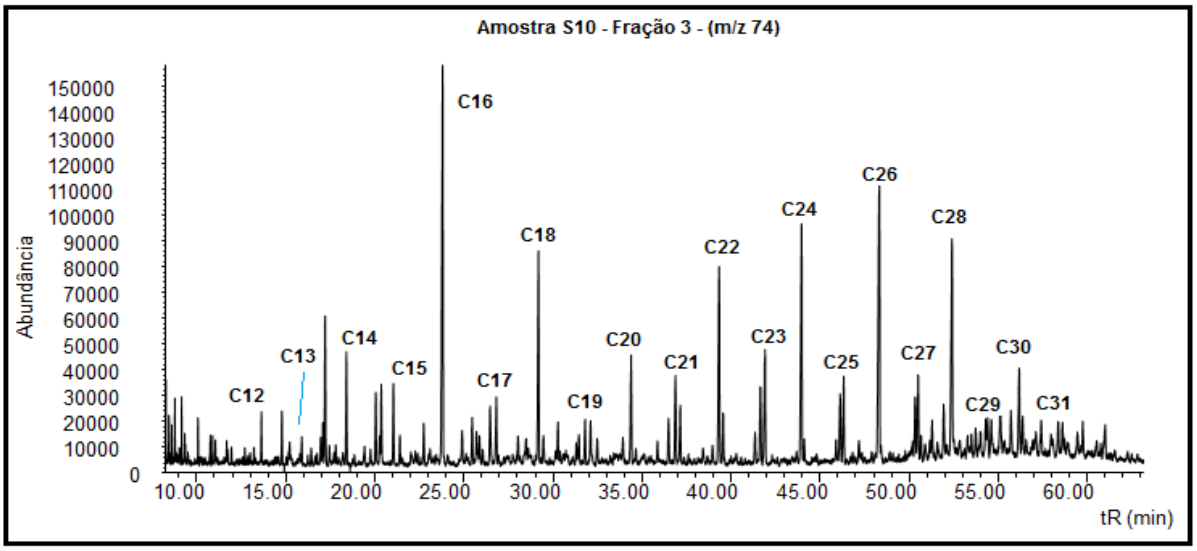


Figura 20D: Cromatograma derivatizado de íons parciais *m/z* 74 característicos de ácidos carboxilícos do ponto S10 do lago Coari.

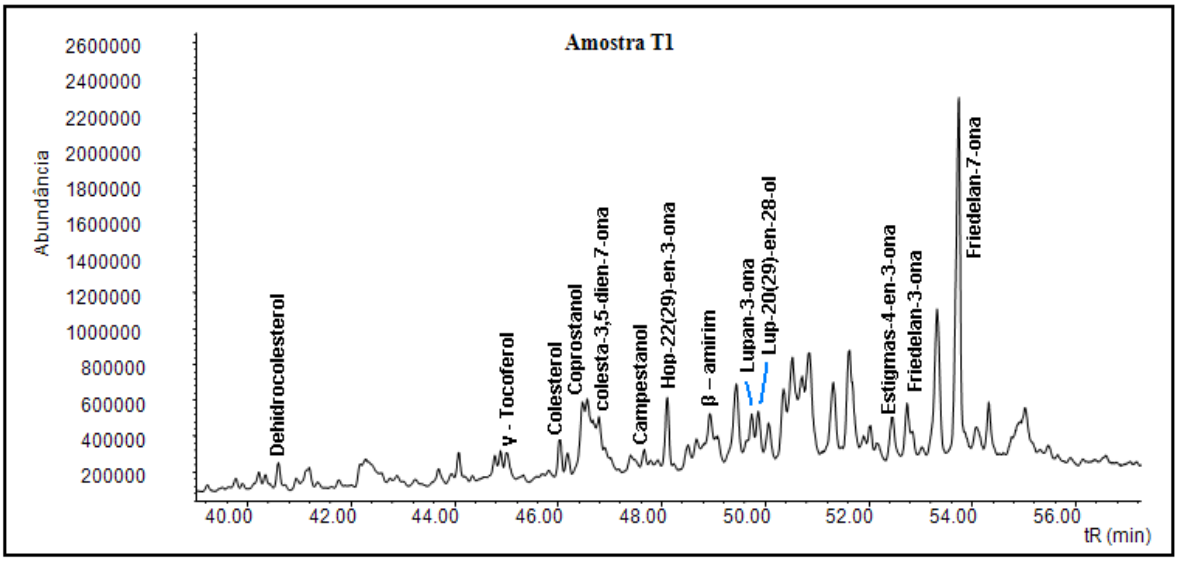


Figura 21D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto T1 do rio Solimões.

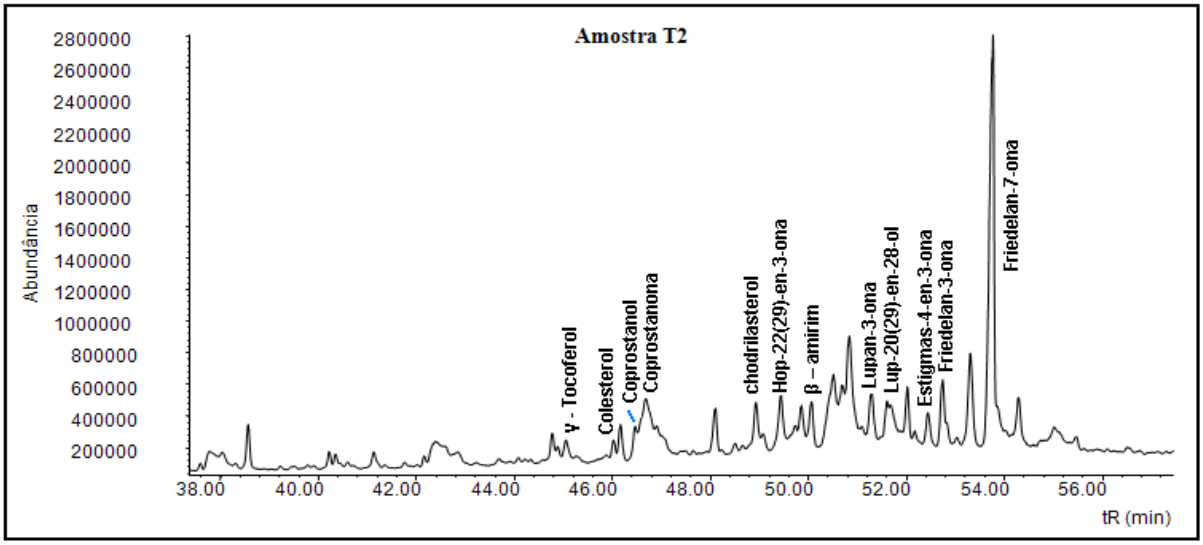


Figura 22D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto T2 do rio Solimões.

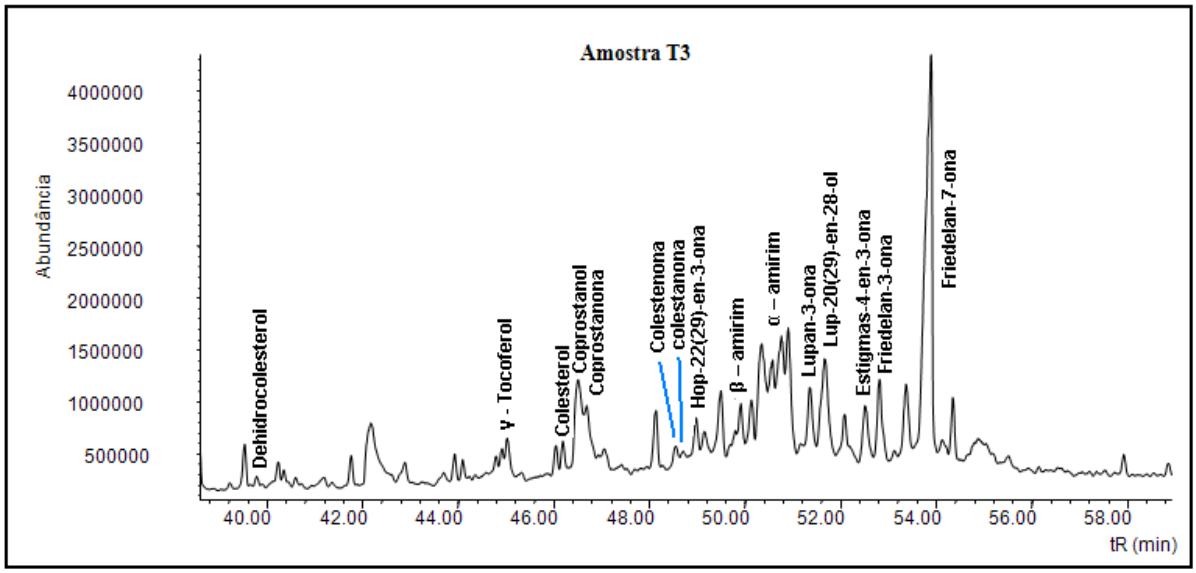


Figura 23D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto T3 do rio Solimões.

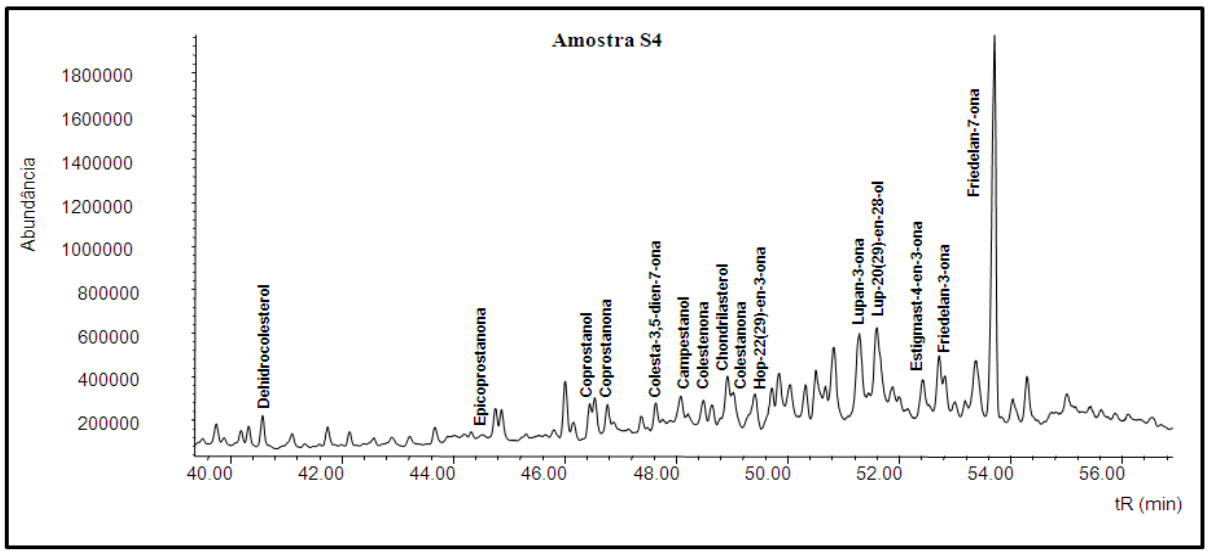


Figura 24D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S4 do lago Coari.

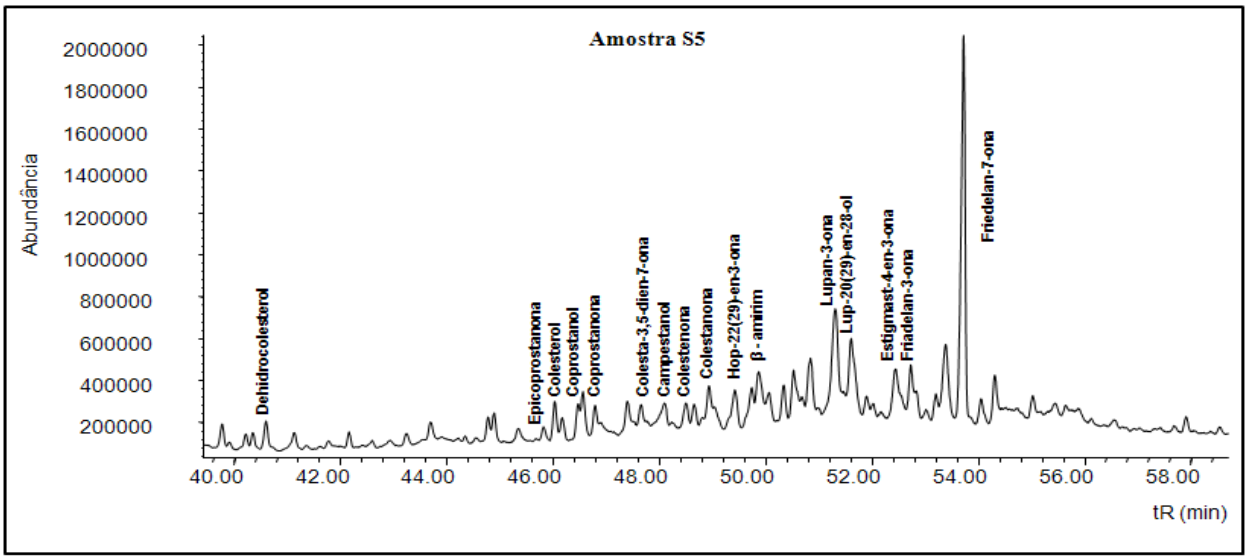


Figura 25D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S5 do lago Coari.

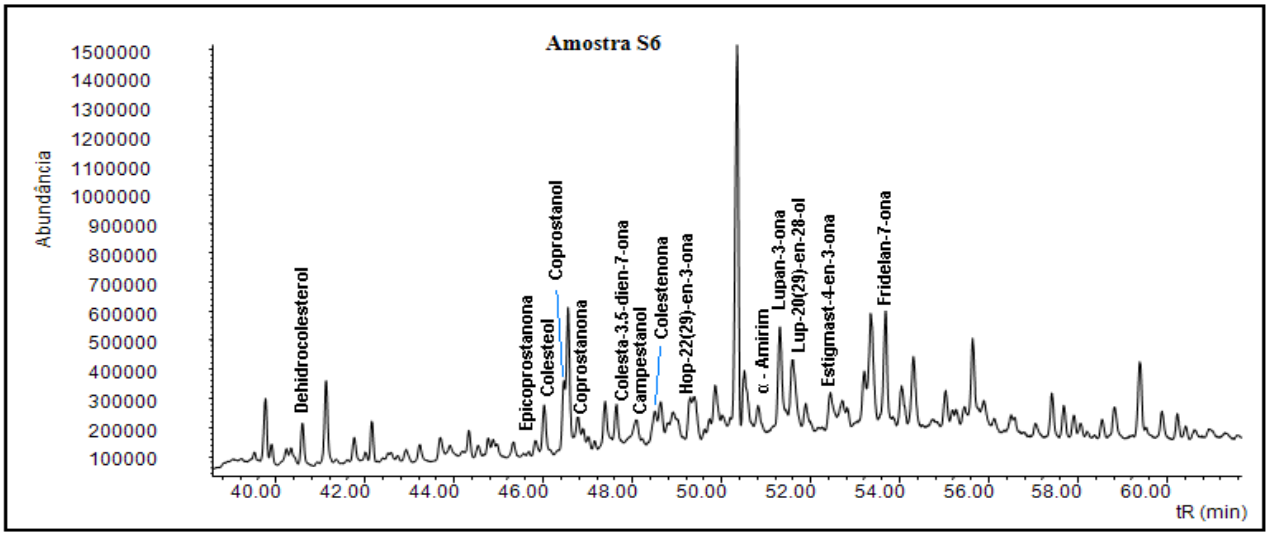


Figura 26D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S6 do lago Coari.

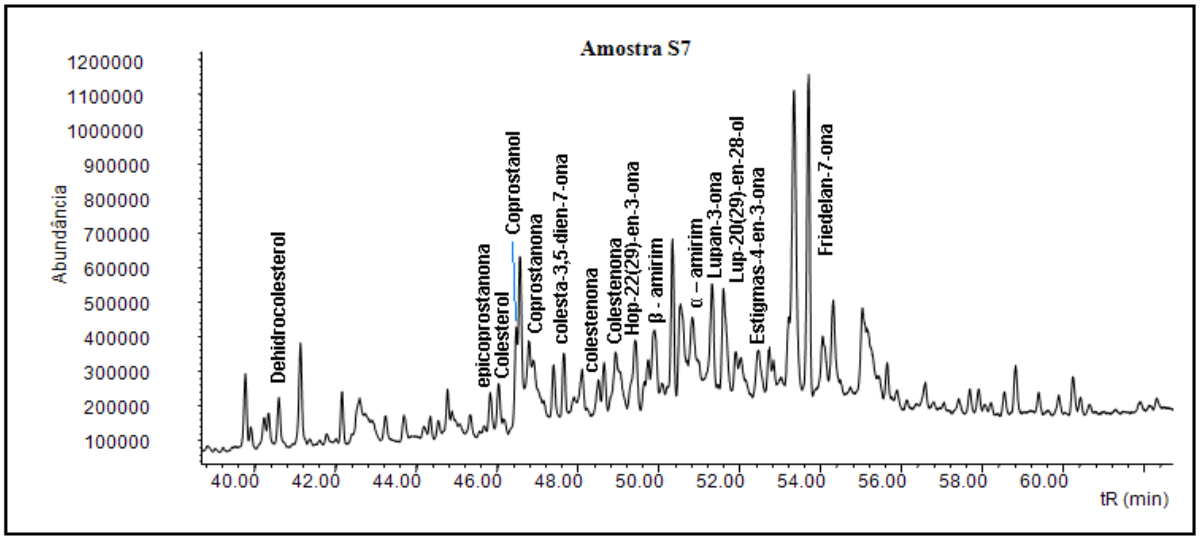


Figura 27D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S7 do lago Coari.

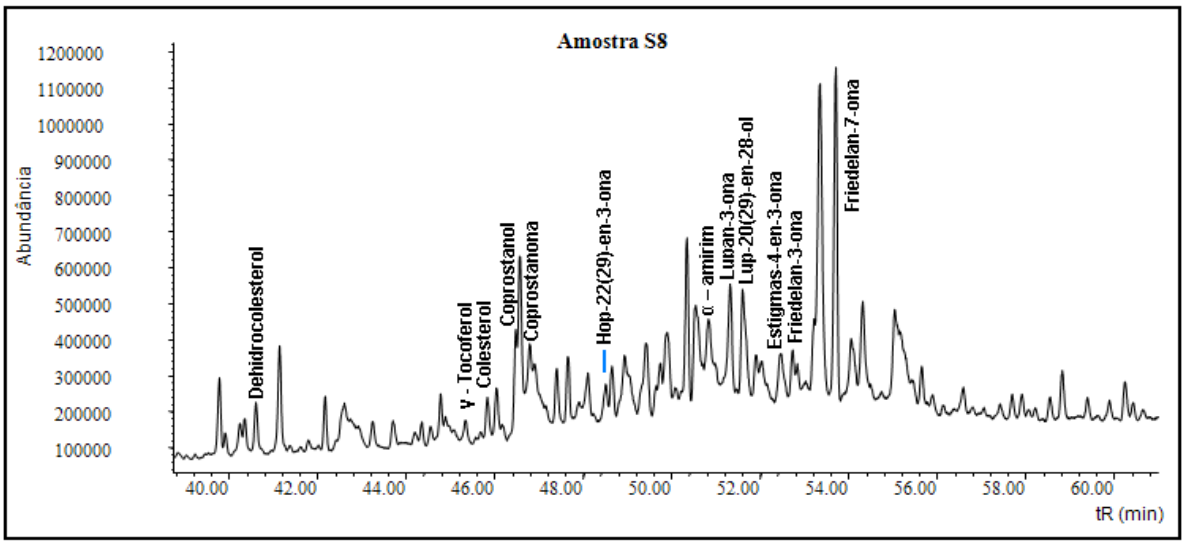


Figura 28D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S8 do lago Coari.

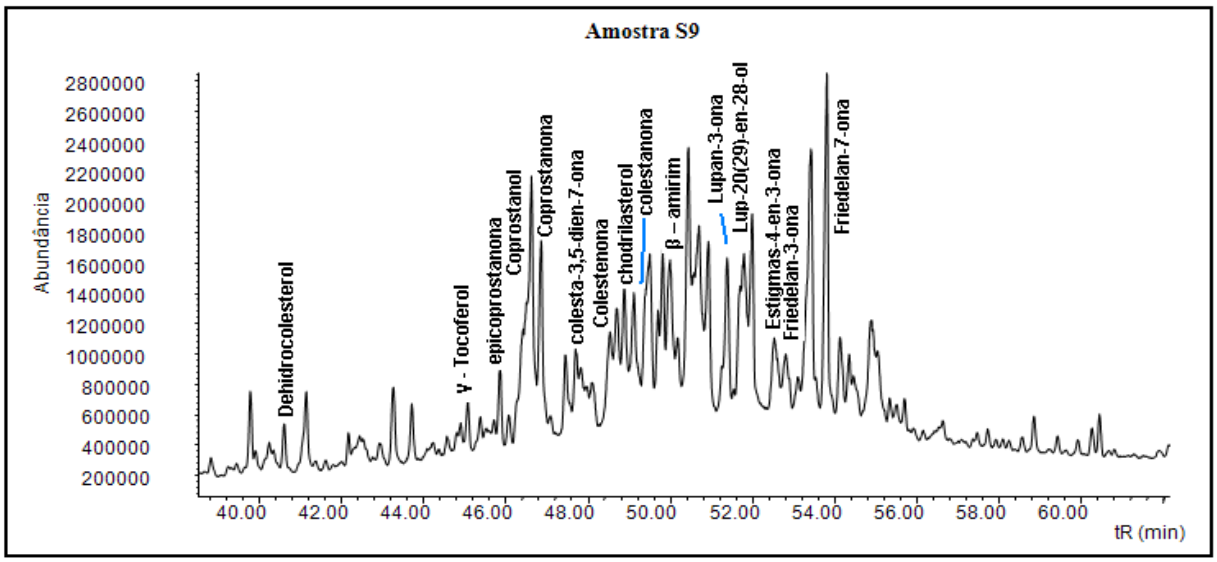


Figura 29D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S9 do lago Coari.

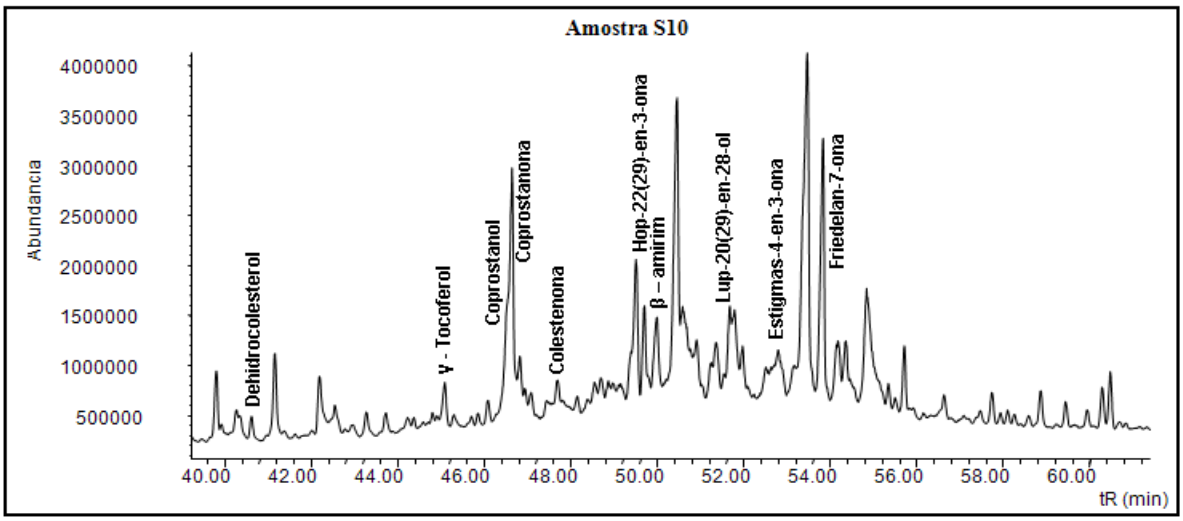


Figura 30D: Cromatograma não derivatizado de íons totais do ponto S10 do lago Coari.

Anexo E - Espectros de massas

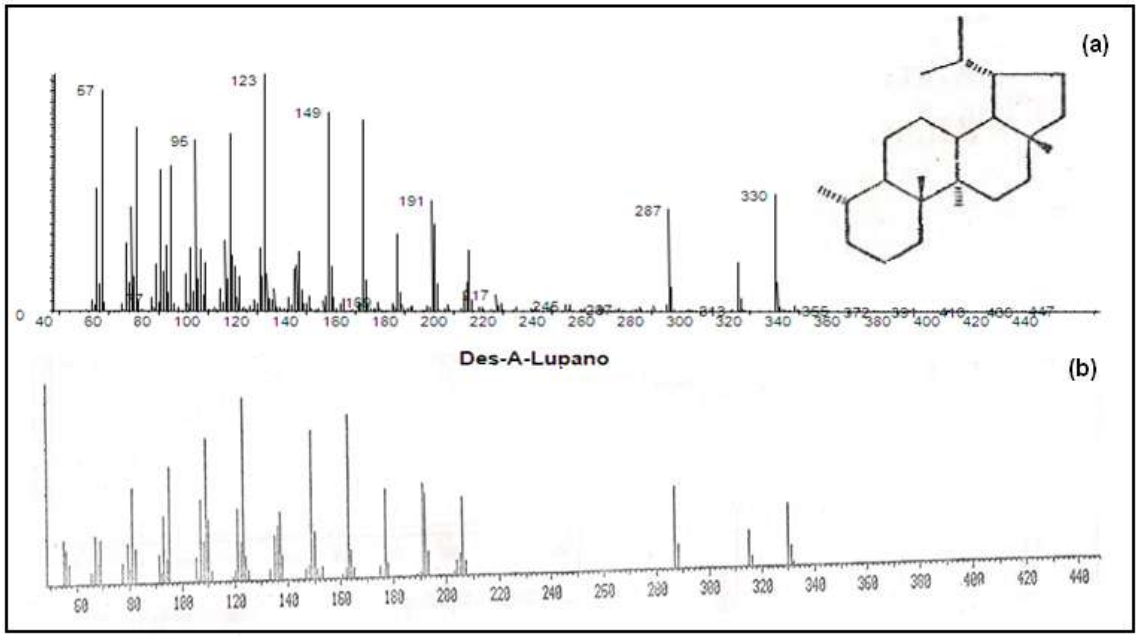


Figura 1E: Espectro de massa característico do composto Des-A-Lupano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

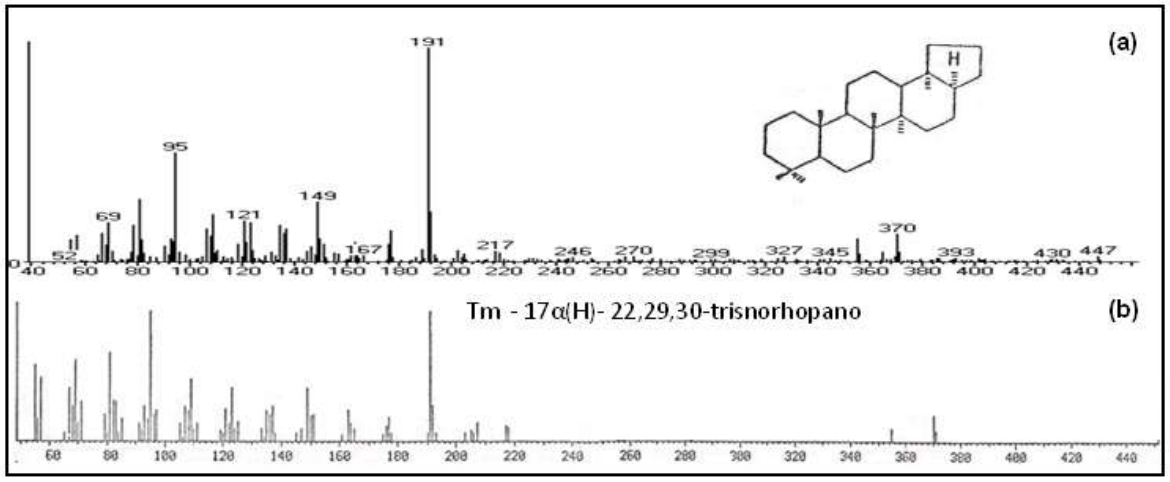


Figura 2E: Espectro de massa característico do 17α(H)-22,29,30-trisnorhopano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

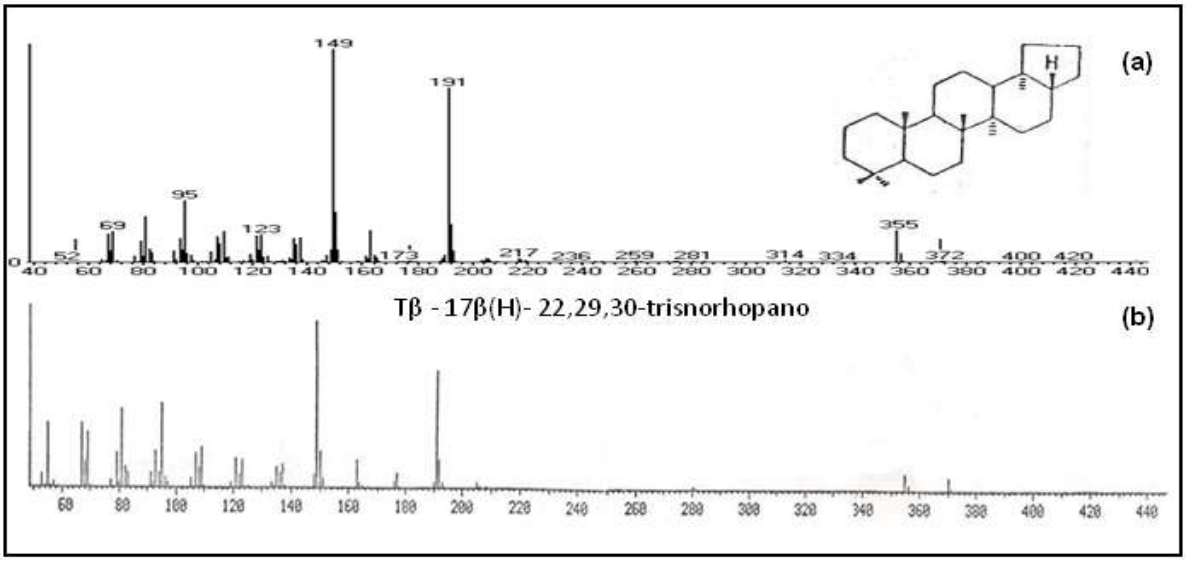


Figura 3E: Espectro de massa característico do 17β(H)-22,29,30-trisnorhopano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

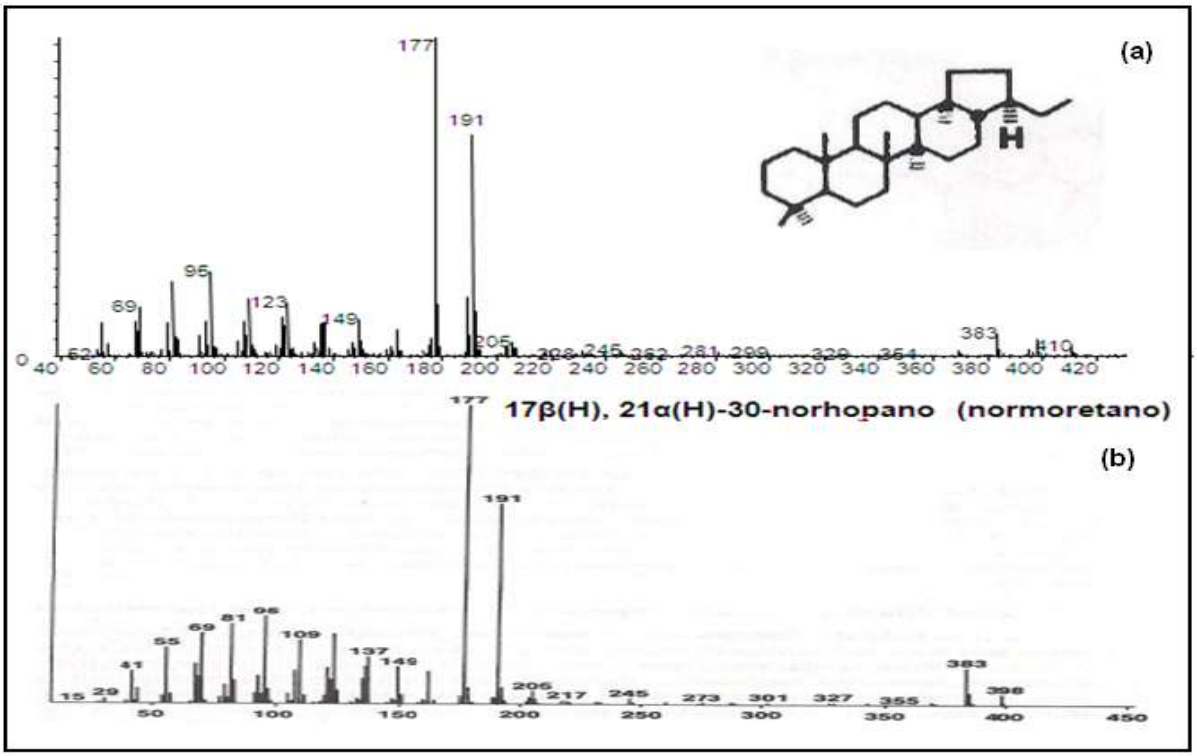


Figura 4E: Espectro de massa característico do 17β(H)-21α(H)-30-norhopano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

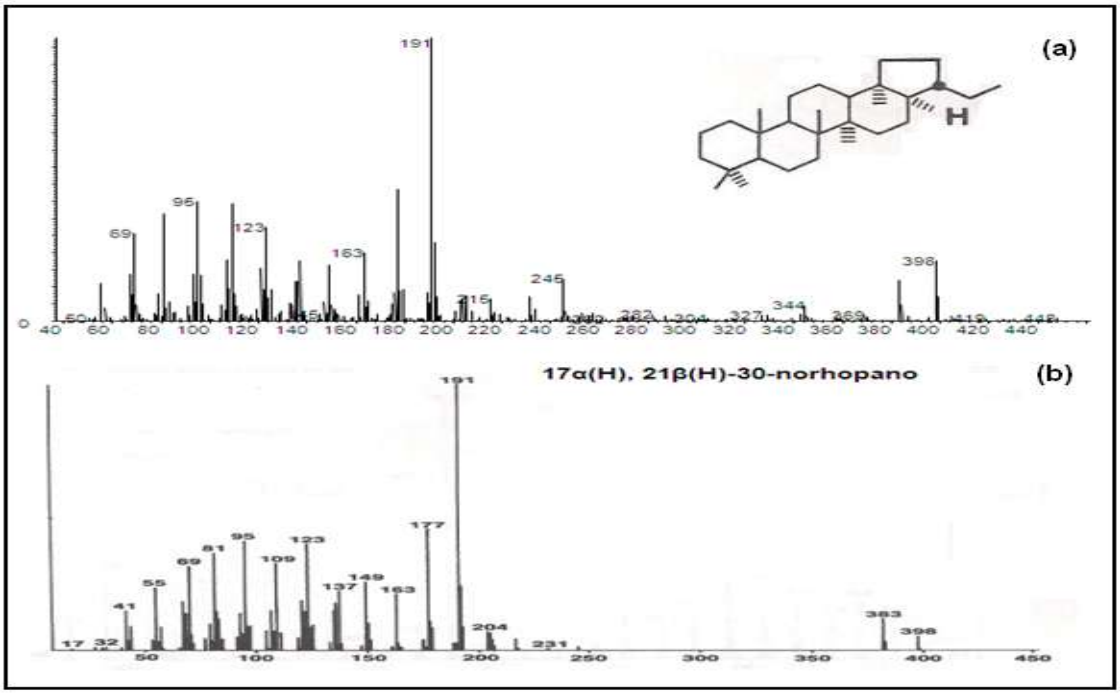


Figura 5E: Espectro de massa característico do 17α (H)-21β (H)-30-norhopano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

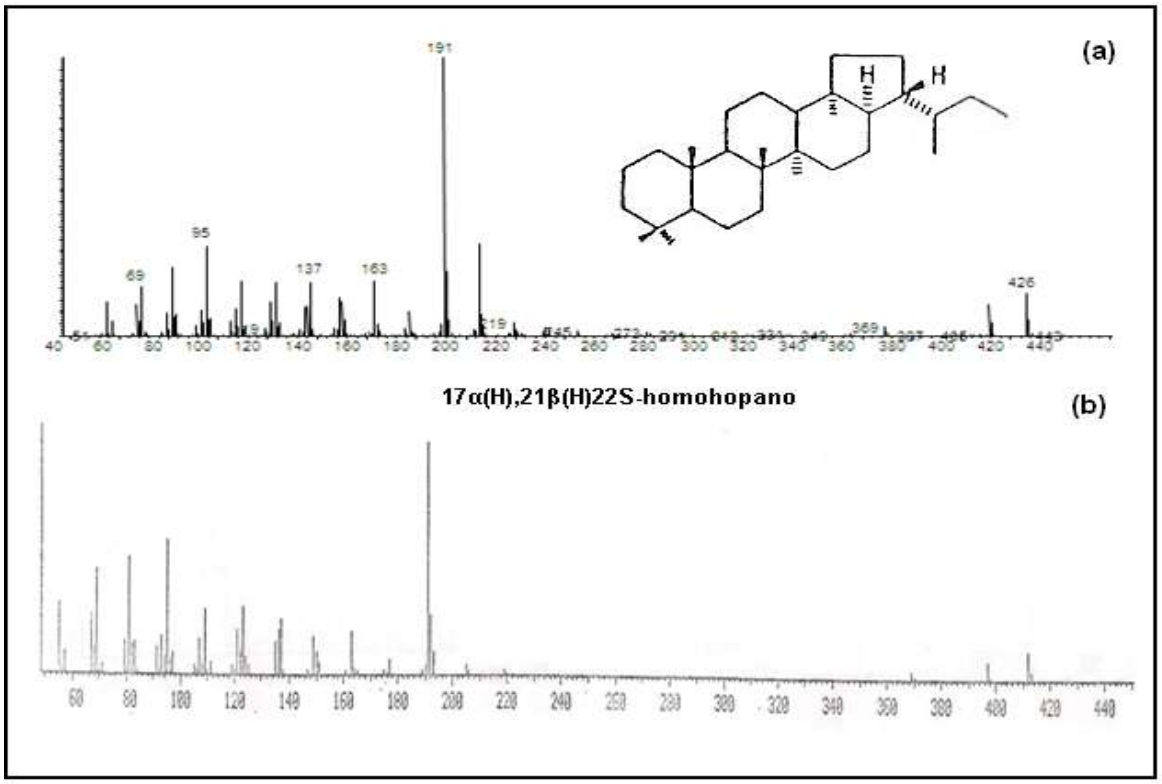


Figura 6E: Espectro de massa característico do 17α(H),21β(H)22S-homohopano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

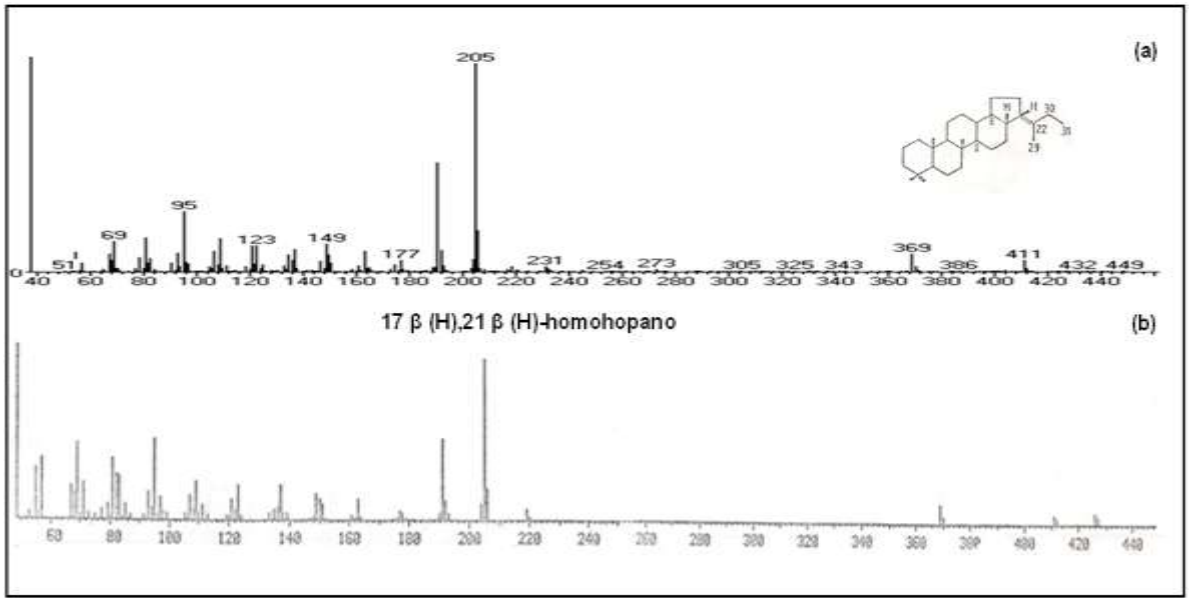


Figura 7E: Espectro de massa característico do 17β(H),21β(H)-homohopano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

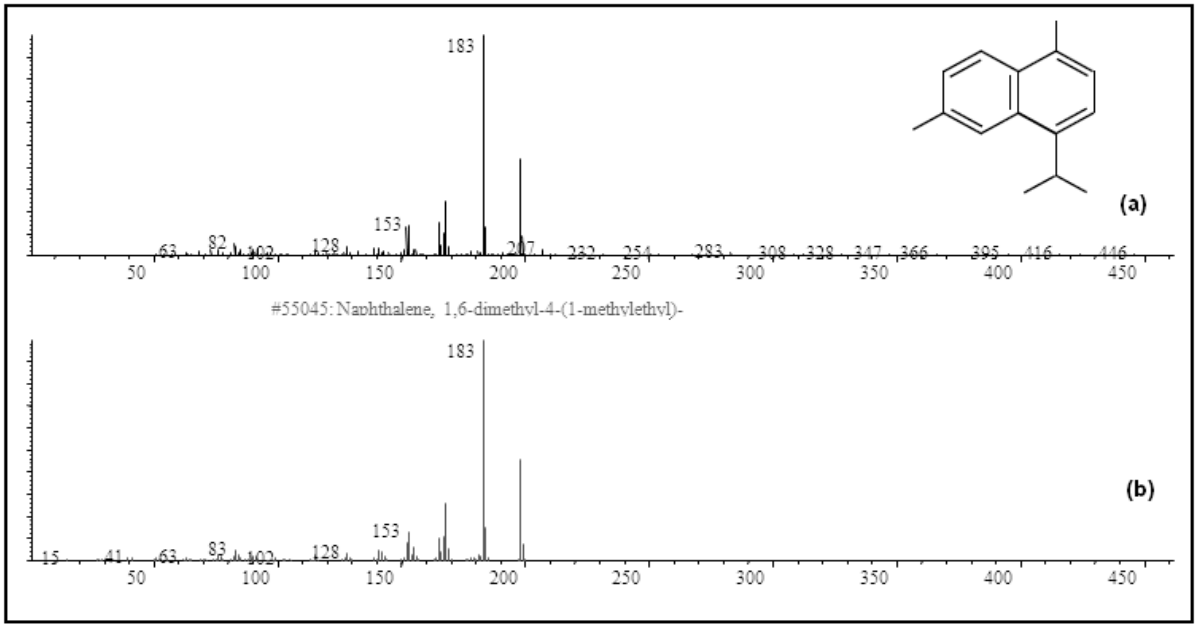


Figura 8E: Espectro de massa característico do 1,6-dimetil-4-(1-metil-etil) Naftaleno (Cadaleno) (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

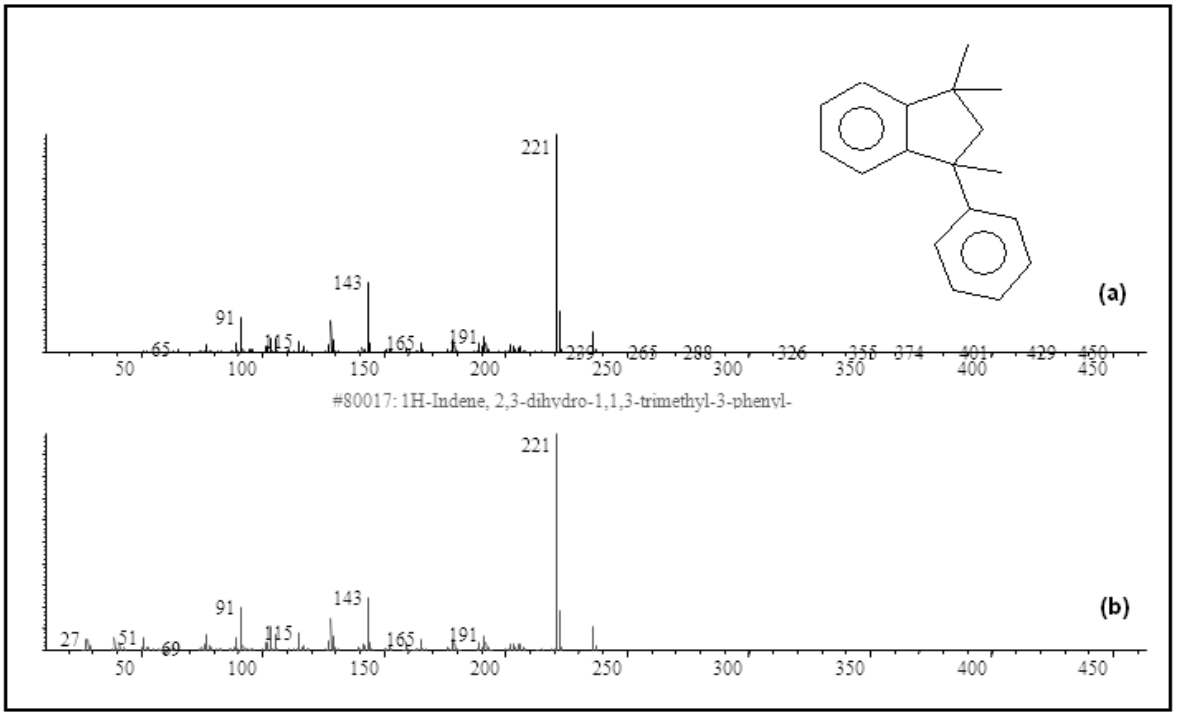


Figura 9E: Espectro de massa característico do 2,3-dihidro-1,1,3-trimetil-3-fenil-1H-Indeno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

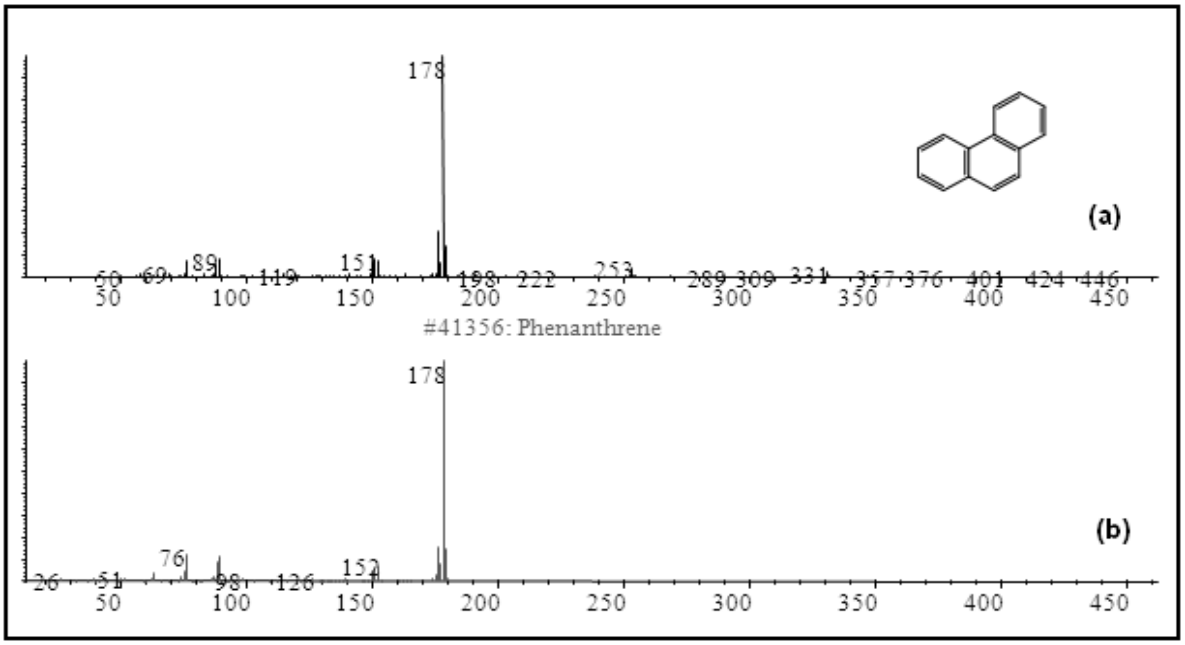


Figura 10E: Espectro de massa característico do Fenantreno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

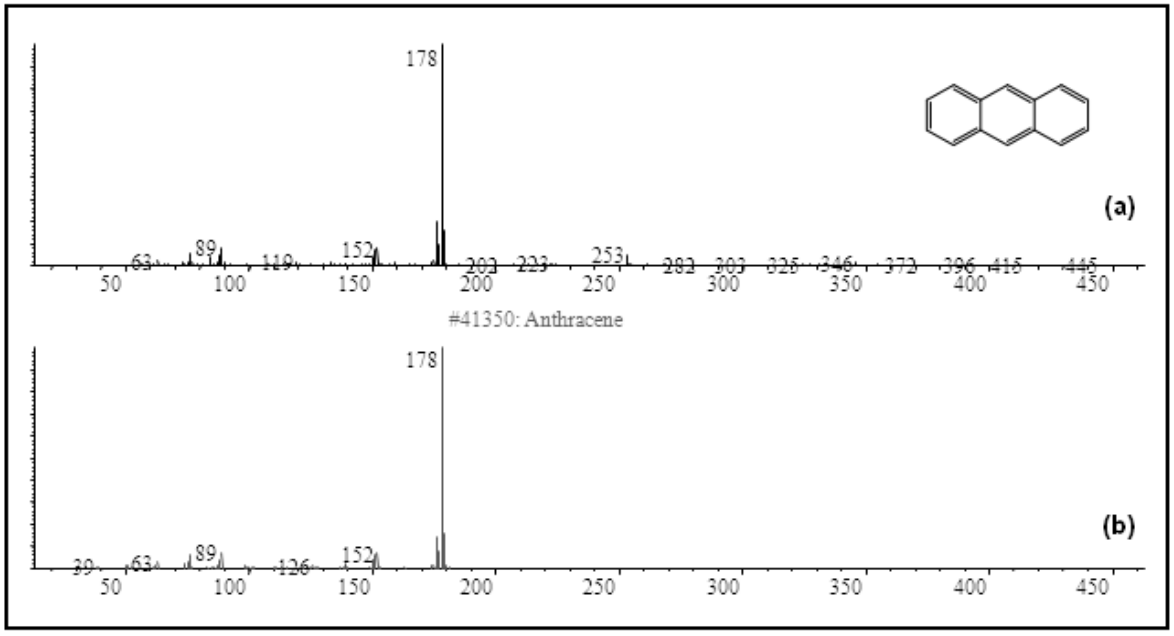


Figura 11E: Espectro de massa característico do Antraceno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

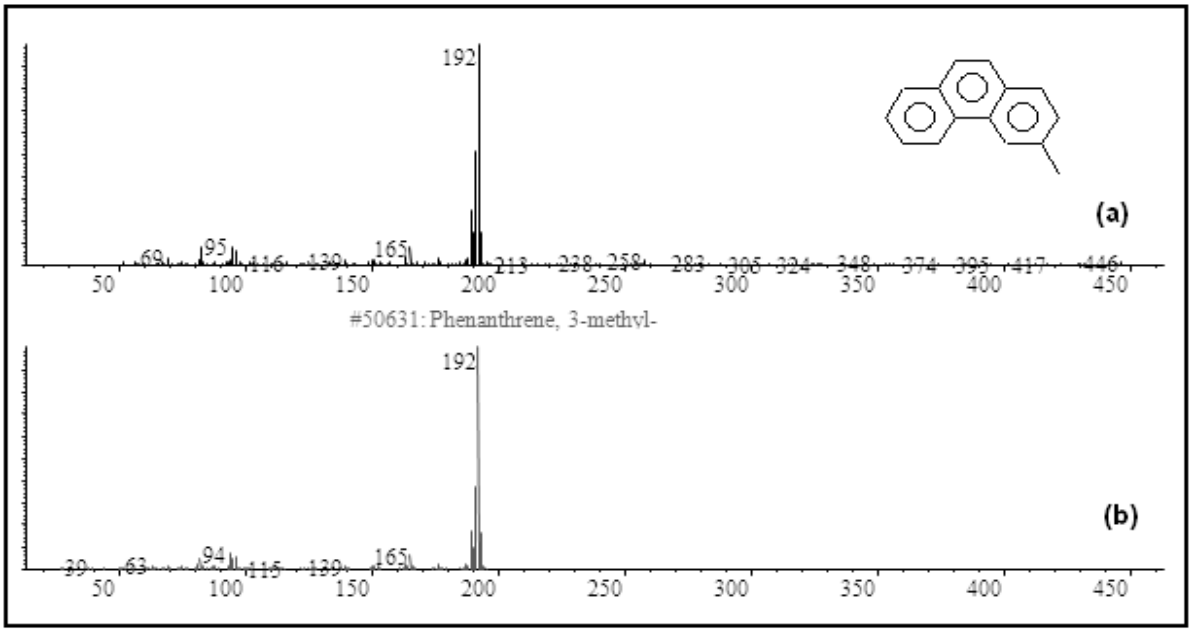


Figura 12E: Espectro de massa característico do metil-Fenantreno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

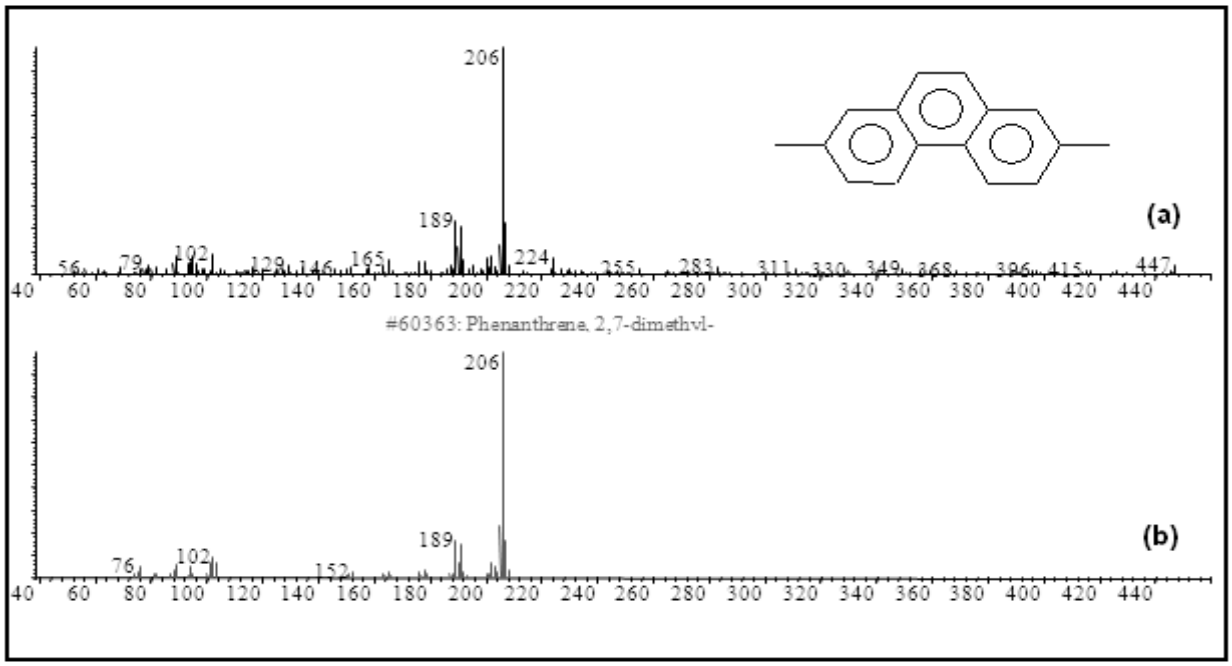


Figura 13E: Espectro de massa característico do Dimetil-Fenantreno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

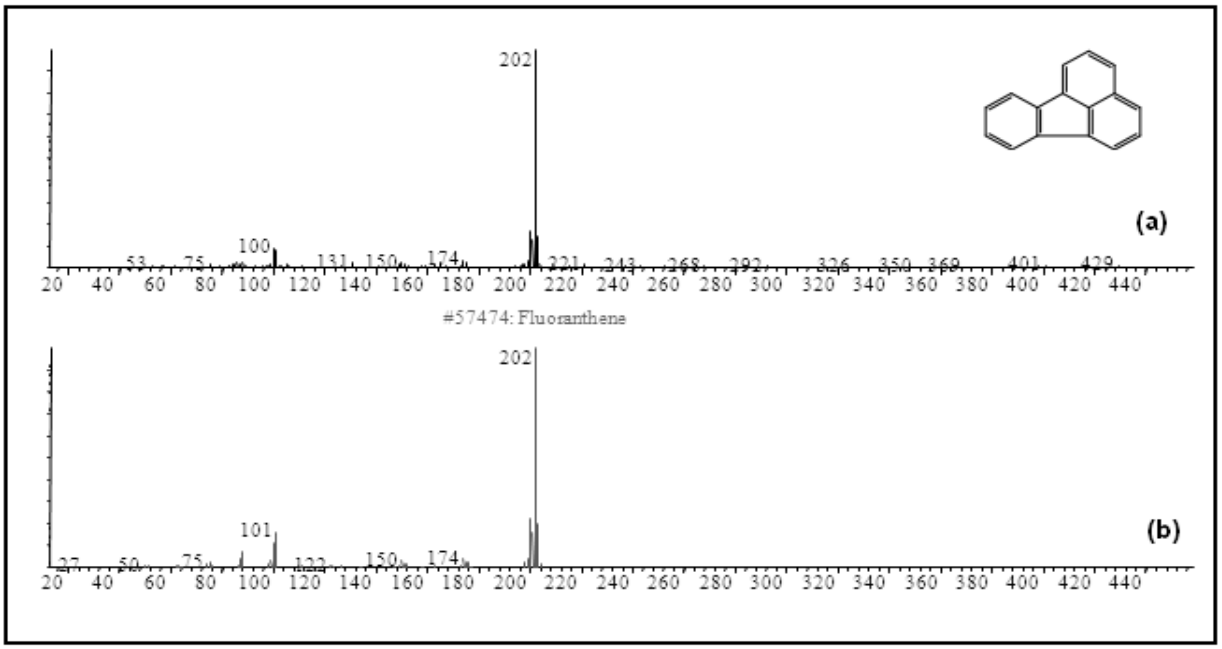


Figura 14E: Espectro de massa característico do Fluoranteno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

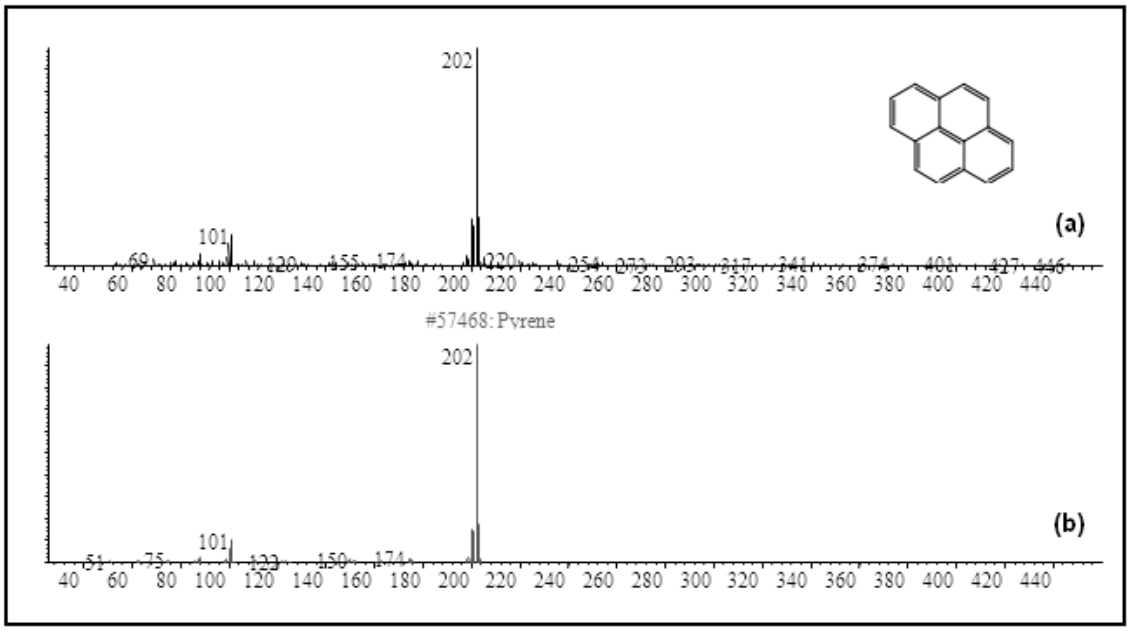


Figura 15E: Espectro de massa característico do Pireno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

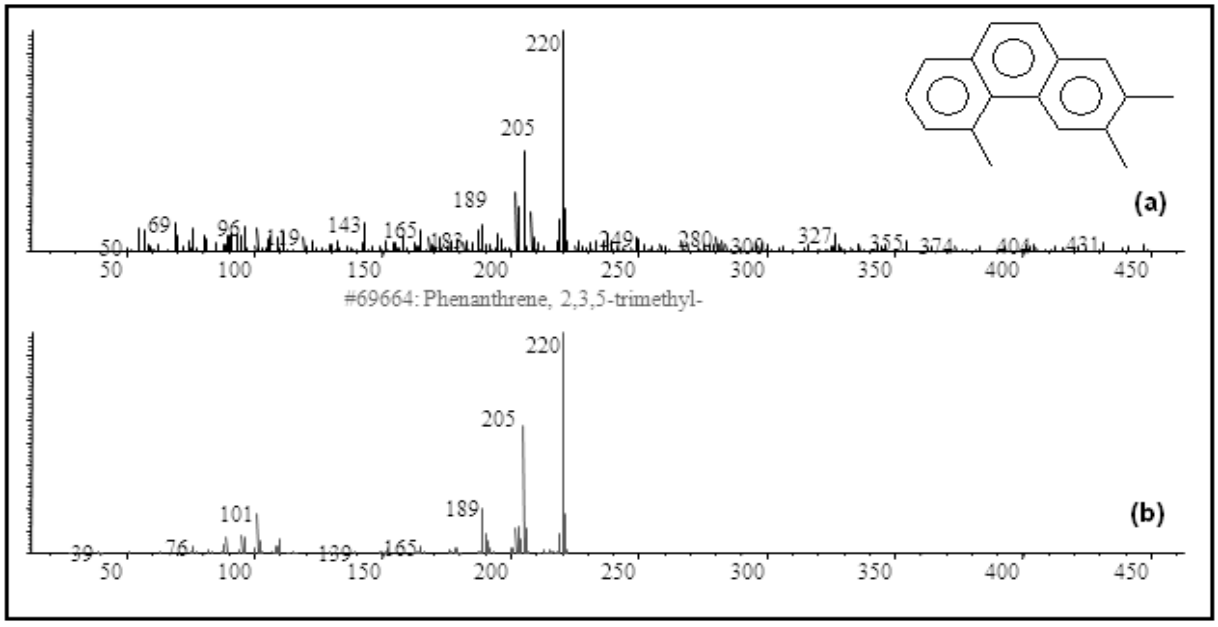


Figura 16E: Espectro de massa característico do Trimetil-Fenantreno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

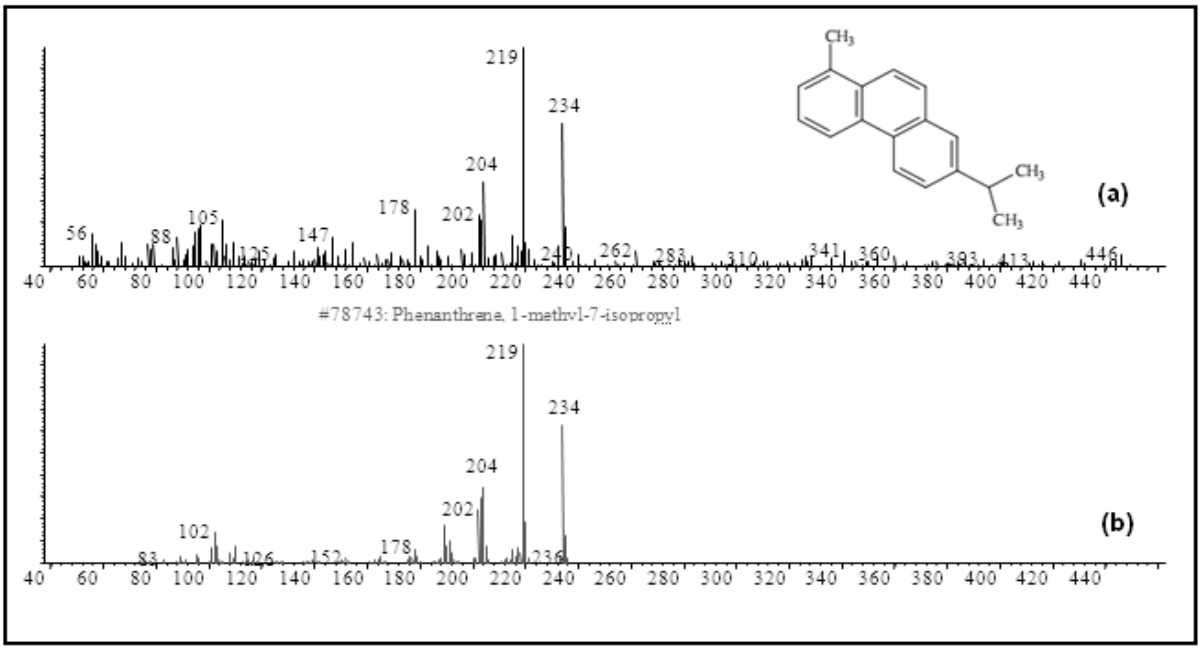


Figura 17E: Espectro de massa característico do Reteno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

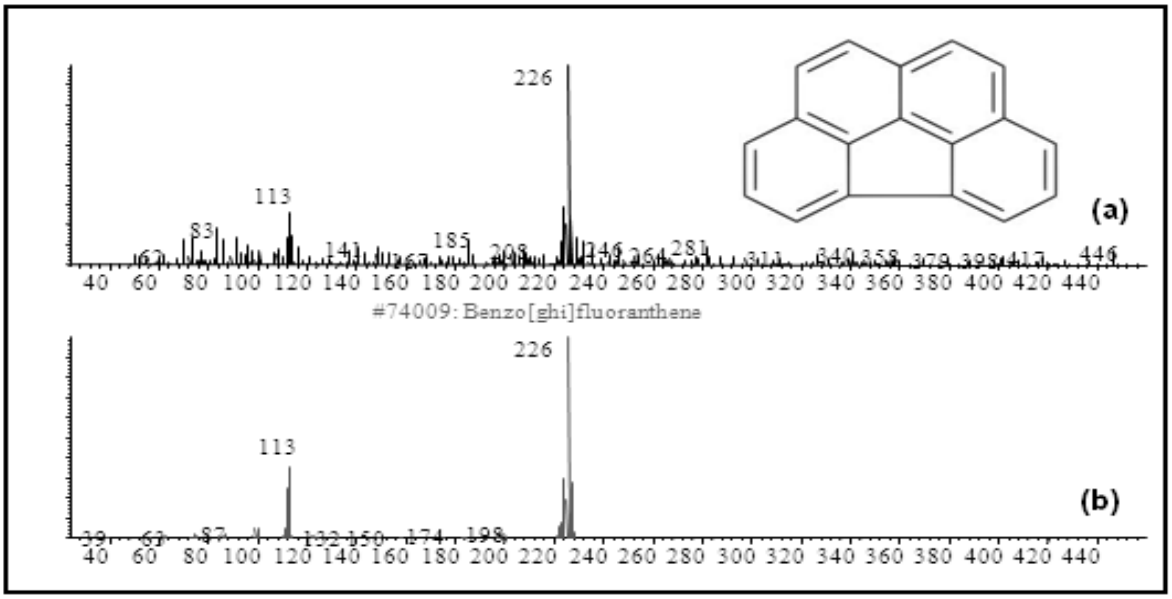


Figura 18E: Espectro de massa característico do Benzo(g, h, i)fluoranteno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

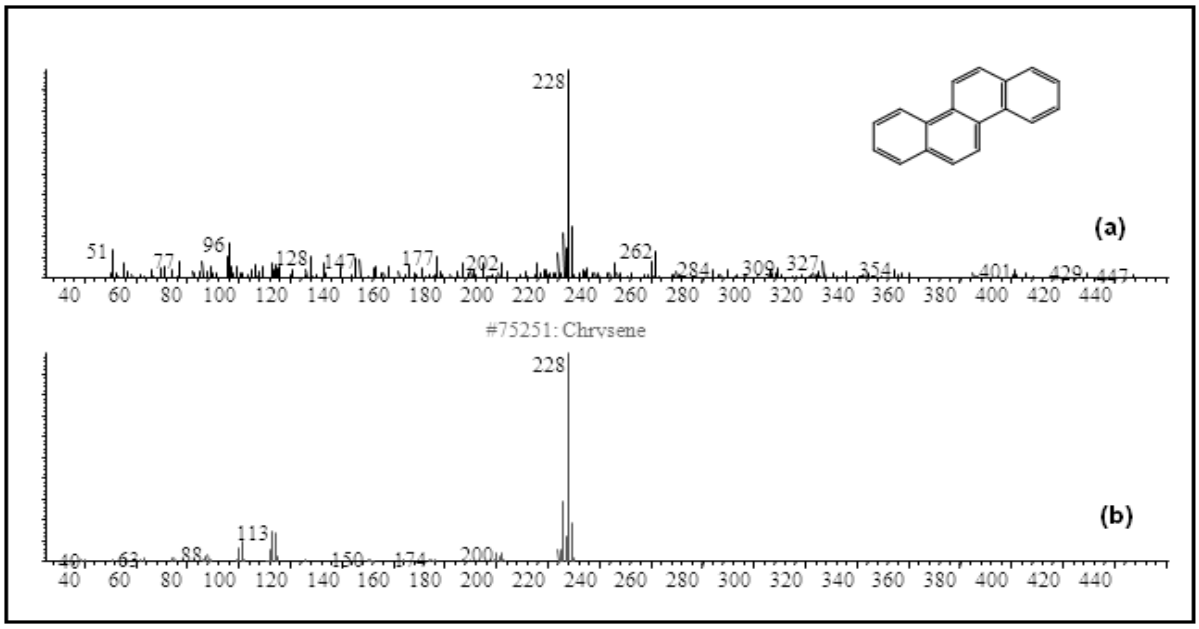


Figura 19E: Espectro de massa característico do Criseno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

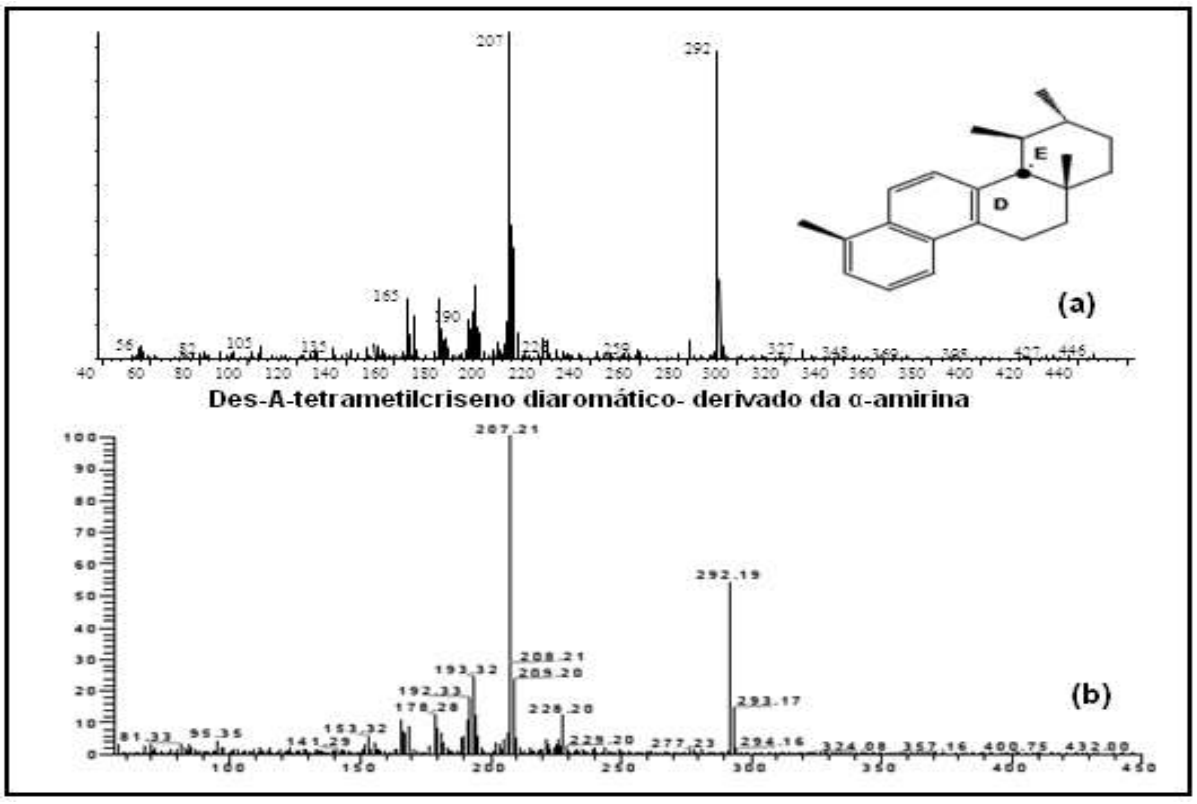


Figura 20E: Espectro de massa característico do Des-A-tetrametilcriseno diaromático-triterpenóide derivado da α-amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

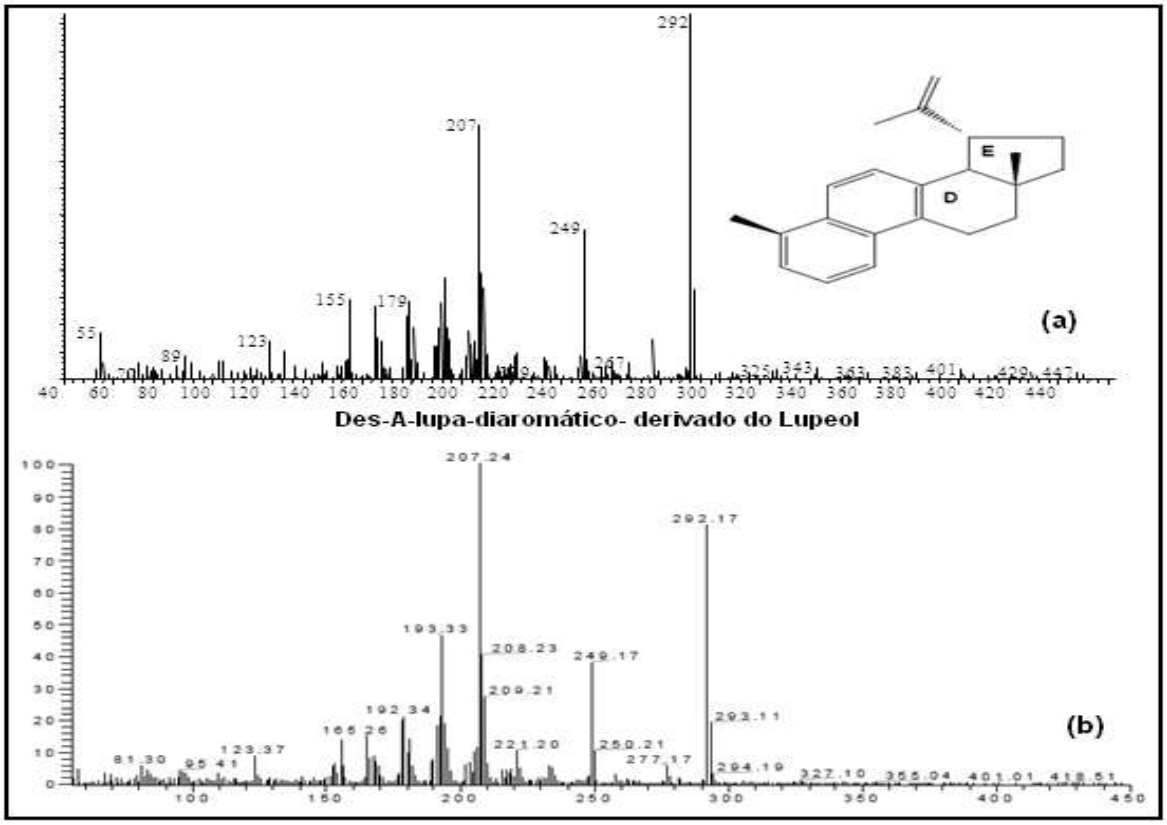


Figura 21E: Espectro de massa característico do Des-A-lupa-diaromático-triterpenóide tetracíclico derivado do Lupeol (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

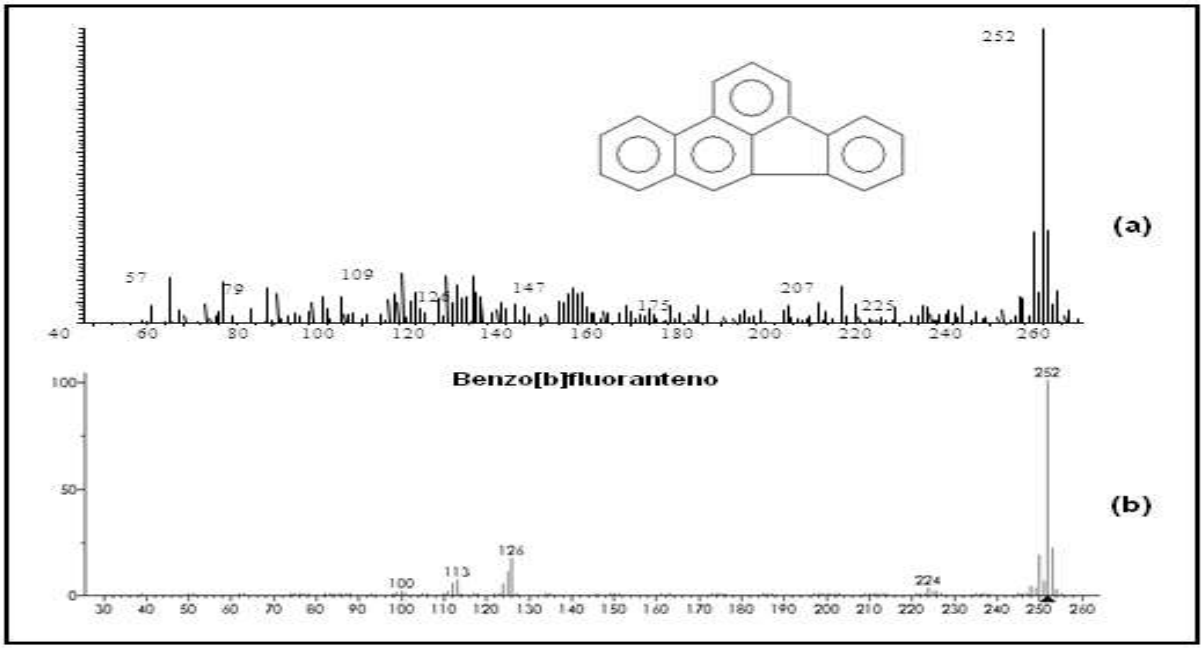


Figura 22E: Espectro de massa característico do Benzo[b]fluoranteno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

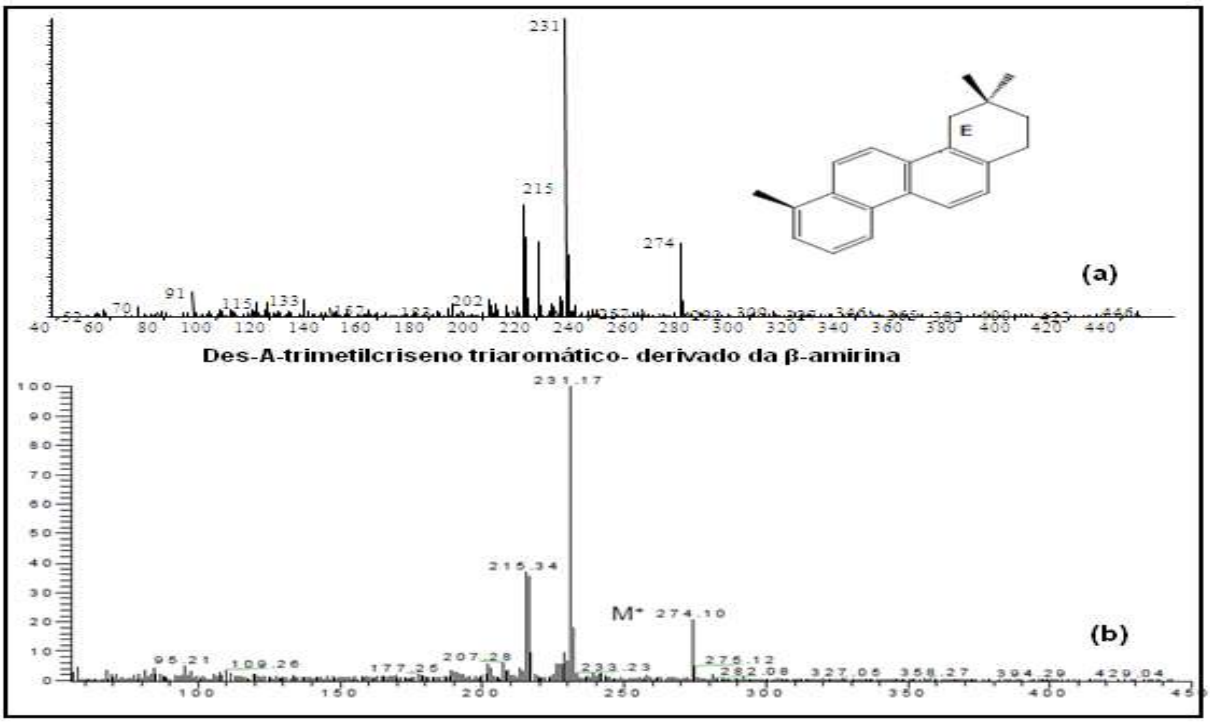


Figura 23E: Espectro de massa característico do Des-A-trimetilcriseno triaromático-triterpenóide tetracíclico derivado da β-amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

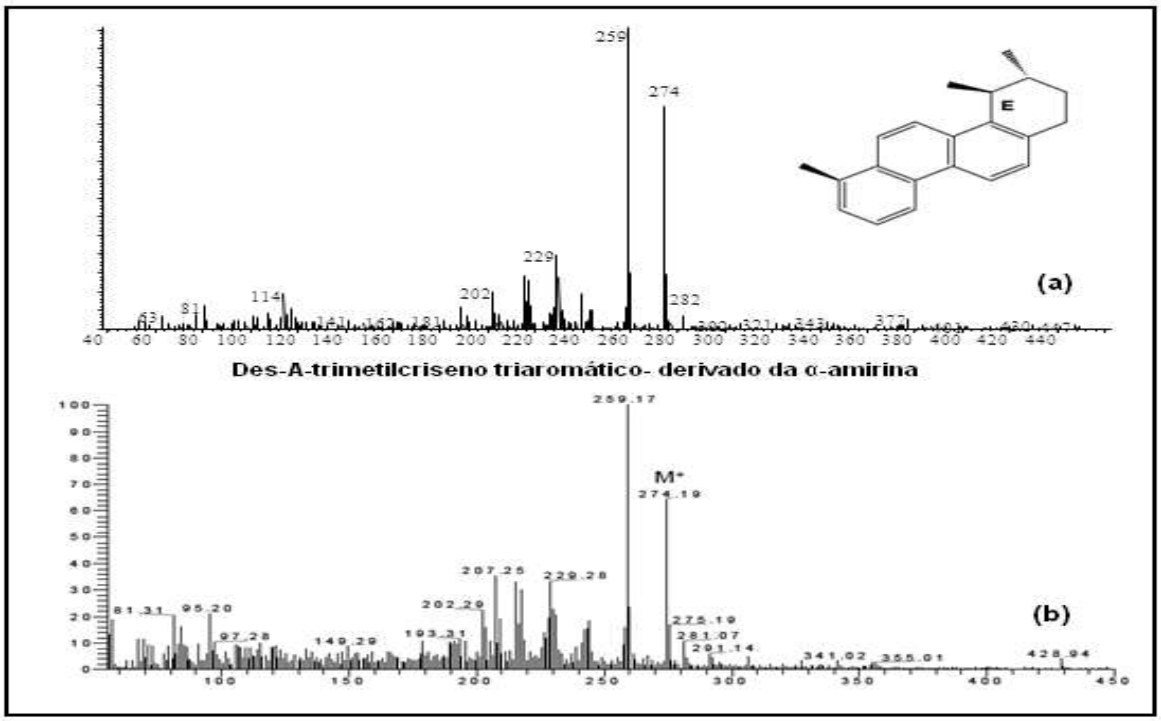


Figura 24E: Espectro de massa característico do Des-A-trimetilcriseno triaromático-triterpenóide tetracíclico derivado da α -amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

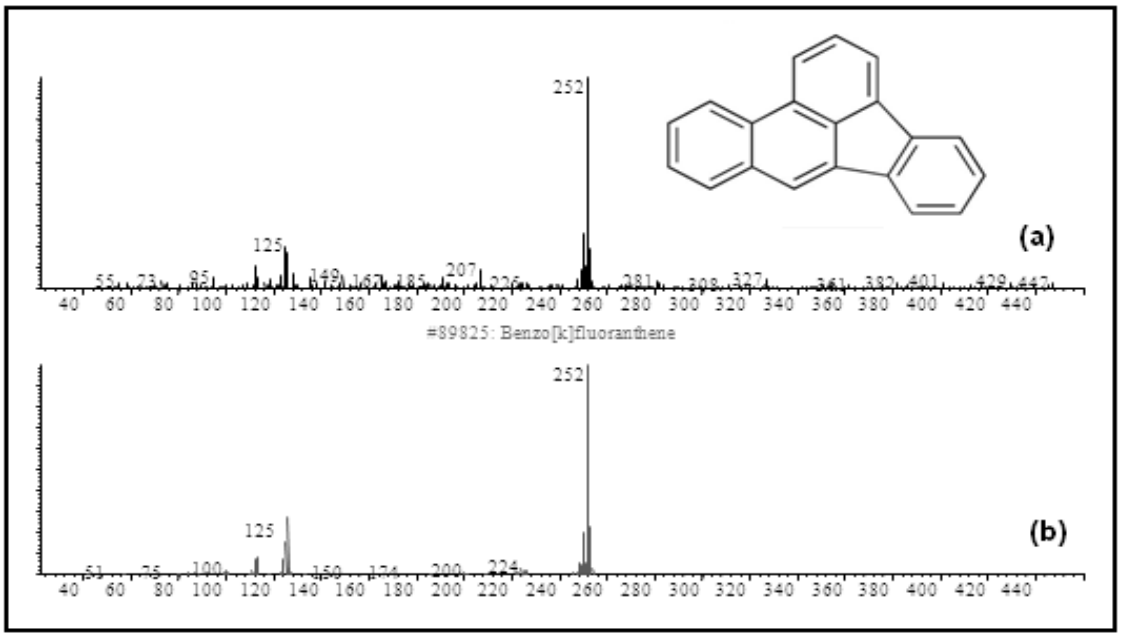


Figura 25E: Espectro de massa característico do Benzo[k]fluoranteno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

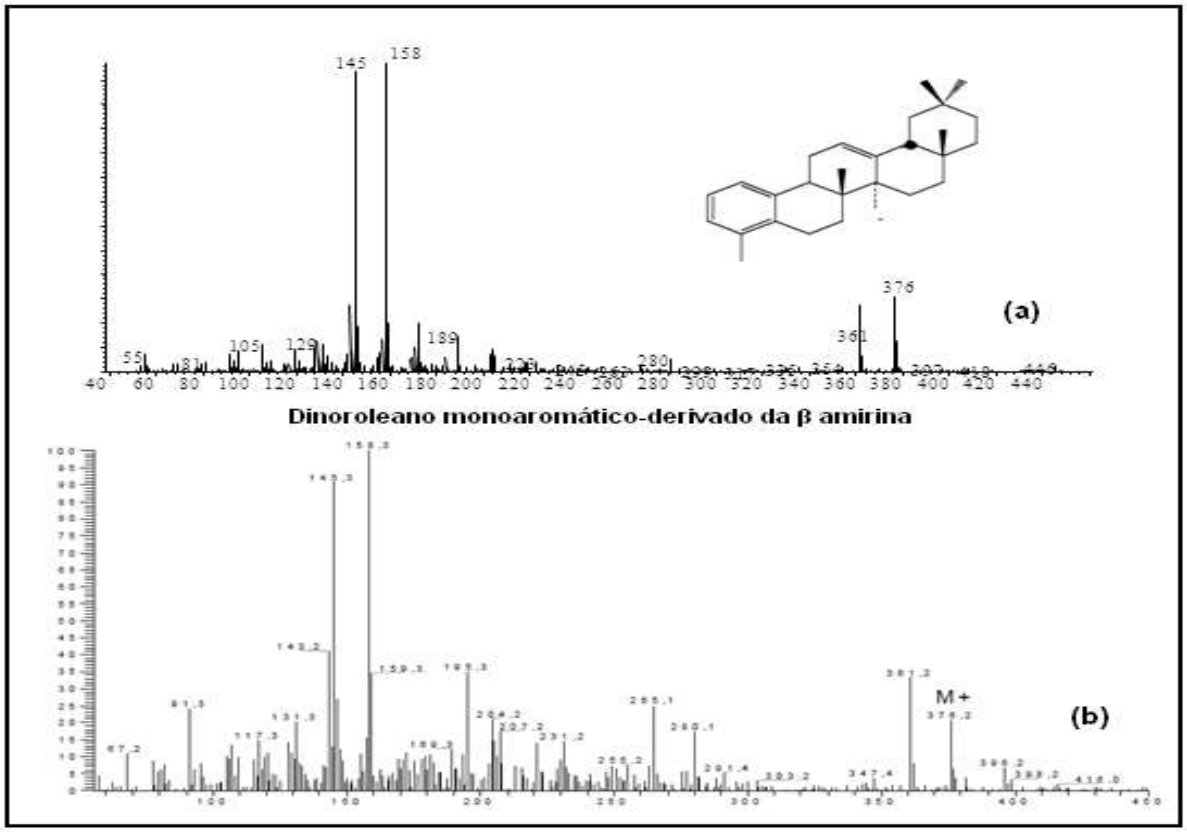


Figura 26E: Espectro de massa característico do Dinoroleano monoaromático-triterpenóide pentacíclico derivado da β-amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

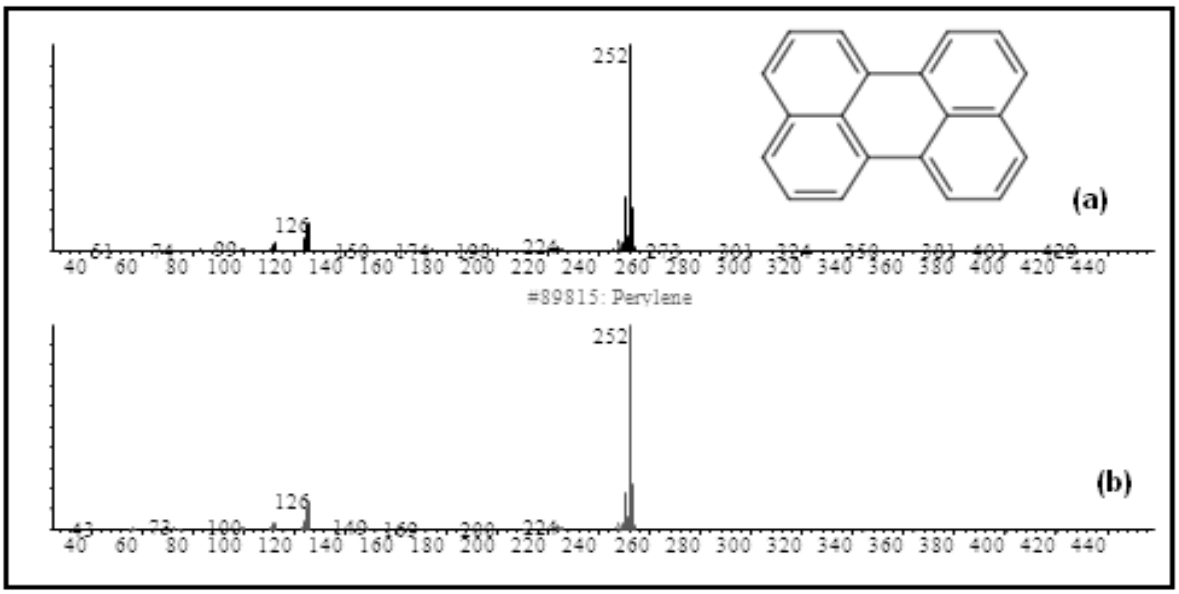


Figura 27E: Espectro de massa característico do Perileno (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (NIST 02).

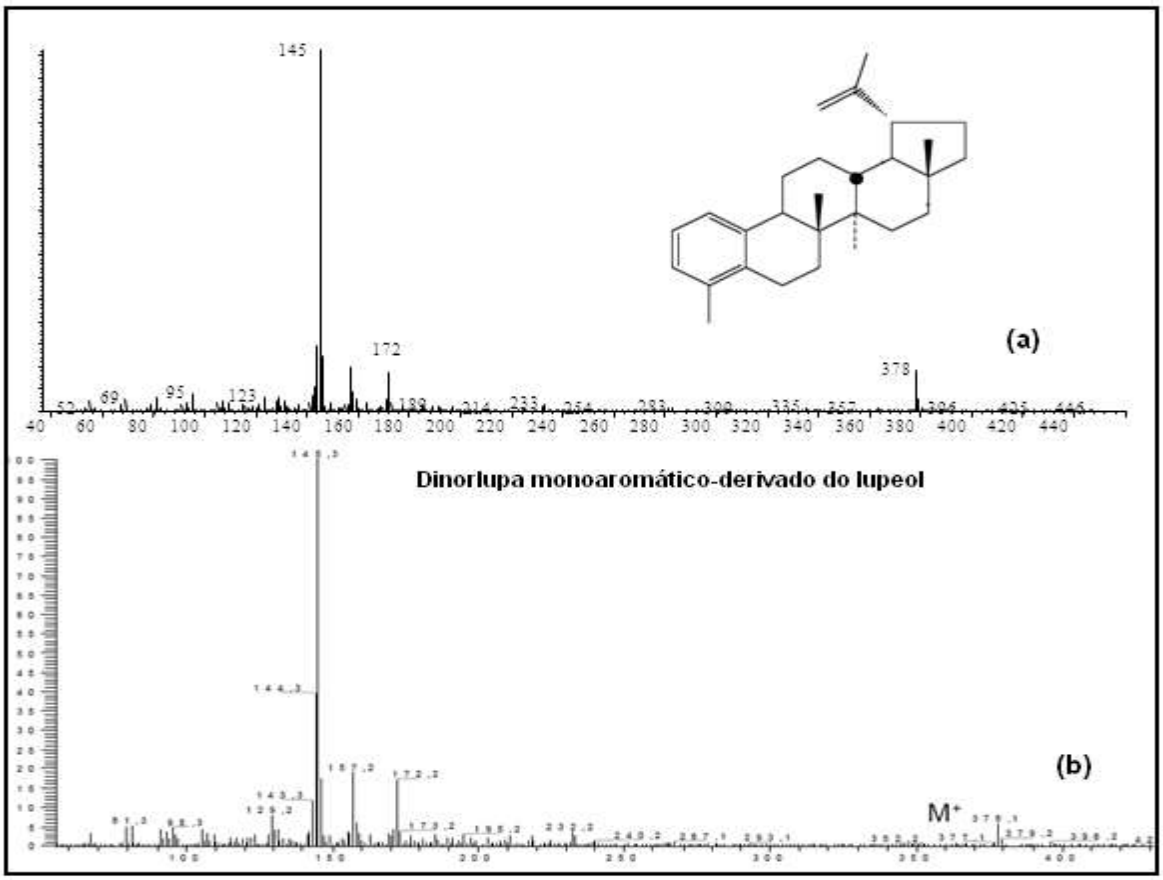


Figura 28E: Espectro de massa característico do Dinorlupa monoaromático-triterpenóide pentacíclico derivado do lupeol (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

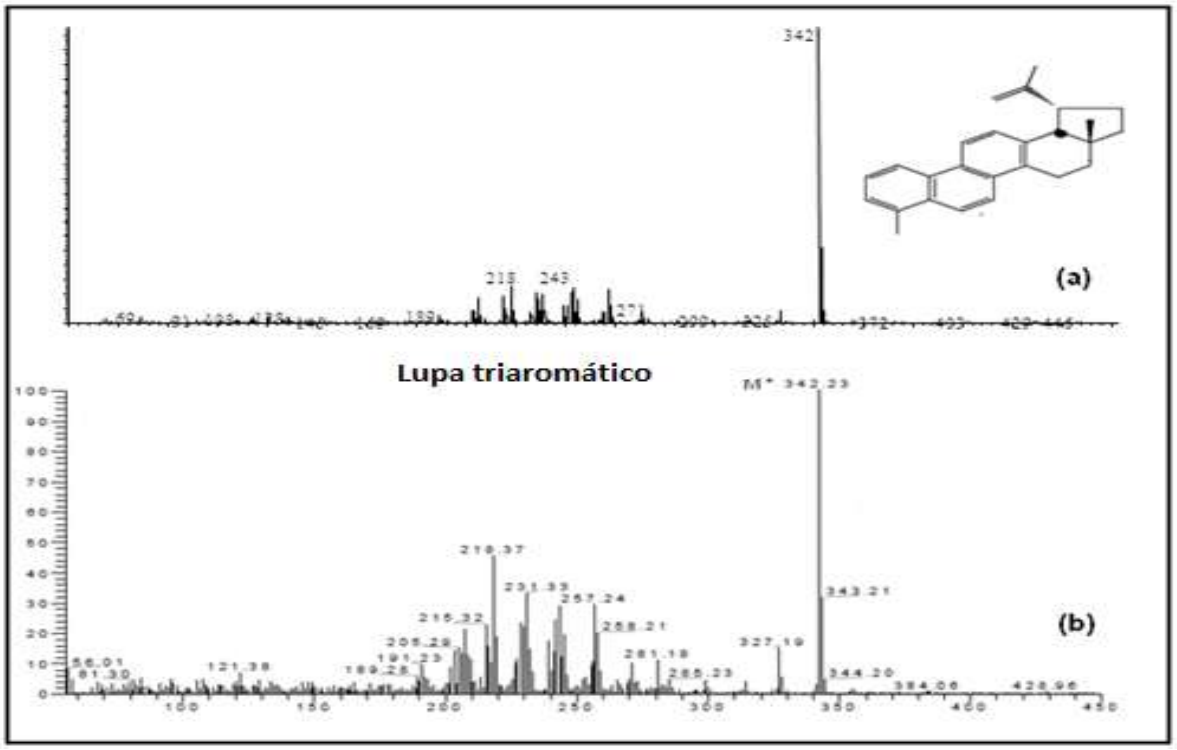


Figura 29E: Espectro de massa característico do Lupa triaromático-derivado do lupeol (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

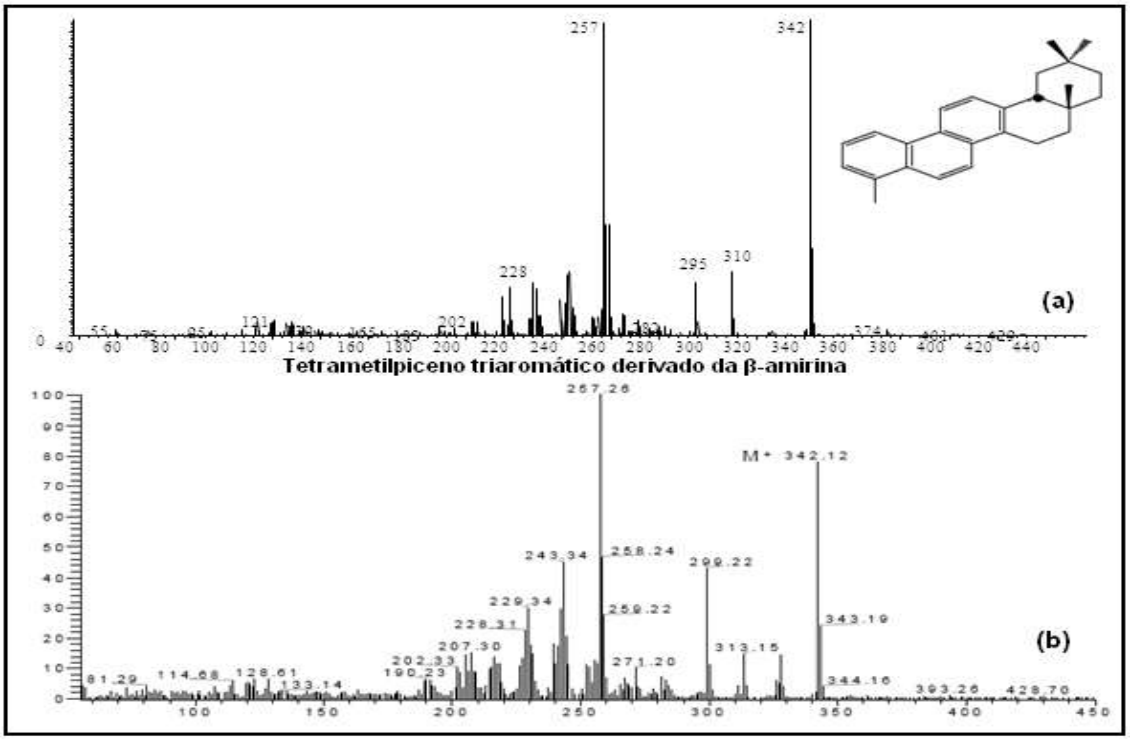


Figura 30E: Espectro de massa característico do Tetrametilpiceno triaromático (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

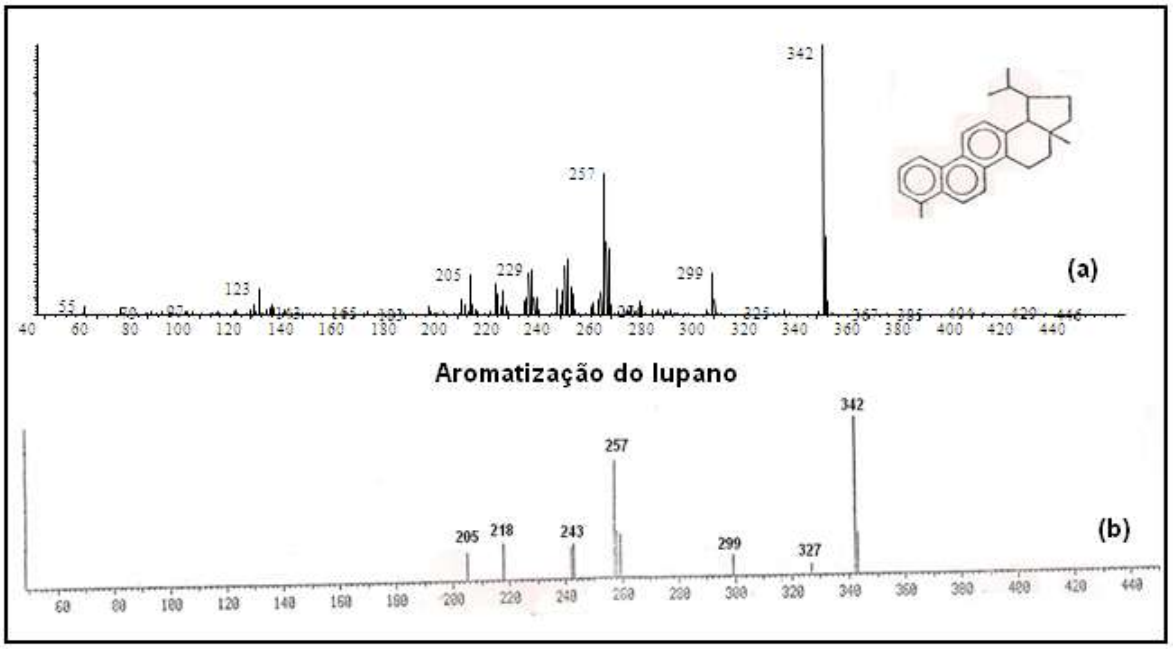


Figura 31E: Espectro de massa característico do Aromatização do lupano (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

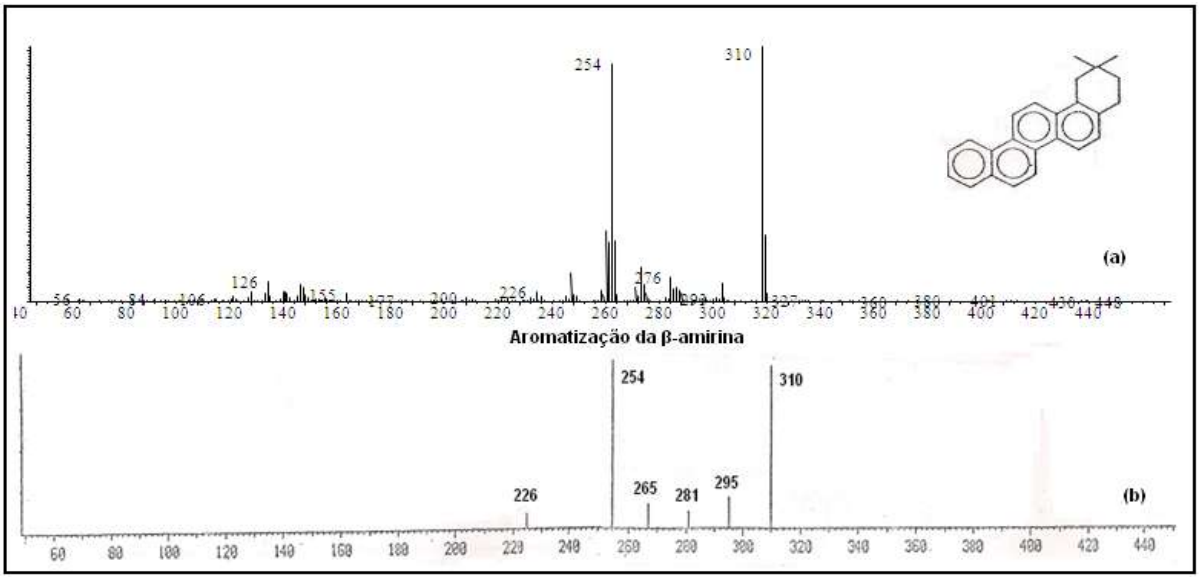


Figura 32E: Espectro de massa característico do composto de Aromatização da β-amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (PHILP, 1985).

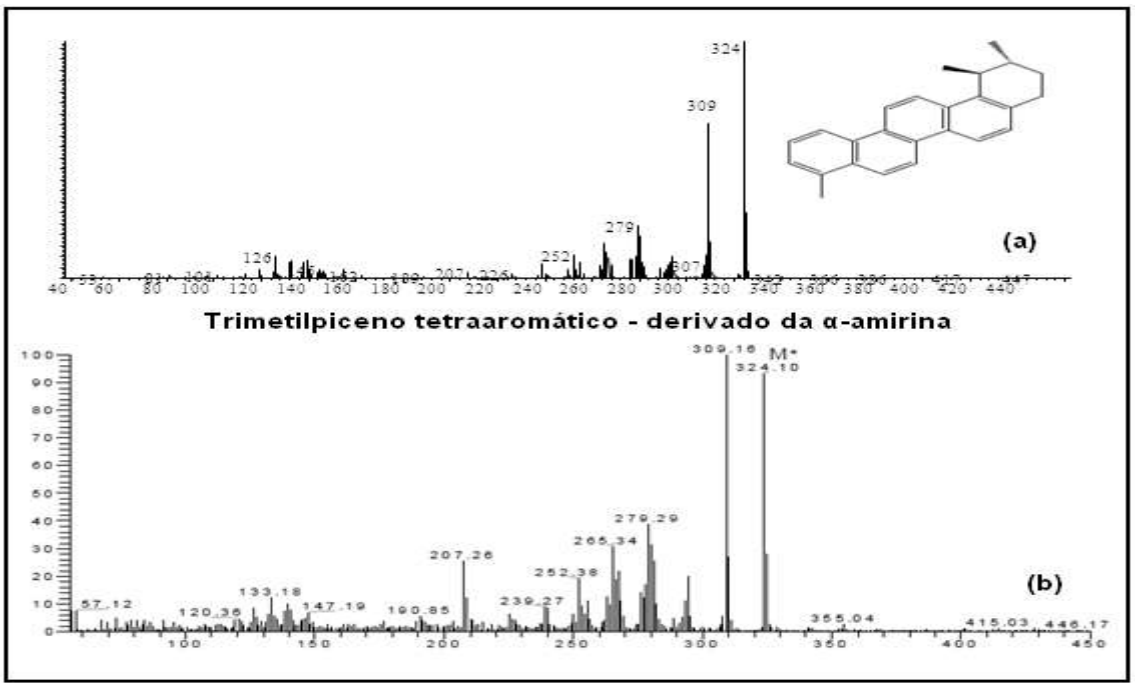


Figura 33E: Espectro de massa característico do Trimetilpiceno tetraaromático – triterpenóide pentacíclico derivado da α-amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

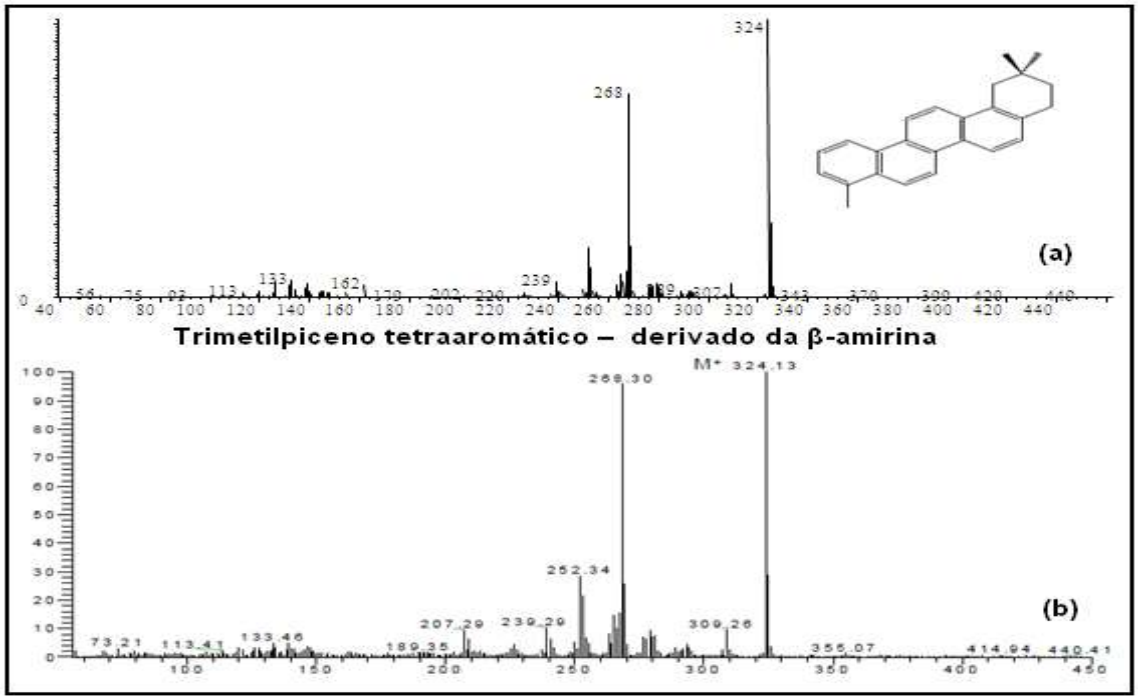


Figura 34E: Espectro de massa característico do Trimetilpiceno tetraaromático – triterpenóide pentacíclico derivado da β-amirina (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).

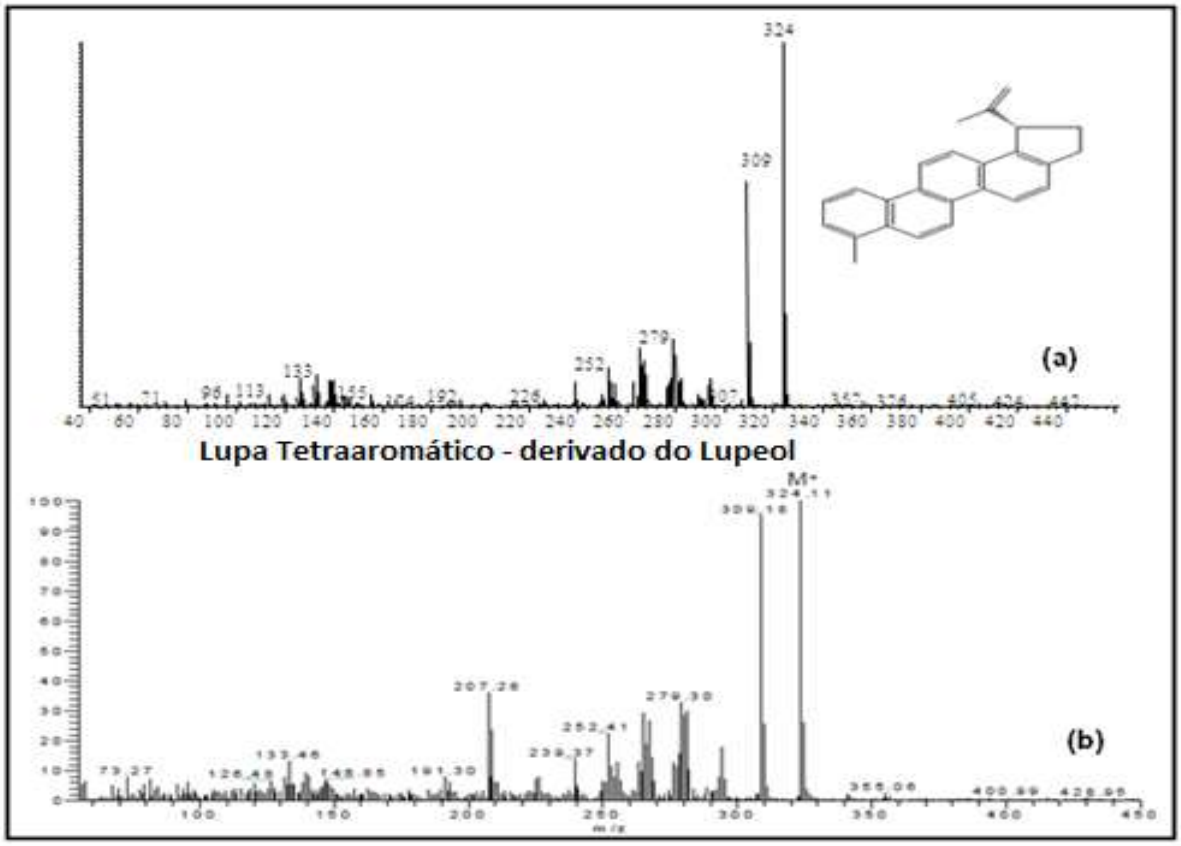


Figura 35E: Espectro de massa característico do Lupa tetraaromático (a) da amostra não derivatizada (b) da biblioteca consultada (OLIVEIRA, 2007).