



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DO LAGO COARI – AMAZÔNIA
CENTRAL**

Vlademir Vitaliano de Figueiredo

Rio de Janeiro

2013

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DO LAGO COARI – AMAZÔNIA
CENTRAL**

Vlademir Vitaliano de Figueiredo

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) como
requisito parcial para obtenção do diploma de Química
com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Celeste Yara dos Santos Siqueira

Rio de Janeiro

2013

FIGUEIREDO, Vlademir Vitaliano

Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos do Lago Coari - Amazônia Central / Vlademir Vitaliano de Figueiredo. - Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2013.

Trabalho de Conclusão de Curso – UFRJ/ Instituto de Química - IQ, 2013.

Orientadora: Celeste Yara dos Santos Siqueira

1. Amazônia
2. Biomarcadores.
3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
3. Sedimentos.
4. Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas.

I. Siqueira, Celeste Yara dos Santos

II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química

III. Estudo geoquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos da Amazônia Central

**Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimentos do
Lago Coari -Amazônia Central**

Vlademir Vitaliano de Figueiredo

Orientadora: Celeste Yara dos Santos Siqueira

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Aprovada por:

Prof.^a _____
Celeste Yara dos Santos Siqueira, D.Sc (IQ/UFRJ).

Prof. _____
Iracema Takase , D.Sc (IQ/UFRJ)

Prof.^a _____
Lys Sirelli, D.Sc (IMA/UFRJ)

Rio de Janeiro, 18 de Outubro de 2013.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por me suprir com tudo o que uma o que foi necessário não só nessa jornada, mas por toda a vida: saúde, uma família linda, amigos fiéis e coragem de seguir sempre em frente e aceitar desafios cada vez maiores.
- À minha mãe Inez Aparecida, pelo amor incondicional, pelo apoio e incentivo em todas as etapas da minha vida e por todo o esforço na minha educação e formação . Ao meu pai “Figueiredo” por todo o seu carinho, pelos valores a mim passados e por sempre acreditar na minha capacidade. À minha irmã Vanessa pela amizade sem igual e pelo exemplo de superação digno de uma guerreira. Vocês são todos anjos de Deus, sem exceção.
- À minha avó Neide Vitaliano, por todos os mimos e carinhos que só uma avó tão coruja poderia oferecer.
- À minha família pela dedicação, apoio, pelos momentos alegres e pela consideração, sempre me incentivando e nunca me deixando desistir dos meus sonhos ,nem mesmo nos momentos mais difíceis.
- Aos meus amigos da UFRJ, em especial, Thaís Machado, Adriana Dias, Cláudia Caldas, Lívia Leida, Camilla Bernardo e Juliana Meneguette , cuja simples presença me manteve motivado a seguir em frente e enfrentar ao seu lado os desafios que uma faculdade desse porte oferece.
- Aos amigos que sempre estarão comigo, fazendo da minha vida uma experiência única e maravilhosa, que mesmo quando não estão perto se fazem presentes:, Bárbara Bravim, Débora Ferreira, Fernanda Sangenito,

Fernanda Machado ,Thaís Miranda, Thaiane Vitaliano e Rafaela Nascimento.

- Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro com quem tive a oportunidade de conviver e aprender.
- À minha quase orientadora Marcela Moreno Berg, por toda a ajuda , pela boa vontade de disposição , pelos conselhos valiosos e pela amizade.
- À minha orientadora Celeste Yara, pela oportunidade, pelos desafios oferecidos, pela confiança e pela amizade.
- Aos meus companheiros de LAGEQUIM por toda ajuda .

Com carinho,
Vladimir

Dedico este trabalho aos meus pais, pelo cuidado sem igual não só na minha educação, mas também na minha formação como ser humano .

Introdução	1
Biomarcadores	1
HPA's	2
Área de estudo	12
Objetivos	15
Procedimento experimental	15
Amostragem	15
Limpeza do material	16
Tratamento dos reagentes	16
Preparação das amostras	17
Extração por ultrassom	17
Fracionamento por Cromatografia Líquida	17
Cromatografia Gasosa (CGAR/DIC)	18
Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CGAR/EM)	19
Identificação dos Compostos	19
Quantificação dos Compostos	20
Resultados e Discussão	21
Conclusões	33
Bibliografia	35
Anexos	43

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CGAR/DIC	Cromatografia gasosa de alta resolução com detector por ionização em chama
CGAR/EM	Cromatografia gasosa de alta resolução acoplada a espectrometria de massas
MSI	Monitoramento Seletivo de Íons
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
Fl	Fluoranteno
Pi	Pireno
BaA	Benzo(a)antraceno

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: HPA's monitorados pela Agência Nacional de Proteção ao meio Ambiente (US-EPA)	6
Figura 2: Uso das diferenças de calor de formação para diagnóstico de origem dos HPA's	8
Figura 3: Mapa do Estado do Amazonas, com destaque para a área de estudo, o Município de Coari	13
Figura 4: Localização da área de estudo: o Lago Coari e os pontos de coleta de sedimentos	15
Figura 5: Fluxograma da análise das amostras de sedimentos	19
Figura 6: Concentração dos principais HPA's identificados no poço 5, em função da profundidade do ponto de coleta	25
Figura 7: Concentrações de Pireno e Fluoranteno em função da profundidade do poço.	26
Figura 8: Razão (F/F+P) e os diagnósticos de origem dos HPA's (adaptados de Meniconi et al., 2007, em função da profundidade do ponto de coleta	28
Figura 9: Razão (F/P) e os diagnósticos de origem dos HPA's (adaptados de Meniconi et al., 2007, em função da profundidade do ponto de coleta	29
Figura 10: Comparativo do número de focos de incêndio no Brasil entre os anos de 2005 e 2012	31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relações entre isômeros termodinâmicos e cinéticos para a determinação da origem dos HPA's, adptado de Meniconi et al, 2007	9
Tabela 2: Razões diagnósticas de origem dos HPA's, adaptado de Meniconi et al, 2007. *Fl = Fluoranteno e Pi = Pireno	21
Tabela 3: Relação das amostras e suas respectivas profundidades, espessuras e época de sedimentação, estimada pela datação com ^{210}Pb .	26
Tabela 4: HPA's Detectados e seus íons característicos no Detector de Massas	34
Tabela 5: Quantificação dos HPA's em função da profundidade do ponto de amostragem em ng/g.	39
Tabela 6: Relações entre Fluoranteno e Pireno e o diagnóstico de origem de HPA's em função da profundidade do ponto de coleta.	27
Tabela 7: Valores orientadores para concentrações de HPA's em solos, CETESB, 2005	33

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DO LAGO COARI -AMAZÔNIA CENTRAL

ALUNO: VLADMIR VITALIANO DE FIGUEIREDO

ORIENTADORA: CELESTE YARA SIQUEIRA

O lago Coari que margeia a cidade de mesmo nome, situa-se no estado do Amazonas, e é o principal meio de escoamento da produção de óleo da província do Urucu até a Refinaria Issac Sabbá (REMAN), conseqüentemente essa é uma área propícia a um acidente ambiental.

O objetivo do presente trabalho é a caracterização da composição da matéria orgânica em um testemunho curto no interior do lago Coari através de marcadores que identifiquem as fontes dos materiais que depositam no lago, através da extração da matéria orgânica por solventes e posterior identificação dos compostos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Verificou-se a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's), compostos orgânicos usados como biomarcadores, nos sedimentos, que podem ser tanto de origem biogênica quanto antropogênica.

Foram encontrados 20 HPA's, tanto de origem biogênica quanto antropogênica, e, na maior parte das amostras analisadas, os biomarcadores eram oriundos do processo de queimadas. Alguns deles, como Benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e criseno são de reconhecida toxicidade para o meio ambiente.

No entanto, mesmo os HPA's mais tóxicos, listados acima, tiveram sua concentração tão baixa nos sedimentos que, segundo os valores orientadores da CETESB, não comprometem a qualidade do solo.

I- Introdução

Biomarcadores

Os biomarcadores são fósseis moleculares derivados de compostos orgânicos presentes em organismos vivos. São compostos orgânicos complexos com carbono, hidrogênio e outros elementos, presentes em rochas ricas em matéria orgânica cujas estruturas apresentam pequena ou nenhuma mudança na estrutura herdada das moléculas orgânicas originais. Por serem encontrados no petróleo e no betume, os biomarcadores permitem a correlação entre óleo e rocha geradora. Também podem ser usados para inferir as características da rocha geradora quando somente amostras de óleo são disponíveis, fornecendo informações sobre a natureza da matéria orgânica, as condições ambientais que prevaleceram durante sua deposição, o grau de evolução térmica a que o óleo foi submetido no reservatório e o grau de biodegradação (Peters *et al.*, 2005).

Os biomarcadores são uma ferramenta bastante útil porque suas estruturas complexas revelam mais informações sobre sua origem do que qualquer outro composto. Os biomarcadores são provenientes de precursores presentes em organismos vivos, e suas estruturas básicas são quimicamente estáveis durante os processos de sedimentação e soterramento (PETERS *et al.*, 2005). A compreensão dos processos de produção, transporte, acumulação, ciclagem e deposição de matéria orgânica em ambiente lacustre podem ser esclarecidos por meio de marcadores moleculares.

Biomarcadores geoquímicos (também denominados marcadores moleculares ou fósseis geoquímicos) são moléculas orgânicas complexas e estáveis, presentes em rochas, óleos e sedimentos, que podem ser analisadas (identificadas e

quantificadas) em cromatógrafos gasosos com espectômetro de massas acoplado (CG-MS).(Teixeira, 2010).

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

Os HPA's

Também conhecidos como polinucleares, são hidrocarbonetos cujas moléculas possuem entre dois e sete anéis aromáticos condensados ou fundidos. Os HPAs têm recebido atenção especial em amostras ambientais de sedimento e biota devido à sua ação tóxica prejudicial para o ambiente (Baumard *et al.*, 1998; WITT, 1995; Boulobassi & Saliot, 1993; Neff, 1979). São uma classe de poluentes orgânicos que continuamente são introduzidos no ambiente, principalmente como resultado da combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima da biomassa, além de estarem presentes na composição química do petróleo e derivados. Apresentam-se com dois ou mais anéis aromáticos associados, ligados por átomos de carbono e hidrogênio, às vezes apresentando elementos como S, N e O em sua estrutura. Suas propriedades (químicas e físico-químicas) são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugados, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (Costa & Carreira,

2005).

Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis) têm uma toxicidade aguda significativa, enquanto alguns HPAs de mais alto peso molecular (quatro a seis anéis) são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (Neff, 1979; Witt, 1995). As alterações termais de baixa temperatura da matéria orgânica, como na formação de combustíveis fósseis, resultam em HPAs com 2 ou 3 anéis na estrutura e uma grande proporção de alquilados homólogos. Opostamente, altas temperaturas de combustão produzem HPAs com 4, 5 ou 6 anéis na estrutura e um mínimo de produtos alquilados. Alguns HPAs, entretanto, ocorrem naturalmente em minerais (e.g. coroneno) e outros (e.g. perileno) são sintetizados por organismos, como bactérias, algas e fungos. Vários processos naturais e antropogênicos ocasionam a formação de HPAs. Entretanto, as contribuições antropogênicas usualmente ultrapassam as naturais, sendo as atividades humanas responsáveis pelo aumento das emissões globais desses compostos nos últimos 100 anos (Fernández *et al.*, 2000).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) são constituintes naturais dos combustíveis fósseis, encontrados em pequenas quantidades em uma série de fontes naturais, nas cinzas geradas por incêndios florestais, por exemplo, ou artificiais, combustões incompletas de combustíveis, fumaça de cigarro, contaminações industriais. A principal fonte de formação dos HPAS são combustões incompletas à altas temperaturas (660-740°C), apesar de a aromatização ocorrer à temperaturas mais baixas. A temperatura também irá determinar a presença de ramificações alifáticas no anel aromático.(Olmstead e Leblanc., 2005).

As principais fontes antropogênicas de HPA ao ambiente incluem a

combustão incompleta de combustíveis fósseis, queimadas florestais, entrada direta (acidental) de óleo mineral, uso de creosoto como preservante de madeira, motores de exaustão a gasolina e em especial os de combustão a diesel, o alcatrão da fumaça de cigarro, a superfície de alimentos chamuscados ou queimados, a fumaça da queima de madeira ou carvão, processos de gaseificação e liquefação de carvão mineral, incineração de lixo, produção de coque, carbono preto, carvão, piche, asfalto, o craqueamento do petróleo e outros processos de combustão, nos quais o carbono ou o combustível não são completamente convertidos a CO ou CO₂ (Mcready *et al.*, 2000; Schwarzenbach *et al.*, 2003). O crescente uso de combustíveis fósseis, como consequência do aumento da população, do desenvolvimento industrial, da alta taxa de urbanização e do tráfego veicular durante as últimas décadas, tem causado aumento na emissão de HPA para a atmosfera (Bourotte *et al.*, 2005).

Embora os HPA constituam apenas uma pequena percentagem do petróleo, eles são os componentes mais tóxicos, e são associados a muitos efeitos crônicos carcinogênicos e mutagênicos em animais (Jacob *et al.*, 1984; White, 1986; Peters *et al.*, 2005). Os HPA são geralmente mais resistentes à biodegradação do que alguns biomarcadores saturados e tendem a persistir em sedimentos (Alexander, 1999). Devido a estas características, os HPA são amplamente estudados na área de meio ambiente, notadamente na identificação de óleos derramados, possibilitando a determinação da origem da poluição, do nível de degradação do óleo pela ação do tempo, bem como fornecendo subsídios para a avaliação do grau de impacto ambiental (Peters *et al.*, 2005).

A ordem de degradação dos HPA respeita o tamanho da molécula, ou seja, quanto menor for o composto, mais susceptível este será ao ataque microbiano. A

família mais tóxica de hidrocarbonetos, os HPAs, é uma larga família de moléculas com anéis benzênicos condensados. Essas moléculas têm preocupado muitos cientistas em relação à sua genotoxicidade. Em linhas gerais, há evidências de correlações entre altos níveis de certos HPAs no ambiente e um aumento de carcinogênese e mutagênese em organismos expostos (Marsili et al., 2001).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e a Organização Mundial de Saúde (WHO) identificam 16 HPAs como poluentes prioritários (figura 1). Eles são introduzidos no meio ambiente por processos naturais (biossínteses, pirólises, diagêneses, descargas naturais) e por meio de interferência de processos humanos (industriais, combustão e queima de combustíveis fósseis, veículos, motores, incinerações, óleos de refinaria) (Marsili et al., 2001). Os HPAs prioritários para a avaliação de impactos ambientais, em função de sua toxicidade, segundo a USEPA são: naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno e pireno. Benzo(a)pireno é conhecido como composto carcinogênico. (Leaver e George, 2000. Araújo et al., Harrigan et al., 2006)

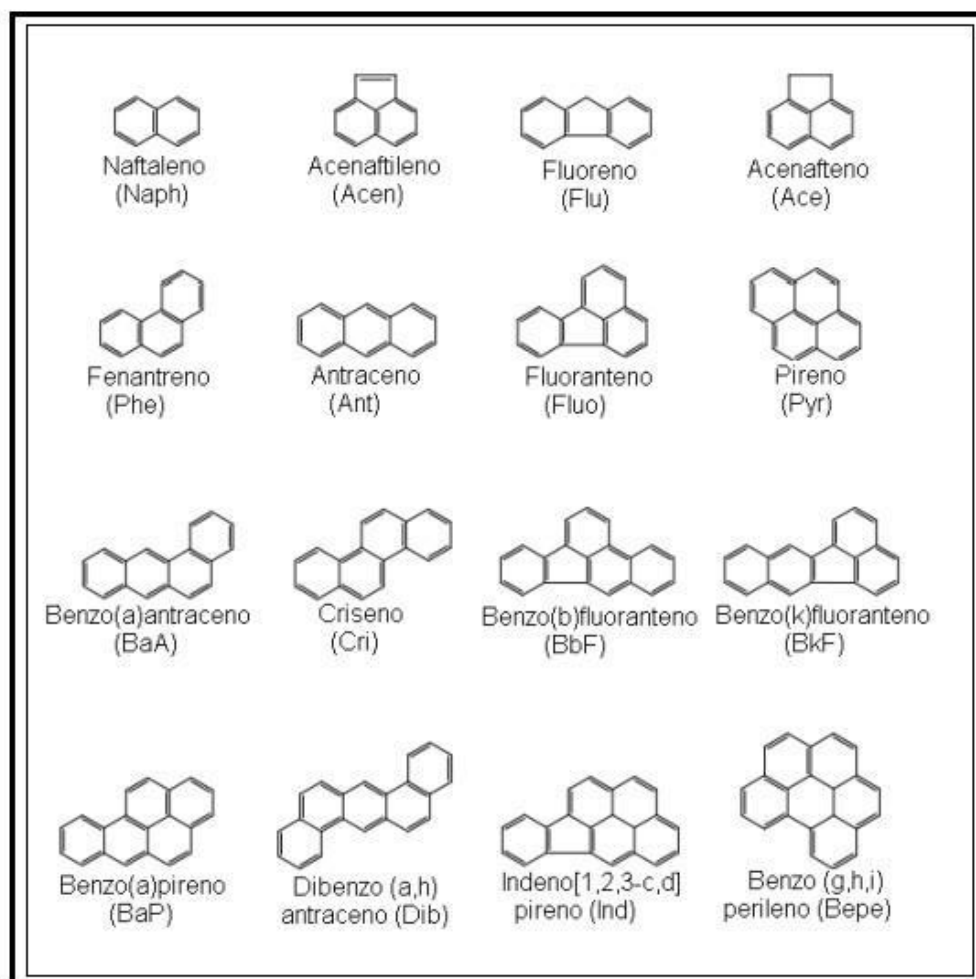


Figura 1: HPA's monitorados pela Agência Nacional de Proteção ao meio Ambiente (US-EPA) , modificado de Souza, 2008.

Alguns dos HPA's têm notável importância, como o perileno, considerado o mais relevante HPA diagenético encontrado em sedimentos marinhos, embora produzido in situ por degradação biogênica sob condições anóxicas de precursores, também é relacionado a fontes petrogênicas e pirolíticas (Wakeham, 1996; Baumard et al., 1998). Colônias de microalgas (as diatomáceas, por exemplo) têm sido apontadas como prováveis precursores marinhos para o perileno em ambientes marinhos e lacustres. No entanto, as fontes naturais de perileno podem incluir organismos terrestres (Mai et al., 2002). O perileno está frequentemente associado à erosão fluvial em sedimentos estuarinos (Readman et al., 2002).

Já os compostos fluoranteno, pireno, benzo(a)pireno podem ser derivados de restos de incêndios. Ainda com relação ao benzo(a)pireno, ele é considerado um marcador potencial da origem pirolítica dos HPA, uma vez que sua concentração no petróleo é desprezível (Stout et al., 2001b).

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, 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).

As razões entre Fluoranteno e Pireno podem ser usadas para detectar a origem destes HPA's, e têm sido amplamente utilizadas na literatura para auxiliar na identificação e diferenciação de fontes destes compostos em amostras ambientais, se oriundos de fontes petrogênicas, pirogênicas ou naturais.

As razões evidenciam as relativas proporções de HPA's de diferentes massas molares, facilitando a interpretação do padrão de distribuição total dos HPA's .

Quanto à habilidade relativa de discriminação de fontes dos diferentes HPA parentais, a literatura baseia-se na avaliação da estabilidade termodinâmica dos HPA que é feita através do calor de formação dos compostos isômeros em questão

(Meniconi et al. , 2007)

Pode-se ver na figura 2 um exemplo desses parâmetros para o diagnóstico de origem dos HPA's.

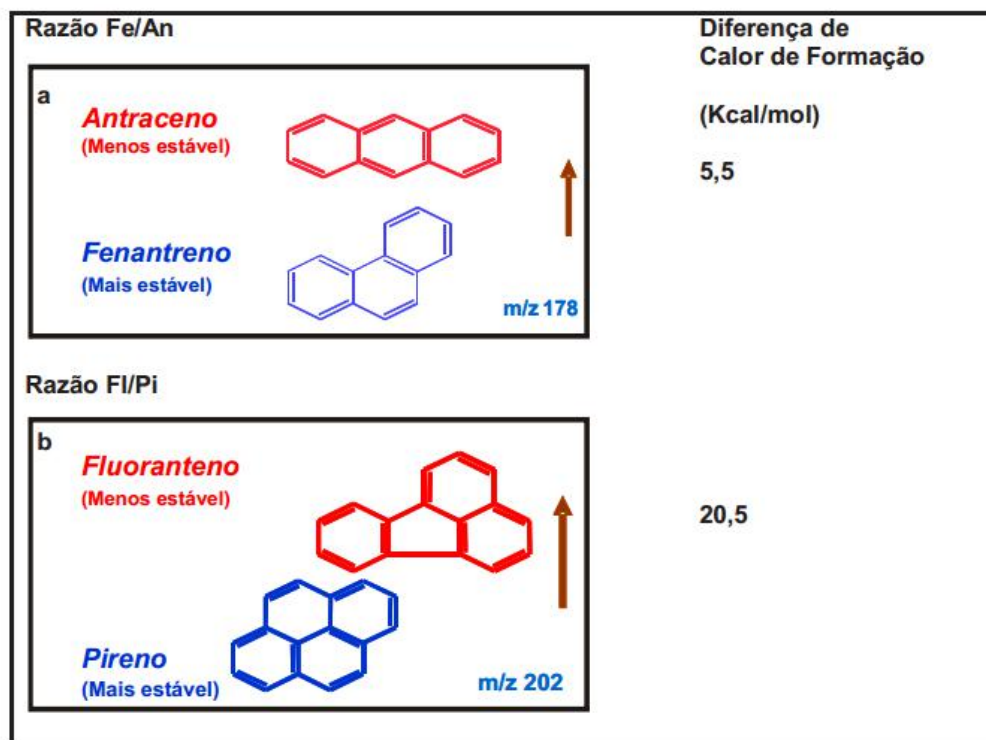


Figura 2: Uso das diferenças de calor de formação para diagnóstico de origem dos HPA's, adaptado de Meniconi et al. ,2007

Calcula-se a diferença do calor de formação entre dois compostos, sempre em relação ao isômero mais estável (Yunker et al., 2002). Para este cálculo leva-se em conta somente os compostos que apresentam a mesma razão massa sobre carga (m/z) utilizada para sua detecção na análise por CG-EM no sentido de minimizar as dificuldades de interpretação dos dados ou interferências devido as diferenças de propriedades dos HPA entre dois e seis anéis tais como volatilidade, solubilidade em água, adsorção (Readman et al, 1986, Yunker et al, 2000 and 2002).

Pode-se ver na tabela 1, dois exemplos deste uso dos parâmetros termodinâmicos no diagnóstico de origem dos compostos .

Tabela 1 : Relações entre isômeros termodinâmicos e cinéticos para a determinação da origem dos HPA's, adaptado de Meniconi et al, 2007;

m/z	178	202	276
Isômero Termodinâmico Mais Estável Aporte Petrogênico	Fenantreno	Pireno	Benzo(ghi)perileno
Isômero Cinético Menos Estável Aporte Pirolítico	Antraceno	Fluoranteno	Indeno(1,2,3-cd)pireno
ΔH_f (Kcal/mol)	5,48	20,58	16,6

Com base nessa relação entre os isômeros termodinâmicos e cinéticos, podem ser feitas razões para diagnósticas a origem dos HPA's. Dependendo do valor desta razão, os HPA's podem ser diagnosticados como vindos de fontes pirolíticas, petrogênicas ou ainda oriundos de queima de carvão (no caso madeira), ou de queima de combustíveis (tabela 2).

Tabela 2: Razões diagnósticas de origem dos HPA's, adaptado de Meniconi et al, 2007. *FI = Fluoranteno e Pi = Pireno

Razão	Faixa limítrofe	Origem relacionada
FI/Pi	< 1	Petrogênica
	> 1	Pirolítica
FI/(FI+Pi)	< 0,4	Petrogênica
	0,4 < razão < 0,5	Combustão de petróleo
	> 0,5	Combustão de carvão

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, 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).

HPAs de origem petrogênica podem ser diferenciados dos HPAs de origem pirogênica por terem massas moleculares bem inferiores e alta proporção de compostos alquilados (Soclo, 2000; Stefens, 2006).

A razão entre as concentrações dos compostos benzo(a)antraceno (BaA) e Criseno (Cr) sido usada como auxiliar no diagnóstico da origem dos HPA sedimentares. Valores de BaA / Cr < 0,4 são relacionados à lenta maturação da matéria orgânica durante o soterramento da matriz mineral, indicando origem petrogênica (Soclo et al., 2000; Readman et al., 2002; Fang et al., 2003).

A grande abundância do perileno quando comparada aos demais HPA pode ser usada como indicativo de origem natural deste composto. Concentrações de perileno superiores a 10% do total de isômeros penta-aromáticos indicam uma provável fonte diagenética e inferiores a 10%, uma provável origem pirolítica deste composto (Baumard et al., 1998; Wang et al., 1999; Readman et al., 2002).

Comparando-se o comportamento dos compostos HPA de baixo e alto pesos moleculares, observa-se que as mudanças intempéricas de intensidades diferenciadas na composição final dos HPA ocorrem porque as reações de evaporação, dissolução e biodegradação são mais efetivas sobre os compostos aromáticos de baixo peso molecular, sendo portanto usadas como índices para avaliar o estado de intemperismo do petróleo (Zakaria et al., 2001). Adicionalmente, a abundância relativa de razão entre HPA de alto em relação aos de baixo pesos moleculares é tipicamente encontrada em aerosol

urbano e é característica de uma origem pirolítica enquanto que poluição petrogênica é caracterizada pela predominância de compostos HPA de baixo peso molecular (Soclo et al., 2000; Tam et al., 2001).

Apesar dos danos causados pelos ocasionais vazamentos devastadores de óleo, centenas de milhões de litros alcançam os mares todos os anos, a maior parte oriundo de fontes não acidentais (FELDMAN *et al.*, 2001). São elas, com seus respectivos volumes estimados:

a) Óleo motor usado – O óleo de uma troca é suficiente para contaminar quase 5 milhões de litros de água doce. A lixiviação das estradas sujas de óleo de uma cidade com 5 milhões de habitantes por um ano, pode conter tanto óleo quanto grandes vazamentos de petroleiros – (1.700.000.000 L/ano)

b) Operações de manutenção – Lavagem dos tanques de petroleiros podem liberar milhões de litros em águas navegáveis, em milhares de operações de descarga de apenas poucos litros – (630.000.000 L/ano)

c) Descargas atmosféricas – Escapamentos de automóveis e chaminés industriais liberam milhares de toneladas de hidrocarbonetos no ar todos os anos. As partículas se depositam ou são lavadas pelas chuvas para dentro dos oceanos. (432.000.000 L/ano).

d) Fontes naturais – representados pela liberação de HPA do fundo do mar e de erosão de rochas sedimentares – (285.000.000 L/ano).

e) Grandes vazamentos – Apenas 5% da quantidade de óleo que alcança os oceanos, atinge áreas costeiras; mas pela sua natureza aguda podem prejudicar a vida no mar e na costa por muitos anos - (170.000.000 L/ano).

f) Exploração Offshore – De vazamentos e descargas operacionais – (69.000.000 L/ano). Segundo Crapez (2001), sedimentos de estuários e de sistemas costeiros

marinhos, localizados próximos a centros urbanos e industriais, são os maiores depositários de HPAs. Estes compostos podem ser remobilizados para a coluna d'água, onde serão oxidados fotoquimicamente. Entretanto, eles persistem nos sedimentos e excedem 1000 vezes ou mais a concentração encontrada na água, que é menor que $1\mu\text{g.L}^{-1}$, em áreas não sujeitas à poluição antropogênica.

.

Área de estudo

A Amazônia apresenta relevância mundial devido a sua biodiversidade e reservas de água doce. No entanto, o impacto ambiental causado pela ocorrência de queimadas e desmatamentos é cada vez maior. (Oliveira, 2007) Além de alterarem a química, a física e a biologia dos solos e da vegetação local, as queimadas podem comprometer também a qualidade do ar e dos recursos hídricos afetando a saúde da população. A Amazônia apresenta características (como a grande biodiversidade e reserva de água doce) que justificam estudos mais detalhados sobre os compostos orgânicos presentes em sedimentos da região (Oliveira, 2007). Em especial, a região de Coari, que ao longo dos últimos anos sofreu um grande crescimento devido à exploração de óleo e gás.

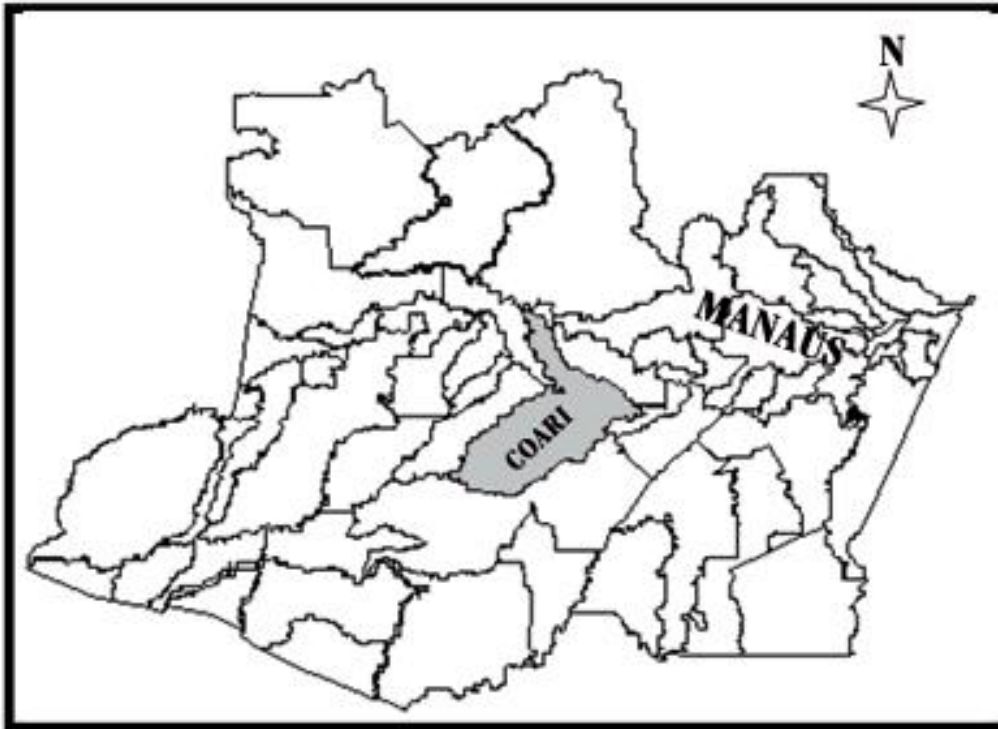


Figura 3: Mapa do Estado do Amazonas, com destaque para a área de estudo, o Município de Coari, adaptado de Braga, 2006.

O Lago Coari situa-se no município de Coari, estado do Amazonas, (Figura 3), onde a produção de petróleo e gás natural é umas das principais atividades. O município de Coari abrange uma área de 57.529,70 km² (Almeida & Souza, 2005).

Coari é o sétimo município em volume acumulativo de *royalts* de petróleo no período de 1999 a 2005. Sua importância é mais evidenciada quando se observa que é o único município não localizado nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo incluído na lista dos 10 municípios que mais acumularam *royalties* nesse período (Postali, 2009).

O estudo geoquímico do Lago Coari é de suma importância devido ao fato do município de mesmo nome ter sofrido intensas modificações nos últimos 20 anos, após a exploração de hidrocarbonetos na Província Petrolífera de Urucu, e por esta área se localizar numa região de maior sensibilidade ambiental do planeta, no centro da Amazônia Brasileira. (Teixeira, 2002)

Este Lago é de vital importância para as populações locais, pois, além de

servir como via de locomoção, é fonte de alimento, de água para consumo e lazer.

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

O aumento da população local e da infraestrutura bem como o advento da atividade industrial no local podem gerar uma série de impactos, tais como a queimada e o desmatamento.

Neste trabalho, foram utilizadas as amostras de um poço que fica situado na entrada do Lago Coari (Figura 4, ponto P5).



Figura 4: localização da área de estudo: o Lago Coari e os pontos de coleta de sedimentos. Adaptado de Teixeira, 2010.

II- Objetivo:

Este trabalho visa estudar a geoquímica dos sedimentos lacustres em função de sua idade de sedimentação, para desta forma, identificar possíveis contaminações e a possível época de inserção destes compostos no corpo lacustre, relacionando-os à suas fontes, como queimadas ou vazamentos no transporte de

hidrocarbonetos e derivados, para assim, avaliar o impacto da crescente ocupação do município Coari.

III- Procedimento Experimental

Amostragem

As amostras de sedimentos estudadas foram coletadas no trecho Coari-Manaus no ano de 2008 pelas professoras Celeste Yara dos Santos Siqueira e Tereza Cristina Souza de Oliveira. Foi coletado um testemunho sedimentar com tubo de metal, totalizando treze amostras coletadas.

Todas as amostras foram armazenadas em marmitas de alumínio descontaminadas e posteriormente congeladas em freezer a -20 °C.

A Tabela 3 apresenta a profundidade, a espessura, suas respectivas identificações e a correlação com os períodos de formação dos sedimentos para cada amostra analisada. Para a avaliação da distribuição geocronológica foi utilizado o valor da taxa de sedimentação descrita por de Oliveira, (2007) para um local próximo ao Lago Coari. Assim, segundo a literatura (de Oliveira, 2007), a taxa de sedimentação do local é de 0,55 cm/ano.

Segue na tabela 3 a relação completa dos pontos de coleta da amostra , bem como suas espessuras e sua época de sedimentação, obtida através da datação por ^{210}Pb .

Tabela 3: Relação das amostras e suas respectivas profundidades, espessuras e época de sedimentação, estimada pela datação com ^{210}Pb .

Amostra	Profundidade (cm)	Espessura (cm)	Datação por ^{210}Pb
A1	0 a 3	3	2008 - 2003
A2	3 a 6	3	2009 - 1997

A3	6 a 9	3	1997 - 1992
A4	9 a 12	3	1992 - 1986
A5	12 a 17	5	1986 - 1977
A6	17 a 22	5	1977 - 1968
A7	22 a 27	5	1968 - 1959
A8	27 a 32	5	1959 - 1950
A9	32 a 37	5	1950 - 1941
A10	37 a 42	5	1941 - 1932
A11	42 a 47	5	1932 - 1923
A12	47 a 52	5	1923 - 1914
A13	52	5	1914 - 1905

Limpeza do material

Toda a vidraria utilizada foi lavada com água e detergente comum, sendo posteriormente lavada em solução de Detertec-13 10 % (Vetec) 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.

Tratamento dos reagentes

A análise de compostos orgânicos em sedimentos, tratando-se de análise de traços, necessita de determinados cuidados como a utilização de solventes com alto grau de pureza. Assim todos os solventes utilizados (diclorometano, metanol, hexano) apresentavam grau pesticida. Além disso, o material usado durante o fracionamento dos compostos na coluna (algodão e sílica) foi purificado. O algodão foi previamente tratado por extração em Soxhlet com diclorometano por 72 horas.

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.

Preparação das amostras

Extração por ultrassom

A extração foi realizada pesando-se previamente cerca de 30 g de cada amostra de sedimento seco que foram extraídas com 50 mL de solução de diclorometano:metanol (9:1) em ultrassom por 20 min a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido mais três vezes. Os extratos foram concentrados em um rotaevaporador sob pressão reduzida.

As condições de extração foram avaliadas em estudos prévios (Da Silva, 2007).

Fracionamento por Cromatografia Líquida (Cromatografia em coluna)

Os extratos obtidos na etapa anterior foram fracionados em coluna de gel de sílica. Uma suspensão de 2,5g de sílica (previamente ativada por 24 h a 120°C) em 10 mL *n*-hexano foi adicionada à coluna de vidro (16 cm X 1,4 cm). Foram recolhidas três frações: hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares. A fração de hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de *n*-hexano, aromáticos foi eluída com 10 mL de *n*-hexano:diclorometano (8:2) e os compostos polares foram eluídos com 10 mL de diclorometano:metanol (9:1). As frações foram concentradas em rotavapor sob pressão reduzida. As frações foram analisadas por CGAR/DIC e CGAR/EM.

Segue abaixo, o fluxograma de todo o processo realizado para as análises

das amostras.



Figura 5: Procedimento para análise das amostras de sedimentos

Cromatografia Gasosa (CGAR/DIC)

As frações obtidas a partir da cromatografia em coluna foram analisadas por cromatografia gasosa com detector por ionização em chama de hidrogênio (CGAR-DIC) 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, 60 m x 0,25 mm d.i, df = 0,25 µm). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 150 °C, 15 °C/min, 150 °C a 325 °C, 3,0 °C/min. O injetor apresentava temperatura de 320 °C e o detector de 340 °C, sendo usado hidrogênio como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo

de 1 μL de amostra.

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. 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, $d_f = 0,25 \mu\text{m}$). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 150 °C, 15 °C/min, 150 °C a 325 °C, 3,0 °C/min. O injetor apresentava temperatura de 320 °C e o detector de 340 °C, 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) com ionização por elétrons a 70 eV. As amostras também foram analisadas por monitoramento seletivo de íons (MSI).

Identificação dos Compostos

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

Quantificação dos Compostos

A quantificação foi obtida por comparação da área do pico do padrão interno

deuterado tolueno d-8 (Sigma-Aldrich, USA) com o dos compostos de interesse. O padrão interno foi adicionado na amostra antes da análise por CGAR e CGAR-EM. A quantificação da fração de hidrocarbonetos alifáticos foi realizada por CGAR-DIC usando um fator de resposta igual a 1.

IV - Resultados e discussão

Foram identificados os seguintes HPA's: cadaleno, antraceno, fenantreno, metil fenantreno (com várias posições do grupamento metil) metil antraceno (também várias posições do grupamento metil), fluoranteno, pireno, trimetil fenantrenos, reteno, benzo(ghi)fluoranteno, tetrametiloctacriseno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, , perileno, piceno, aromatização do Lupano e aromatização da beta amirina, sendo que , no entanto, nem todos eles estavam presentes em todas as amostras, devido à maior ou menor influência das suas fontes geradoras na época relativa à sua sedimentação.

Pode-se observar na tabela 4 todos os compostos identificados, bem como os seus íons característicos no detector de massas.

Tabela 4: HPA's Detectados e seus íons característicos no Detector de Massas

Número	Atribuição	Íons característicos
1	Cadaleno	183 / 198
2	Fenantreno	178 / 179
3	Antraceno	178 / 179
4	Metil fenantrenos (vários)	191 / 192
5	Dimetil fenantrenos (vários)	189 / 206

6	Fluoranteno	101 / 202
7	Pireno	101 / 202
8	Trimetil-fenantrenos (vários)	205 / 220
9	Reteno	219 / 234
10	Benzo (g,h,i) fluoranteno	226
11	Tetrametiloctacriseno	292 / 293
12	Criseno	114 / 228
13	Benzo(b)fluoranteno	126 / 252
14	Benzo(k)fluoranteno	126 / 252
15	Benzo(i) fluoranteno	126/252
16	Perileno	125 / 252
17	Benzo(a)pireno	126/252
18	Benzo(e)pireno	126/252
19	Aromatização do Lupano	257 / 342
20	Aromatização da β -Amirina	254 / 310

Os vários HPA's no poço em questão, têm diferentes fontes geradoras, alguns deles de origem biogênica, como cadaleno, lupano monoaromático e os compostos derivados das α e β amirina. Outros são relacionados a fontes antropogênicas, como as queimadas, vazamentos de petróleo ou ainda gases automobilísticos (fluoranteno, pireno e benzo(a)pireno).

Seriam quantificados aqueles que são classificados como HPA's prioritários, devido à sua toxicidade ao meio ambiente (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(a)pireno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fluoranteno, fluoreno, fenantreno e pireno.) .

Dentre os compostos identificados (tabela 4), foram encontrados 6 daqueles monitorados pela EPA-US: Antraceno, Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Criseno Benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno. No entanto, o Antraceno e o Fenantreno apresentaram concentrações traço, só podendo ser detectados no ponto superficial do poço, (tabela 5), tendo suas respectivas concentrações reduzidas a ponto de não serem detectadas abaixo de 6 cm de profundidade, o que pode ser relacionado ao

aumento de sua atividade geradora, no caso, as queimadas e pirólise de combustíveis fósseis, no período relativo a estes sedimentos (1997 a 2008).

A não detecção destes HPA's em profundidades maiores que 3cm indica que tanto os eventos de queimadas quanto as emissões gasosas dos combustíveis fósseis em Coari não tinham intensidade e frequência suficientes para os gerarem, ou seja, a ocupação da área tem, desde 1997, aumentado o impacto ambiental devido à crescente realização de queimadas e ao maior número de veículos .

Verificou-se nestes resultados (tabela 5), que as concentrações de perileno crescem substancialmente com a profundidade, indicando maior aporte biogênico a partir da profundidade de 17 cm do poço (correspondente a datação de 1968 a 1977) , o que pode sugerir menor concentração de matéria oriunda de plantas devido à uma ocupação da área, já que a cidade foi fundada em 1932 e , com o desmatamento sem posterior reflorestamento devido à construções de habitações, a concentração de árvores nos arredores do ponto de estudo pode ter diminuído.

Tabela 5: Quantificação dos HPA's em função da profundidade do ponto de amostragem em ng/g. *N.D. = Não detectado

Amostra	Profundidade (cm)	Fluoranteno	Pireno	Criseno	Perileno	Benzo(a)Pireno	Benzo(k)fluoranteno	Antraceno	Fenantreno
1	0 a 3	9,36	18,1	5,07	10,47	N.D	N.D	Traços	0,12
2	3 a 6	10,93	2,99	119,3	47,92	N.D	N.D	N.D	N.D
3	6 a 9	10,08	3,02	8,9	7,74	4,82	5,21	N.D	N.D
4	9 a 12	15,2	11,74	5,35	47,04	0,39	N.D.	N.D	N.D
5	12 a 17	30,13	10,2	4,02	9,21	2,35	9,21	N.D	N.D
6	17 a 22	4,39	2,12	14,84	203,05	9,92	8,46	N.D	N.D
7	22 a 27	10,44	5,13	15,33	118,07	7,16	10,38	N.D	N.D
8	27 a 32	15,01	11,84	14,75	276,92	8,63	11,88	N.D	N.D
9	32 a 37	19,2	13,6	207,91	280,63	4,42	19,53	N.D	N.D
10	37 a 42	6,37	12,2	42,62	120,83	5,23	2,32	N.D	N.D

A tabela 5 pode ser melhor visualizada na forma de um gráfico (figura 6), para melhor compreensão do perfil geoquímico do poço em questão.

Perfil geoquímico do poço 5 em função da sua profundidade

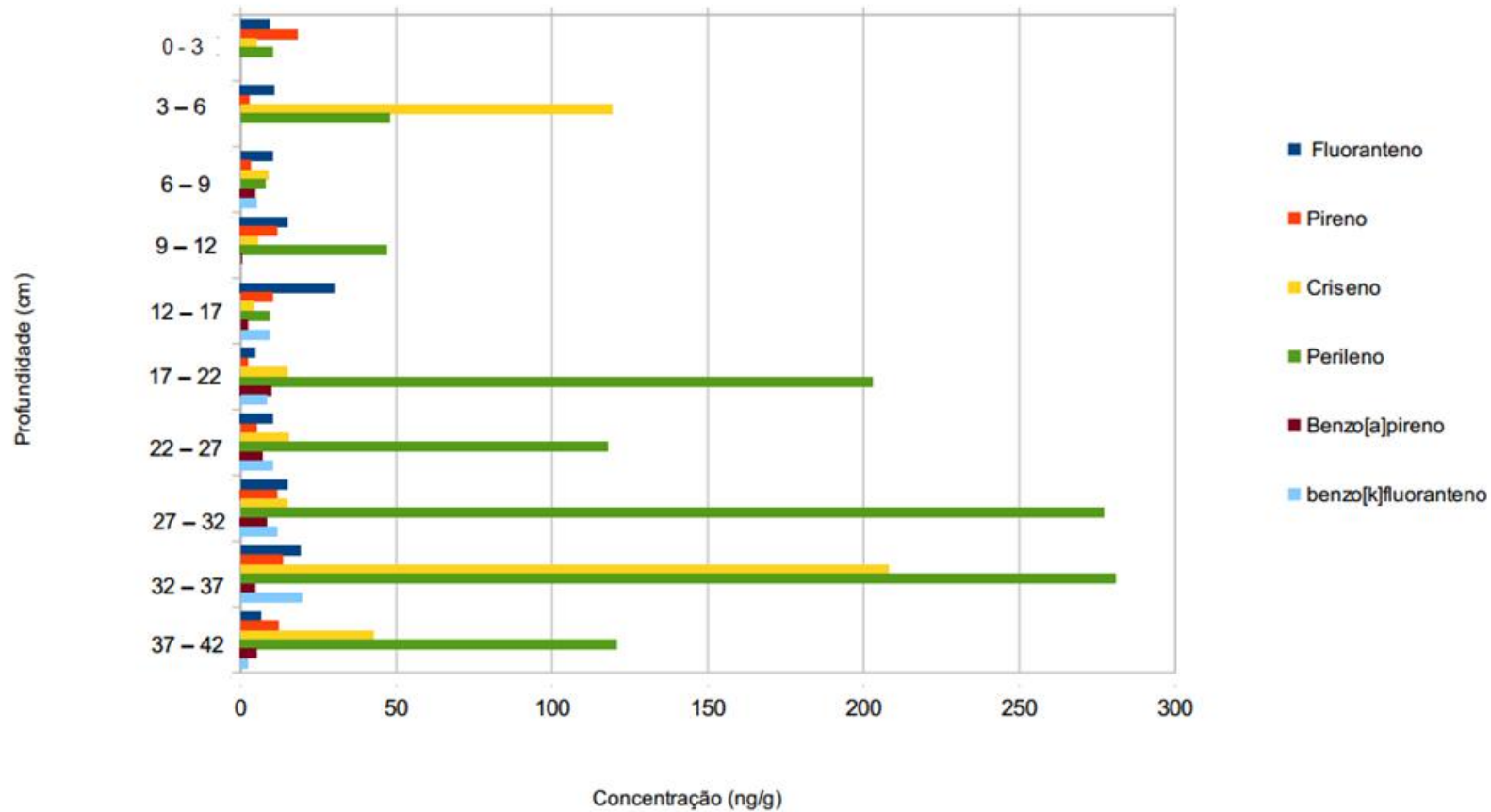


Figura 6: Concentração dos principais HPA's identificados no poço 5, em função da profundidade do ponto de coleta.

O perileno foi, na maior parte das amostras, o HPA com maior concentração, se destacando muito dos outros, o que é natural, uma vez que sua origem é, segundo a literatura, normalmente relacionada à decomposição de plantas, que são muito abundantes na região de estudo (Pereira, 1999; Cunha, 2010).

Como a concentração do benzo(a)pireno e do benzo(k)fluoranteno não foram detectáveis nos primeiros 6 cm de profundidade do poço, é sugerida a diminuição da sua fonte geradora nos últimos anos, no caso, a combustão incompleta de combustíveis, tanto automobilísticos quando de queimadas de madeira.

As concentrações de Fluoranteno e Pireno são de essencial importância nesse estudo devido à sua utilização nas razões diagnósticas de origem dos HPA's, descritas em Meniconi et al., 2007.

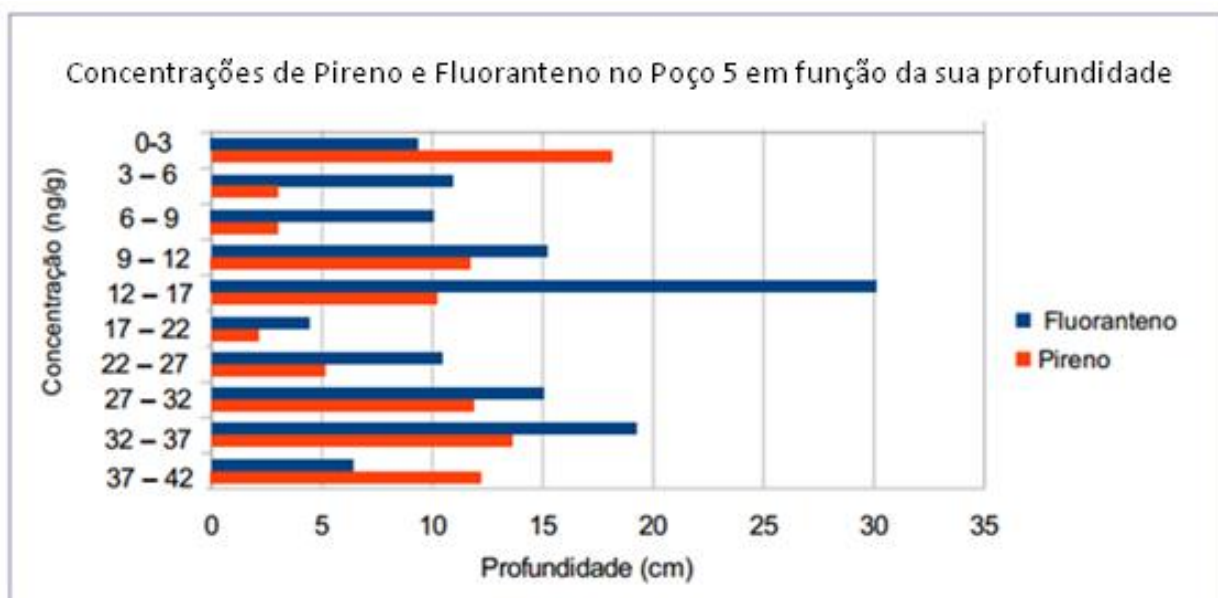


Figura 7: Concentrações de Pireno e Fluoranteno em função da profundidade do poço.

As razões entre estes HPA's e suas relações diagnósticas classificam os biomarcadores em petrogênicos, pirolíticos, derivados de combustão de petróleo (ou combustíveis fósseis) e derivados de combustão de carvão (ou, no caso, madeira) (tabela 6).

A discriminação de fontes dos diferentes HPA parentais, baseia-se na avaliação da estabilidade termodinâmica dos HPA que é feita através do calor de formação dos compostos isômeros em questão (Meniconi et al. , 2007).

Tabela 6: Relações entre Fluoranteno e Pireno e o diagnóstico de origem de HPA's em função da profundidade do ponto de coleta.

Razão	Faixa limítrofe	Origem relacionada	Profundidades (cm)
FI/Pi	< 1	Petrogênica	0 - 3 , 37 - 42
	> 1	Pirolítica	Todos os outros
FI/(FI+Pi)	< 0,4	Petrogênica	nenhum
	0,4 < razão < 0,5	Combustão de petróleo	0 - 3, 37 - 42
	> 0,5	Combustão de carvão	Todos os outros

Transformando-se, então, a tabela 6 em um gráfico para cada relação diagnóstica, (Figuras 8 e 9), pode-se ver claramente que, na grande maioria dos pontos de coleta, a maior contribuição para a geoquímica do lago é oriunda de processos de queimadas.

Relações diagnósticas dos HPA's do Poço 5 relativos a cada profundidade

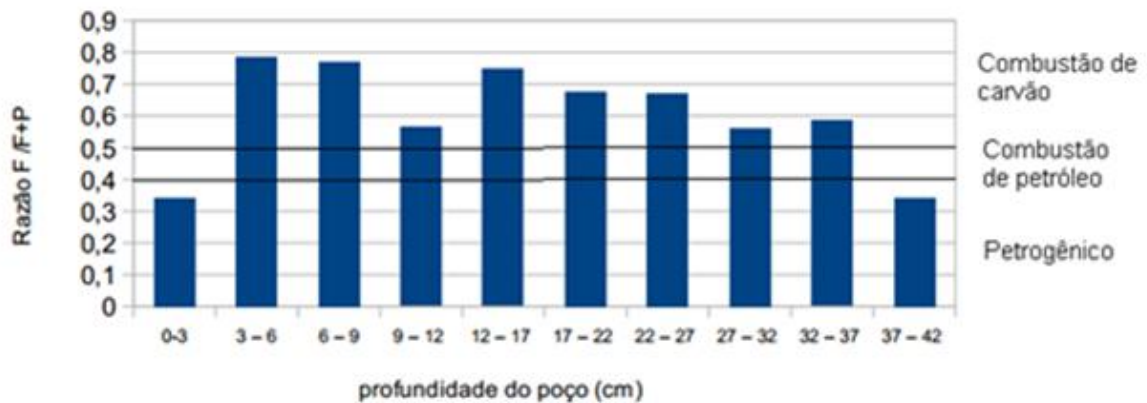


Figura 8: Razão (F/F+P) e os diagnósticos de origem dos HPA's (adaptados de Meniconi et al., 2007, em função da profundidade do ponto de coleta.

O gráfico da figura 8 indica combustão de carvão (no caso queimadas) para amostras de quase todas as profundidades do poço, com exceção do ponto superficial e do ponto mais profundo, onde a razão $F/(F+P)$ relaciona a presença dos HPA's ao aporte petrogênico.

O gráfico da figura 9 (que usa uma razão diferente para diagnosticar a origem dos HPA's), concorda com o da figura 8, relacionando os marcadores de todas as profundidades do poço (com exceção das faixas 0-3 cm e 37-42 cm) às queimadas.

Razão F/P para diagnóstico de origem dos HPA's do Poço 5

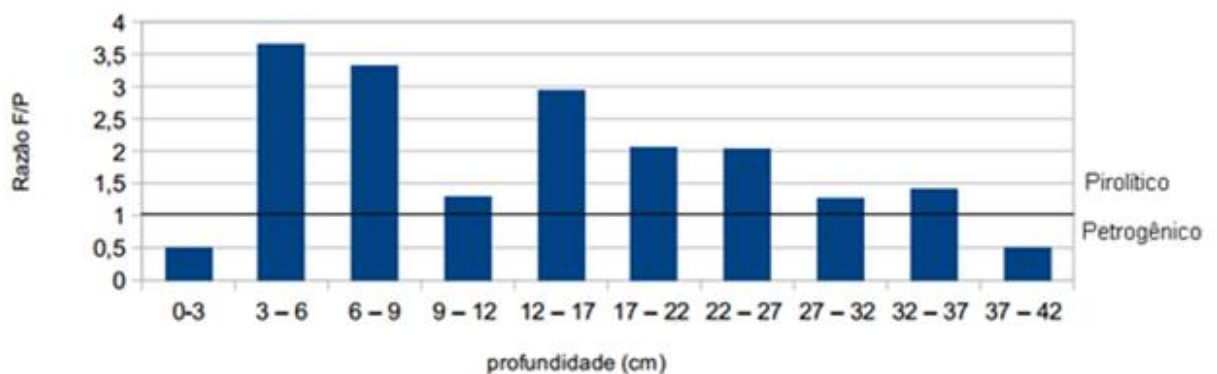


Figura 9: Razão (F/P) e os diagnósticos de origem dos HPA's (adaptados de Meniconi et al., 2007, em função da profundidade do ponto de coleta.

Tanto a razão (Fluoranteno / Pireno) quanto a razão (Fluoranteno / Fluoranteno + Pireno) mostraram que grande parte destes HPA's é oriunda do processo de queimadas, que além de serem típicas da região, sofrem também influência das queimadas de resíduos destes eventos em municípios e até estados vizinhos, carregados pelo vento.

Houveram, no entanto, as exceções, que são o ponto superficial e o ponto maior profundidade coletado (42 cm) mostrando uma menor participação dos compostos oriundos destes eventos de queimada na geoquímica do Lago Coari na época de sedimentação. (1997 a 2008 e 1914 a 1905).

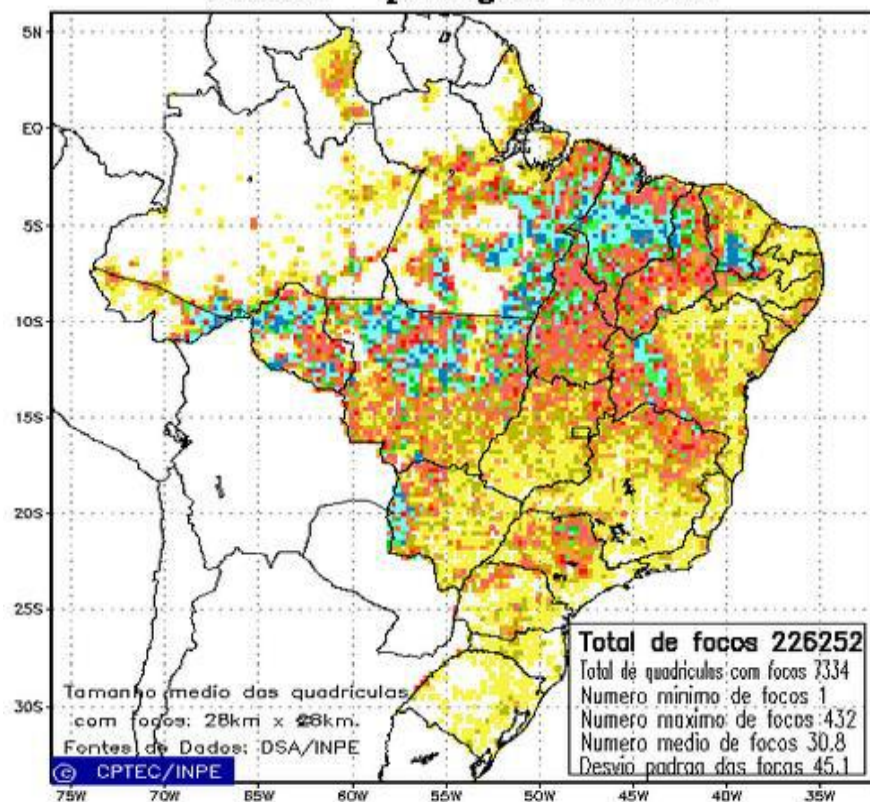
Pode-se ver na figura 10 um comparativo entre a concentração de focos de incêndios no Brasil nos anos de 2005 e 2012

O número de focos de queimada no Estado do Amazonas aumentou sensivelmente do ano de 2005 para o ano de 2012. No entanto, este número

diminuiu razoavelmente para os seus estados vizinhos, de forma que a contribuição dos compostos carregados pelo ar vindo das adjacências pode ter diminuído drasticamente. Vê-se claramente que há um cinturão que entre os estados de Rondônia e Pará onde a concentração de focos de incêndio é a máxima obtida (de 70 a 300 focos de incêndio por quadrículas de 28 x 28 km).

Focos de Queima

Acumulado de 2005/01/01 a 2005/12/31
NOAA12 - passagem as 21GMT



Focos de Queima

Acumulado de 2012/01/01 a 2012/12/31
Satelite de Referencia: AQUA_M-T

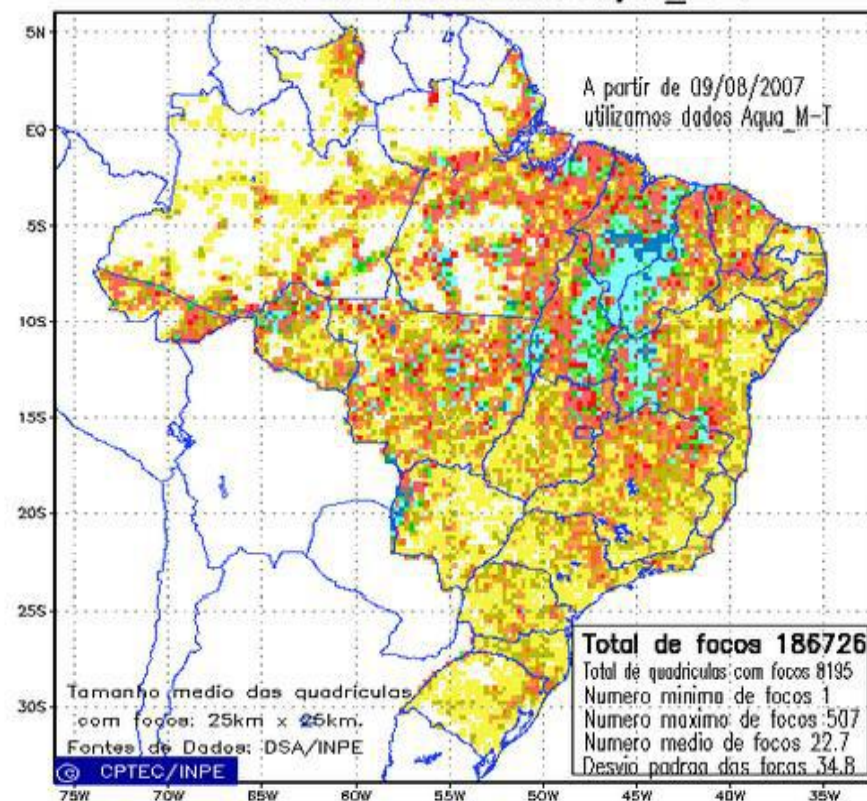


Figura 10: Comparativo do número de focos de incêndio no Brasil entre os anos de 2005 e 2012, INPE.

Como as amostras foram coletadas no ano de 2008, e o lado direito da figura 10 mostra os dados relativos ao ano de 2012, é impossível relacionar diretamente os dados obtidos nesse trabalho com o mapa em questão, mas é possível verificar que a densidade dos focos de incêndio diminuiu drasticamente no cinturão de Rondônia e Pará, e como o efeito brisa deve ser considerado (os HPA's encontram-se em materiais particulados que são facilmente transportados pelas correntes de ar), isso faz com que a contribuição dos HPA's relacionados às queimadas (fluoranteno e benzo(a)pireno) tenham seu aporte minimizado na geoquímica do lago entre os anos de 2005 e 2012 (e, possivelmente em 2008, ano de coleta das amostras).

É também importante destacar que, ainda segundo a figura 10, houve mais ocorrências de incêndios na área de estudo no ano de 2012.

Esse balanço entre o aumento do aporte local e a diminuição daquele vindo das proximidades de Coari pode explicar a variação das concentrações dos HPA's oriundos de queimadas com a profundidade do ponto de coleta da amostra. Como já foi citado, os marcadores de queimadas não foram detectados nos pontos superficiais, somente abaixo dos primeiros 6cm de profundidade, indicando a magnitude da influência do efeito brisa, já que segundo o mapa de focos de incêndio da figura 10, após o ano de 2005 houveram mais queimadas em Coari, mas a contribuição dos municípios adjacentes decresceu visivelmente.

A Resolução Conama nº 420 de 28/12/2009 estabelece valores orientadores de alguns HPA's para solos e águas subterrâneas como referência para prevenção e intervenção. 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).

Para verificar o grau de contaminação (se existente) no local, comparou-se os valores de concentração dos HPA's encontrados no lago com os valores orientadores para as concentrações de prevenção e intervenção desses HPA's, segundo a norma da CETESB, 2005. Dos 10 compostos monitorados segundo norma da CETESB, (Antraceno, Benzo(a)antraceno, benzo(k)fluoranteno, Benzo (ghi)perileno, benzo(a)pireno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno, Fenantreno, Indeno(123-c,d)pireno e Naftaleno), somente 3 apresentaram concentrações detectáveis, como mostra a tabela abaixo:

Tabela 1: Valores orientadores para concentrações de HPA's em solos, CETESB, 2005

Substância	Concentração do HPA (ng / g peso seco)		
	Prevenção	Intervenção	Encontrado nas amostras
Benzo(a) pireno	52	3500	0,39 a 9,92
Benzo(k) fluoranteno	38	---	5 a 19
Criseno	8100	---	4 a 207

Tanto o criseno quanto o benzo(k)fluoranteno obtiveram os valores máximos (207 e 9,92 ng/g respectivamente- tabela 5), nos sedimentos de 32 a 37 cm de profundidade, que se remetam ao período entre os anos de 1941 a

1950 (pouco após a emancipação de Coari, que ocorreu em 2 de agosto de 1932).

Já o benzo(a)pireno teve valores maiores de concentração nos sedimentos de profundidades 17 – 22 cm, 22 – 27 cm e 27 – 32 cm, em outras palavras, dos anos 1950 a 1977. É interessante ressaltar que a inauguração da Refinaria Isaac Sabbá (Reman) se deu no ano de 1957. Então pode-se afirmar que o processo de construção dessa refinaria gerou um impacto ambiental (de baixa escala , visto que mesmo no ponto mais crítico, 17 – 22 cm, com 9,92 ng/g a concentração encontrada foi muito inferior àquela tida como valor de prevenção pelo CETESB), mas que foi sanado logo após o ano de 1977, quando as concentrações de benzo(a)pireno caem para 2,35 ng/g de peso seco.

Fica evidente, então, a não poluição do lago, mesmo com a crescente atividade antrópica no lugar, já que todos os valores de concentração dos HPA's detectados em todas as faixas de profundidade apresentaram-se muito abaixo dos valores tidos como de prevenção .

V - Conclusão :

As alterações no perfil geoquímico do ponto analisado, não implicaram na poluição do local. Alguns dos HPA's detectados são de origem biogênica. Daqueles monitorados pela EPA-US, verificou-se através de razões diagnósticas, que a sua presença pode ser relacionada às queimadas, que são características da área de estudo e seus arredores

A concentração dos HPA's monitorados, em geral, era maior nos pontos

mais fundos do poço, indicando menor quantidade destes o meio ambiente na atualidade, ou seja, diminuição de atividades como queimadas e desmatamentos, que são as principais fontes geradores da maioria destes HPAs.

Mesmo nos pontos de mais críticos, os HPA's apresentaram concentrações muito inferiores aos valores orientadores da CETESB.

Foi então possível concluir que, mesmo com a crescente ocupação da região do Coari, o lago continua despoluído, embasando-se na resolução da CETESB.

VI- Referências bibliográficas

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

Aquino Neto, F.R.; Nunes, D.S.S. *Cromatografia - Princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda., 2003.

Araújo, H.J.B, inventário florestal a 100% em pequena área sob manejo florestal madeireiro, *Acta amazônica.*, 2006

Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.; Burgeot T.; Bellocq, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and sediments records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, p. 77-99.

Boulabassi, I. Saliot, A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment : geochemical significance . *Marine Chemistry*, 42, 127-143

Bourotte, C.; Forti, M.C.; Taniguchi, S.; Bicego, M.C.; Lotufo, P.A. 2005 “ A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* 39: 3799-3811

Braga, W. S. M.; Souza, R. A. B.; Silva, E. B.; Fonseca, J. C. F ; Tosta, C.E.. “Co-infecção humana pelo plasmódio e o vírus da hepatite B: aspectos clínicos, sorológicos e imunológicos”, *Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical*, v.39 n.1. Jan/Fev 2006.

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

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo, 73p. 2001.

Costa, R.L.; Carreira, R.S.; “ A comparison between faecal sterols and coliforme counts in the investigation of sewage contamination in sediments. Brazilian Journal of Oceanography. V.53, n. 3 , p,157-167. 2005

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

Eglinton, G. & Hamilton, R.J.; 1963. The distribution of alkanes. In: Swaine, T. (Ed.) Chemical Plant Taxonomy. Academic: 87-217

Fang, J; Zhu,J; WANG,S.;Yue, C.;Shen, H. “Global warming, human-induced carbon emissions, and their uncertainties” . October 2011, V. 54, Issue 10, pp 1458-1468

Jaffe, D., Anderson, T., Covert, D., Trost, B., Danielson, J., Simpson, W., Blake, D., Harris, J. and Streets, D. (2001). Observations of ozone and related species in the northeast Pacific during the PHOBEA campaigns: 1. Ground-based observations at Cheeka Peak. Journal of Geophysical Research 106: doi: 10.1029/2000JD900636. issn: 0148-0227.

Jacob, D., Jagoutz E., Lowry D., Zinngrebe E. Comment on ‘The origins of Yakutian eclogite xenoliths’ by G. A. Snyder, L. A. Taylor, G. Crozaz, A. N. Halliday, B. L. Beard, V. N. Sobolev and N. V. Sobolev. Journal of Petrology 1998;39:1527-1533.

Kucklick, J.R.; Schantz, M.M.; Interlaboratory Comparison Study to Support the Deepwater Horizon Natural Resource Damage Assessment: Description and Results for QA11Blood01- PAHs, PAH Metabolites, and DOSS in Solution and Blood. NIST Interagency/Internal Report (NISTIR) – 7869. July 2012

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

Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, Vol.1. Cambridge University Press, Cambridge.

Peters; K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M.; 2005. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, Vol.2. Cambridge University Press, Cambridge.

Mcready, S.; Slee, D.J.; Birch, G.F.; Taylor, S.E. 2000. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sidney Harbour, Australia. Marine Pollution, 40: 999-1006.

Marsili, L.; Caruso, A.; Fossi, M.C.; Zanardelli, M.; Politi, E.; Focardi, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) in subcutaneous biopsies of Mediterranean cetaceans. Chemosphere. 44: 147-154. 2001

Matias, G.R.A.; Nascimento, I.A.; Pereira, S.A.; Leite, M.B.N.L.; Cruz, A.C.S.; Barros, D.A.; Rodrigues, I.L.P.; Lacerda, V.C.O.; Santos, D.S. Utilização de Citocromo P450 como biomarcadores de contaminação por hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) em Corpos de Água. In: IX Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia, São Paulo : Editora e Gráfica Vida e Consciência, v. 1. p. 147-147. 2006

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.

Meyers, P.A. & Ishiwatari, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

Meyers, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, v.144, p.289-302, 1994.

Oliveira, T.C.S., 2002. Distribuição de metais pesados em sedimentos na região do distrito industrial de Manaus-Am. Manaus: UFAM, Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais com Área de Concentração em Química).

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

Olmstead, A.W. and G.A. LeBlanc. 2005. Joint action of polycyclic aromatic hydrocarbons: Predictive modeling of sublethal toxicity. *Aquat. Toxicol.* 75:253-262.

Olmstead, A.W. and G.A. LeBlanc. 2005. Toxicity assessment of environmentally relevant pollutant mixtures using a heuristic model. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 1:114-122.

Oyette, D.; Sylvestre, S. 2000. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.

Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I., Batocchio J., Villeneuve J.-P., Catinni, C., EE L. D., 2002, "Petroleum and PAH contamination of the Black Sea", *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, pp. 48-62.

Saliot, A.; Parrish, C. C.; Sadouni, N.; Boulobassi, I.; Fillaux, J. Cawett, G. 2002. "Transport and fate of Danube Delta terrestrial organic matter in the Northwestblack Sea mixing zone ". *Marine Chemistry*, v.79, pp.242-259.

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 Origenes", *Atmospheric Environmental*, v. 21, n. 10, pp. 2247-2259, 1987.

Simoneit, Cardoso, J.N., Robinson, N., 1990. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. *Chemosphere*, 21, 1285-1301.

Simoneit, B. R.T. 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.* 17: 129 – 162.

Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.* 40 (5), 387–396

Soclo, H.H.; Garrigues, P.H.; Ewald, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40(5), p387-396.

Stout, S. A., W. P. Naples, A. D. Uhler, K. J. McCarthy, L. G. Roberts, and R. M. Uhler, 2000, Use of Quantitative Biomarker Analysis in the Differentiation and Characterization of Spilled Oil: SPE Paper No. 61460.

Stout, S. A., A. D. Uhler, and K. J. McCarthy, 2001, A Strategy and Methodology for Defensibly Correlating Spilled Oil to Source Candidates: *Environmental Forensics*, v. 2, p. 87-98.

Stout, S. A., A. D. Uhler, and K. J. McCarthy (2005). Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes. *Environmental Forensics* 6: 241-251.

Tam, N.F.Y.; Ke., L.; Wang, X.H.; Wong, Y.S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 114, 225-263

Volkman, J.K., Holdsworth, G.H., Neill G.P., Bavor, H.J., "Identification of Natural, Anthropogenic and Petroleum Hydrocarbons in Aquatic Sediments", *Science Total Environment*, v. 112, pp. 203 – 219, 1992

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

Wang H.Y., A.W. Olmstead, H. Li, and G.A. LeBlanc. 2005. The screening of chemicals for juvenoid-related endocrine activity using the water flea *Daphnia magna*. *Aquat. Toxicol.* 74:193-204

Witt, G. 1995 Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 31, p.237-248.

Yunker, M.B.; Macdonald, R.W. 2003. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, 34, 1525-1541

Yunker, M.B. ; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R. ; Mitchell, R.H.;

Zakaria M.P., Okuda T., and Takada H. (2001) Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) and Hopanes in Stranded Tar-balls on the Coasts of Peninsular Malaysia: Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Oil Pollution. , *Mar. Pollut. Bull.* vol.42, p.1357-1366.

Zakaria, M.P., H. Takada, S. Tsutsumi, A. Horinouchi, S. Tanabe, and A. Ismail (2002) Application of Biomarkers for Source Identification of Oil Pollution in The Straits of Malacca, Malaysia. *Environ. Sci. Technol.* vol.34, p.1189-1196.

Zimmermann, A.R., Canuel, E.A, 2002, A geological Record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments : anthropogenic influence on organic matter composition" *marine chemistry*, v.47, pp. 190-201

VII- Anexos:

a) Espectros de massas:

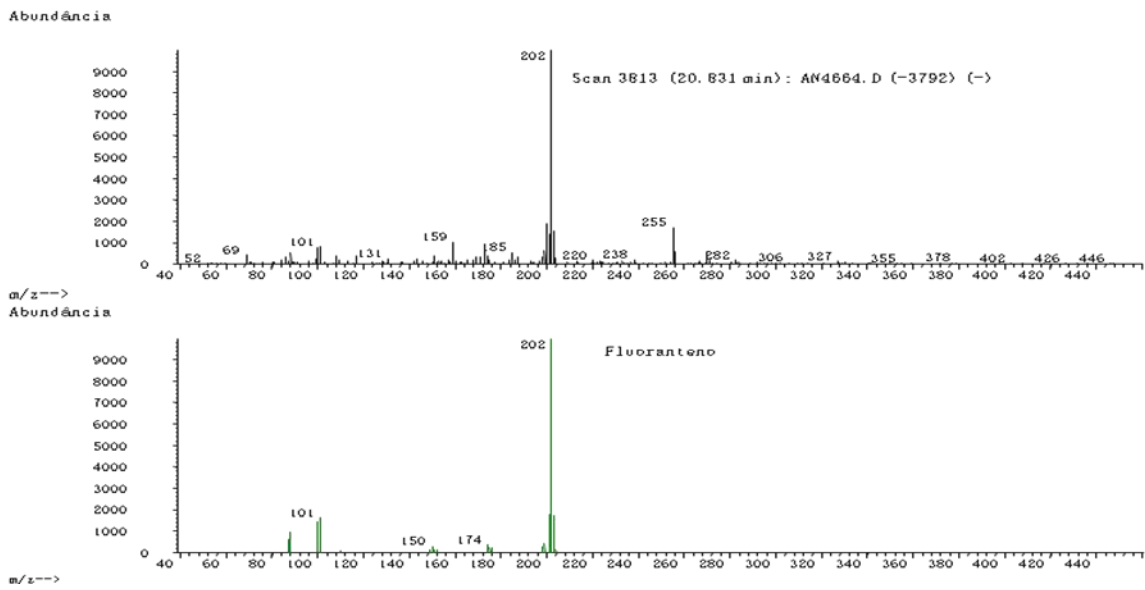


Figura 11: espectro de massas do Fluoranteno

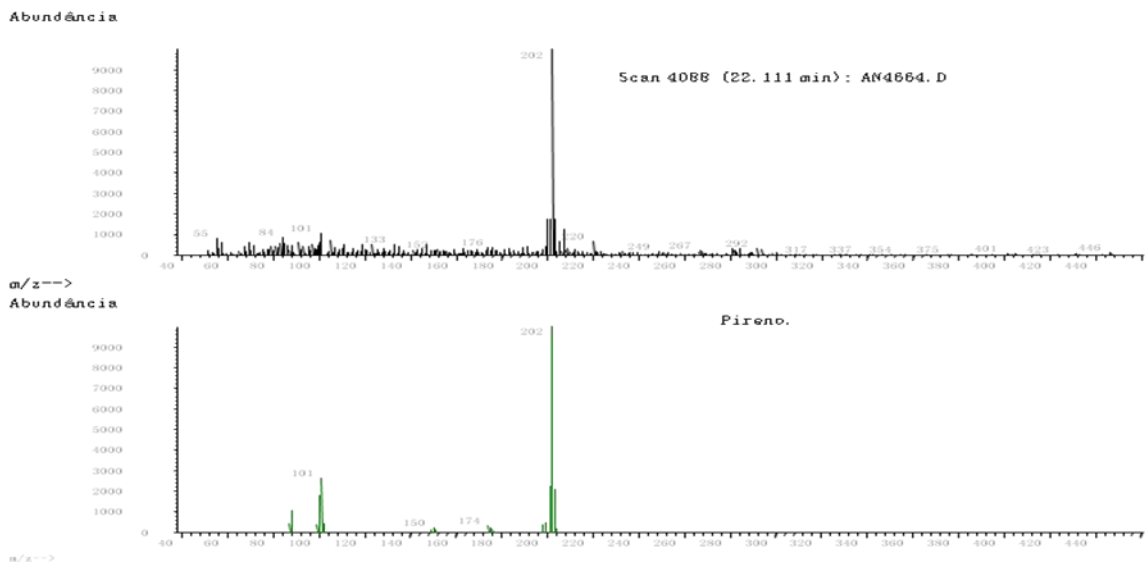


Figura 12: Espectro de massas do Pireno

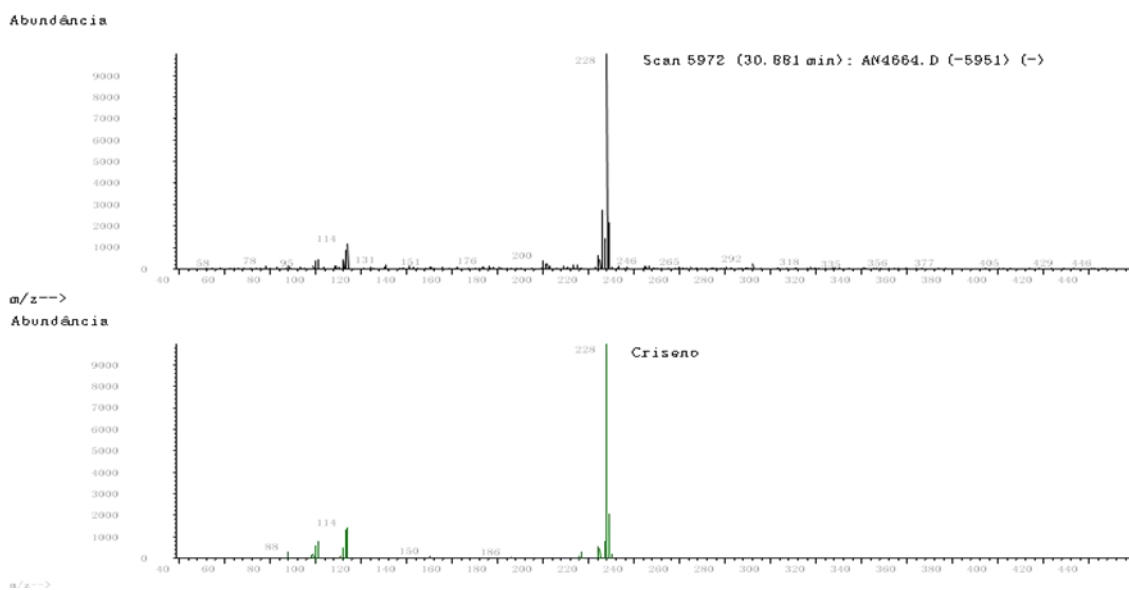


Figura 13: Espectro de massas do Criseno

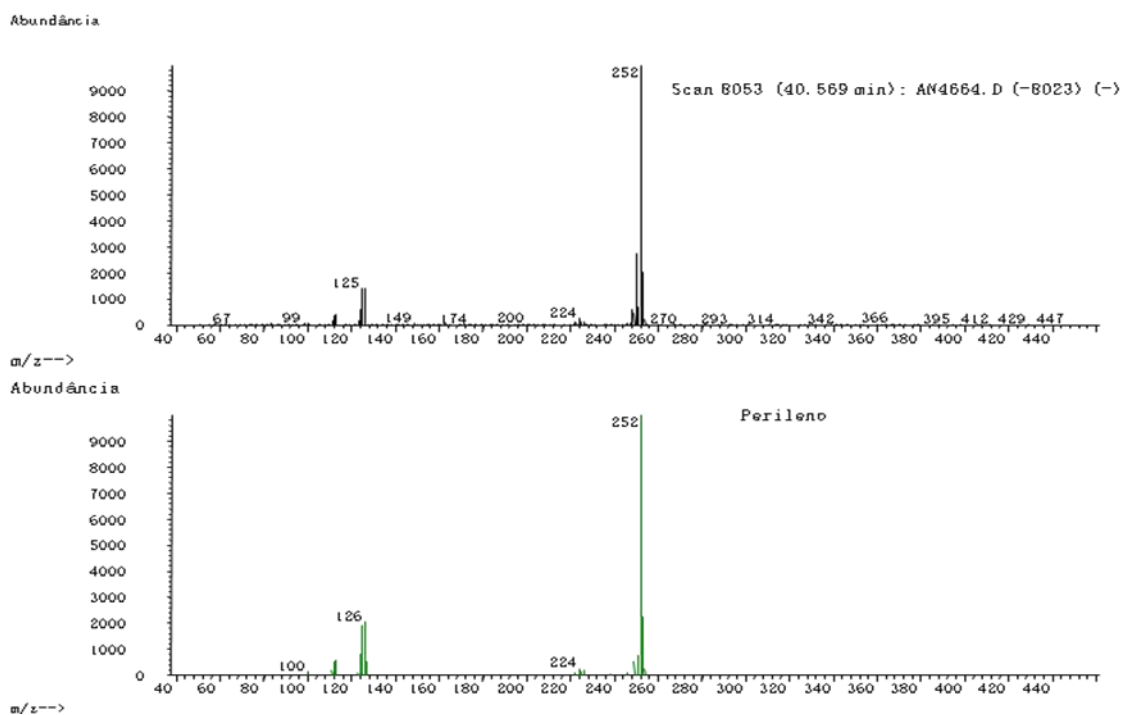


Figura 14: Espectro de massas do Perileno

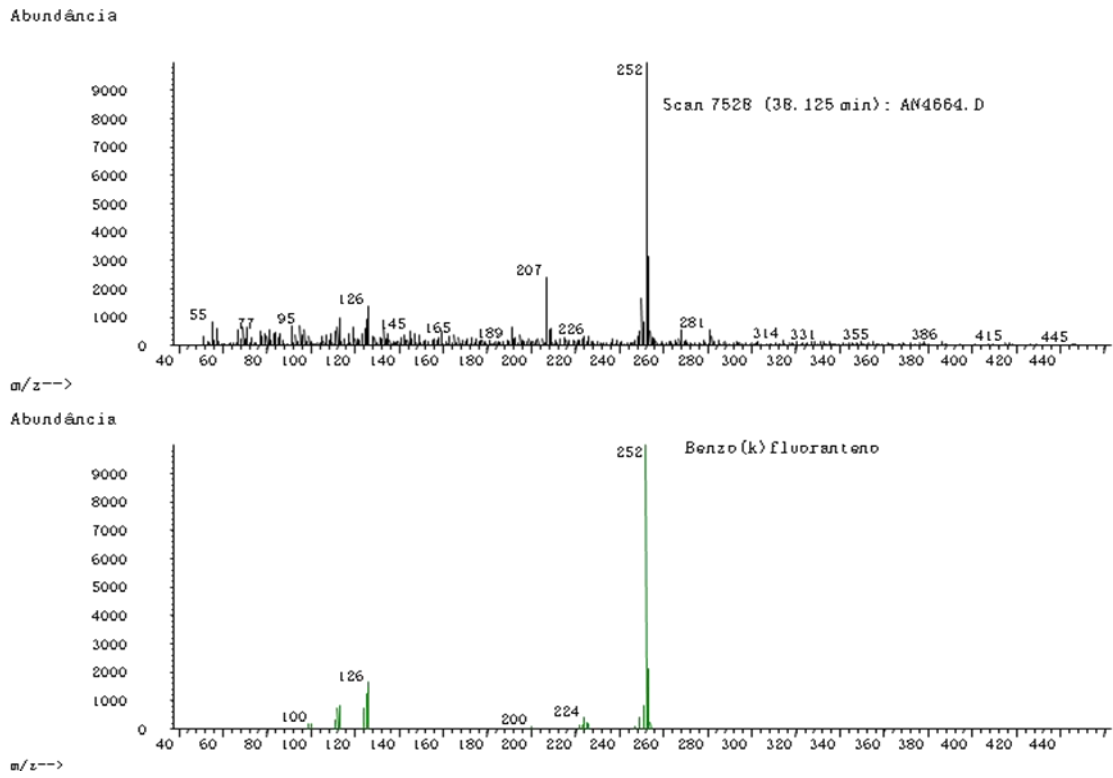


Figura 15: Espectro de massas do Benzo(k)fluoranteno.

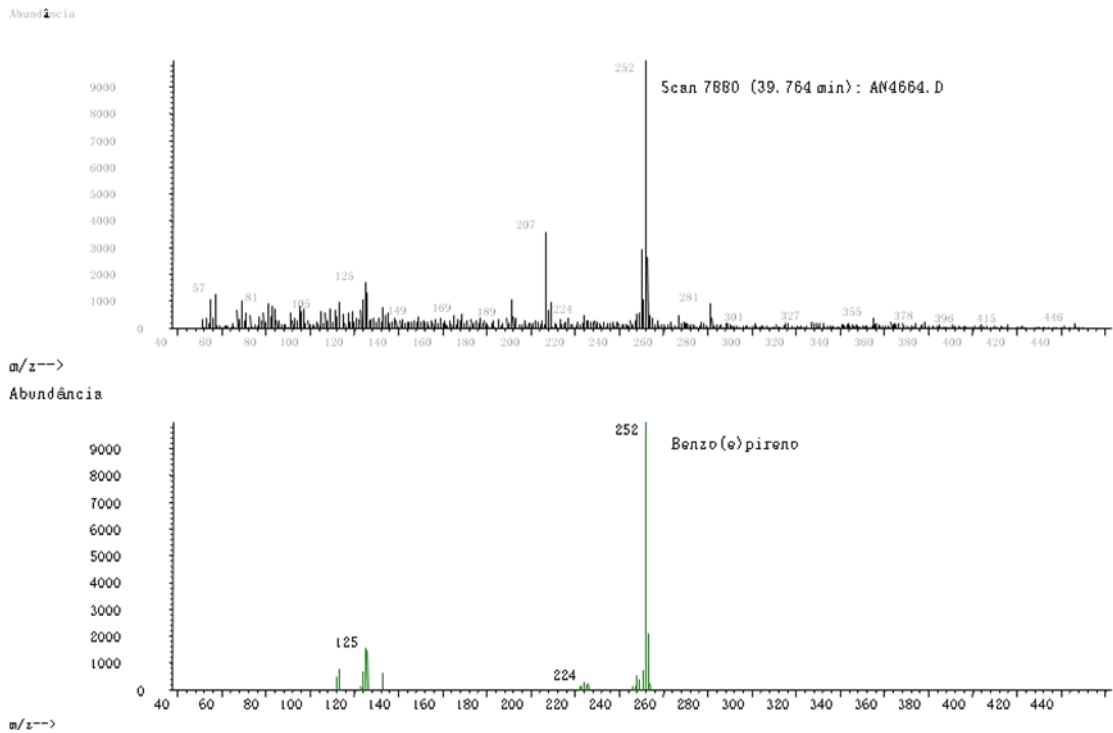


Figura 16: Espectro de massas do Benzo(e)pireno

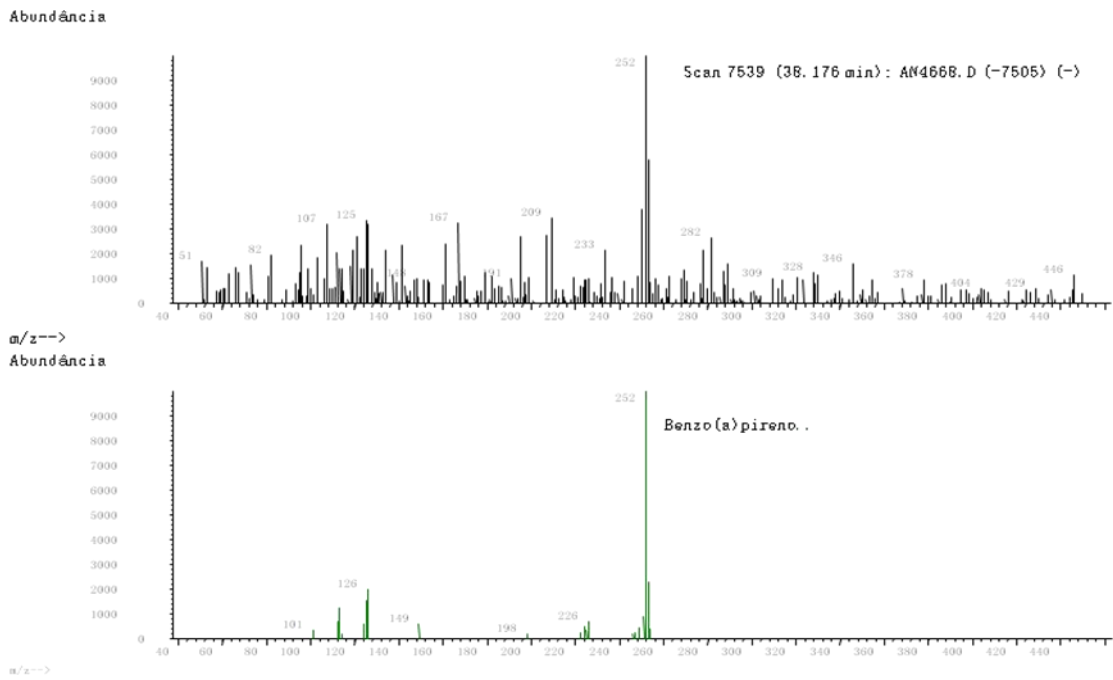


Figura 17: Espectro de massas do Benzo(a)Pireno

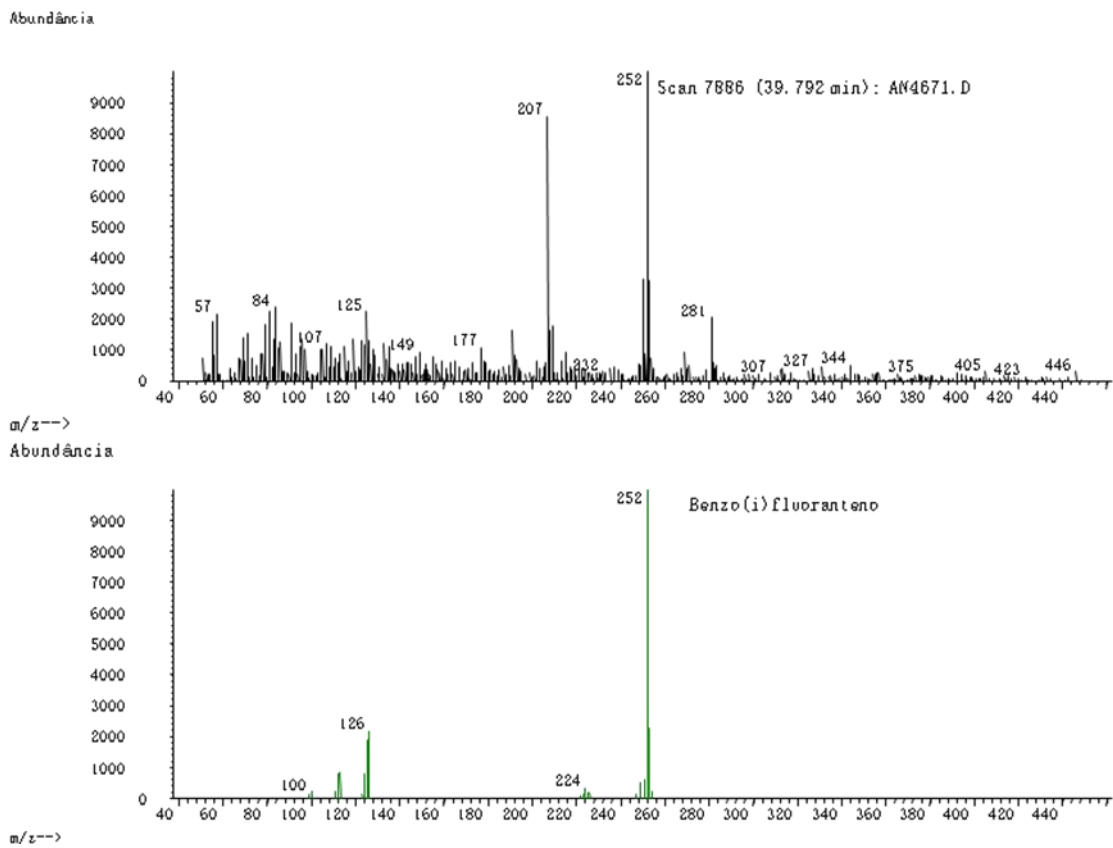


Figura 18: Espectro de massas do Benzo(i)fluoranteno

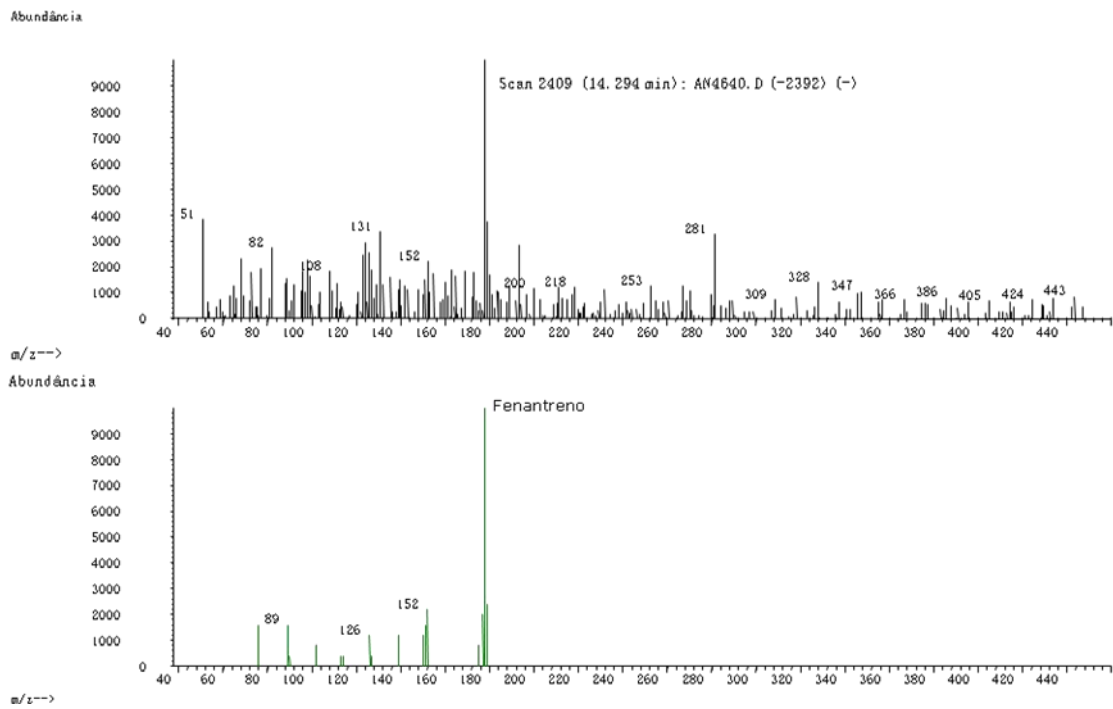


Figura 19: Espectro de massas do Fenantreno

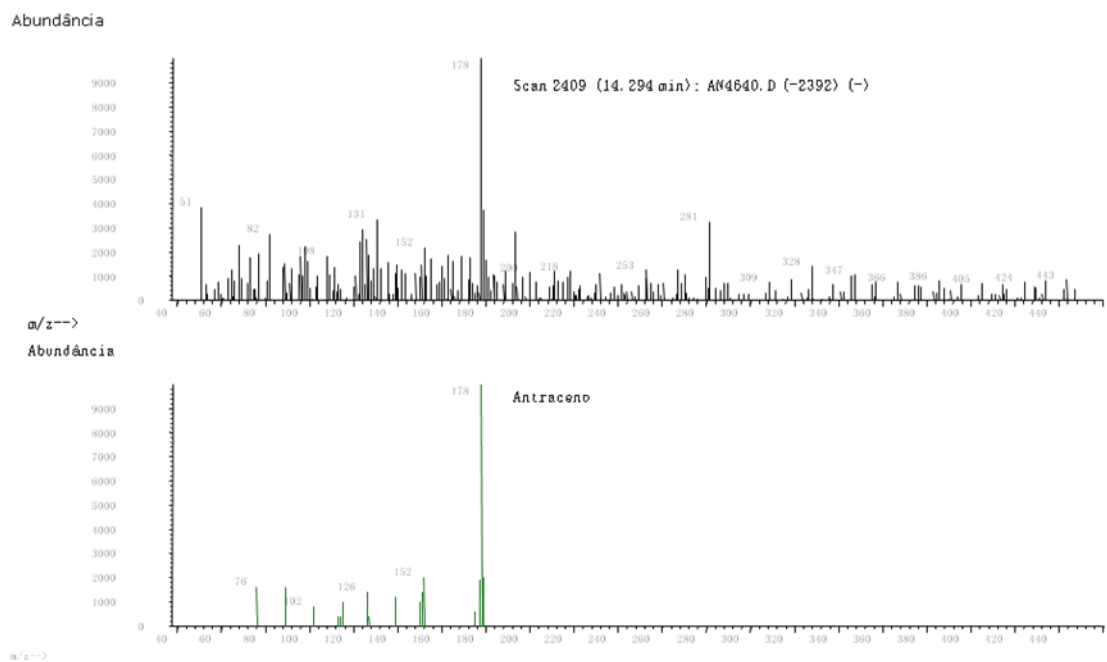


Figura 20: Espectro de massas do Antraceno

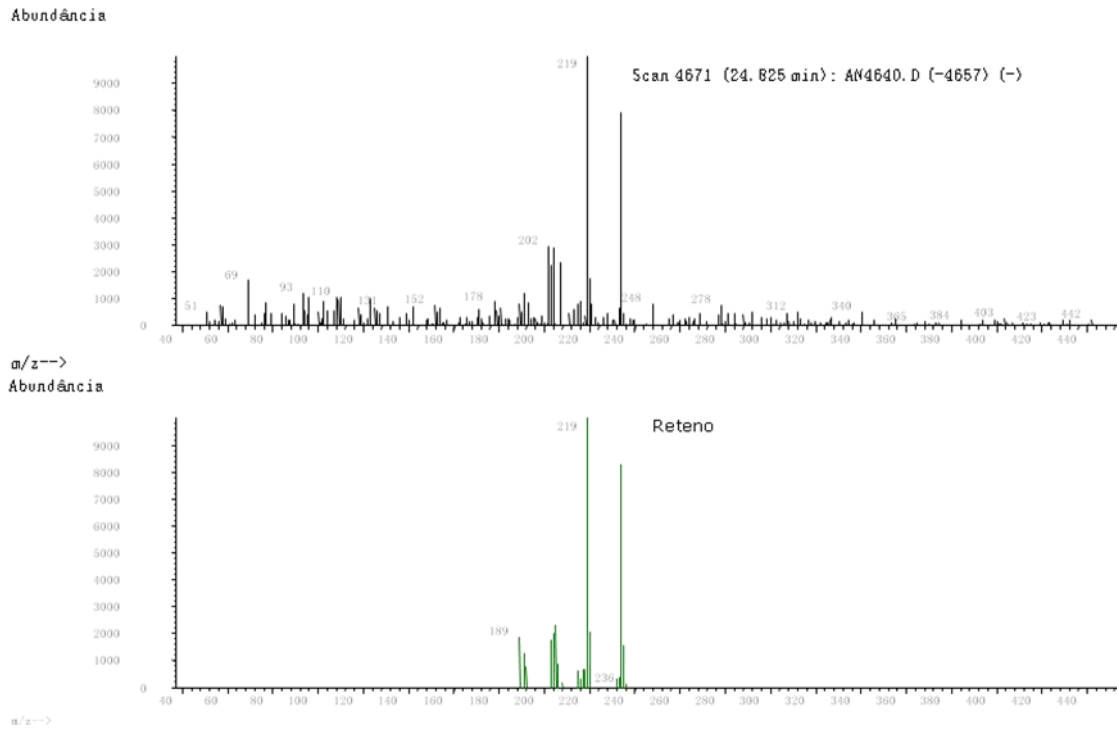


Figura 21: Espectro de massas do Reteno

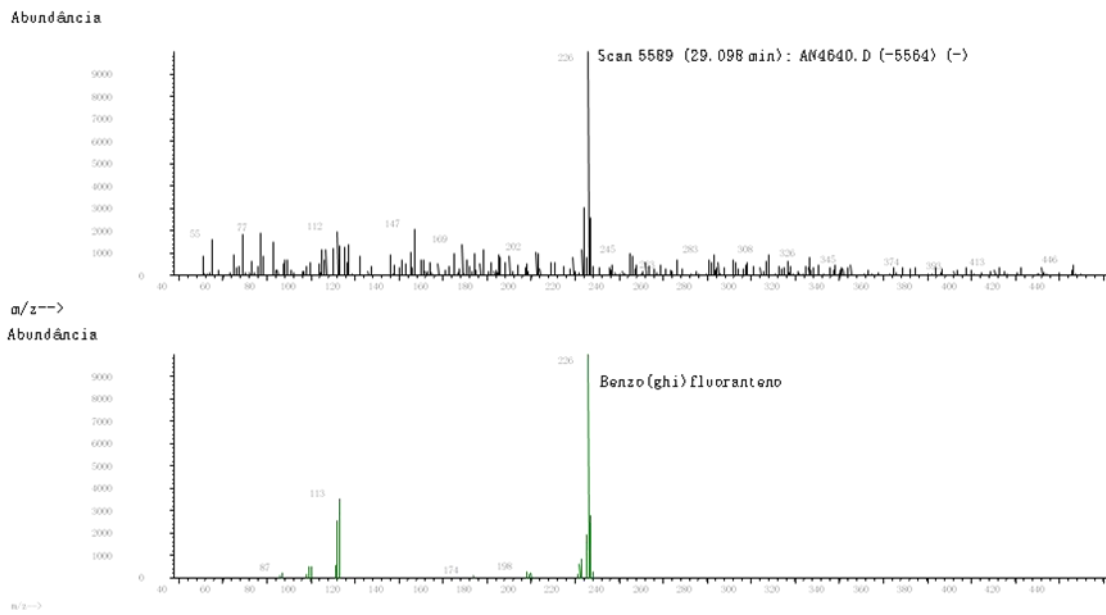


Figura 22: Espectro de massas do Benzo(g,h,i)fluoranteno

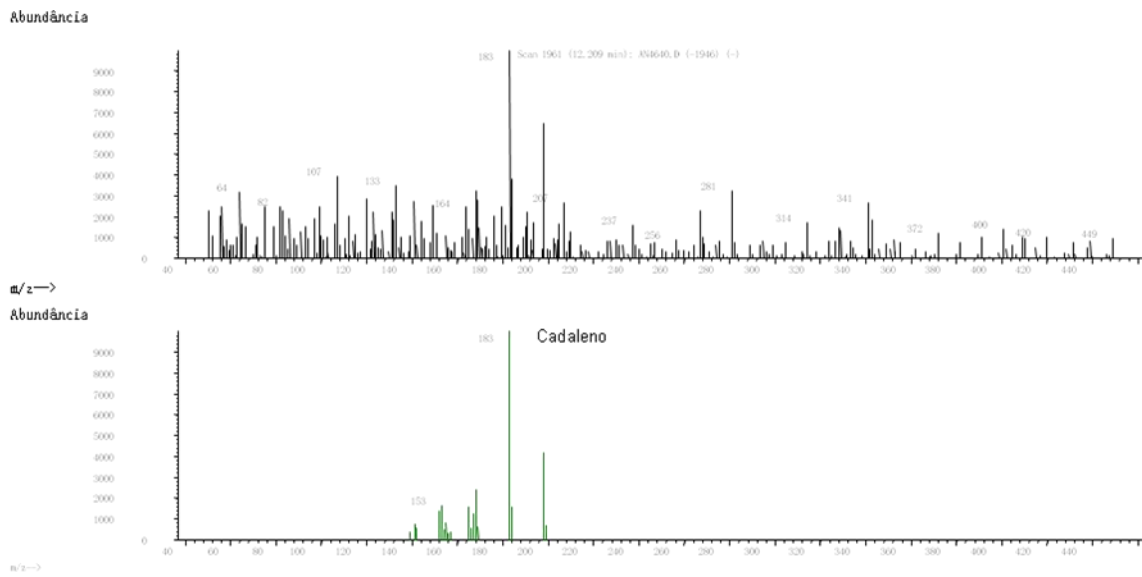


Figura 23: Espectro de massas do Cadaleno

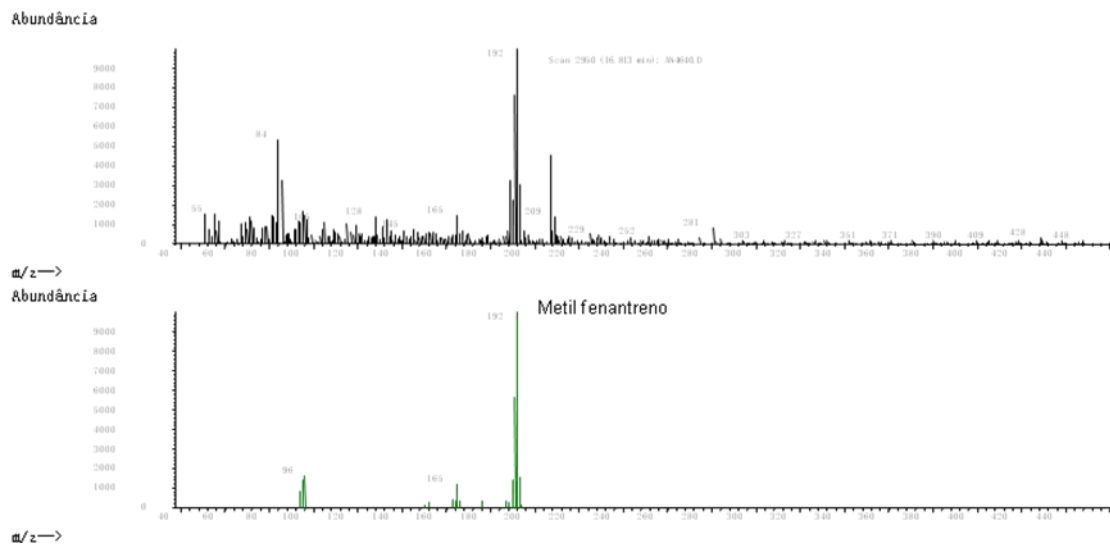


Figura 24: Espectro de massas do Metilfenantreno

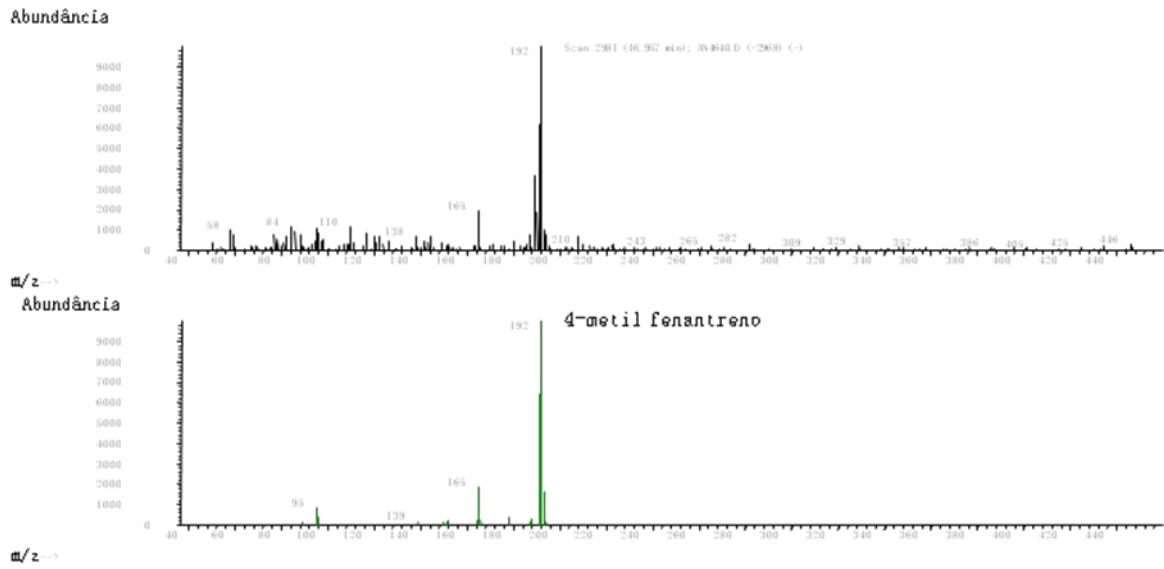


Figura 25: Espectro de massas do 4-metilfenantreno

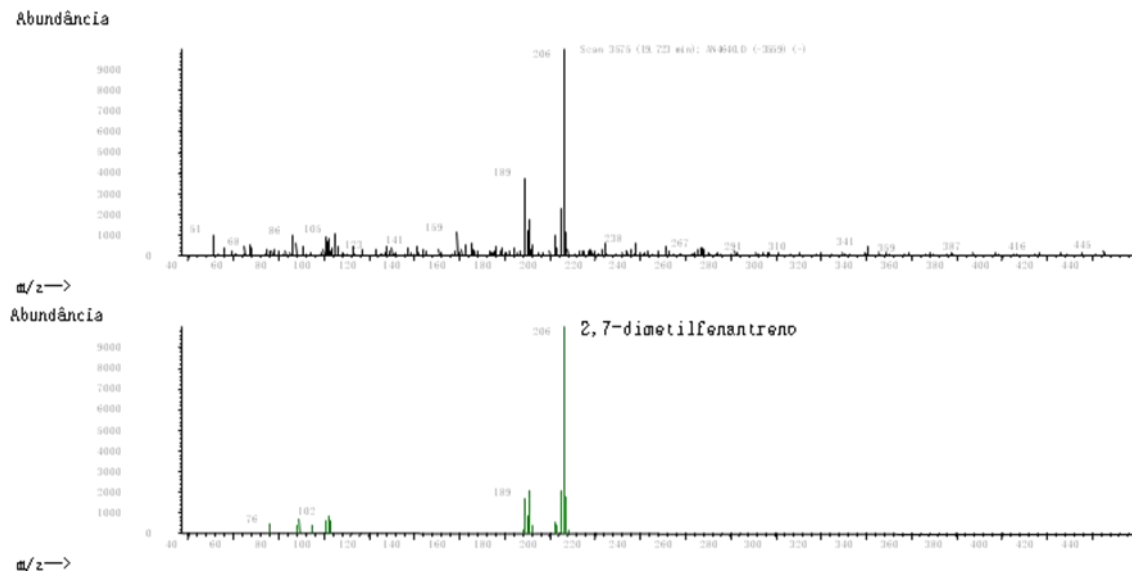


Figura 26: Espectro de massas do 2,7-dimetilfenantreno

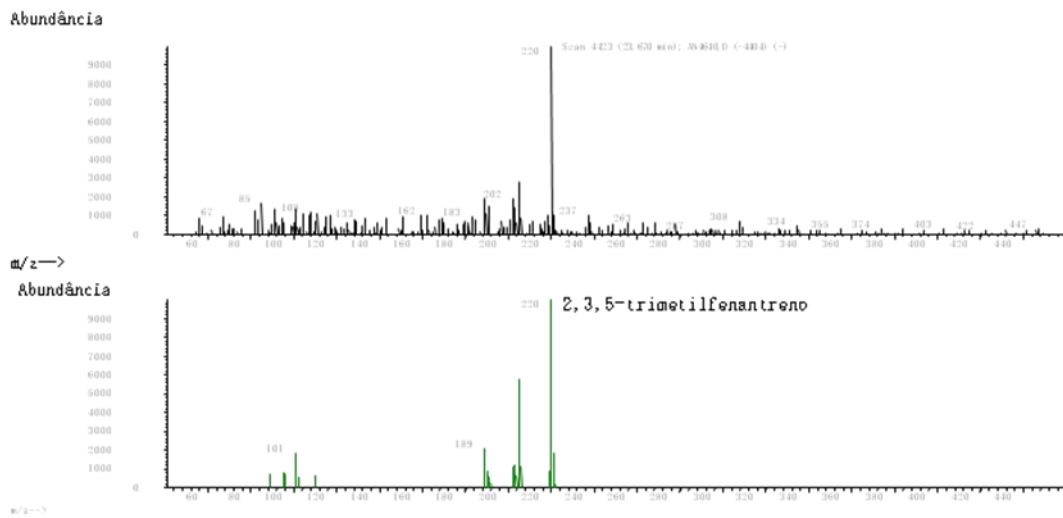


Figura 27: Espectro de massas do 2,3,5-trimetilfenantreno

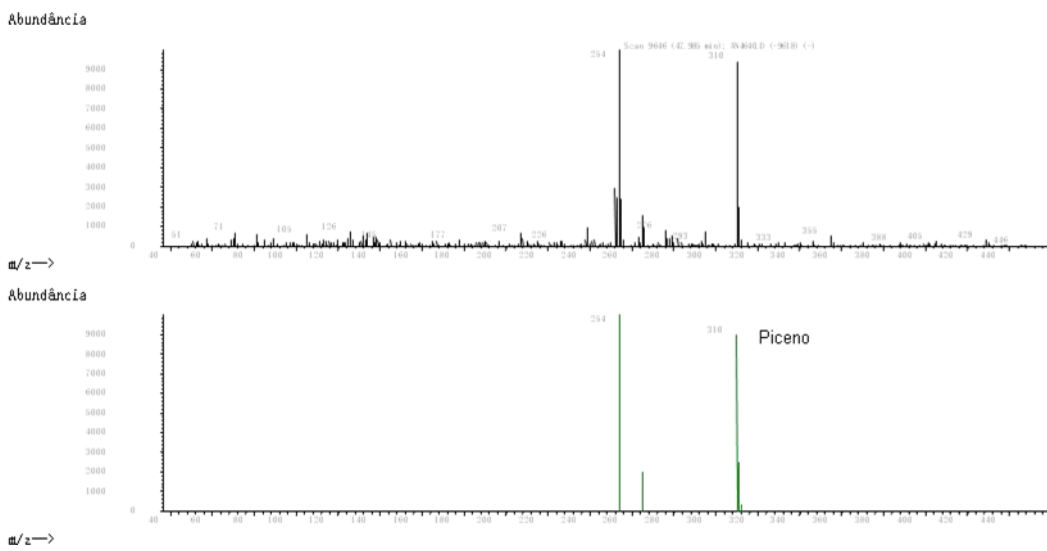


Figura 28: Espectro de massas do Piceno

Cromatograma de íons totais

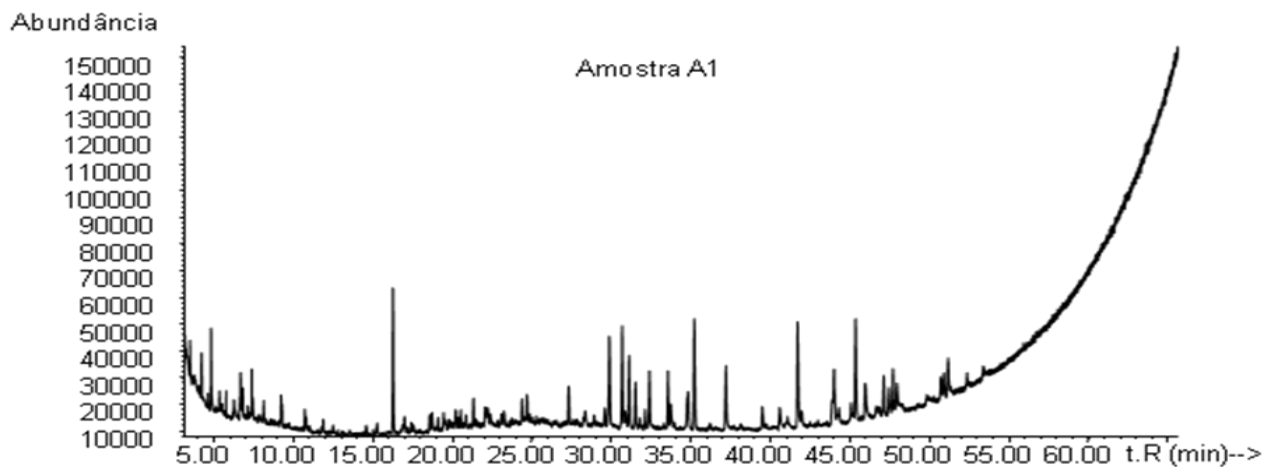


Figura 29: Cromatograma de íons totais da amostra 1: HPA's do poço 5, de 0 a 3 cm de profundidade

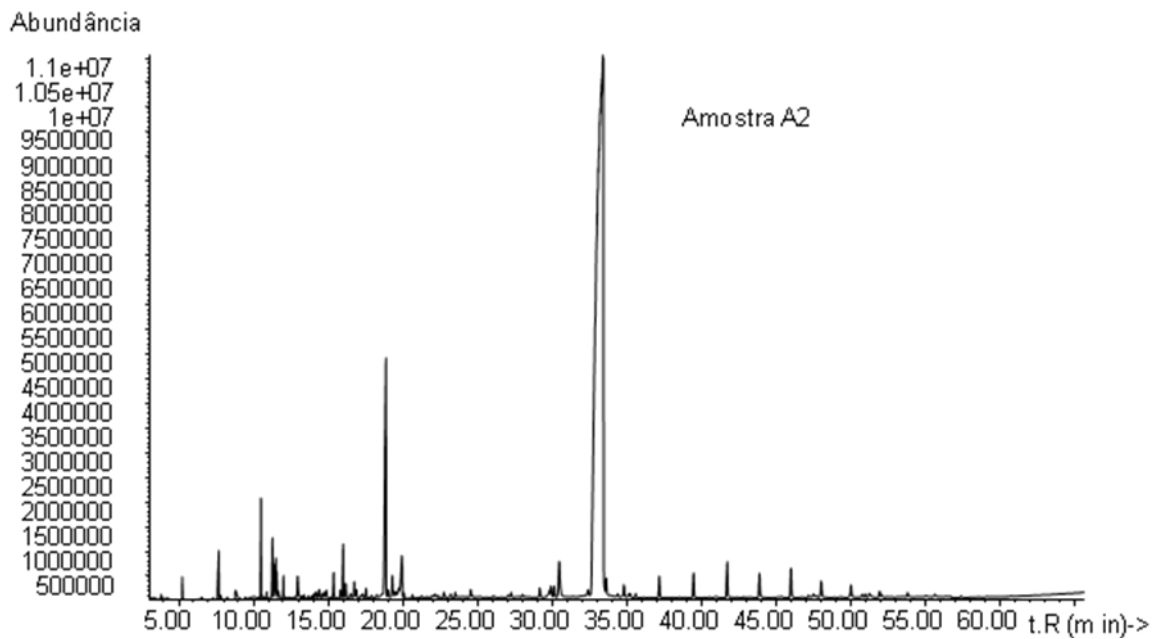


Figura 30: Cromatograma de íons totais da amostra 2: HPA's do poço 5, de 3 a 6 cm de profundidade

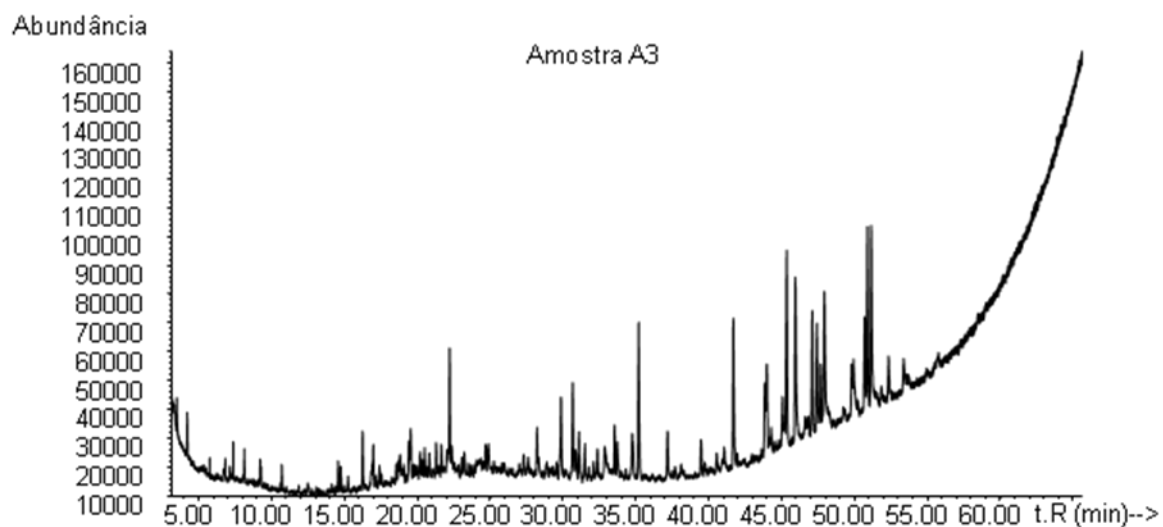


Figura 31: Cromatograma de íons totais da amostra 3: HPA's do poço 5, de 6 a 9 cm de profundidade.

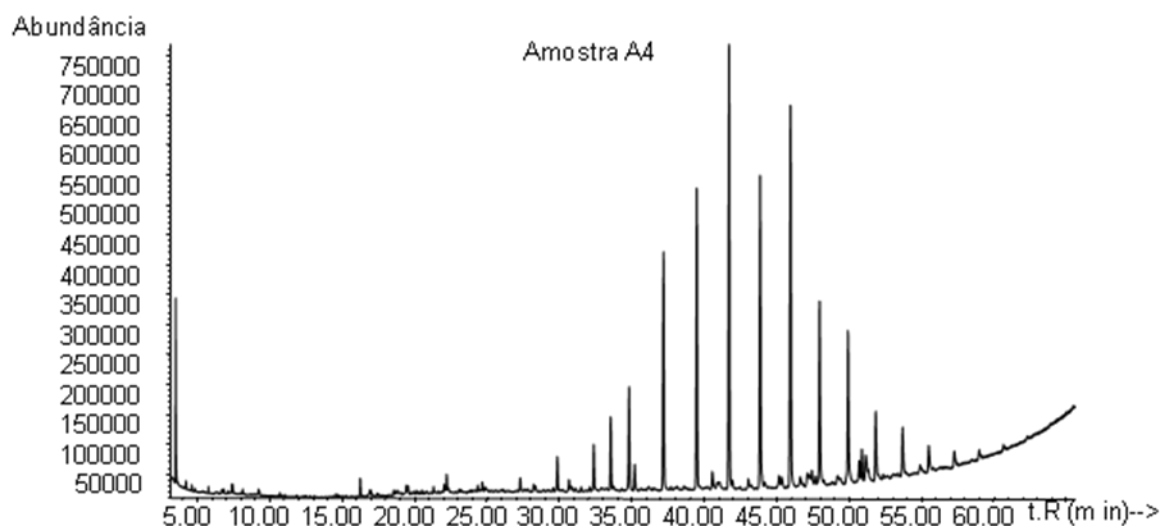


Figura 32: Cromatograma de íons totais da amostra 4: HPA's do poço 5, de 9 a 12 cm de profundidade

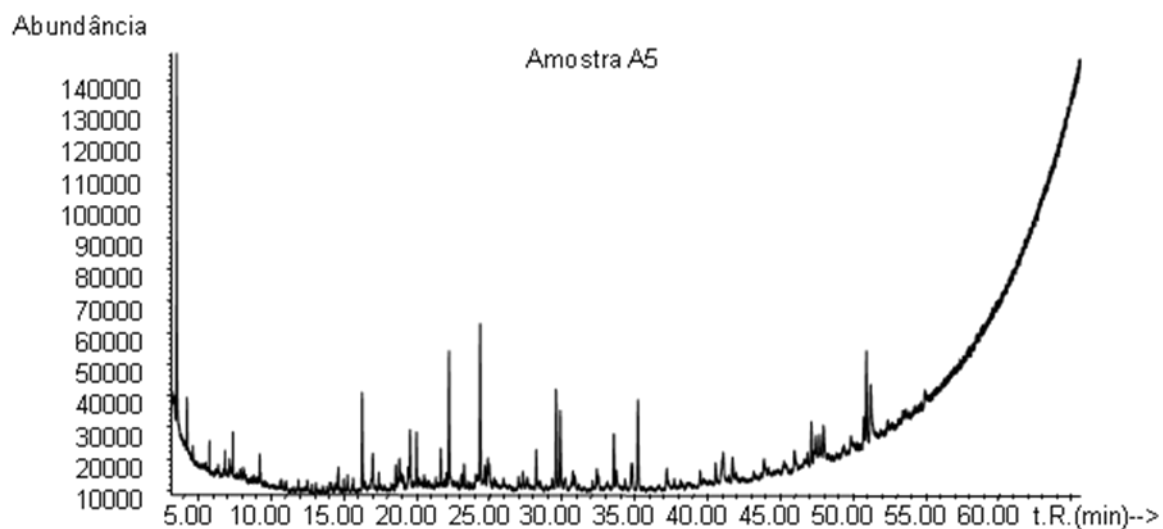


Figura 33: Cromatograma de íons totais da amostra 5: HPA's do poço 5, de 12 a 17 cm de profundidade

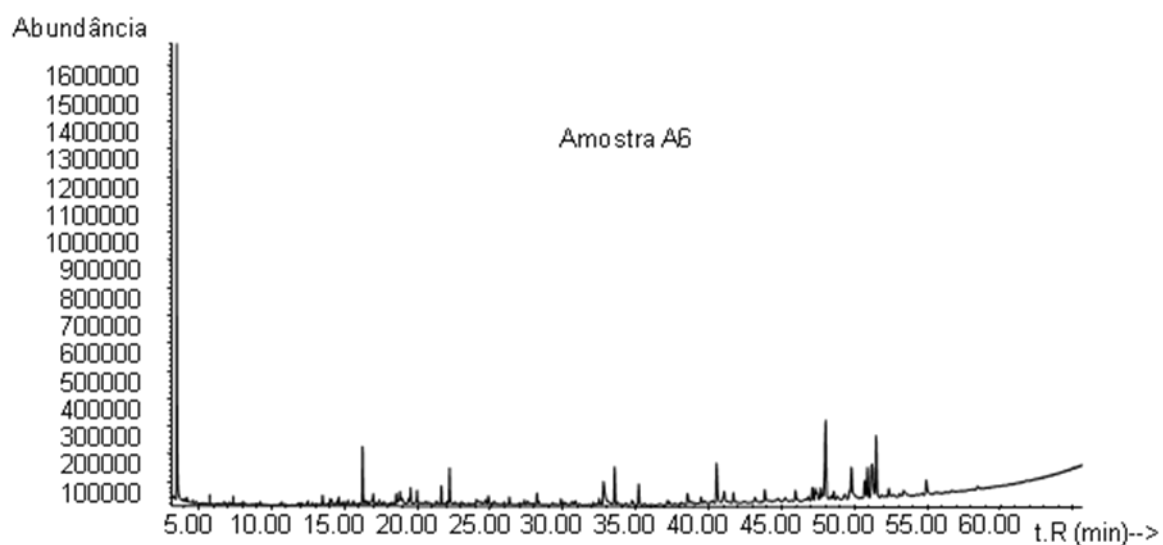


Figura 34: Cromatograma de íons totais da amostra 6: HPA's do poço 5, de 17 a 22 cm de profundidade

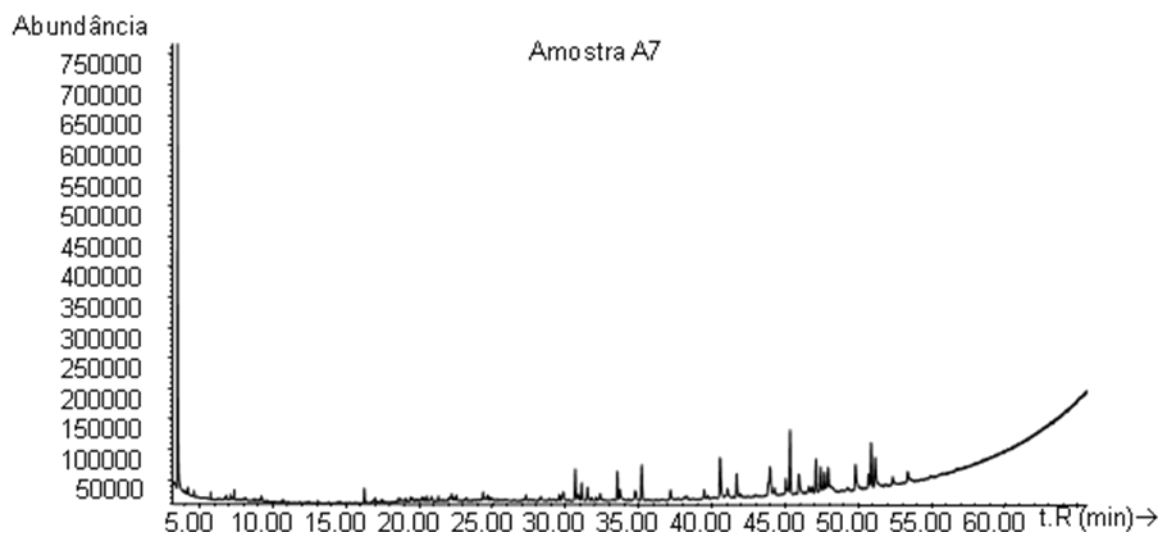


Figura 34: Cromatograma de íons totais da amostra 7: HPA's do poço 5, de 22 a 27 cm de profundidade

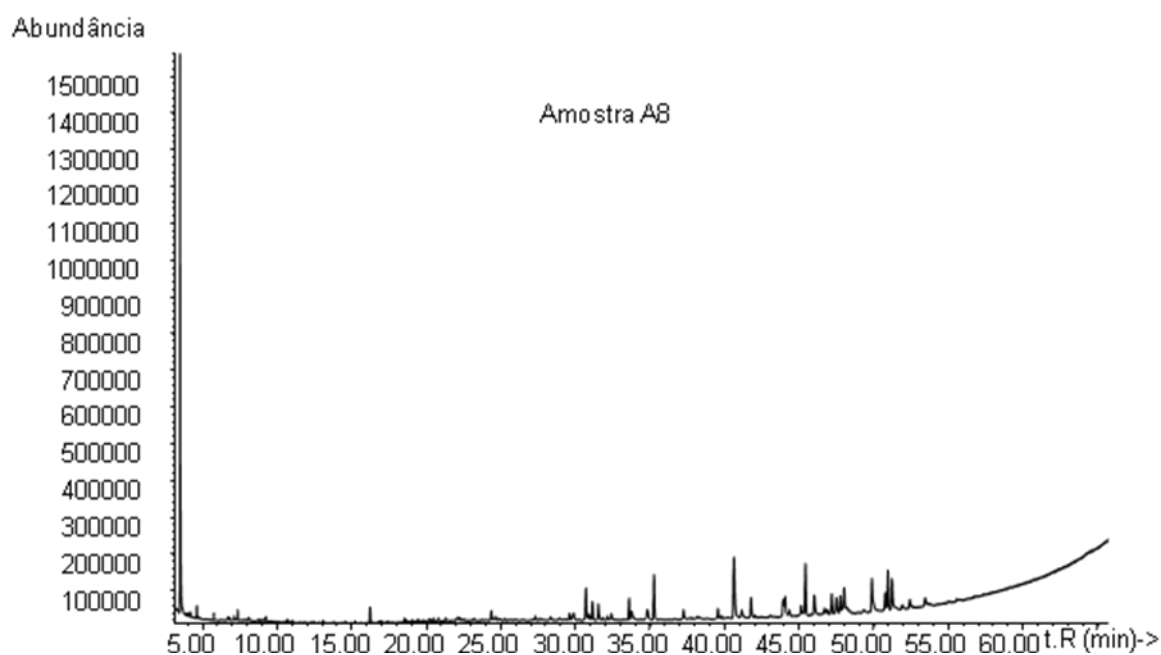


Figura 35: Cromatograma de íons totais da amostra 8: HPA's do poço 5, de 27 a 32 cm de profundidade

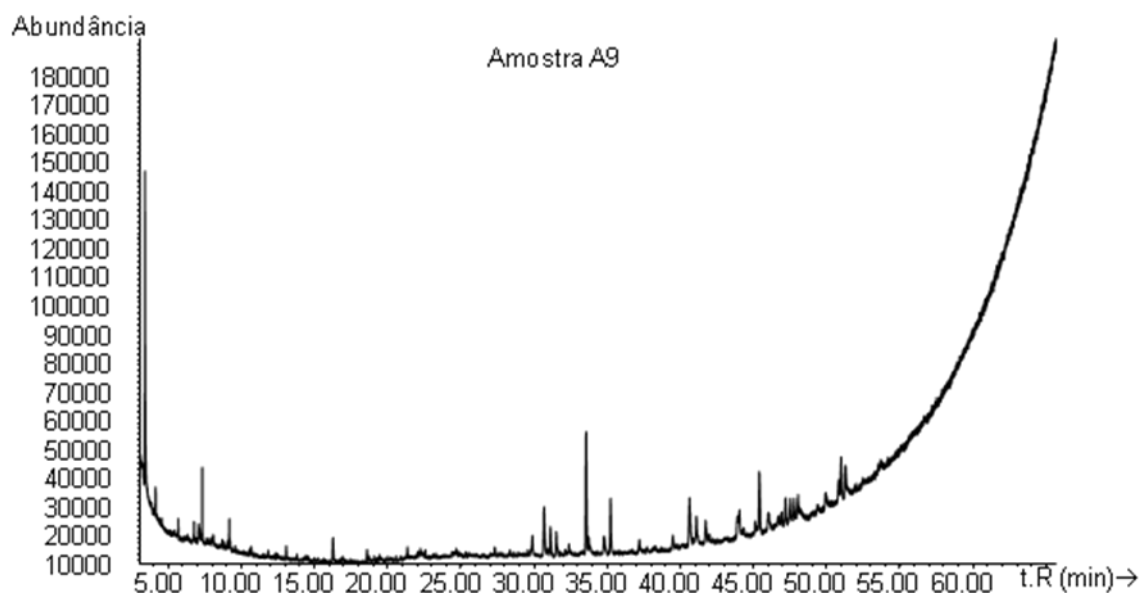


Figura 36: Cromatograma de íons totais da amostra 9: HPA's do poço 5, de 32 a 37 cm de profundidade

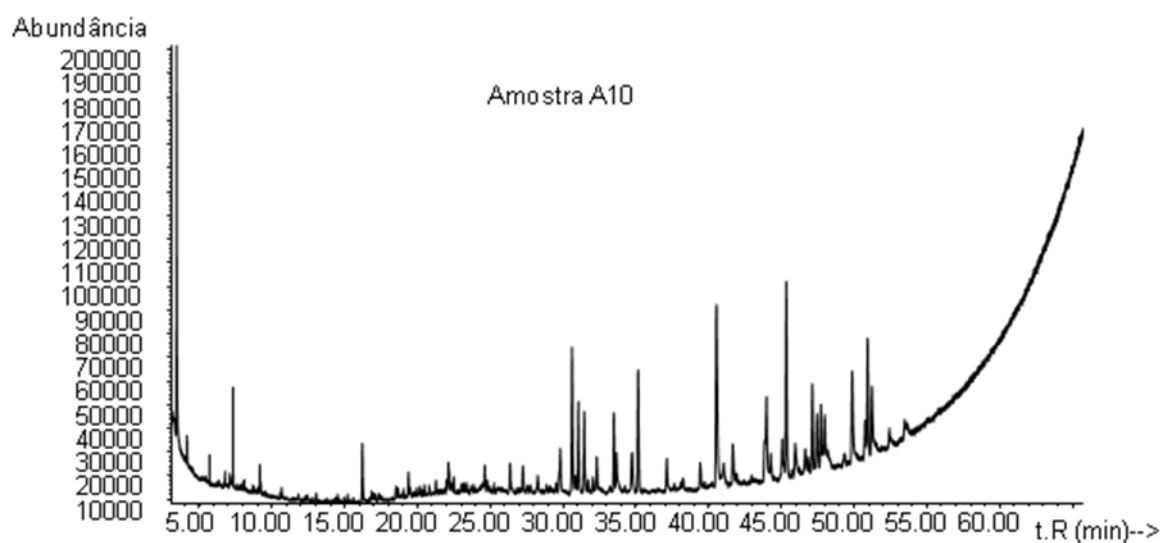


Figura 37: Cromatograma de íons totais da amostra 10: HPA's do poço 5, de 37 a 42 cm de profundidade.