



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Determinação de Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos na Matéria
Orgânica Sedimentar do Rio Amazonas e de Igarapés que Entrecortam
Parintins (AM)**

Mestranda: Andreza Pinheiro Nunes

Manaus/AM
10/2022

Andreza Pinheiro Nunes

**Determinação de Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos na Matéria
Orgânica Sedimentar do Rio Amazonas e de Igarapés que Entrecortam
Parintins (AM)**

Dissertação final apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal do Amazonas como requisito final para a
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Professora Doutora Giovana Anceski Bataglion.

Manaus/AM
10/2022

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

N972d Nunes, Andreza Pinheiro
Determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos na
matéria orgânica sedimentar do rio Amazonas e de igarapés que
entrecortam Parintins (AM) / Andreza Pinheiro Nunes . 2022
76 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Giovana Anceski Bataglioni
Dissertação (Mestrado em Química - Analítica) - Universidade
Federal do Amazonas.

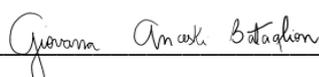
1. n-Alcanos. 2. Hopanos. 3. HPAs. 4. Queimadas. 5. Amazônia.
I. Bataglioni, Giovana Anceski. II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

*Determinação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos
na matéria orgânica sedimentar do Rio Amazonas e de
igarapés que entrecortam Parintins (AM)*

ANDREZA PINHEIRO NUNES

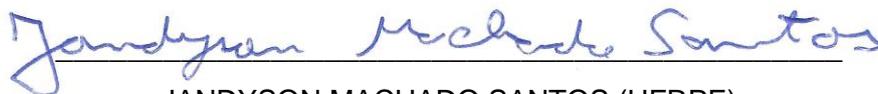
Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre (a) em Química.

Aprovada em, 18 de outubro de 2022.



GIOVANA ANCESKI BATAGLION (PPGQ/UFAM)

Presidente/Orientadora



JANDYSON MACHADO SANTOS (UFRPE)

Membro Externo



MARCO ANTÔNIO DOS SANTOS FARIAS (UFSCAR)

Membro Externo

Universidade Federal do Amazonas
Manaus, 18 de outubro de 2022.

RESUMO

As queimadas na Amazônia estão intimamente ligadas ao desflorestamento que impacta negativamente a biodiversidade e o clima. Além disso, o material particulado gerado durante a queima da vegetação contém uma série de compostos nocivos à saúde humana, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Tais compostos também são gerados durante a queima de combustíveis fósseis e/ou uso de produtos derivados de petróleo. Nesse contexto, este projeto visa avaliar a composição química da matéria orgânica (MO) sedimentar de corpos aquáticos do município de Parintins (AM) a fim de investigar a contribuição de fontes pirogênicas e pirolíticas. Para isso, foram coletadas vinte e quatro amostras de sedimentos superficiais distribuídas nos seguintes corpos aquáticos: Rio Amazonas, Lagoa da Francesa, Lago Macurany, Lagoa Azul, Lago do Areal, Lago Parananema e Lago do Aninga. A partir da liofilização do sedimento, extração da MO e fracionamento em coluna aberta, obteve-se frações individuais contendo hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e hopanos) ou HPAs. Tais compostos foram determinados quantitativamente por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas usando o método de monitoramento seletivo de íons. A quantificação dos *n*-alcanos e HPAs foi realizada pelo método de padronização interna usando homólogos deuterados. Uma série de *n*-alcanos de *n*-C₁₇ a *n*-C₃₇ foi identificada, sendo os perfis de distribuição indicativos de diferentes fontes de MO, incluindo plantas aquáticas e terrestres. As concentrações de *n*-alcanos totais foram similares para as amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins (2,11 a 11,07 µg g⁻¹) e do Rio Amazonas (3,37 a 9,64 µg g⁻¹). Os valores de razões diagnósticas indicam predomínio de *n*-alcanos biogênicos provenientes de vegetação terrestre, porém os valores foram baixos para uma área circundada por floresta, sugerindo uma importante contribuição de MO proveniente de produtos fósseis e de combustão e/ou da ciclagem por microorganismo. A presença de hopanos com predomínio da configuração mais termodinamicamente estável 17 α (H),21 β (H) e 22 S confirma o aporte de MO de origem fóssil nos ambientes estudados. De modo geral, as concentrações de HPAs totais foram maiores nas amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins (4,37 a 1312,25 ng g⁻¹) em relação às aquelas do Rio Amazonas (30,40 e 425,17 ng g⁻¹). A predominância de HPAs com quatro e cinco anéis aliada às razões diagnósticas indicam forte contribuição de MO proveniente da queima de biomassa vegetal e de produtos fósseis.

Palavras-chave: *n*-Alcanos, Hopanos, HPAs, Queimadas, Amazônia.

ABSTRACT

Fires in the Amazon are closely linked to deforestation, which negatively impacts biodiversity and the climate. Additionally, the particulate matter generated during vegetation burning contains various compounds harmful to human health, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). These compounds are also generated during the combustion of fossil fuels and/or the use of petroleum-derived products. In this context, this project aims to evaluate the chemical composition of the sedimentary organic matter (OM) of water bodies in the municipality of Parintins (AM) to investigate the contribution of pyrogenic and pyrolytic sources. For this purpose, twenty-four surface sediment samples were collected from the following water bodies: Amazon River, Lagoa da Francesa, Macurany Lake, Lagoa Azul, Areal Lake, Parananema Lake, and Aninga Lake. Through the lyophilization of the sediment, OM extraction, and open-column fractionation, individual fractions containing aliphatic hydrocarbons (*n*-alkanes and hopanes) or PAHs were obtained. These compounds were quantitatively determined by gas chromatography-mass spectrometry using the selective ion monitoring method. The quantification of *n*-alkanes and PAHs was performed using the internal standardization method with deuterated homologs. A series of *n*-alkanes from *n*-C17 to *n*-C37 was identified, with distribution profiles indicative of different OM sources, including aquatic and terrestrial plants. The total *n*-alkane concentrations were similar for sediment samples from water bodies intersecting Parintins (2.11 to 11.07 $\mu\text{g g}^{-1}$) and the Amazon River (3.37 to 9.64 $\mu\text{g g}^{-1}$). Diagnostic ratio values indicate a predominance of biogenic *n*-alkanes from terrestrial vegetation; however, the values were low for an area surrounded by forest, suggesting a significant contribution of OM from fossil products and combustion and/or cycling by microorganisms. The presence of hopanes with a predominance of the more thermodynamically stable $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$, and 22S configurations confirms the input of fossil-derived OM in the studied environments. Overall, total PAH concentrations were higher in samples from water bodies intersecting Parintins (4.37 to 1312.25 ng g^{-1}) compared to those from the Amazon River (30.40 to 425.17 ng g^{-1}). The predominance of four- and five-ring PAHs, along with diagnostic ratios, indicates a strong contribution of OM from biomass burning and fossil products.

Keywords: *n*-Alkanes, Hopanes, PAHs, Fires, Amazon.

AGRADECIMENTOS

Grandemente, meu coração é grato a Deus, pelo amor imenso e cuidado que tem comigo e pelas pessoas maravilhosas que me proporcionou a conhecer.

Agradeço aos meus pais, Francisco Alberto e Maria Eliane, por estarem comigo me ouvindo e dando força e acreditando nos meus objetivos e sonhos sempre.

A professora Giovana Anceski Bataglioni, por ser maravilhosa em me aceitar como orientanda no seu grupo de pesquisa e me ensinar e esclarecer minha mente em cada orientação.

A Gabriele Feitosa, por me ouvir sendo uma boa amiga.

A todos do grupo de pesquisa, principalmente aos meus colegas Otorvan e Moacir.

E a todos que me ajudaram de forma direta e indiretamente.

**Tudo posso naquele que me fortalece.
(Filipenses 4:13)**

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Antraceno
Ac	Acenafteno
Acl	Acenaftileno
ACL	Comprimento médio de cadeia (acrônimo em inglês para <i>average chain length</i>)
AMM	Alta massa molecular
APAs	Áreas de Proteção Ambiental
BaA	Benzo[<i>a</i>]antraceno
BaFl	Benzo[<i>a</i>]fluoranteno
BaP	Benzo[<i>a</i>]pireno
BghiPer	Benzo[<i>ghi</i>]perileno
BkFl	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
BMM	Baixa massa molecular
C ₂₉ αβ	17α(H),21β(H)-30-norhopano
C ₂₉ Ts	18α(H),21β(H)-30-norneohopano
C ₃₀ αβ	17α(H),21β(H)-hopano
C ₃₀ βα	17β(H),21α(H)-hopano
C ₃₀ ββ	17β(H),21β(H)-hopano
C ₃₁ αβ-R/S	17α(H),21β(H)-31-homohopano
C ₃₂ αβ-R/S	17α(H),21β(H)-32-bis-homohopano
C ₃₃ αβ-R/S	17α(H),21β(H)-33-tris-homohopano
C ₃₄ αβ-R/S	17α(H),21β(H)-34-tetrakis-homohopano
C ₃₅ αβ-R/S	17α(H),21β(H)-35-pentakis-homohopano
CC	Corrente contínua
Cri	Criseno
DahA	Dibenzo[<i>ah</i>] antraceno
DCM	Diclorometano
EI	Ionização por elétrons (acrônimo em inglês para <i>electron ionization</i>)
F	Fenantreno
F1	Fração 1

F2	Fração 2
Fl	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
GC–MS	Cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (acrônimo do inglês <i>gas chromatography–mass spectrometry</i>)
HAs	Hidrocarbonetos alifáticos
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IA/AI	Índice de alcanos (acrônimo em inglês para <i>alkane index</i>)
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IcdP	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno
INPA	Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia
IPC/CPI	Índice preferencial de carbono (acrônimo em inglês para <i>carbon preference index</i>)
LAPEC	Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustível
MeOH	Metanol
MO	Matéria orgânica
Naf	Naftaleno
P	Pireno
P _x	Pontos de coleta dos corpos aquáticos de Parintins
P _{aq}	Proxy de <i>n</i> -alcanos de macrófitas aquáticas
RA	Rio Amazonas
AF	Alta frequência
RTA/TAR	Razão terrestre-aquático (acrônimo em inglês para <i>terrestrial-aquatic ratio</i>)
SRM	Material de Referência padrão (acrônimo do inglês <i>standard reference material</i>)
UCM	Mistura complexa não resolvida (acrônimo do inglês <i>unresolved complex mixture</i>)
UFAM	Universidade Federal do Amazonas
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (acrônimo do inglês <i>United States Environmental Protection Agency</i>)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fontes e dinâmicas da MO em ambientes aquáticos. Fonte: a autora.	8
Figura 2. Esquema demonstrativo da divisão dos hidrocarbonetos e alguns exemplos das classes dos alifáticos e aromáticos. Fonte: a autora.	10
Figura 3. Durante o processo de diagênese, hopanoides oxigenados, como o C ₃₅ bacteriohopanotetrol, transformam-se em hopanos. Fonte: adaptado de KILLOPS & KILLOPS, 2005; ZIMMER, 2016.	17
Figura 4. Estrutura de norhopanos e homohopanos. Fonte: adaptado de KILLOPS; KILLOPS, 2005.	18
Figura 5. Estrutura química dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA. Fonte: a autora.	20
Figura 6. Representação da instrumentação de GC-MS. Fonte da imagem: (MBUGHUNI et al., 2016).	29
Figura 7. Analisador de massas do tipo quadrupolo. Imagem de (MELO, 2018).	30
Figura 8. Vista da orla da cidade de Parintins mostrando o principal meio de transporte intermunicipal: barcos de grande e médio porte. Fonte: a autora.	31
Figura 9. Área de estudo e locais de amostragem de sedimentos superficiais no Rio Amazonas (RA) e em corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P _x). Fonte: a autora.	32
Figura 10. Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustível (LAPEC) localizado no setor sul da UFAM. Fonte: a autora.	34
Figura 11. Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Vegetal, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Fonte: a autora.	35
Figura 12. Concentrações totais de n-alcenos em amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos que entrecortam a cidade de Parintins (a) e do Rio Amazonas, na orla da cidade (b).	39
Figura 13. Perfis de distribuição de n-alcenos para amostras de sedimentos representativas da área de estudo, sendo P1, P3, P6 e P15 sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins, e RA1 e RA3 sedimentos do Rio Amazonas, na orla de Parintins.	41
Figura 14. Perfil de distribuição de hopanos para a amostra de P1, representativa da área de estudo – corpos aquáticos que entrecortam Parintins e Rio Amazonas. O cromatograma apresentado é uma ampliação para a faixa de tempo de retenção de 50,0 a 62,5 min, o qual foi extraído para o íon de m/z 191 característico para os triterpenos pentacíclicos. Identificação: C ₂₇ Ts: 18α(H)22,29,30-tris-	

norneohopano; C₂₇ Tm: 17 α (H)-22,29,30-tris-norhopano; C₂₉ $\alpha\beta$: 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano; C₂₉ Ts: 18 α (H),21 β (H)-30-norneohopano; C₃₀ $\alpha\beta$: 17 α (H),21 β (H)-hopano; C₃₀ $\beta\alpha$: 17 β (H),21 α (H)-hopano; C₃₁ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)31-homohopano-22S; C₃₁ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-31-homohopano-22R; C₃₀ $\beta\beta$: 17 β (H),21 β (H)-hopano; C₃₂ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)32-bis-homohopano-22S; C₃₂ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-32-bis-homohopano-22R; C₃₃ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)-33-tris-homohopano22S; C₃₃ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-33-tris-homohopano-22R; C₃₄ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)-34-tetrakis-homohopano-22S; C₃₄ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-34-tetrakis-homohopano-22R; C₃₅ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)-35-pentakis-homohopano-22S; C₃₅ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-35-pentakis-homohopano-22R.....45

Figura 15. Concentrações totais de HPAs em amostras de sedimento de corpos aquáticos que entrecortam a cidade de Parintins (a) e do Rio Amazonas, na orla da cidade (b).48

Figura 16. Distribuição relativa de HPAs de 2 a 6 anéis para amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins (a) e do Rio Amazonas (b).51

Figura 17. Gráfico de PCA mostrando as similaridades entre as amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P_x) e do Rio Amazonas (RA) com base nas concentrações de *n*-alcanos e HPAs.....54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Índices e razões utilizados em estudos com n-alcenos em ambientes aquáticos.	13
Tabela 2. n-Alcenos com as maiores concentrações (C _{máx}) e os valores de IPC observados para diferentes fontes de MO.....	15
Tabela 3. Nomes, abreviações, fórmula e massa molecular para hopanos comuns em sedimentos.	18
Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.....	21
Tabela 5. Razões diagnósticas baseadas em HPAs utilizadas em estudos de ambientes aquáticos.	24
Tabela 6. Corpos aquáticos selecionados para este estudo e seus pontos de coleta.	32
Tabela 7. Íons molecular e padrão interno para cada HPA monitorado.	37
Tabela 8. Concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração para quantificação de n-alcenos.....	38
Tabela 9. Concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração para quantificação de HPAs.	38
Tabela 10. Os resultados de n-alcenos deste estudo com aqueles relatados em outros corpos aquáticos do estado do Amazonas.	40
Tabela 11. Valores calculados com base nas concentrações de n-alcenos em sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P) e do Rio Amazonas (RA), na orla da cidade.	42
Tabela 12. Razões diagnósticos baseadas em hopanos de origem biológica e geológica para amostras de sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins e para o Rio Negro.	46
Tabela 13. Comparação dos valores obtidos para razões diagnósticas de HPAs neste estudo com aqueles relatados para outros corpos aquáticos amazônicos.	49

Tabela 14. Razões diagnósticas baseadas nas concentrações de HPAs para amostras de sedimento dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Negro, na orla da cidade.

..... 52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
	2.1 Objetivo geral.....	4
	2.2 Objetivos específicos.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
	3.1 Aspectos geográficos, ambientais, culturais e econômicos de Parintins	5
	3.2 Matéria orgânica.....	7
	3.2.1 Biomarcadores.....	9
	3.3 Hidrocarbonetos	9
	3.3.1 Hidrocarbonetos Alifáticos	10
	3.3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	19
	3.4 Estudos relacionados a hidrocarbonetos na região amazônica.....	27
	3.5 Análise cromatográfica de hidrocarbonetos.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
	4.1 Área de estudo e coleta.....	31
	4.2 Laboratórios de preparo de amostras e análises cromatográficas	34
	4.3 Limpeza dos materiais.....	35
	4.4 Ativação de cobre.....	35
	4.5 Extração dos compostos orgânicos dos sedimentos.....	36
	4.6 Fracionamento dos extratos orgânicos.....	36
	4.7 Análises por GC-MS	36
	4.8 Análise multivariada	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
	5.1 Hidrocarbonetos alifáticos.....	39
	5.2 Terpenoides.....	44
	5.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	47
	5.4 Análise multivariada	53
6	CONCLUSÃO	55
7	REFERÊNCIAS	56
8	MATERIAL SUPLEMENTAR	70

1 INTRODUÇÃO

A Amazônia é a maior floresta tropical do mundo, com uma área de aproximadamente 6,9 milhões de Km², abrangendo vários rios e abrigando uma grande biodiversidade de plantas, animais e microrganismos (DE CASTRO & ANDRADE, 2016). Porém, a Amazônia vem sofrendo com as queimadas geradas pelo desflorestamento, o que impacta negativamente a biodiversidade e o clima (FEARNSIDE, 2020). Durante o processo da queima de vegetação, surgem diversas partículas nocivas à saúde humana. Associados a tais partículas, existem compostos orgânicos hidrofóbicos que participam do ciclo da matéria orgânica (MO) nos diferentes compartimentos ambientais (LONGO et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2017).

A MO biogênica pode ser classificada a partir da origem do carbono, por exemplo, autóctone e alóctone. Compostos orgânicos sintetizados pelo fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, fungos e plantas aquáticas compreendem a fração autóctone, enquanto os compostos provenientes do meio terrestre, especialmente de plantas superiores, compreendem a fração alóctone (KILLOPS & KILLOPS, 2005; DE MELO, 2018). Além da MO alóctone biogênica, eventualmente pode-se observar a presença de MO antropogênica proveniente de atividades industriais, queimas de florestas e emissões veiculares, petróleo e seus derivados (KENNISH, 1992; FRENA, 2014).

Dentre as classes dos compostos que constituem a MO no ambiente, destacam-se os hidrocarbonetos alifáticos (HAs) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os quais permitem avaliar a contribuição de fontes biogênicas e antropogênicas (FRENA, 2014). Os HAs de maior interesse em estudos ambientais são os *n*-alcanos e os terpenoides, os quais são considerados biomarcadores por serem capazes de indicar uma origem biológica e geológica, mesmo após as transformações ocorridas durante a maturação (BARRICH & HEDGES, 1981).

Os *n*-alcanos são HAs lineares, sendo os homólogos de cadeia longa (C₂₇ – C₃₅) derivados de ceras epicuticulares de plantas superiores, enquanto os homólogos de cadeia curta (C₁₅ – C₁₉) são derivados principalmente de algas (VOLKMAN et al., 1992). Em ambas as fontes biogênicas, há forte predominância dos *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono. As fontes antropogênicas, por sua vez, contribuem com uma série de *n*-alcanos sem predominância de homólogos ímpares ou pares (VOLKMAN et al., 1992; MEYERS & ISHIWATARI, 1993; DE MELO et al., 2020).

Os hopanos são triterpenoides pentacíclicos provenientes da ciclização do esqualeno. Os hopanos são produtos da diagênese de terpenoides oxigenados que constituem as membranas celulares de eubactérias. Conforme a maturação da MO aumenta, a configuração biológica $\beta\beta$ e R é convertida gradualmente nas configurações $\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$ e uma mistura de diastereoisômeros R e S (KILLOPS & KILLOPS, 2005). A origem biológica pode ser diferenciada da geológica por meio dos isômeros e suas razões (BOST et al., 2001; BOITSOV et al., 2011; DE MELO et al., 2020).

Os HPAs de maior interesse ambiental são constituídos de dois a sete anéis aromáticos condensados. Devido aos efeitos nocivos à saúde humana, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, acrônimo do inglês *United States Environmental Protection Agency*) listou dezesseis HPAs como prioritários a serem monitorados. Os HPAs presentes nos diferentes compartimentos ambientais podem ser provenientes de resíduos de petróleo bruto e seus derivados, como também originários da queima florestal e de produtos fósseis. Tais fontes classificam-se em pirolíticas (HPAs formados por processo de combustão incompleta de MO) e em fontes petrogênicas (petróleo bruto e seus derivados), as quais podem ser avaliadas com base no perfil de HPAs e suas razões (RAMDINE et al., 2012; MAHDI AHMED et al., 2017; RODRIGUES et al., 2018).

O município de Parintins está situado na mesorregião do centro amazonense e microrregião de mesmo nome e localiza-se a leste da capital Manaus (AM). O município tem 115.465 habitantes, com uma densidade demográfica de 17,14 hab./Km², sendo a segunda maior população do Amazonas (IBGE, 2022). Parintins é entrecortado por diversos corpos aquáticos, onde se destacam o Lago Parananema, o Lago do Aninga, o Lago Macurany e Lagoa da Francesa. Desde 1990 alguns corpos aquáticos são protegidos pela lei Orgânica de Parintins, porém algumas áreas estão comprometidas por ações antropogênicas (SOUZA, 2013).

Em síntese, as atividades humanas são responsáveis pela presença de diversos compostos orgânicos na MO, sendo a fração mais hidrofóbica propensa a adsorver aos sedimentos (NEFF, 1979; YUNKER et al., 2002; RAVINDRA et al., 2008; LIMA et al., 2021). Embora atividades ligadas à queima de produtos fósseis na região de Parintins sejam de amplo conhecimento popular, assim como a frequente visualização de queimadas; nenhum estudo químico levantou informações sobre a influência de tais fontes de MO nos corpos aquáticos da região (LIMA et al., 2021).

Em relação ao município e região de Parintins, não existem estudos avaliando HAs e HPAs, apesar de sua importância no contexto ambiental (LIMA et al., 2021). O município é entrecortado por diversos corpos aquáticos, alguns inseridos em APAs (SOUZA, 2013). Entretanto, atividades ligadas a navegação, geração de energia por termelétricas, emissão veicular, queimadas e sistema de esgotamento sanitário inadequado estão possivelmente contribuindo para a degradação dos corpos aquáticos da região. Nesse sentido, este estudo visa contribuir com a identificação das fontes de MO antropogênica no Rio Amazonas, na orla de Parintins, assim como nos corpos aquáticos que a entrecortam.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Investigar as fontes de MO em sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam o município de Parintins (AM) e do Rio Amazonas da orla da cidade.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a contribuição de fontes biogênicas (aquáticas e terrestres) de *n*-alcanos para a MO sedimentar dos corpos aquáticos de interesse;
- Investigar as contribuições de possíveis fontes antropogênicas (queima de vegetação, combustíveis e derivados e/ou lançamento de produtos de origem fóssil) de *n*-alcanos para a MO sedimentar dos corpos aquáticos de interesse;
- Relacionar os resultados de *n*-alcanos com os de hopanos a fim de confirmar possíveis fontes petrogênicas de MO;
- Indicar as contribuições de fontes pirolíticas e petrogênicas de HPAs para a MO sedimentar dos corpos aquáticos de interesse.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aspectos geográficos, ambientais, culturais e econômicos de Parintins

Fazendo parte da Bacia Amazônica, o município de Parintins está situado na mesorregião do Centro Amazonense e microrregião homônima. Localizado em linha reta a 369 km da capital do Amazonas, Manaus, e 420 km por via fluvial, o município de Parintins ocupa uma área territorial equivalente a 5.952 Km². Historicamente, Parintins era habitado por várias etnias, incluindo a Tupinambarana, que deu nome à ilha onde desenvolveu-se a parte urbana do município, à margem direita do Rio Amazonas (SOUZA, 2013; CASTRO, 2021). Com base no último censo realizado em 2010 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2022), o município de Parintins tem 115.465 habitantes, o que representa uma densidade demográfica de 17,14 hab/km².

A urbanização de Parintins ocorreu lentamente até meados das décadas de 70 e 80, quando houve, então, um aumento populacional devido à emigração da zona rural para a área urbana. Com o crescimento urbano sem planejamento adequado, a cidade foi se desenvolvendo desordenadamente, acarretando inúmeros problemas socioambientais (SOUZA, 2013; CASTRO, 2021). Atualmente, o município de Parintins é constituído por 25 bairros que se implementaram inadequadamente em torno de corpos aquáticos e áreas florestais, como a Lagoa da Francesa e os lagos Parananema, Aninga e Macurany (IBGE, 2022). Em 1990, a Lei Orgânica de Parintins os classificou como Áreas de Proteção Ambiental (APA) (SOUZA, 2013). A Lagoa da Francesa é de suma importância para a região, servindo como ponto de embarque e desembarque de pessoas e mercadorias. Apesar de ser classificada como uma APA, a Lagoa da Francesa apresenta-se visivelmente afetada por lixo e efluentes domésticos (KIMURA, 2014). Além do amplo uso para navegação, os corpos aquáticos mais preservados, como os lagos Parananema, Aninga, são muito utilizados para lazer e entretenimento.

A economia do município de Parintins é baseada no setor primário, onde a agricultura e a pecuária contribuem com 25 a 75% de peso no setor econômico, respectivamente. Na pecuária, destacam-se a criação de bovinos, suínos, ovinos, asininos e caprinos. No setor pesqueiro, postos e entrepostos de pesca para o consumo local e comercialização com outros municípios são importantes para a economia do município. O extrativismo vegetal se destaca pouco no setor primário, mas algumas colheitas são

realizadas como: cumaru, gomas não elásticas, pau-rosa, madeira, óleo de copaíba e andiroba (COELHO & SILVA, 2013).

Além do setor primário, o turismo merece destaque, especialmente no mês de junho quando ocorre o Festival Folclórico de Parintins, conhecido como Boi-bumbá, evento cultural folclórico envolvendo os bois “Caprichoso” e “Garantido”. Devido a esse festival, o governo disponibiliza recursos para a infraestrutura da cidade, gerando grande fluxo de mão de obra. O festival movimentava a economia, atraindo turistas e gerando renda para comunidade (FRANÇA, 2014; CASTRO, 2021). Entretanto, o evento traz também alguns pontos negativos para o meio ambiente, devido ao aumento do lançamento de efluentes e lixo como garrafas plásticas e de vidro, papéis, dentre outros, nos corpos aquáticos. Apesar da existência de serviço de coleta de resíduos é bastante comum encontrar lixos pela cidade, jogados nos igarapés, bem como destiná-los para queima (FRANÇA, 2014; CASTRO, 2021).

Com a falta de saneamento básico adequado, em especial de estação de tratamento de esgoto, a comunidade utiliza fossa sépticas e fossa negras para destinar os seus efluentes domésticos. Nas piores situações, a população que mora nas margens dos igarapés lança seus efluentes diretamente nos corpos aquáticos (GALÚCIO, 2012; FRANÇA, 2014; CASTRO, 2021). Com isso, eles estão se tornando impróprios para atividades de lazer e entretenimento (COELHO & SILVA, 2013).

Apesar do saneamento básico inadequado ser o problema ambiental mais perceptível aos olhos da população, outras atividades podem contribuir para a diminuição da qualidade dos corpos aquáticos. A navegação por embarcações de pequeno a grande porte representa o principal meio de transporte de pessoas e mercadorias, tanto com municípios vizinhos como com a capital do estado (SCHOR et al., 2018). Nesse sentido, a navegação representa uma fonte de contaminação por dois motivos: I) emissão de compostos tóxicos pela queima de combustíveis, assim como ocorre para os demais veículos e II) manuseio e transporte de combustíveis e derivados fósseis no próprio corpo aquático, o que ocorre frequentemente de forma inadequada e irregular.

Outro problema destacável, não só em Parintins, mais em toda a região amazônica é a queimada de florestas e de biomassa em geral. Além disso, ainda existem ocorrências de queimadas urbanas em Parintins, onde a população queima mato e lixo (BARTOLI, 2017). A combustão fóssil também merece um destaque, uma vez que a matriz

energética da cidade é baseada em termelétrica à base de diesel (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019).

A geração de energia por termelétricas à base de óleo diesel, as queimadas florestais e urbanas, assim como a queima, descarte, vazamento e derramamento de combustíveis e derivados fósseis, podem representar importantes fontes de HAs e HPAs para os corpos aquáticos de Parintins. Devido à hidrofobicidade de tais compostos, eles tendem a adsorverem à MO particulada e, por fim, à MO sedimentar (GALÚCIO, 2012; CASTRO, 2021).

3.2 Matéria orgânica

Em ambientes aquáticos, a MO é uma mistura complexa distribuída nas frações dissolvida, particulada e sedimentar. Enquanto compostos mais polares tendem a permanecer na fração dissolvida, aqueles com maior hidrofobicidade tendem a adsorverem às partículas de argilossilicatos e, então, posteriormente sedimentar (KILLOPS & KILLOPS, 2005; DE MELO, 2018). Durante a permanência na coluna d'água, bem como durante a sedimentação, os compostos presentes na MO podem ser degradados, sofrer pequenas alterações estruturais ou manter-se preservados. Por meio dessa fração que consegue preservar as características estruturais, parcial ou integralmente, pode-se estudar as mudanças geológicas, biológicas, climáticas e ambientais ocorridas em um ambiente. Nesse sentido, a MO sedimentar representa uma forma de armazenamento de dados históricos do ecossistema (ESTEVEVES, 1998; FRENA, 2014).

A formação primária da MO ocorre pelo processo de fotossíntese, sendo o fitoplâncton, as cianobactérias e as plantas aquáticas e terrestres os organismos fotossintetizantes (LAMPERT & SOMMER, 2007; BATAGLION, 2012). A Figura 1 mostra um esquema das diversas fontes e dinâmica da MO em ambientes aquáticos.

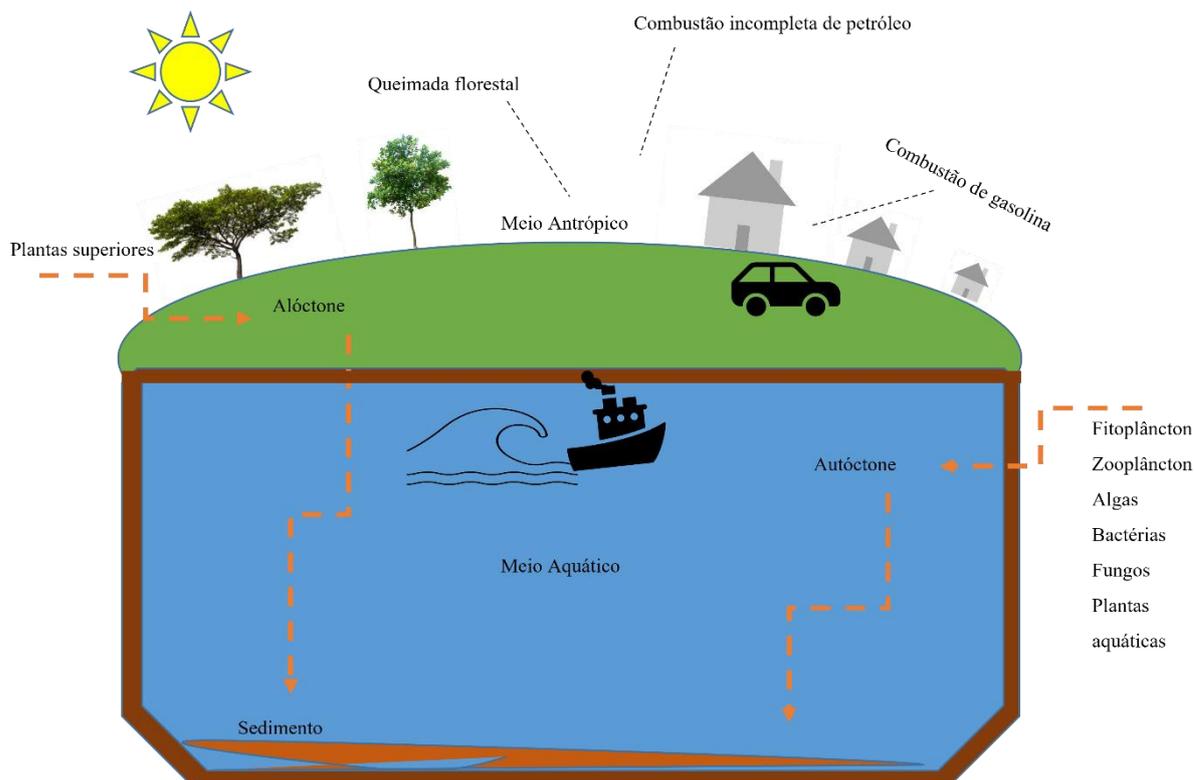


Figura 1. Fontes e dinâmicas da MO em ambientes aquáticos. Fonte: a autora.

A MO produzida no próprio ambiente pelos organismos fotossintetizantes aquáticos é classificada como autóctone, enquanto a MO proveniente do ambiente terrestre é classificada como alóctone (CARREIRA et al., 2010; DE MELO, 2018). Ainda, além dos compostos de origem biogênica, um ambiente pode receber compostos provenientes de atividades industriais, esgoto doméstico, queimadas florestais e urbanas, emissões veiculares e derramamento de petróleo e seus derivados, os quais compõem a fração de MO classificada como antropogênica (KENNISH, 1992; FRENA, 2014; HARWOOD, 2014; DE MELO, 2018). Vale destacar que compostos provenientes de diferentes fontes coexistem em um ambiente aquático, resultando em uma mistura altamente complexa constituída de carboidratos, aminoácidos, peptídeos, proteínas, ligninas, taninos e lipídeos (MEYERS & ISHIWATARI, 1993; MEYERS, 2003; FRENA, 2014).

O processo de modificações que afetam os produtos da produção primária na coluna d'água e durante os primeiros estágios de deposição é chamado de diagênese. Nesse primeiro estágio, as alterações são causadas principalmente por microrganismos e luz solar (RESENDE, 2015; OLIVEIRA, 2016). Com a compactação, aumenta-se a pressão e a temperatura, fazendo com que haja isomerizações e permitindo que a fração insolúvel da

MO constituída por moléculas grandes sejam craqueadas em porções menores (CRANWELL, 1981).

De forma geral, compostos orgânicos polares e macromoléculas orgânicas como proteínas são facilmente hidrolisadas para monômeros solúveis em água, apresentando um baixo grau de preservação. Por outro lado, compostos hidrofóbicos, como os lipídios e macromoléculas resistentes à hidrólise como ligninas, apresentam uma maior tendência em manter-se preservados e incorporados na MO sedimentar (KILLOPS & KILLOPS, 2005; SIMONEIT, 2005; SCHULTZ & ZABEL, 2006; VOLKAMAN, 2006; DE MELO, 2018). Os compostos que se apresentam bem preservados em sedimentos e que podem ser associados a uma origem biológica específica são chamados de biomarcadores (PETERS et al., 2005).

3.2.1 Biomarcadores

Os biomarcadores são frequentemente utilizados para se obter informações sobre as condições geológicas, biológicas, climáticas e ambientais experimentadas por um ambiente. Dentre as classes de compostos lipídicos que são utilizadas como biomarcadores geoquímicos, destacam-se os *n*-alcanos, álcoois, ácidos graxos e terpenoides tetracíclicos (esteróis e esteranos) e pentacíclicos (hopanoides e hopanos) (SCHEFUSS et al., 2004; PETERS et al., 2005; ALEXANDRE et al., 2006; CARREIRA et al., 2010; FRENA, 2014).

3.3 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos constituídos exclusivamente por C e H, cuja fórmula química genérica é representada por C_xH_y (ATKINS & JONES, 2012). Eles englobam uma infinidade de compostos lineares e ramificados, saturados e insaturados, cíclicos e acíclicos, alifáticos e aromáticos, conforme apresentado na Figura 2.

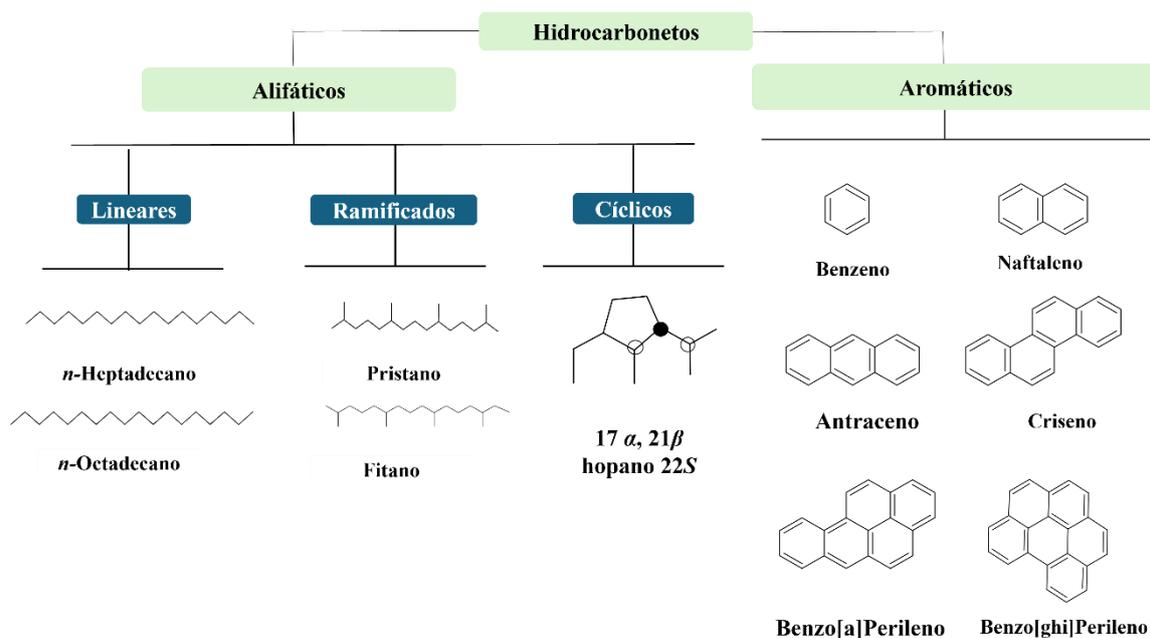


Figura 2. Esquema demonstrativo da divisão dos hidrocarbonetos e alguns exemplos das classes dos alifáticos e aromáticos. Fonte: a autora.

Ambos os grupos de compostos, alifáticos e aromáticos, são amplamente monitorados em estudos geoquímicos e ambientais, uma vez que permitem avaliar fontes biogênicas e antropogênicas de MO (ASIA et al., 2009; GUO et al., 2011; FRENA et al., 2017).

3.3.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

Os HAs compreendem todos os compostos constituídos exclusivamente por C e H que não sejam aromáticos. Assim, eles englobam os compostos acíclicos que apresentam somente ligações simples (alcanos) e aqueles com ligações duplas (alcenos) e triplas (alcinos), os quais podem ser lineares ou ramificados. Os HAs também englobam os compostos de cadeia cíclica, os quais são renomeados como ciclo-alcanos, ciclo-alceno e ciclo-alcino (ATKINS & JONES, 2012).

Devido à ausência de grupos funcionais lábeis, os HAs apresentam-se bastante estáveis na coluna d'água e em sedimentos, sendo mais recalcitrantes que outros biomarcadores, como ácidos graxos, álcoois e esteróis. Sua hidrofobicidade explica a tendência em adsorver às partículas sólidas suspensas e sedimentares (VIEIRA, 2014). Através das distribuições dos compostos orgânicos no meio ambiente, os HAs podem ser modificados por dissolução seletiva, reação química, evaporação, foto-oxidação e

biodegradação (READMAN et al., 1984; VOLKMAN et al., 1992; VAEZZADEH et al., 2015; MASOOD et al., 2018; KESHAVARZIFARD et al., 2020).

Como biomarcadores geoquímicos em estudos com água e sedimento, os HAS são muito avaliados em ambientes potencialmente afetados por atividades petrolíferas, portuárias, industriais, comerciais e domésticas (GIGER et al., 1984; VOUDRIAS & SMITH, 1986; MELLO et al., 1988; KILLOPS et al., 1991; MEDEIROS & BÍCEGO, 2004; ALEXANDRE et al., 2006; KUCUKSEZGIN et al., 2012; BARBOSA et al., 2016). Resíduos municipais, lodo de esgoto, petróleo bruto e seus derivados, combustão de derivados fósseis, carvão, madeira e biomassa em geral representam fontes antropogênicas de HAS para o ambiente aquático (VOLKMAN et al., 1992; TAROZO et al., 2010; KUCUKSEZGIN et al., 2012; BARBOSA et al., 2016).

Nas classes dos HAS, os *n*-alcanos e os hopanos são as classes mais utilizadas em estudos com água e sedimento, uma vez que eles permitem a identificação e diferenciação de fontes biológicas (plantas terrestres, fitoplâncton, zooplâncton, bactéria, macrófitas aquáticas e microalgas) e de derivados de produtos fósseis (KALAITZOGLOU et al., 2004; MAIOLI et al., 2010, 2011).

3.3.1.1 *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são compostos constituídos por carbono e hidrogênio com cadeias lineares e saturadas (FRENA, 2014; MEYERS & ISHIWATARI, 1993). Tais compostos são também chamados de parafinas, palavra originária do latim *parum* = pequena e *affinis* = afinidade, devido a sua baixa reatividade.

Na MO de ambientes aquáticos preservados, os *n*-alcanos com número ímpar de átomos de carbono são predominantes (VOLKMAN, 2005; BATAGLION, 2012). Essa predominância é explicada pela formação dos *n*-alcanos a partir da descarboxilação de ácidos graxos, cuja biossíntese a partir de unidades acetil (C₂) resulta em compostos com número par de átomos de carbono (KILLOPS & KILLOPS, 2005; BATAGLION, 2012). Com base nos estudos de marcadores geoquímicos, os distintos traçadores permitem avaliar a procedência dos hidrocarbonetos de fontes biogênicas ou de fontes antrópicas (VOLKMAN et al., 1992; STOUT et al., 2004; KESHAVARZIFARD et al., 2020).

As variadas fontes biogênicas de *n*-alcanos contribuem com diferentes perfis de distribuição para essa classe. As folhas de plantas superiores vascularizadas são constituídas por *n*-alcanos entre *n*-C₂₁ e *n*-C₃₅ com forte predomínio dos homólogos de cadeia longa,

como $n\text{-C}_{27}$, $n\text{-C}_{29}$, $n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{33}$ (RIELLEY et al., 1991; SCHULZ & ZABEL, 2006; OLIVEIRA, 2010). Já plantas aquáticas, como macrófitas submersas e flutuantes, apresentam perfis de n -alcanos com maior predomínio dos homólogos com cadeia carbônica média, como $n\text{-C}_{21}$, $n\text{-C}_{23}$ e $n\text{-C}_{25}$ (HARJI et al., 2008; FRENA, 2014). As algas são constituídas por n -alcanos de cadeia curta, como $n\text{-C}_{15}$, $n\text{-C}_{17}$ e $n\text{-C}_{19}$ (VOLKMAN et al., 1992; MEYERS & ISHIWATARI, 1993; DE MELO et al., 2020).

Os n -alcanos são divididos de acordo com a massa molecular e tamanho da cadeia carbônica, sendo: baixa massa molecular e cadeia curta ($\text{C}_8 - \text{C}_{16}$), média massa molecular e cadeia carbônica ($\text{C}_{17} - \text{C}_{28}$) e alta massa molecular e cadeia carbônica longa ($>\text{C}_{28}$) (RIAZI, 2005; ABBASIAN et al., 2015). Os n -alcanos de menor cadeia carbônica ($\text{C}_{10} - \text{C}_{25}$) apresentam baixa massa molecular (BMM) são mais facilmente degradáveis por microrganismos que aqueles de maior cadeia carbônica ($\text{C}_{25} - \text{C}_{40}$), de alta massa molecular (AMM) apresentam resistências a degradações biológicas. Ainda, os n -alcanos apresentam maior resistência à degradação em comparação aos seis análogos ramificados (MALETIC et al., 2011; KESHAVARZIFARD et al., 2020). Os n -alcanos são bastante resistentes à biodegradação, representando uma classe de biomarcadores facilmente encontrada na MO sedimentar (BÍCEGO et al., 2006; FERREIRA, 2010).

Ao contrário do que ocorre para as fontes biogênicas de n -alcanos, produtos fósseis como petróleo e seus derivados não apresentam predomínio dos homólogos de cadeia com número ímpar de átomos de carbono. No processo de catagênese ocorre o craqueamento de macromoléculas insolúveis em moléculas menores, sendo a formação de n -alcanos com número par ou ímpar de átomos de carbono igualmente possível (WANG et al., 1999; OLIVEIRA, 2010).

Durante o processo de maturação da MO ocorre a formação de uma infinidade de HAs, incluindo compostos lineares e ramificados, cíclicos e acíclicos, saturados e insaturados, resultando em uma mistura complexa não resolvida (UCM, acrônimo do inglês *unresolved complex mixture*) em cromatogramas devido à similaridade das estruturas químicas isoméricas ou homólogas (BÍCEGO et al., 2006; FERREIRA, 2010). Uma UCM é identificada pela observação do aumento da linha de base no cromatograma, podendo ser classificada como unimodal ou bimodal. A UCM unimodal é localizada entre $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{35}$, sendo indicativa da presença de resíduos de óleo bruto degradado por microrganismos,

enquanto a UCM bimodal apresenta uma segunda elevação entre $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{22}$, sendo relacionado à degradação bacteriana da MO (VOLKMAN et al., 1997; MAIOLI et al., 2011).

Para identificar e distinguir fontes biogênicas e antropogênicas de n -alcanos em sedimentos, muitos estudos têm proposto e utilizado razões e índices diagnósticos (COMMENDATORE et al., 2012; WANG et al., 2015; BARBOSA et al., 2016 GALOSKI et al., 2019). A Tabela 1 apresenta os parâmetros mais utilizados em estudos com n -alcanos em ambientes aquáticos.

Tabela 1. Índices e razões utilizados em estudos com n -alcanos em ambientes aquáticos.

Índice e razões	Valores Limiares	Indicativo de Fonte	Referências
ACL	23 - 25	plantas aquáticas	(ALBERGARIA-BARBOSA, 2013; GUIMARÃES et al., 2019)
	27 - 29	plantas superiores (C ₃)	
	31 - 33	plantas superiores (C ₄)	
IA/AI	< 0,5	plantas superiores (C ₃)	(ROMMERSKIRCHEN et al., 2003; GUIMARÃES et al., 2019)
	> 0,5	plantas superiores (C ₄)	
Paq	< 0,1	plantas terrígenas	(FICKEN et al., 2000; GUIMARÃES et al., 2019)
	0,1 - 0,4	macrófitas emersas	
	> 0,4	macrófitas submersas e flutuantes	
CPI/ IPC	1	petróleo e derivados	(ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996; COIMBRA, 2007)
	> 1	fontes biogênicas	(ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; JENG, 2006; GADELHA et al., 2019)
TAR/ RTA	<1	plantas terrestres	(SILLIMAN et al., 1996; MANDALAKIS et al., 2014; ASSUNÇÃO et al., 2017)
	>1	fontes autóctones	

ACL: comprimento médio de cadeia; IA: índice de alcanos; Paq: proxy de n -alcanos de macrófitas aquáticas; IPC: índice preferencial de carbono; RTA: razão terrestre/aquático.

O comprimento médio de cadeia (ACL, acrônimo em inglês para *average chain length*) é um indicativo do número médio de átomos de carbono com base nas concentrações dos homólogos entre $n\text{-C}_{25}$ e $n\text{-C}_{33}$, conforme a equação 1 (POYNTER & EGLINTON, 1990; JENG, 2006; KESHAVARZIFARD et al., 2020).

Equação:

(1)

$$ACL (nC_{25} - nC_{33}) = \frac{25[nC_{25}] + 27[nC_{27}] + 29[nC_{29}] + 31[nC_{31}] + 33[nC_{33}]}{[nC_{25}] + [nC_{27}] + [nC_{29}] + [nC_{31}] + [nC_{33}]}$$

Quando os valores de ACL forem altos, significa que existem um aporte grande de matéria orgânica proveniente de fontes biogênicas de hidrocarbonetos (EL NEMR et al., 2013; KESHAVARZIFARD et al., 2020).

O índice de alcanos (IA/AI, acrônimo em inglês para *alkane index*) é um indicativo de diferentes tipos de vegetação terrestre com base nas concentrações dos compostos n -C₂₉ e n -C₃₁, conforme a equação 2.

Equação:

(2)

$$IA = \frac{[nC_{31}]}{[nC_{29}] + [nC_{31}]}$$

As plantas que realizam fotossíntese pela via C₃ apresentam predomínio dos n -alcanos n -C₂₇ e n -C₂₉, enquanto as plantas que a fazem pela via C₄ apresentam maior contribuição dos n -alcanos n -C₃₁ e n -C₃₃. Valores de IA abaixo de 0,5 indicam predominância de MO proveniente de plantas superiores da via C₃, enquanto os valores maiores que 0,5 indicam maior contribuição de n -alcanos proveniente de plantas da via C₄ (ROMMERSKIRCHEN et al., 2003; GUIMARÃES et al., 2019).

O proxy de n -alcanos de macrófitas aquáticas (P_{aq}) é um indicativo da contribuição relativa de MO de vegetação aquática em relação a de vegetação terrestre com base nas concentrações dos homólogos de cadeia média (n -C₂₃ e n -C₂₅) e os de cadeia longa (n -C₂₉ e n -C₃₁), conforme a equação 3.

Equação:

(3)

$$P_{aq} = \frac{[nC_{23}] + [nC_{25}]}{[nC_{23}] + [nC_{25}] + [nC_{27}] + [nC_{29}] + [nC_{31}]}$$

Valores de P_{aq} menores que 0,1 são indicativos de MO predominantemente de origem terrígena, enquanto valores de 0,1 a 0,4 são encontrados para ambientes com acentuada presença de macrófitas emersas. Os valores que ultrapassam 0,4 são observados para ambientes com predomínio de macrófitas aquáticas submersas e flutuantes (FICKEN et al., 2000; SIKES et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2019).

O índice preferencial de carbono (IPC/CPI, acrônimo em inglês para *carbon preference index*) tem sido empregado em estudos de ambientes aquáticos para identificar e diferenciar as contribuições de fontes biogênicas e petrogênicas (MARTÍN et al., 2012; HERRERA-HERRERA et al., 2020). Para o cálculo do IPC, considera-se as concentrações dos n -alcanos de n -C₂₅ a n -C₃₃, conforme a equação 4.

Equação:

$$IPC = \frac{2([nC_{23}] + [nC_{25}] + [nC_{27}] + [nC_{29}] + [nC_{31}])}{([nC_{22}] + [nC_{24}] + [nC_{26}] + [nC_{28}] + [nC_{30}]) + ([nC_{24}] + [nC_{26}] + [nC_{28}] + [nC_{30}] + [nC_{32}])} \quad (4)$$

A Tabela 2 apresenta os n -alcanos com as maiores concentrações ($C_{m\acute{a}x}$) e os valores de IPC observados para diferentes fontes de MO.

Tabela 2. n -Alcanos com as maiores concentrações ($C_{m\acute{a}x}$) e os valores de IPC observados para diferentes fontes de MO.

Fonte	$C_{m\acute{a}x}$	IPC
Ceras de plantas vascularizadas	27, 29, 31, 33	6 – 30
Queimadas naturais de florestas	29 e 31	10
Queimadas	28 e 25	1,2 - 5,0
Exaustão veicular	21 e 22	0,93 – 1,20
Petróleo cru	10	0,96 – 1,01
Diesel	19	–

Tabela adaptada de (ABAS & SIMONEIT, 1997; VIEIRA, 2014).

Ambientes submetidos a um intenso aporte de MO proveniente de vegetação apresentam valores altos de IPC (BOEHM & REQUEJO, 1986; VAEZZADEH et al., 2015), enquanto valores próximos à unidade são indicativos de n -alcanos provenientes de petróleo ou seus derivados (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996; COMMENDATORE & ESTEVES, 2004; ESEME et al., 2006; JENG, 2006; PETERSEN et al., 2007; VAEZZADEH et al., 2015; GADELHA et al., 2019). Embora seja pouco relatado e discutido, valores de IPC próximos a

unidade podem também indicar uma origem biogênica microbiana para *n*-alcanos com número par de átomos de carbono (SIMONEIT, 1996; COIMBRA, 2007).

A razão terrestre-aquático (RTA/TAR, acrônimo em inglês para *terrestrial-aquatic ratio*) indica a contribuição de plantas terrestres em relação aos organismos fotossintetizantes aquáticos, como algas e cianobactérias, com base nos *n*-alcanos com as maiores concentrações em ambas as fontes, conforme a equação 5.

Equação:

$$RTA = \frac{[nC_{27}] + [nC_{29}] + [nC_{31}]}{[nC_{15}] + [nC_{17}] + [nC_{19}]} \quad (5)$$

Ambientes submetidos a um intenso aporte de MO proveniente de vegetação apresentam valores altos de RTA (SILLIMAN et al., 1996; MANDALAKIS et al., 2014; ASSUNÇÃO et al., 2017), enquanto valores próximos à unidade ou menores são observados para corpos aquáticos com alta produtividade ou baixo aporte vegetal (BOURBONNIERE & MEYERS, 1996; ANKIT et al., 2017).

3.3.1.2 Hopanos

Os hopanos são triterpenoides pentacíclicos constituídos por seis C₅, os quais são muito utilizados em estudos de geoquímica orgânica com amostras ambientais e geológicas (KILLOPS & KILLOPS, 2005; FRENA, 2014). Os hopanos são produtos da diagênese de terpenoides oxigenados que constituem as membranas celulares de eubactérias (KILLOPS & KILLOPS, 2005; ZIMMER, 2016). A Figura 3 mostra a conversão do hopanoide C₃₅-bacteriohopanotetrol a um hopano C₃₀.

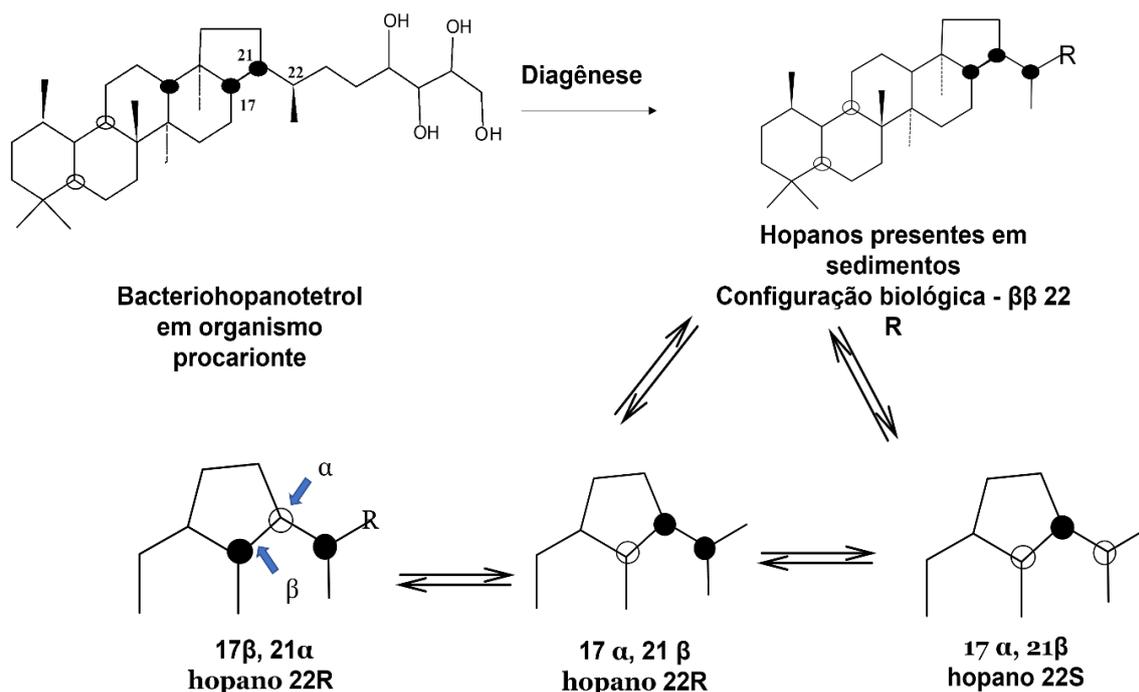


Figura 3. Durante o processo de diagênese, hopanoides oxigenados, como o C35 bacteriohopanotetrol, transformam-se em hopanos. Fonte: adaptado de KILLOPS & KILLOPS, 2005; ZIMMER, 2016.

Os hopanos podem exibir nas configurações α e β em C_{17} e C_{21} , além de R e S em C_{22} (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 2004; MENDONÇA FILHO et al., 2013). A configuração biológica é a $17\beta(H), 21\beta(H)$ e R em C_{22} . Conforme a maturação da MO aumenta, a configuração biológica $\beta\beta$ é convertida gradualmente nas configurações $\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$. Similarmente, o aumento da maturação leva à uma mistura de diastereoisômeros $22R$ e $22S$ (PETERST & MOLDOWAN, 2005; SINNINGHE DAMSTIÉ et al., 1995; MENDONÇA FILHO et al., 2013).

O hopano C_{30} apresentado acima é usado como referência de nomenclatura para a classe, sendo os homólogos com perdas na cadeia alquil acrescidos do prefixo “nor” e os homólogos que apresentam aumento da cadeia alquil em C_{22} , de C_{31} a C_{35} , acrescidos do prefixo “homo” (KILLOPS & KILLOPS, 2005). A Figura 4 mostra a estrutura de norhopanos e homohopanos representativos.

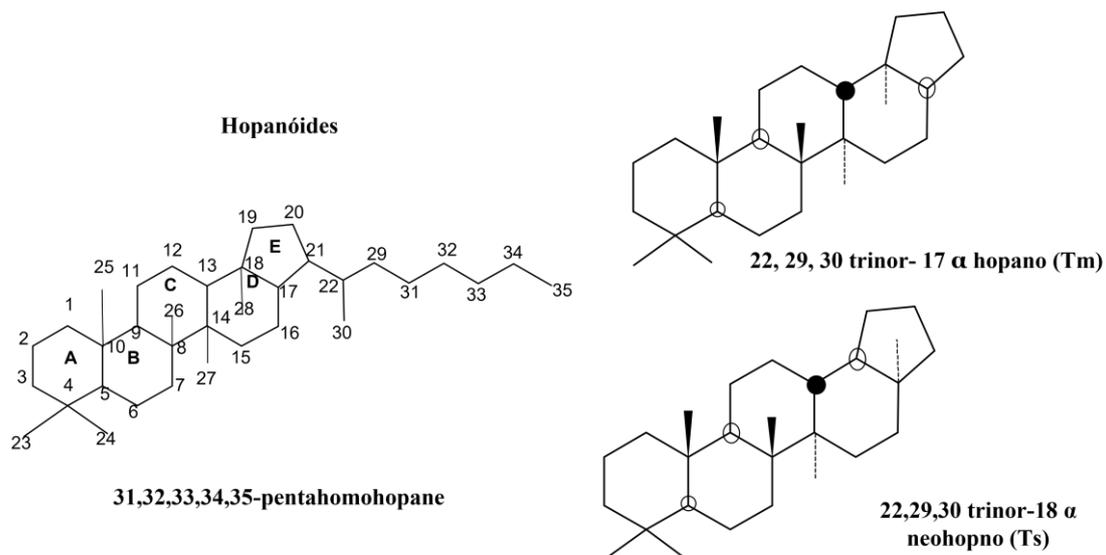


Figura 4. Estrutura de norhopanos e homohopanos. Fonte: adaptado de KILLOPS; KILLOPS, 2005.

Em sedimentos recentes, os hopanos característicos de combustíveis e produtos fósseis frequentemente variam de C_{29} a C_{35} , sendo os mais tradicionais listados na Tabela 3 (OROS & SIMONEIT, 2000; TIAN et al., 2021).

Tabela 3. Nomes, abreviações, fórmula e massa molecular para hopanos comuns em sedimentos.

Hopanos	Abreviação	Fórmula Molecular	Massa Molecular
17 α (H),21 β (H)-30-norhopano	$C_{29} \alpha\beta$	$C_{29}H_{50}$	398
18 α (H),21 β (H)-30-norhopano	$C_{29}Ts$	$C_{29}H_{50}$	398
17 α (H),21 β (H)-hopano	$C_{30} \alpha\beta$	$C_{30}H_{52}$	412
17 β (H),21 α (H)-hopano	$C_{30} \beta\alpha$	$C_{30}H_{52}$	412
17 β (H),21 β (H)-hopano	$C_{30} \beta\beta$	$C_{30}H_{52}$	412
17 α (H),21 β (H)-31-homohopano	$C_{31} \alpha\beta-R/S$	$C_{31}H_{54}$	426
17 α (H),21 β (H)-32-bis-homohopano	$C_{32} \alpha\beta-R/S$	$C_{32}H_{56}$	440
17 α (H),21 β (H)-33-tris-homohopano	$C_{33} \alpha\beta-R/S$	$C_{33}H_{58}$	454
17 α (H),21 β (H)-34-tetrakis-homohopano	$C_{34} \alpha\beta-R/S$	$C_{34}H_{60}$	482
17 α (H),21 β (H)-35-pentakis-homohopano	$C_{35} \alpha\beta-R/S$	$C_{35}H_{62}$	412

O perfil de hopanos depende muito da origem da MO, do ambiente deposicional e do tempo de maturação (VOLKMAN et al., 1997; LUELLEN & SHEA, 2003; KESHAVARZIFARD & ZAKARIA, 2015). De forma geral, os hopanos mais abundante em produtos fósseis são os C_{29} e $C_{30} \alpha\beta$, 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano e 17 α (H),21 β (H)-hopano (CLARK & PHILP, 1989; WAPLES & MACHIHARA, 1990; JIANG et al., 2022). Em sedimentos recentes, a razão entre a configuração geológica e a biológica ($\alpha\beta/\beta\beta$) é muito usada para avaliar o aporte de MO de origem fóssil. A série de homohopanos de C_{31} a C_{35} é igualmente utilizada para essa finalidade por meio da razão $22S/(22S+22R)$ (OROS & SIMONEIT, 2000;

TIAN et al., 2021). Durante o período de maturação, a conversão entre os diastereoisômeros alcança um equilíbrio, onde a razão $22S/(22S+22R)$ atinge um valor entre 0,57 e 0,62 (PETERS et al., 2005; ZIMMER, 2016). Assim, sedimentos recentes contaminados também apresentam valores dentro dessa faixa (FRENA et al., 2014; DE MELO et al., 2020).

Os hopanos estão presentes no petróleo bruto e nos produtos de refino (óleo lubrificante, querosene, diesel, gasolina e produtos asfálticos) (PRINCE et al., 1994; WANG et al., 1994; KESHAVARZIFARD & ZAKARIA, 2015). Além disso, material particulado atmosférico proveniente da queima de tais produtos é uma fonte potencial de hopanos para os ambientes aquáticos (HE et al., 2006).

3.3.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são compostos constituídos por carbono e hidrogênio dispostos de dois a sete anéis aromáticos condensados, como o naftaleno e o coroneno, respectivamente (MORRISON & MURPHY, 2006; FRENA, 2014). Devido a hidrofobicidade dos HPAs, eles tendem a adsorver em sedimentos suspensos e de fundo (VIEIRA, 2014).

Em 1775, o cientista Percival Pott, apontou uma associação entre a alta incidência de câncer e a exposição à fuligem. Dois séculos mais tarde, em 1953, a caracterização química da fumaça do cigarro revelou a presença de HPAs, sendo a família do benzo[*a*]pireno considerada altamente cancerígena (MOURA, 2009). Devido à natureza cancerígena e mutagênica, a USEPA elegeu 16 HPAs como poluentes prioritários (LAKE et al., 1979; BUDZINSKI et al., 1997; LI et al., 2015; RODRIGUES et al., 2018; WU et al., 2021). A Figura 5 mostra a estrutura dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários e a tabela 4 apresenta algumas propriedades físico-químicas.

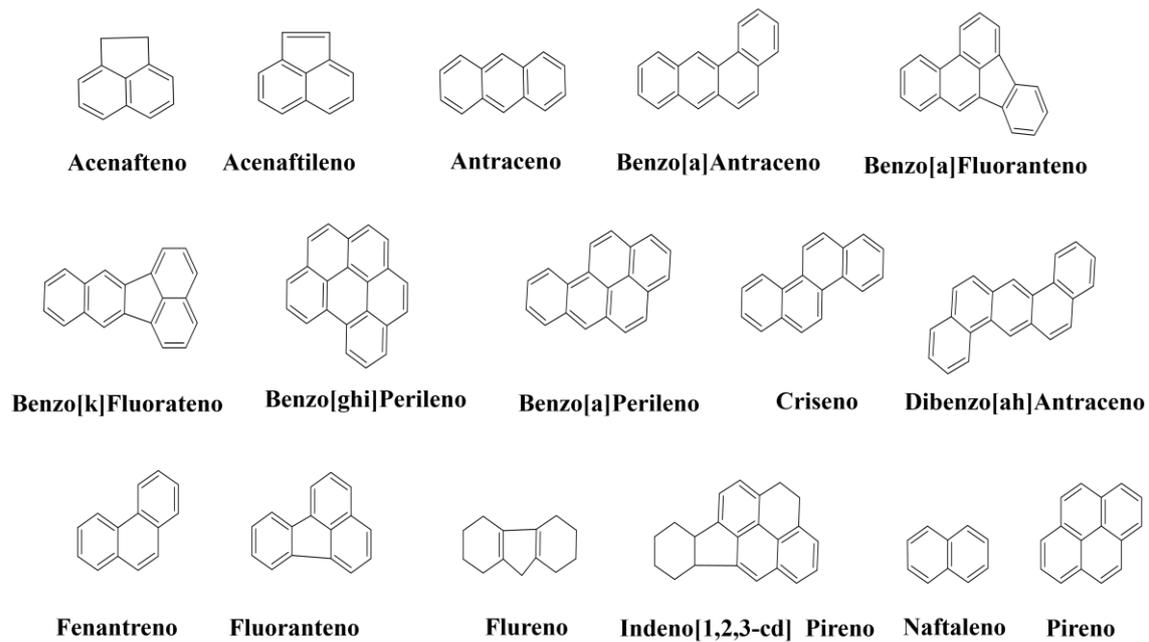


Figura 5. Estrutura química dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA. Fonte: a autora.

Tabela 4. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.

HPAs	Siglas	Nº de Anéis	M.M.	P.F. (°C)	P.E. (°C)	C ^s (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	Pv (Torr a 20°C)
Naftaleno	Naf	2	128	80	218	30	3,37	4·10 ⁻²
Acenaftileno	Acl	3	152	92	265	3,93	3,37	2,1·10 ⁻²
Acenafteno	Ac	3	154	96	279	3,47	4,33	2,0·10 ⁻²
Fluoreno	Flu	3	166	116	293	1,98	4,18	1,3·10 ⁻²
Fenantreno	F	3	178	101	304	1,29	4,46	6,68·10 ⁻⁴
Antraceno	A	3	178	216	340	7,0·10 ⁻²	4,46	1,9·10 ⁻⁴
Fluoranteno	Fl	4	202	111	-	2,6·10 ⁻¹	5,33	6,0·10 ⁻⁶
Pireno	P	4	202	149	360	1,4·10 ⁻¹	5,32	6,8·10 ⁻⁷
Benzo[<i>a</i>]antraceno	BaA	4	228	158	400	1,4·10 ⁻²	5,61	5·10 ⁻⁹
Criseno	Cri	4	228	255	-	2,0·10 ⁻²	5,61	6,3·10 ⁻⁷
Benzo[<i>a</i>]fluoranteno	BaFl	5	252	167	-	1,2·10 ⁻³	-	5,0·10 ⁻⁷
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	BkFl	5	252	217	480	5,5·10 ⁻⁴	6,84	5,0·10 ⁻⁷
Benzo[<i>a</i>]pireno	BaP	5	252	179	496	3,8·10 ⁻³	6,04	5,0·10 ⁻⁷
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	IcdP	6	276	163	-	6,2·10 ⁻²	7,66	1·10 ⁻¹⁰
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	BghiPer	6	276	222	-	2,6·10 ⁻⁴	7,23	1·10 ⁻¹⁰
Dibenzo[<i>ah</i>] antraceno	DahA	5	278	262	-	5,0·10 ⁻³	5,97	1·10 ⁻¹⁰

M.M. = massa molecular; P.F. = Ponto de Fusão; P.E. = Ponto de Ebulição; C^s = Coeficiente solubilidade; K_{ow} = Coeficiente de partição octanol-água; Pv = Pressão de Vapor.
Fonte: adaptado por FERREIRA, 2010.

As características físico-químicas dos HPAs estão associadas ao sistema de duplas ligações e o arranjo de anéis aromáticos (MOURA, 2009; MELLO, 2016). A volatilidade e solubilidade em água variam com o número de anéis aromáticos, sendo aqueles com 4 ou mais anéis os mais hidrofóbicos e propensos a acumular em sedimentos (TOLOSA et al., 2005; CAVALCANTE, 2007; QIU et al., 2009; FERREIRA, 2010; FRENA et al., 2017). Os HPAs baixa massa molecular (BMM) e os de alta massa molecular (AMM). Os HPAs de BMM são considerados menos carcinogênicos que os homólogos de AMM, porém ainda assim oferecem toxicidade aos organismos aquáticos (BROWN & PEAKE, 2006; AZEVEDO et al., 2022). Os HPAs de AMM são mais resistentes e persistentes no sistema aquático, acumulando em maior extensão em sedimentos, peixes, crustáceos e outros organismos aquáticos (ROCHER et al., 2004; AZEVEDO et al., 2022).

Os HPAs são considerados contaminantes orgânicos ubíquos, estando distribuídos nos três compartimentos ambientais (KEYTE et al., 2013; WU et al., 2021). Erupções vulcânicas, incêndios florestais, queima de produtos fósseis e biomassa, emissões veiculares e industriais, efluentes domésticos e industriais são fontes de HPAs para o ambiente aquático (KING-HEIDEN et al., 2012; SANTOS et al., 2016). As fontes de HPAs são divididas em fontes pirolíticas, petrogênicas e diagenéticas, as quais podem ser diferenciadas pela distribuição dos compostos (LAKE et al., 1979; BUDZINSKI et al., 1997; RODRIGUES et al., 2018).

A fonte pirolítica é decorrente da queima incompleta de MO vegetal ou fóssil em alta temperatura, enquanto a petrogênica é decorrente do uso e manuseio de petróleo e seus derivados. A fonte diagenética é derivada de percussores biogênicos que são emitidos de fontes naturais (RAMDINE et al., 2012; MAHDI AHMED et al., 2017; RODRIGUES et al., 2018). As fontes pirolíticas e petrogênicas são majoritariamente predominantes em relação à fonte diagenética (CHANG et al., 2002; OLIVEIRA, 2010). As fontes pirolíticas incluem queima florestal, de carvão, de madeiras e biomassa em geral, assim como a queima de petróleo e seus derivados (CETESB, 1994; LIPIATOU & ALBAIGÉS, 1994; NOBORU NISHIGIMA et al., 2001). Na tabela 4 estão expostos os principais HPAs em estudos.

Assim como para outras classes de compostos, razões diagnósticas são utilizadas para identificar e diferenciar fontes pirolíticas e petrogênicas (YUNKER et al., 2002; YANG et al., 2013b; LIU et al., 2014; CARDOSO, 2016). A Tabela 5 mostra as principais razões

diagnósticas baseadas em HPAs utilizadas em ambientes aquáticos, conforme os valores estudados por Wang et al., (2017) e adaptada por SOUZA, (2019).

Tabela 5. Razões diagnósticas baseadas em HPAs utilizadas em estudos de ambientes aquáticos.

Razões	Valores Limiares	Fontes	Referências*
$\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$	<1	pirogênico	(ZHANG et al., 2008)
	>1	petrogênico	
F/A	>10	petrogênico	(YUNKER et al., 2002)
	<10	pirogênico	
A/(A+F)	< 0,1	petrogênico	(PIES et al., 2008)
	> 0,1	pirogênico	
Fl/P	<1	petrogênico	(YUNKER et al., 2002)
	>1	pirogênico	
Fl/(Fl + P)	< 0,4	petrogênico	(YUNKER et al., 2002; RAVINDRA et al., 2008)
	0,4 – 0,5	combustão de combustível fósseis	
	> 0,5	combustão de plantas, madeira e carvão	
BaA/Cri	0,53	exaustão de automóveis	(DICKHUT et al., 2000)
	1,11	carvão	
	0,79	fuligem de madeira	
	0,60	emissões de fundições	
	0,30	SRM 1650	
	1,59	SRM 1597	
BaA/(BaA + Cri)	< 0,2	petrogênico	(YUNKER et al., 2002; AKYÜZ & ÇABUK, 2010)
	> 0,35	combustão de emissão veicular	
BaP/BeP	0,88	exaustão de automóveis	(DICKHUT et al., 2000)
	1,48	carvão	
	1,52	fuligem de madeira	
	0,81	fundição	
	0,30	SRM 1650	
	1,59	SRM 1597	
IcdP/(IcdP + BghiPer)	< 0,2	petróleo	(YUNKER et al., 2002)
	0,2–0,5	combustão de petróleo	
	> 0,5	combustão de Carvão	
BaP/BghiPer	> 0,1	pirogênico	(KATSOYIANNIS et al., 2007)
	< 0,6	emissão veicular	
	> 0,6	emissão não veicular	

ΣBMM/ΣAMM: Somatório de HPAs de Baixa Massa Molecular/ Somatório de HPAs de Alta Massa Molecular; F/A: Fenantreno/Antraceno; A/(A+F): Antraceno/(Antraceno + Fenantreno); Fl/P: Fluoranteno/Pireno; Fl/(Fl + P): Fluoranteno/(Fluoranteno + Pireno); BaA/Cri: Benzo[*a*]Antraceno/Criseno; BaA/(BaA + Cri): Benzo[*a*]Antraceno/Benzo[*a*]Antraceno + Criseno); IcdP/(IcdP+BghiPer): Indeno[123-*cd*]Pireno/(Indeno[1,2,3-*cd*]Pireno + Benzo[*ghi*]Perileno); (BaP/BzPerP): Benzo[*a*]Pireno/Benzo[*ghi*]Perileno; SRM: Padrão certificado de material particulado de diesel.

Mediante a razão da somatória de HPAs de BMM em relação à somatória dos homólogos de AMM ($\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$) é possível identificar e diferenciar as fontes pirolíticas e petrogênicas (WANG et al., 1999; CAVALCANTE, 2007). Os processos pirolíticos favorecem a formação de HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos, enquanto petróleo e derivados em sua forma natural contribuem em maior grau com HPAs de 2 a 3 anéis aromáticos (JIANG et al., 2014; QIAN et al., 2016; WANG et al., 2017; SOUZA, 2019).

Os compostos fluoranteno, pireno, fenantreno e fluoreno são muito utilizados em cálculos de razões diagnósticas baseadas nos pares isoméricos (RAVINDRA et al., 2008; RAJPUT et al., 2011; YANG et al., 2013a, 2013c; FANG et al., 2016; BI et al., 2018; WU et al., 2019). As comparações feitas pelas razões diagnósticas fenantreno/antraceno, fluoranteno/pireno e fluoranteno/(fluoranteno + pireno) são baseadas na diferença de estabilidade termodinâmica dos HPAs isoméricos. O par de isômeros fenantreno e antraceno possui uma diferença de estabilidade termodinâmica pequena ($\Delta f = 5,9 \text{ kcal mol}^{-1}$), devendo a sua razão ser utilizada com cautela na identificação e diferenciação de fontes de HPAs em ambientes aquáticos. Já os compostos fluoranteno e pireno apresentam uma maior diferença de estabilidade termodinâmica ($\Delta f = 24,2 \text{ kcal mol}^{-1}$), tornando as suas razões melhores indicadores de fontes de HPAs. Além disso, particularmente a razão fluoranteno/(fluoranteno + pireno) apresenta limites mais detalhados para diferenciar as fontes pirolíticas. Valores menores que 0,4 para essa razão são geralmente associados a fontes petrogênicas (óleo, diesel e carvão), entre 0,4 e 0,5 indicam queima de combustível fóssil líquido (óleo cru e veicular), enquanto as razões acima de 0,5 são geralmente encontradas para amostras de combustão de querosene, plantas, carvão e madeira (BUDZINSKI et al., 1997; YUNKER et al., 2002).

Para os HPAs de AMM, as razões benzo[*a*]antraceno/criseno, benzo[*a*]antraceno/(benzo[*a*]antraceno + criseno), benzo[*a*]pireno/benzo[*e*]pireno, indeno[1,2,3-*cd*]pireno/(indeno[1,2,3-*cd*]pireno + benzo[*ghi*]perileno) são utilizadas para diferenciar fontes pirolíticas, como combustão de petróleo, carvão ou biomassa (RAVINDRA et al., 2008; KATSOYIANNIS et al., 2011; TOBISZEWSKI & NAMIEŚNIK, 2012; WU et al., 2021). A razão do benzo[*a*]antraceno/criseno, por exemplo, apresenta valores baixos (0,30 – 0,53) para emissões veiculares, em torno de 0,79 para combustão de madeira e maior que 1 para queima de carvão (YUNKER et al., 2002; LIU et al., 2017; LI et al., 2020; SUN et al., 2022).

3.4 Estudos relacionados a hidrocarbonetos na região amazônica

A Amazônia é uma região muito rica em florestas, rios e biodiversidade predominante preservada em sua maior área. No entanto, um conjunto de fatores incluindo o crescimento de cidades sem planejamento urbano, falta de fiscalização em relação ao transporte, manuseio e armazenamento de combustíveis, queimadas e desmatamentos têm contribuído para a degradação ambiental da Amazônia (OLIVEIRA, 2007; FIGUEIREDO, 2013). Tais problemáticas podem acarretar mudanças químicas e biológicas nos recursos hídricos. Nesse sentido, alguns estudos têm se preocupado em avaliar a presença e distribuição de HAs e HPAs em sedimentos de corpos aquáticos da região amazônica (WILCKE et al., 2000; KRAUSS et al., 2005; SOUZA et al., 2015; DE MELO et al., 2020).

Um estudo prévio sobre HAs foi realizado com sedimentos coletados na região do Reservatório de Balbina, localizado no Rio Uatumã em Presidente Figueiredo, estado do Amazonas. De acordo com os autores, as concentrações totais de *n*-alcanos variaram de 0,11 a 10,34 $\mu\text{g g}^{-1}$. As maiores concentrações individuais observadas para os compostos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ e *n*-C₃₃ em associação aos valores de RTA de até 46,86 demonstraram o predomínio de MO de origem terrestre no ambiente de estudo. Ainda, os altos valores de IPC e ausência de UCM indicam a ausência de fontes petrogênicas (VIEIRA, 2014).

Quatro regiões de várzea da bacia amazônica, incluindo ambientes de águas brancas, pretas e claras, apresentaram ampla variação das concentrações totais de *n*-alcanos de 1,5 - 42,8 $\mu\text{g g}^{-1}$. Além das diferenças quantitativas, os diferentes ambientes amazônicos apresentam perfis de *n*-alcanos com particularidades – predomínio de MO de origem terrestre em águas brancas e pretas e origem autóctone em águas claras (LOPES et al., 2021).

Um estudo avaliou HAs e HPAs em corpos aquáticos de Manaus, onde foram observadas concentrações totais de *n*-alcanos entre 1,13 e 10,51 $\mu\text{g g}^{-1}$ e valores de IPC entre 0,85 e 1,97, revelando um aporte de resíduos fósseis até mesmo para o igarapé periurbano Tarumã-Açu (MELO et al., 2020). A presença de α , β -homohopanos de C₃₁ a C₃₅ com ambos os epímeros 22*S* e 22*R* corroborou o aporte de derivados fósseis nos três igarapés estudados. Em relação aos HPAs, os autores relataram que fenantreno, fluoranteno e pireno foram os compostos com maiores concentrações, em especial nos igarapés urbanos Mindu e Quarenta. Os HPAs de 4 anéis foram predominantes nos três igarapés com uma contribuição de até 85% (MELO et al., 2020). Um outro estudo também relatou a presença de HPAs na orla de Manaus, em amostras de sedimentos do Rio Negro. Segundo os autores, as

concentrações totais de HPAs variaram entre 6,5 e 5.348,3 ng g⁻¹, enquanto os somatórios dos 16 HPAs prioritários variaram entre 5,5 e 1187 ng g⁻¹ e as concentrações de HPAs alquilados entre 13,5 e 3780 ng g⁻¹. As razões diagnósticas revelaram uma mistura de fontes petrogênicas e pirolíticas para os HPAs encontrados em sedimento do Rio Negro, na orla de Manaus (SOUZA et al., 2015).

Regiões costeiras e estuarinas da Amazônia também têm sido estudadas em relação à presença de HPAs. Conforme o estudo realizado por Lima et al., (2021), nos igarapés urbanos e na região costeira de Belém, as concentrações totais de HPAs variaram de 5,4 a 312,2 ng g⁻¹. Os valores para a razão de HPAs BMM/AMM menor que 1 indicaram predomínio de fontes pirogênicas na região costeira de Belém. Similarmente, segundo Rodrigues et al., (2018), os níveis de HPAs no Estuário do Rio Amazonas no Amapá, entre as cidades de Santana e Macapá, variaram de 22,2 a 158,9 ng g⁻¹. Os compostos de 2 anéis e 5 anéis apresentaram contribuições de 38% e 21%, com razões diagnósticas que indicam o predomínio de fontes pirogênicas de HPAs. O estudo realizado por Pichler et al., (2021), no Estuário Oyopock, divisa entre Brasil e Guiana Francesa, também relata concentrações totais de HPAs na ordem de ng g⁻¹. Amostras de sedimentos coletadas entre os meses de maio e outubro de 2018 apresentaram concentrações totais de HPAs de 25,4 a 285,8 ng g⁻¹. Foi verificado uma predominância de HPAs alquilados, mas também dos homólogos parentais de 2 a 6 anéis, evidenciando uma origem mista, petrogênica e pirogênica no ambiente.

3.5 Análise cromatográfica de hidrocarbonetos

A cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (GC-MS, acrônimo do inglês *gas chromatography-mass spectrometry*) está técnica de escolha determina várias classes de biomarcadores, como *n*-alcanos, hopanos e HPAs (CARMAGO & TOLEDO, 2001; CARUSO & ALABURBA, 2008). A instrumentação típica de GC-MS é exemplificada na Figura 6.

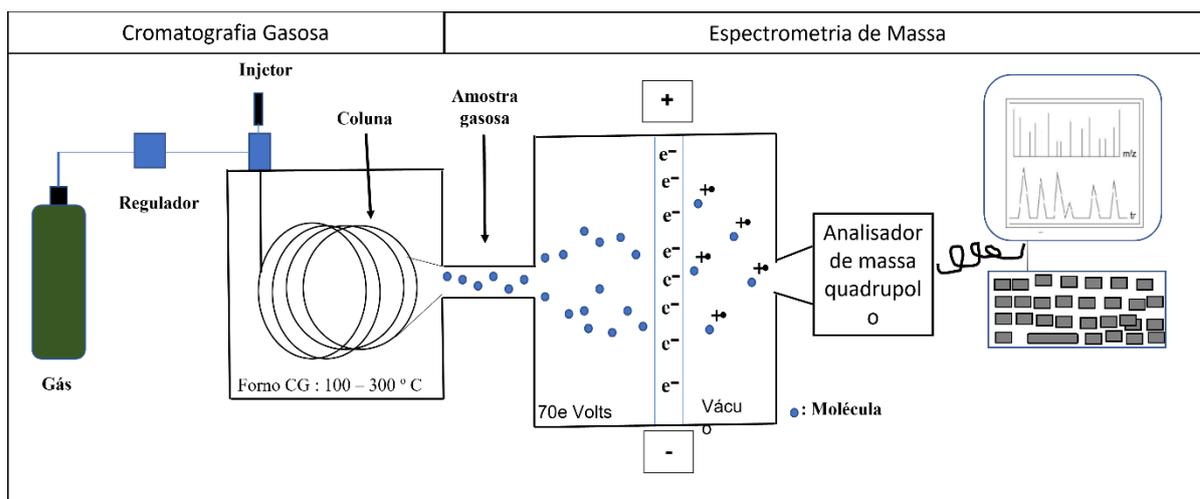


Figura 6. Representação da instrumentação de GC-MS. Fonte da imagem: MBUGHUNI et al., (2016).

Inicialmente, a amostra, gasosa ou frequentemente líquida, é inserida em um compartimento do cromatógrafo chamado de injetor, onde os analitos são imediatamente vaporizados e carregados para a coluna cromatográfica por um gás (fase móvel). Em GC-MS, usualmente tem-se He como fase móvel, enquanto outros gases (H_2 e N_2) são mais usuais quando não se tem o acoplamento com o espectrômetro de massas. Durante o transporte dos analitos pela fase móvel, eles podem interagir com a fase estacionária que reveste o interior de uma coluna capilar (KOLOMNIKOV et al., 2018). A fase móvel não interage com os analitos, sendo o seu único papel transportá-los através da coluna capilar (SKOOG et al., 2019). Ao contrário, a fase estacionária é escolhida de forma a permitir a interação com os analitos para que a separação seja alcançada. A maioria das colunas capilares apresentam fase estacionária a base de polimetilsiloxano, as quais propiciam boa separação para uma variada gama de compostos apolares e de média polaridade (SOOD et al., 2014; AL-BUKHAITI et al., 2017). Ao final do processo de interação fase estacionária/fase móvel, os compostos são ionizados e separados de acordo com suas razões massa/carga (m/z) (JIN LEE et al., 2012; LI et al., 2015).

A ionização por elétrons (EI, acrônimo em inglês para *electron ionization*) é a técnica mais utilizada em GC-MS, ocorrendo sob vácuo (JIN LEE et al., 2012; LI et al., 2015). Como exemplificado na Figura 6, a fonte de ionização emite um feixe de elétrons energizados (geralmente 70 eV) em direção às moléculas, transformando-as em íons moleculares com carga positiva (M^+). Tais íons moleculares podem fragmentar-se para

dissipar energia, gerando assim íons fragmentos que são muito úteis para a identificação dos compostos constituintes da amostra (SKOOG et al., 2019).

Os íons moleculares e fragmentos são acelerados em um campo elétrico e separados pelo analisador de massas do tipo quadrupolo de acordo com suas m/z (Figura 7). O quadrupolo é constituído por quatro hastes sob diferentes voltagens que criam um caminho estável para a separação sequencial dos íons em uma faixa de m/z pré-determinada (JENNINGS & DOLNIKOWSKI, 1990; HAAG, 2016).

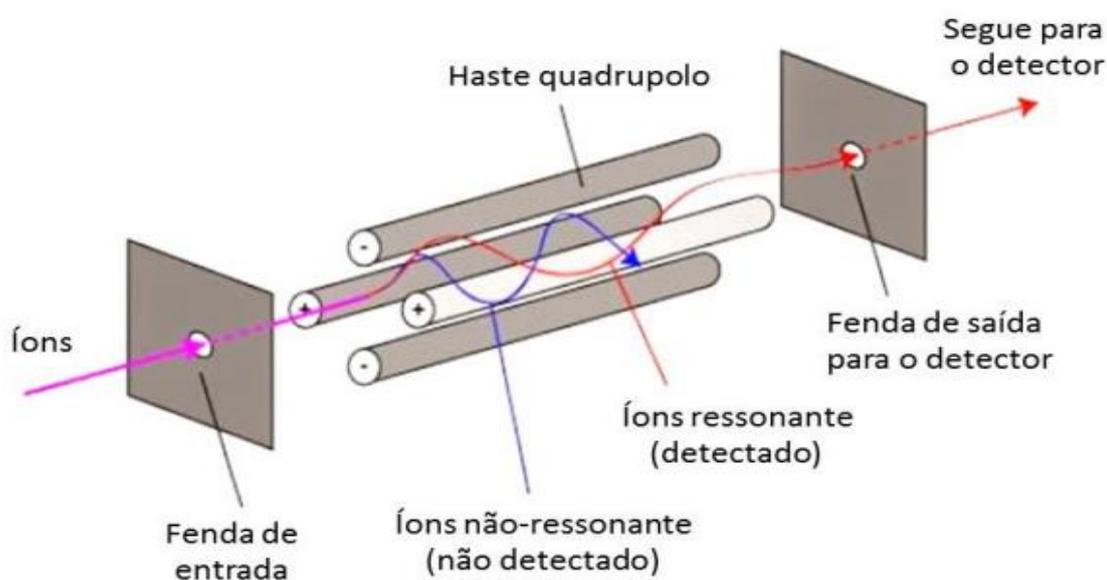


Figura 7. Analisador de massas do tipo quadrupolo. Imagem de MELO, (2018).

As suas hastes cilíndricas que estão opostas entre si são eletricamente conectadas por um potencial de alta frequência (RF) de mesmo sinal, sendo aplicado um potencial de corrente contínua (CC) sobre o RF. A combinação de valores específicos de RF e CC faz com que a trajetória dos íons oscile à medida que atravessam o analisador de massas, onde apenas uma determinada m/z conseguirá chegar ao final sem atingir as hastes e ser neutralizado. Por meio da alteração dos valores de RF e CC, os íons são alternadamente e sequencialmente separados (MARCH, 1997; HAAG, 2016).

Por fim, um detector registra os íons formados durante toda a corrida cromatográfica. Os cromatogramas e espectros de massas podem ser utilizados para obter informações qualitativas, como a identificação dos compostos, assim como para a determinação quantitativa (BARCELÓ, 2006; CRISTALE et al., 2008; FRENA, 2014).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo e coleta

Localizado em linha reta a 369 km da capital Manaus e 420 km por via fluvial, o município de Parintins ocupa uma área territorial equivalente a 5 952 km² e tem 115.465 habitantes. A parte urbana de Parintins desenvolveu-se na Ilha Tupinambarana, Figura 8 e Figura S1, sendo na verdade um arquipélago composto por diversas ilhas, onde se destacam a ilha de Santa clara, Santa Rita e Parananema (DE CASTRO, 2021; SOUZA, 2013).



Figura 8. Vista da orla da cidade de Parintins mostrando o principal meio de transporte intermunicipal: barcos de grande e médio porte. Fonte: a autora.

Parintins é circundado por uma diversidade de vegetação, apresentando mata de várzea, mata de igapó e floresta de terra firme. O município aprovou a Lei Orgânica de Parintins (Lei n. ° 01/90-CCMP), no art. 207 do cap. VI, do Meio Ambiente, com o objetivo de fomentar a conservação da biodiversidade, preservação das áreas verdes e dos corpos aquáticos da região. A Lagoa da Francesa e os lagos Parananema, Macurany, Aningas e Macuricanã são classificados como APAs. Entretanto, a degradação de alguns desses corpos aquáticos, como a Lagoa da Francesa, é perceptível visualmente (SOUZA, 2013; DE CASTRO, 2021).

Neste estudo, foram coletadas 24 amostras em sete corpos aquáticos que apresentam algumas particularidades. A Figura 9 mostra a área de estudo e os pontos de coleta, os quais são detalhados na Tabela 6 e no texto em seguida.

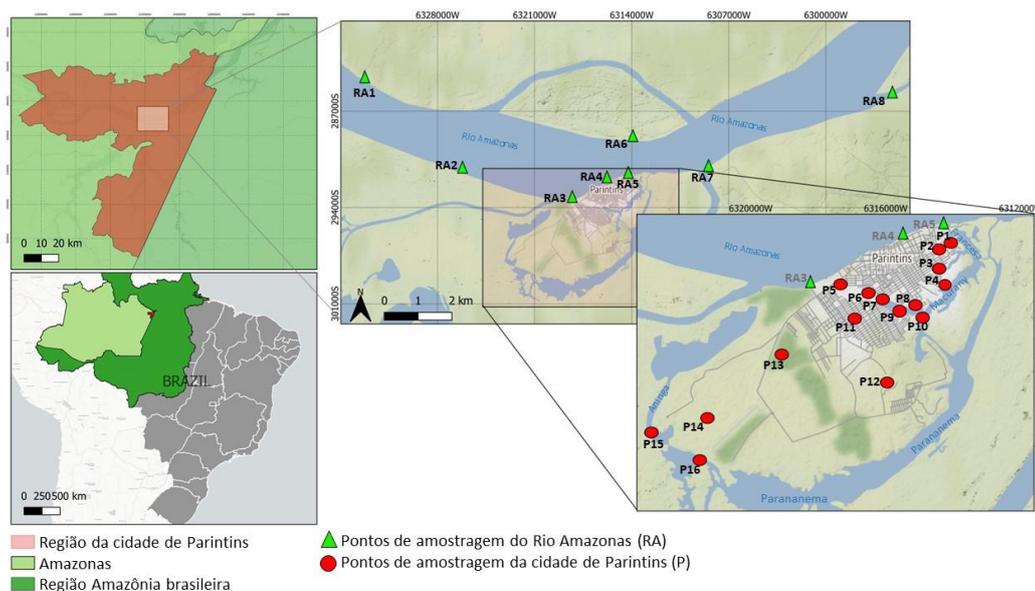


Figura 9. Área de estudo e locais de amostragem de sedimentos superficiais no Rio Amazonas (RA) e em corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P_x). Fonte: a autora.

Tabela 6. Corpos aquáticos selecionados para este estudo e seus pontos de coleta.

Siglas	Locais	Pontos de Coleta
P _x	Lagoa da Francesa	P1, P2
	Lagoa Macurany	P3 – P11
	Lagoa Azul	P12
	Lagoa Areal	P13
	Lagoa Parananema	P14, P15
	Lagoa do Aninga	P16
RA	Rio Amazonas	RA1 – RA8

No material suplementar, a Figura S1 mostra a orla da cidade de Parintins, onde foram coletadas as amostras RA1 – RA8, e a Figura S2 mostra a área de coleta das amostras P1 – P16. Os corpos aquáticos escolhidos para esse estudo apresentam algumas particularidades. A Lagoa da Francesa é o corpo aquático de Parintins visivelmente mais degradado. Seu entorno é ocupado por vários bairros e a vegetação já foi em grande parte removida. O Lago Macurany apresenta áreas contratantes quanto à ocupação e preservação. Sua porção mais caudalosa é circundada por vegetação, enquanto a ramificação que atravessa a área urbana é circundada principalmente por habitações e comércio. Já os lagos Parananema e Aninga apresentam-se circundados predominantemente por vegetação com poucas comunidades rurais nos arredores (SOUZA, 2013).

As amostras P1 e P2 foram coletadas na Lagoa Francesa, nas proximidades do bairro homônimo, onde encontram-se o mercado municipal, um porto para pequenas e médias embarcações e habitações do tipo palafitas.

As amostras P3 e P4 foram coletadas no Lago Macurany, nas proximidades dos bairros Santa Rita e Palmares, área residencial e comercial com a presença de um porto de madeira para pequenas embarcações.

As amostras P5 – P11 foram coletadas na ramificação do Lago Macurany que margeia bairros como: São José, Emílio Moreira, Senhora das Graças e União. A amostra P5 foi coletada nas proximidades do bairro São José, cerca de 600 m do encontro com o Rio Amazonas. A amostra P6 foi coletada nas proximidades do bairro Emílio Moreira, cerca de 650 m do ponto P5. A amostra P7 foi coletada na área da ponte Amazonino Mendes, bairro Nossa Senhora das Graças, cerca de 400 m do ponto P6. Essa área é visivelmente degradada pelo acúmulo de lixo, lançamento de esgoto e mau odor. A amostra P8 também foi coletada nas proximidades do bairro Nossa Senhora das Graças, mais precisamente na área de porto improvisado para pequenas embarcações. A amostra P9 foi coletada nas proximidades do bairro União, região periférica da cidade ainda pouco povoada, porém com pouca vegetação. Por fim, as amostras P10 e P11 foram coletadas na região mais caudalosa do Lago Macurany, nas proximidades da estrada do Macurany, região de vasta vegetação e algumas comunidades rurais.

Uma amostra (P12) foi coletada na Lagoa Azul, localizada entre os bairros Itaúna II e Jacareacanga, onde ocorre descarte de lixo e despejo de esgotos doméstico pela população das moradias circunvizinhas. Similarmente, tais ações são verificadas no Lago Areal, local não habitado que é utilizado como lixeiras “viciadas”.

As amostras P14 – P16 foram coletadas em áreas predominantemente preservadas, os lagos Aninga e Parananema. Pequenas comunidades rurais, balneários de lazer e vasta vegetação caracterizam tais ambientes.

No Rio Amazonas, na orla de Parintins, foram coletadas as 8 amostras RA, espacialmente distribuídas de forma a cobrir as áreas potencialmente mais afetadas pela MO proveniente dos corpos aquáticos inseridos na malha urbana.

Uma draga do tipo Van Veen foi utilizada para coletar as amostras de sedimentos superficiais. Em seguida, os sedimentos foram transferidos para formas de alumínio e conservados em uma caixa de isopor com gelo a 4 °C até chegar ao Laboratório de Pesquisa

e Ensaio de Combustível (LAPEC), localizado no setor sul da UFAM. Os sedimentos foram congelados, liofilizados, macerados e, então, armazenados em temperatura ambiente em formas de alumínio. A campanha de amostragem foi realizada em outubro de 2018.

4.2 Laboratórios de preparo de amostras e análises cromatográficas

As extrações dos compostos orgânicos dos sedimentos foram realizadas no LAPEC, idealizado para o desenvolvimento de pesquisa e ensaios de monitoramento da qualidade de combustíveis. Atualmente, o LAPEC abriga laboratórios de pesquisa utilizados por alunos de iniciação científica e pós-graduação (Figura 10).



Figura 10. Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustível (LAPEC) localizado no setor sul da UFAM. Fonte: a autora.

As análises instrumentais de GC-MS (Figura 11) foram realizadas em um equipamento instalado no Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Vegetal, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA).



Figura 11. Laboratório de Fisiologia e Bioquímica Vegetal, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA). Fonte: a autora.

4.3 Limpeza dos materiais

As vidrarias utilizadas neste estudo foram higienizadas com EXTRAN 5% por 24 horas e, na sequência, enxaguadas com água corrente e, por fim, com água destilada. Por fim, as vidrarias não volumétricas foram calcinadas em mufla sob 400 °C por 4 horas para remover quaisquer resquícios de MO, enquanto as vidrarias volumétricas foram rinsadas com etanol. Após todo o processo de limpeza, as vidrarias foram acondicionadas em locais apropriados sem poeira e cobertas por papel alumínio. Todo material de alumínio (papel e formas) utilizado nesse estudo foi pré-calcinado sob 400 °C por 4 horas. Todos os solventes utilizados no preparo das amostras e análises cromatográficas foram de alta pureza.

4.4 Ativação de cobre

Para ativação, 1,00 g de cobre foi transferido para um frasco de 30 mL, onde foram adicionados 2,5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado. A mistura permaneceu em banho ultrassônico por 15 min sob temperatura ambiente. Após esse período, o sobrenadante foi removido e descartado, e o processo foi repetido mais três vezes, substituindo o HCl por:

- 1°) 2,5 mL de metanol (MeOH);
- 2°) 2,5 mL de uma mistura de diclorometano (DCM) e MeOH (1:1, v/v);
- 3°) 2,5 mL de DCM

Por fim, o resquício de DCM junto ao cobre foi eliminado por um fluxo suave de gás N₂.

4.5 Extração dos compostos orgânicos dos sedimentos

Inicialmente, 5,00 g das amostras de sedimentos superficiais foram transferidos para tubos de vidro com 1,00 g de cobre ativado. Adicionou-se os padrões de recuperação *n*-triacontano-*d*₆₂ e *p*-terfenil-*d*₃₄ para *n*-alcanos e HPAs, respectivamente, e 15 mL de DCM:MeOH (2:1, v/v). O conjunto foi agitado em Vortex e submetido à extração assistida por ultrassônico sob 25 °C por 30 minutos. Após esse período, o conjunto foi centrifugado para separar a fase sedimentar do extrato orgânico. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, o sobrenadante foi transferido para um balão de vidro. A extração foi repetida por mais de duas vezes e, ao final, o extrato combinado foi concentrado pelo processo de rotaevaporizador.

4.6 Fracionamento dos extratos orgânicos

Em estudos geoquímicos, frequentemente utiliza-se o método EPA 3540C na íntegra ou com algumas adaptações para fracionar os extratos orgânicos brutos. O objetivo desse fracionamento é isolar as classes de compostos para que se diminua a complexidade da amostra a ser analisada por GC-MS. Diferentes solventes ou misturas são utilizadas para eluir classes de compostos em função do aumento de polaridade, por exemplo, HAs como fração 1 (F1) e HPAs como fração 2 (F2).

Uma coluna de vidro de 50 mL foi preenchida com 5,0 g de sílica gel, 1,0 g de alumínio (ambos os sólidos ativados sob 200 °C por 4 horas e desativada com 5% (m/v) de água destilada). O extrato bruto foi redissolvido em hexano e transferido para o topo da coluna cromatográfica. A F1 foi eluída com 25 mL hexano e a F2 foi eluída com 30 mL de uma mistura hexano/DCM (1:1, v/v).

Após o processo de eluição, as frações foram concentradas até um volume mínimo que permitisse sua transferência para um frasco menor, onde então o restante de solvente foi removido sob um suave fluxo de gás N₂. Os extratos purificados, F1 e F2, foram armazenados em freezer até o momento da análise cromatográfica.

4.7 Análises por GC-MS

O equipamento utilizado neste estudo é um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, modelo QP2010 Plus da marca Shimadzu (Kyoto, Japão). O equipamento possui amostrador automático, modelo AOC-20s, e injetor automático, modelo AOC-20i. A separação cromatográfica ocorreu em uma coluna capilar

RTX-5MS da marca Restek (Bellefonte, EUA), com as seguintes especificações: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. Como fase móvel, foi utilizado o gás He na vazão de 1,00 mL min⁻¹. A rampa de aquecimento iniciou em 60 °C por 5 min, sendo aumentada até 300 °C em uma taxa de 5 °C min⁻¹, finalizando em isoterma por 10 min. A temperatura do injetor, da linha de transferência e da fonte de íons foram de 280, 300, e 200 °C, respectivamente. A injeção utilizada foi no modo sem divisão de fluxo, com volume de amostras de 1,00 µL.

Para a determinação de *n*-alcanos e hopanos C_x, foram monitorados os íons de *m/z* 57, 177, 191 e 370 (C₂₇), 384 (C₂₈), 398 (C₂₉), 412 (C₃₀), 426 (C₃₁), 440 (C₃₂), 454 (C₃₃), 468 (C₃₄) e 482 (C₃₅). Para a determinação de HPAs, foram monitorados os seus respectivos íons moleculares, conforme na Tabela 7.

Tabela 7. Íons molecular e padrão interno para cada HPA monitorado.

HPA	Íon Molecular <i>m/z</i>	Padrão Interno Deuterados
Naftaleno	128	Naftaleno- <i>d</i> ₈
Acenaftileno	152	Acenafteno- <i>d</i> ₁₀
Acenafteno	154	Acenafteno- <i>d</i> ₁₀
Fluoreno	166	Fluoreno- <i>d</i> ₁₀
Fenantreno	178	Fenantreno- <i>d</i> ₁₀
Antraceno	178	Fenantreno- <i>d</i> ₁₀
Fluoranteno	202	Fluoranteno- <i>d</i> ₁₀
Pireno	202	Pireno- <i>d</i> ₁₀
Benzo[<i>c</i>]fenantreno	228	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Criseno	228	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	252	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>j</i>]fluoranteno	252	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	252	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>e</i>]pireno	252	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	276	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Dibenzo[<i>ah</i>]antraceno	278	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Benzo[<i>ghi</i>]perileno	276	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Dibenzo[<i>al</i>]pireno	302	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Dibenzo[<i>ai</i>]pireno	302	Criseno- <i>d</i> ₁₂
Dibenzo[<i>ah</i>]pireno	302	Criseno- <i>d</i> ₁₂

A identificação dos *n*-alcanos foi baseada no íon de *m/z* 57 e nos tempos de retenção observados para os padrões de *n*-C₇ a *n*-C₄₀ (mistura original na concentração de 1000 µg/mL, código 49452-U da marca Supelco). Para a quantificação dos *n*-alcanos, foi utilizado o método de calibração interna por meio do padrão interno *n*-hexadecano-*d*₃₄

(código 451789 da marca Sigma-Aldrich). A Tabela 8 apresenta as concentrações da curva de calibração para a quantificação dos *n*-alcanos. As curvas de calibração foram construídas a partir da área do pico do *n*-C_x/área do pico do *n*-C₁₆*d*₃₄ versus a concentração do *n*-C_x. A partir da curva de calibração individual, cada *n*-alcano foi quantificado nas amostras.

Tabela 8. Concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração para quantificação de *n*-alcanos.

Solução Padrão	µg mL ⁻¹
<i>n</i> -C ₇ a <i>n</i> -C ₄₀	1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0;
<i>n</i> -hexadecano- <i>d</i> ₃₄	5,0

A identificação dos HPAs foi baseada em seus íons moleculares e nos tempos de retenção observados para os padrões. Para a quantificação dos HPAs (mistura original na concentração de 500 µg/mL, código H-QME-01 da marca AccuStandard), foi utilizado o método de calibração interna com os padrões internos deuterados: naftaleno-*d*₈, acenafteno-*d*₁₀, fluoreno-*d*₁₀, fenantreno-*d*₁₀, fluoranteno-*d*₁₀, pireno-*d*₁₀ e criseno-*d*₁₂ (mistura original na faixa de concentração de 33 a 5004 µg/mL, código M-8272-IS da marca AccuStandard). A Tabela 9 apresenta as concentrações da curva de calibração para a quantificação dos HPAs. As curvas foram construídas a partir da área do pico do HPA/área do pico do respectivo HPA deuterado versus a concentração do analito. A partir da curva de calibração individual, cada HPA foi quantificado nas amostras.

Tabela 9. Concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração para quantificação de HPAs.

Analito e Padrão Interno	ng mL ⁻¹
HPAs	10; 50; 100; 150; 200; 400; 500; 600; 800 e 1000
Naftaleno- <i>d</i> ₈	2500
1metil-naftaleno- <i>d</i> ₁₀	3000
Acenafteno- <i>d</i> ₁₀	600
Fluoreno- <i>d</i> ₁₀	600
Fenantreno- <i>d</i> ₁₀	480
Fluoranteno- <i>d</i> ₁₀	465
Pireno- <i>d</i> ₁₀	420
Criseno- <i>d</i> ₁₂	16,5

4.8 Análise multivariada

A análise multivariada foi realizada pelo software Past a partir das concentrações de *n*-alcanos e HPAs, variáveis que foram normalizadas para a aplicação da análise de agrupamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Nesse estudo, as análises cromatográficas revelaram a presença de *n*-alcanos de *n*-C₁₇ a *n*-C₃₇ nas amostras de sedimentos da área de estudo. As Tabelas S2 e S3, no material suplementar, apresentam as concentrações individuais e totais de *n*-alcanos para as amostras de sedimentos do Rio Amazonas e dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins. De forma resumida, a Figura 12 mostra as concentrações totais de *n*-alcanos para as amostras estudadas.

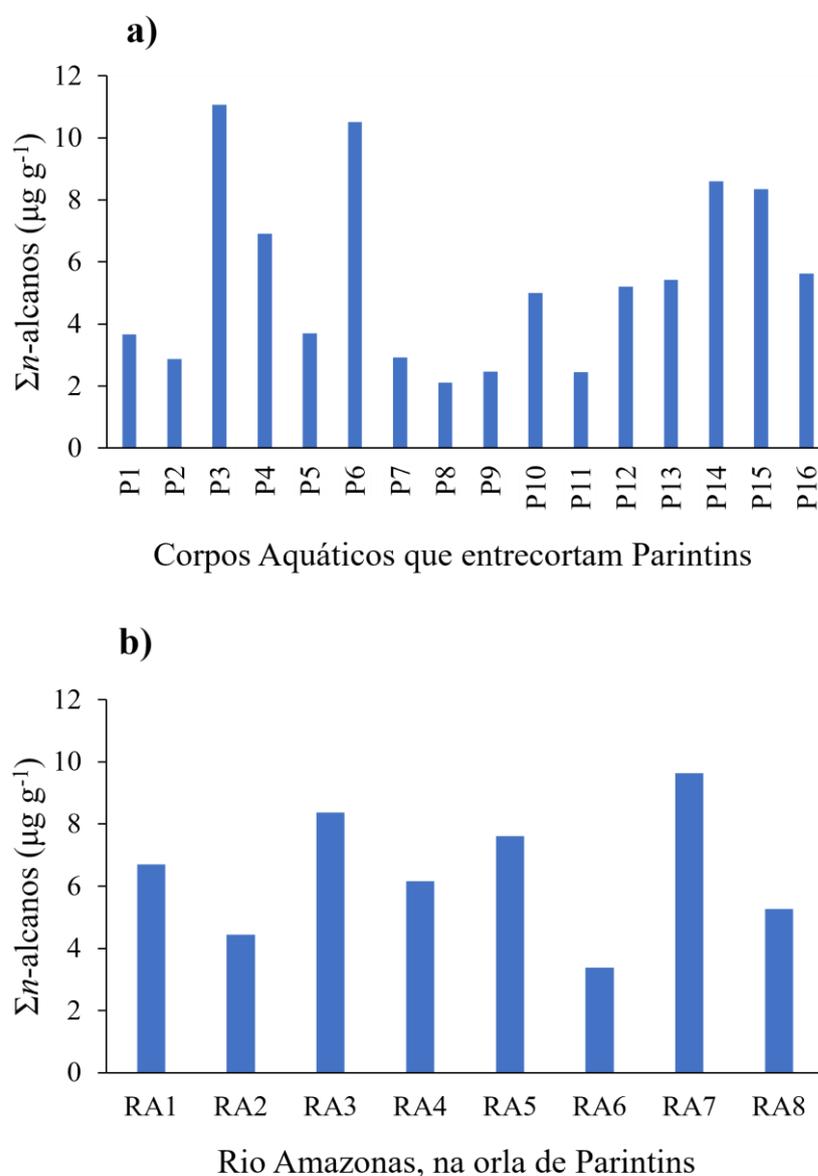


Figura 12. Concentrações totais de *n*-alcanos em amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos que entrecortam a cidade de Parintins (a) e do Rio Amazonas, na orla da cidade (b).

As concentrações totais de *n*-alcanos variaram de 2,11 a 11,07 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e de 3,37 a 9,64 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os sedimentos do Rio Amazonas. Essas concentrações são comparáveis àquelas relatadas para amostras de sedimentos de outros corpos aquáticos da região amazônica, conforme mostrado na Tabela 10.

Tabela 10. Os resultados de *n*-alcanos deste estudo com aqueles relatados em outros corpos aquáticos do estado do Amazonas.

Local de Estudo	IPC	RTA	ACL	Paq	Σn - alcanos ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Referência
Rio Uatumã (Reservatório de Balbina)	2,52 – 28,66	3,08 – 46,86	- -	- -	0,11 – 10,34	(VIEIRA, 2014)
Igarapé Tarumã-Açu (Manaus)	0,85 – 1,06	-	- -	- -	2,23 – 10,51	(DE MELO et al., 2020)
Igarapé do Mindu (Manaus)	0,94 – 1,26	-	- -	- -	1,55 – 4,74	
Igarapé do Quarenta (Manaus)	0,93 – 1,97	-	- -	- -	1,13 – 6,49	
Lago do Barro Preto (Amazonas)	2,5 – 3,34	5,7 – 33,2	25,5 – 27,3	0,34 – 0,56	19,5 – 42,8	(LOPES et al., 2021)
Lago Comprido (Amazonas)	4,05 – 7,5	6,0 – 35,6	27,7 – 28,8	0,17 – 0,25	9,20 – 23,4	
Lago do Peruzinho- (Amazonas)	1,55 – 7,5	1,1 – 3,1	23,6 – 25,7	0,48 – 0,60	1,50 – 5,57	
Lago Tapuri	3,97 - 4,06	22,0 – 55,9	25,0 – 26,6	0,12 – 0,18	14,9 – 25,8	
Corpos aquáticos que entrecortam Parintins	1,11 – 4,41	2,43 – 21,44	28,88 – 30,53	0,13 – 0,45	2,11 – 11,07	Neste estudo
Rio Amazonas, na orla de Parintins	0,80 – 1,12	4,73 – 12,90	28,48 – 28,84	0,29 – 0,51	3,37 – 9,64	

Amostras do Rio Uatumã no reservatório da hidrelétrica de Balbina, por exemplo, apresentaram concentrações de *n*-alcanos totais de 0,11 a 10,34 $\mu\text{g g}^{-1}$ (VIEIRA, 2014), e amostras dos igarapés Mindu, Quarenta e Tarumã-Açu, em Manaus, apresentaram valores de 1,13 a 10,51 $\mu\text{g g}^{-1}$ (MELO et al., 2020). As concentrações totais de *n*-alcanos encontradas neste estudo também estão dentro da faixa observada para sedimentos de quatro regiões de várzea da bacia amazônica, incluindo ambientes de águas brancas, pretas e claras, entre 1,50 e 42,8 $\mu\text{g g}^{-1}$.

A fim de investigar as fontes de n -alcanos, é interessante avaliar também os perfis de distribuição dos homólogos, bem como os valores de razões e índices diagnósticos. A Figura 13 apresenta perfis de distribuição de n -alcanos para algumas amostras representativas da área de estudo.

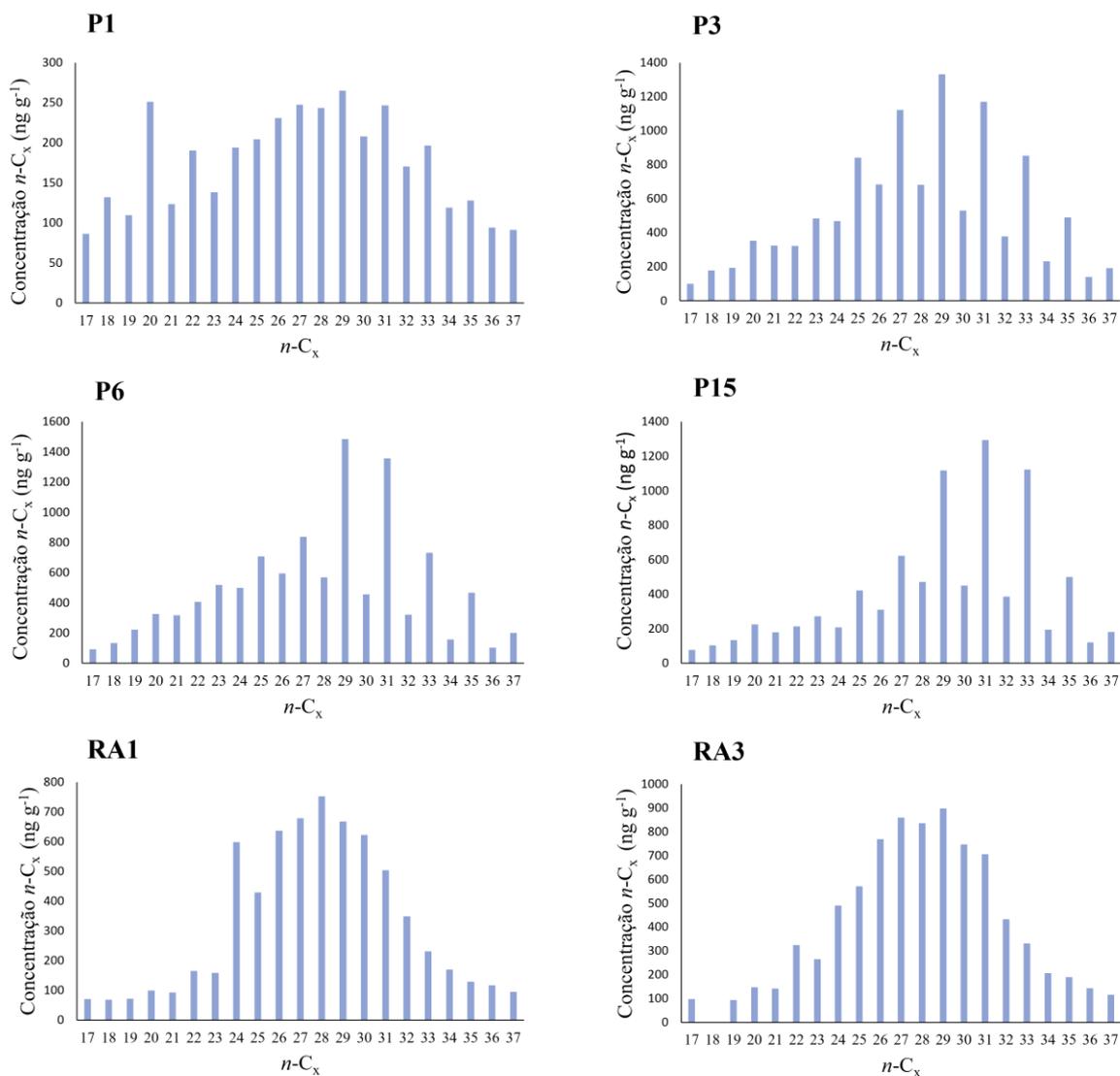


Figura 13. Perfis de distribuição de n -alcanos para amostras de sedimentos representativas da área de estudo, sendo P1, P3, P6 e P15 sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins, e RA1 e RA3 sedimentos do Rio Amazonas, na orla de Parintins.

A Figura 13 revela diferentes perfis de distribuição de n -alcanos para as amostras de sedimento da área de estudo. As duas amostras coletadas na Lagoa da Francesa, representada na figura acima por P1, apresentaram as maiores concentrações para os n -alcanos de $n-C_{20}$ a $n-C_{33}$, sem predomínio de homólogos ímpares. No Lago Macurany, a amostra P3, assim como P4, apresentou as maiores concentrações para os n -alcanos de n -

C₂₅ a n-C₃₃, com predomínio de homólogos ímpares somente na região dos homólogos de cadeia longa. A amostra P6, coletada no canal que liga o Lago Macurany ao Rio Amazonas, apresentou um perfil de distribuição semelhante ao da amostra P3, porém é notável a maior contribuição relativa de n-C₂₉ e n-C₃₁. No Lago Parananema, a amostra P14, assim como P15, apresentou as maiores concentrações para os n-alcenos n-C₂₉, n-C₃₁ e n-C₃₃, com predomínio de homólogos ímpares somente na região dos homólogos de cadeia longa. As amostras R1 e R3, assim como as demais coletadas no Rio Amazonas, apresentaram as maiores concentrações para os n-alcenos de n-C₂₂₋₂₄ a n-C₃₁, sem predomínio de homólogos ímpares.

Os perfis de distribuição de n-alcenos apresentados na Figura 13 podem ser interpretados de forma quantitativa pelas razões e índices diagnósticos ACL, AI, P_{aq}, IPC e RTA, como apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Valores calculados com base nas concentrações de n-alcenos em sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P_x) e do Rio Amazonas (RA), na orla da cidade.

Amostras	ACL	AI	Paq	IPC	RTA	Amostras	ACL	AI	Paq	IPC	RTA
P1	28,97	0,48	0,38	1,11	3,87	RA1	28,55	0,43	0,29	0,85	12,87
P2	28,95	0,47	0,42	1,34	3,17	RA2	28,69	0,44	0,31	0,91	7,68
P3	29,03	0,47	0,32	1,94	12,36	RA3	28,62	0,44	0,31	1,03	12,89
P4	29,16	0,42	0,31	2,50	7,62	RA4	28,84	0,46	0,30	1,12	12,46
P5	30,53	0,59	0,31	2,06	3,20	RA5	28,49	0,46	0,51	0,86	10,28
P6	29,22	0,48	0,29	2,09	11,74	RA6	28,68	0,46	0,37	0,92	4,73
P7	29,27	0,51	0,35	1,50	4,03	RA7	28,48	0,45	0,47	0,77	10,64
P8	29,46	0,53	0,39	1,34	2,63	RA8	28,77	0,46	0,30	1,02	7,58
P9	29,31	0,52	0,37	1,40	3,20						
P10	28,93	0,50	0,45	1,32	5,08						
P11	29,74	0,55	0,32	1,84	4,18						
P12	28,88	0,48	0,38	1,00	3,69						
P13	29,51	0,52	0,22	1,82	8,70						
P14	30,11	0,49	0,13	4,42	21,44						
P15	29,91	0,54	0,21	2,51	14,41						
P16	29,15	0,49	0,34	1,40	7,38						

ACL: Comprimento médio de cadeia; IA: Índice de alceno; Paq: proxy de n-alcenos de macrófitas aquáticas; IPC: Índice preferencial de carbono; RTA: Razão terrestre-aquática.

Conforme a Tabela 11, os valores da ACL variaram entre 28,88 e 30,53 para as amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins, enquanto para os sedimentos do Rio Amazonas a variação foi menor, entre 28,48 e 28,84. Valores de ACL entre 27 e 28 são indicativos de plantas superiores que realizam fotossíntese pela via C₃,

enquanto valores maiores, entre 31 e 33, são indicativos de plantas superiores que utilizam a via C4 (GUIMARÃES et al., 2019; ALBERGARIA-BARBOSA, 2013). Para IA, as amostras de sedimento de corpos aquáticos que entrecortam Parintins variaram entre 0,42 e 0,59, enquanto uma variação menor foi novamente encontrada para as amostras do Rio Amazonas, entre 0,43 e 0,46. Valores de IA menores que 0,5 são indicativos do aporte de plantas superiores C3 que realizam a fotossíntese pela via C3, enquanto os valores maiores são indicativos do aporte de plantas superiores que a realizam pela via C4 (ROMMERSKIRCHEN et al., 2003; GUIMARÃES et al., 2019). Ambos os valores de ACL e AI indicam que os corpos aquáticos estudados apresentam maior aporte de *n*-alcanos provenientes de plantas superiores que realizam fotossíntese pela via C3, o que está de acordo com a vegetação predominante na Amazônia (MARENCO et al., 2014).

Os resultados do Paq variaram de 0,13 a 0,45 para os sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins e de 0,29 a 0,51 para sedimentos do Rio Amazonas. Tais valores indicam uma contribuição mista de macrófitas emersas, submersas e flutuantes (FICKEN et al., 2000; GUIMARÃES et al., 2019). De fato, na Amazônia, uma grande quantidade de macrófitas pode ser encontrada, especialmente nas áreas de várzea e de igapó (LOPES et al., 2015).

Os valores de RTA variaram entre 2,63 e 21,44 para as amostras de sedimentos coletadas nos corpos aquáticos que entrecortam Parintins, enquanto para as amostras do Rio Amazonas apresentaram tal razão variou entre 4,73 e 12,90. Esses valores sugerem que a MO biogênica proveniente de vegetação possui uma importante contribuição em todos os ambientes estudados (BOURBONNIERE & MEYERS, 1996; CARREIRA et al., 2009; LIMA, 2012). Entretanto, tais valores são menores que aqueles frequentemente encontrados para ambiente submetidos a um elevado aporte de MO proveniente de vegetação terrestre (CARREIRA et al., 2009; LIMA, 2012). Isso pode ser discutido sob três aspectos: I) a importante contribuição de vegetação aquática que contribui principalmente com *n*-alcanos de cadeia carbônica média, os quais não são levados em consideração no cálculo de RTA; II) a importante contribuição de organismos aquáticos, como algas e bactérias, como fonte de MO autóctone para os ambientes de estudo e III) uma possível contribuição de *n*-alcanos de cadeia carbônica curta e média proveniente de processos pirolíticos.

Os valores de IPC variaram entre 1,11 e 4,41 para as amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins, enquanto para as amostras do Rio Amazonas tal

razão variou entre 0,80 e 1,12. Valores de IPC próximos à unidade são, frequentemente, atribuídos ao aporte de petróleo e/ou seus derivados (ABOUL-KASSIM & SIMONEIT, 1996; COIMBRA, 2007). Apesar dessa fonte fóssil estar possivelmente presente nos corpos aquáticos de estudo, chama a atenção o fato de alguns *n*-alcanos com número par de átomos de carbono (*n*-C₁₈, *n*-C₂₀ e *n*-C₂₂) terem apresentado concentrações levemente maiores que seus homólogos ímpares (*n*-C₁₇, *n*-C₁₉ e *n*-C₂₁). Tal observação inclina para uma indicação de outra explicação para os baixos valores de IPC. Duas fontes de *n*-alcanos com número par de átomos de carbono podem ser elencadas: I) alta atividade microbiana nos sedimentos dos corpos aquáticos estudados atuando na reciclagem da MO (LOPES et al., 2021) e II) alta deposição atmosférica de MO proveniente de queima de biomassa (VASCONCELLOS et al., 1998). Amostras de material particulado atmosférico coletadas diretamente sobre queimadas (*flaming* e *smoldering*) na floresta amazônica apresentaram um perfil de distribuição de *n*-alcanos de *n*-C₁₈ a *n*-C₃₀ com predomínio dos homólogos pares e baixos valores de IPC (VASCONCELLOS et al., 1998).

5.2 Terpenoides

Em relação aos triterpenoides pentacíclicos, os cromatogramas obtidos para as amostras estudadas revelaram a presença de hopanos de origem biológica e fóssil. Hopanos com a configuração termodinamicamente mais estável, 17 α (H),21 β (H), característica de MO proveniente de petróleo e seus derivados, foi encontrada em algumas amostras. A Figura 14 apresenta o cromatograma representativo da distribuição de hopanos para as amostras de sedimento dos ambientes estudados neste trabalho.

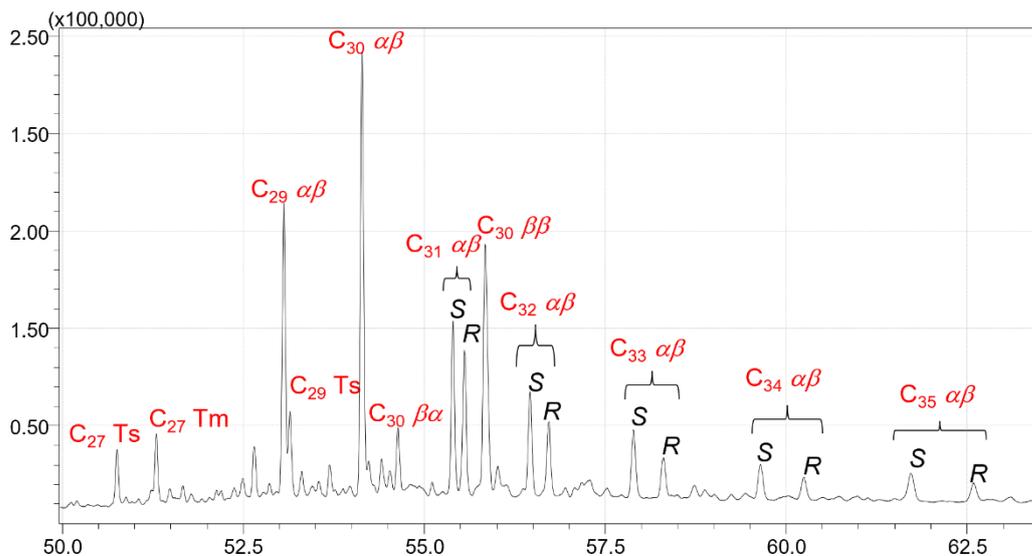


Figura 14. Perfil de distribuição de hopanos para a amostra de P1, representativa da área de estudo – corpos aquáticos que entrecortam Parintins e Rio Amazonas. O cromatograma apresentado é uma ampliação para a faixa de tempo de retenção de 50,0 a 62,5 min, o qual foi extraído para o íon de m/z 191 característico para os triterpenos pentacíclicos. Identificação: C₂₇ Ts: 18 α (H)22,29,30-tris-norneohopano; C₂₇ Tm: 17 α (H)-22,29,30-tris-norhopano; C₂₉ $\alpha\beta$: 17 α (H),21 β (H)-30-norhopano; C₂₉ Ts: 18 α (H),21 β (H)-30-norneohopano; C₃₀ $\alpha\beta$: 17 α (H),21 β (H)-hopano; C₃₀ $\beta\alpha$: 17 β (H),21 α (H)-hopano; C₃₁ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)31-homohopano-22S; C₃₁ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-31-homohopano-22R; C₃₀ $\beta\beta$: 17 β (H),21 β (H)-hopano; C₃₂ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)32-bis-homohopano-22S; C₃₂ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-32-bis-homohopano-22R; C₃₃ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)-33-tris-homohopano22S; C₃₃ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-33-tris-homohopano-22R; C₃₄ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)-34-tetrakis-homohopano-22S; C₃₄ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-34-tetrakis-homohopano-22R; C₃₅ $\alpha\beta$ -S: 17 α (H),21 β (H)-35-pentakis-homohopano-22S; C₃₅ $\alpha\beta$ -R: 17 α (H),21 β (H)-35-pentakis-homohopano-22R.

Conforme visualizado na Figura 14, há predomínio da configuração termodinamicamente estável 17 α (H),21 β (H) para os hopanos C₂₉ e C₃₀, o que é um indicativo da presença de combustíveis fósseis em sedimentos recentes. Além disso, observa-se a presença de ambos os epímeros R e S para a série de homohopanos de C₃₁ a C₃₅ corroborando o aporte de combustíveis ou outros derivados fósseis nos corpos aquáticos estudados. Assim como para os *n*-alcanos, razões diagnósticas elaboradas a partir de hopanos vêm sendo utilizadas para caracterizar as fontes de MO, em especial, a razão entre os epímeros. A Tabela 12 apresenta os valores para a razão 22S/(22S e 22R) para a série de homohopanos de C₃₁ a C₃₅ para sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Amazonas.

Tabela 12. Razões diagnósticos baseadas em hopanos de origem biológica e geológica para amostras de sedimentos de corpos aquáticos que entrecortam Parintins e para o Rio Negro.

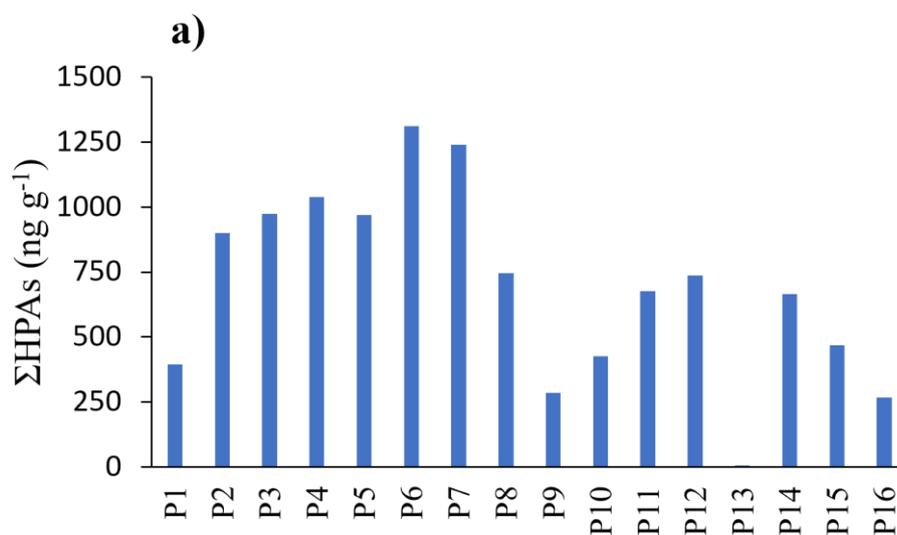
Amostras	C_{30}	$C_{31}\alpha\beta$	$C_{32}\alpha\beta$	$C_{33}\alpha\beta$	$C_{34}\alpha\beta$	$C_{35}\alpha\beta$
	$\alpha\beta/\beta\beta$	$S/(S + R)$				
P1	1,31	0,53	0,54	0,54	0,59	0,60
P2	1,29	0,51	0,51	0,53	0,58	0,61
P3	1,32	0,53	0,53	0,57	0,59	0,64
P4	1,34	0,53	0,53	0,55	0,60	0,62
P5	1,25	0,51	0,52	0,54	0,59	0,61
P6	1,22	0,51	0,52	0,56	0,60	0,59
P7	1,30	0,52	0,53	0,55	0,61	0,62
P8	1,25	0,51	0,52	0,53	–	–
P9	1,25	0,52	0,52	0,54	–	–
P10	1,22	0,52	0,53	0,56	0,62	0,65
P11	1,28	0,51	0,53	0,55	0,59	0,63
P12	1,27	0,51	0,51	0,55	0,60	0,64
P13	–	–	–	–	–	–
P14	1,30	0,53	0,54	0,58	0,55	0,69
P15	1,29	0,53	0,54	0,57	0,64	0,68
P16	1,40	0,53	0,56	0,61	0,63	0,70
RA1	1,28	0,52	0,54	0,57	0,59	0,59
RA2	1,31	0,53	0,54	0,58	0,61	0,62
RA3	1,28	0,53	0,55	0,57	0,60	0,61
RA4	1,33	0,54	0,54	0,56	0,60	0,60
RA5	1,30	0,55	0,57	0,58	0,62	0,63
RA6	1,29	0,54	0,54	0,57	–	–
RA7	1,31	0,53	0,55	0,61	0,65	0,68
RA8	1,26	0,53	0,55	0,62	0,64	0,63

De forma quantitativa, a origem fóssil para os hopanos foi confirmada pelos valores maiores que 1,0 para a razão $C_{30} \alpha\beta/\beta\beta$ e maiores que 0,50 para a razão $22S/(22S + 22R)$ calculada para a série de homohopanos de C_{31} a C_{35} . Os valores encontrados para essas razões são similares aqueles relatados para amostras de sedimentos dos igarapés Mindu, Quarenta e Tarumã-Açu (DE MELO et al., 2020).

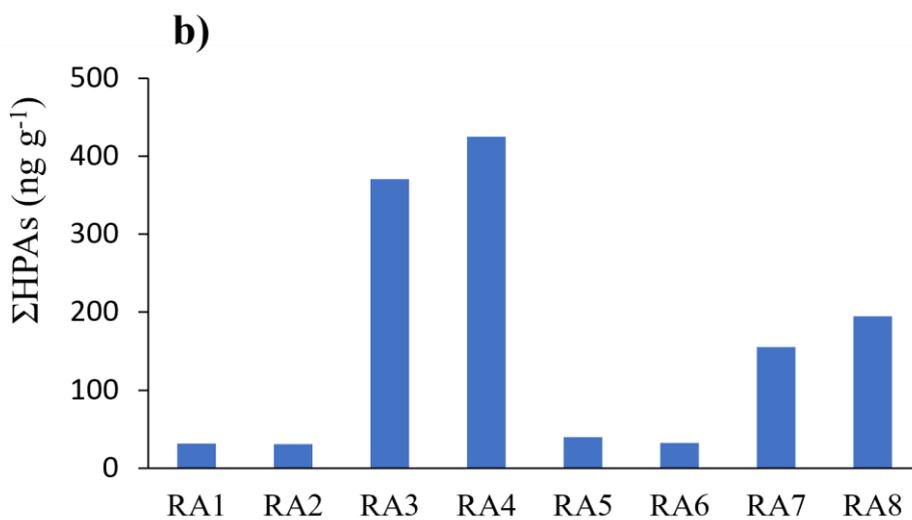
É importante pontuar que os hopanos estão presentes não apenas no petróleo bruto, nos combustíveis e outros derivados, mas também no material particulado emitido durante a queima desses produtos. Estudos demonstraram que emissões veiculares apresentam um perfil de hopanos dominado pelos homólogos com configuração $17\alpha(H),21\beta(H)$ e predomínio do epímero $22S$ em relação ao $22R$. As amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Negro apresentaram um perfil de hopanos muito similar aqueles apresentados em estudos prévios com materiais provenientes de emissões veiculares (HE et al., 2006). Vale lembrar que a matriz energética de Parintins é baseada na combustão de diesel.

5.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

As Tabelas S4 e S5, no material suplementar, apresentam as concentrações individuais e totais de HPAs para as amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Amazonas. De forma resumida, a Figura 15 mostra as concentrações totais de HPAs nas amostras estudadas.



Corpos Aquáticos que entrecortam Parintins



Rio Amazonas, na orla de Parintins

Figura 15. Concentrações totais de HPAs em amostras de sedimento de corpos aquáticos que entrecortam a cidade de Parintins (a) e do Rio Amazonas, na orla da cidade (b).

As concentrações totais de HPAs variaram de 4,37 a 1312,25 ng g⁻¹ para as amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e entre 30,40 e 425,17 ng g⁻¹ para as amostras do Rio Amazonas. Dentre as dezesseis amostras coletadas nos corpos aquáticos de Parintins, dez apresentaram concentração total dos dezesseis HPAs prioritários maior que 500 ng g⁻¹, indicando acentuada contaminação na área de estudo (VENTURINI & TOMMASI, 2004; OLIVEIRA, 2010). Ainda, cinco amostras apresentaram concentração total dos

dezesesseis HPAs prioritários entre 250 e 500 ng g⁻¹, indicando uma contaminação moderada. Dentre as amostras coletadas no Rio Amazonas, destacam-se RA3 e RA4, as quais apresentaram concentrações de HPAs na faixa de contaminação moderada. As amostras RA com as maiores concentrações de HPAs abrangem áreas de confluência com corpos aquáticos que cruzam a área urbana de Parintins e regiões portuárias, incluindo o Terminal Rodoviário Santa Rosa (RA3) e o Porto de Parintins (R4).

De forma geral, as concentrações totais de HPAs observadas neste estudo são maiores que aquelas relatadas para outros corpos aquáticos amazônicos, como mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Comparação dos valores obtidos para razões diagnósticas de HPAs neste estudo com aqueles relatados para outros corpos aquáticos amazônicos.

Local de Estudo	Concentrações (ng g ⁻¹)	FI/ (FI + P)	BaA/ (BaA + Cri)	IcdP/ (IcdP + BghiPer)	Referência
Zona costeira amazônica (Guiana Francesa e Amapá)	25,4 – 147,5	–	> 0,20	0,20 – 0,50	(PICHLER et al., 2021)
Belém (Amazonas)	5,4 – 312,2	0,38 – 0,49	0,45	0,2 – 0,6	(LIMA et al., 2021)
Igarapé Tarumã-Açu (Manaus)	55,18 – 196,81	0,59 – 0,80	0,37 – 0,44	–	(DE MELO et al., 2020)
Igarapés do Mindu (Manaus)	118,95 – 441,58	0,71 – 0,80	0,23 – 0,37	–	
Igarapé do Quarenta (Manaus)	209,63 – 380,12	0,56 – 0,77	0,16 – 0,40	–	
Rio Negro, na orla de Manaus	6,5 – 5348,3	0,31 – 0,56	–	–	(SOUZA et al., 2015)
Estuário do rio Amazonas (Amapá, Santana e Macapá)	22,2 – 158,59	0,4 – 1	0,19 – 0,76	0,25 – 0,7	(RODRIGUES et al., 2018)
Corpos aquáticos que entrecortam Parintins	4,37 - 1312,25	0,64 - 0,86	0,24 e 1,00	0,31 - 0,51	Este estudo
Rio Amazonas, na orla de Parintins	30,40 - 425,17	0,63 – 0,82	0,41 – 0,80	-	

A maioria das concentrações totais de HPAs encontradas neste estudo são maiores que aquelas relatadas para regiões costeiras e estuarinas de Belém (5,4 e a 312,2 ng g⁻¹), para o Estuário do Rio Amazonas no Amapá, entre as cidades de Santana e Macapá

(22,2 a 158,9 ng g⁻¹) e para o Estuário Oyopock, divisa entre Brasil e Guiana Francesa (25,4 a 285,8 ng g⁻¹) ng g⁻¹ (PICHLER et al., 2021). De forma geral, as concentrações totais de HPAs encontradas para os corpos aquáticos de Parintins foram maiores que aquelas relatadas para igarapés da capital Manaus, os quais estão completamente inseridos na malha urbana e submetidos a altos índices de MO proveniente da queima de combustíveis (DE MELO et al., 2020). Vale destacar que Manaus, Macapá e Belém são capitais, cujas populações e frotas de veículos são muito maiores que as de Parintins. Manaus, por exemplo, tem uma frota estimada de 817.726 veículos, enquanto Santana e Macapá contam juntas com 205.166 veículos. A região metropolitana da capital do Pará, ou seja, Belém e Ananindeua, tem 658.173 veículos. Parintins, por sua vez, tem uma frota de 20.576 veículos (IBGE, 2022). Essa comparação sugere que a emissão veicular não é suficiente para justificar as altas concentrações de HPAs encontradas neste estudo. Nesse sentido, a geração de energia por termelétrica baseada na queima de diesel pode representar uma importante fonte de HPAs para o ambiente.

Em relação aos HPAs individuais, resultados apresentados nas Tabelas S4 e S5, a concentração de fluoranteno variou de 146,97 a 562,18 ng g⁻¹, representando até 57% do somatório total de HPAs para as amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins. Para as amostras do Rio Amazonas, destaca-se a contribuição do perileno, de 19,18 a 325,88 ng g⁻¹, representando mais de dois terços dos HPAs. Os HPAs acenaftileno e acenafteno não foram detectados em nenhuma amostra, enquanto o naftaleno foi quantificado em apenas quatro amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins. As diferenças de concentrações individuais podem ser visualizadas em função do número de anéis, como mostrado na Figura 16.

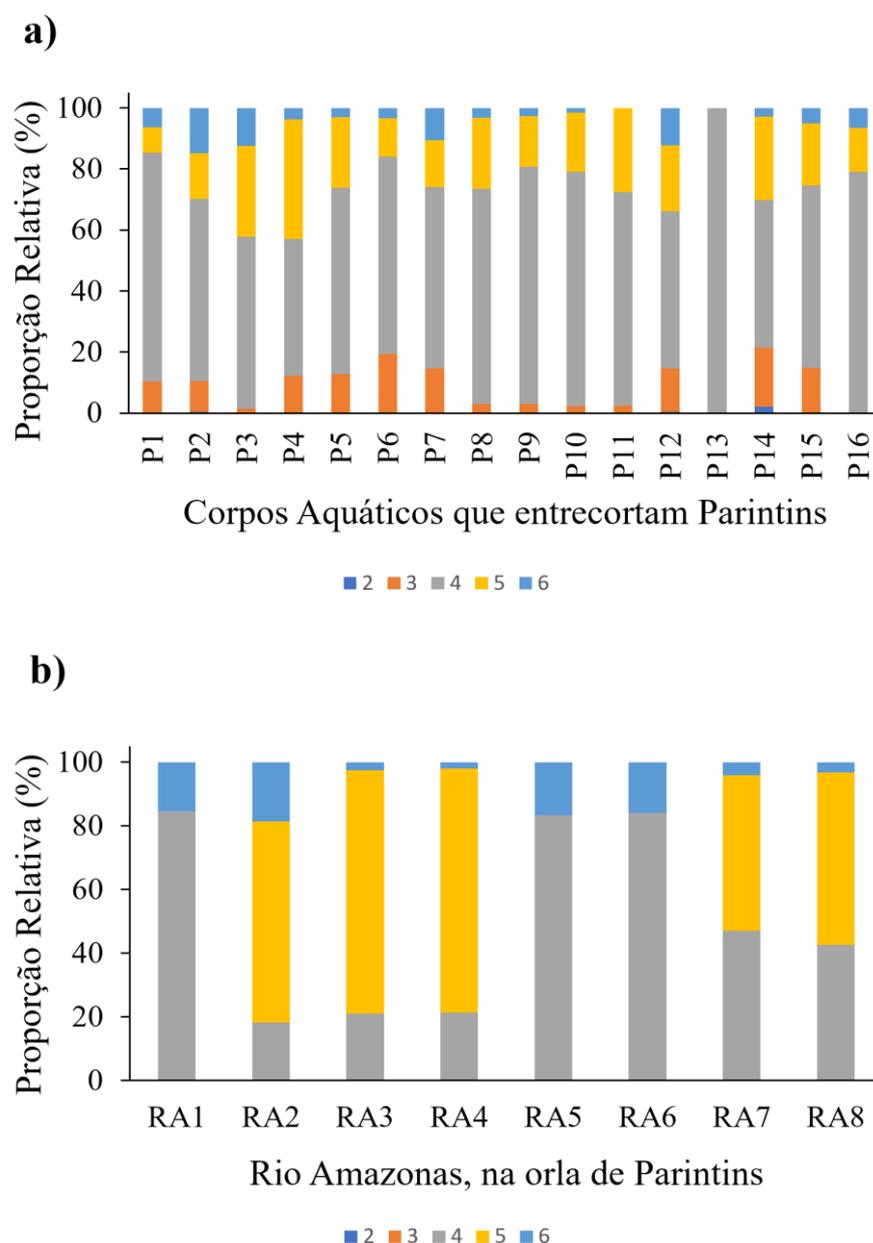


Figura 16. Distribuição relativa de HPAs de 2 a 6 anéis para amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins (a) e do Rio Amazonas (b).

Os HPAs com dois e três anéis apresentaram baixa contribuição em todas as amostras coletadas nos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e não foram detectados nas amostras do Rio Amazonas. As maiores proporções relativas foram observadas para os HPAs com quatro e cinco anéis, um indicativo de processos pirolíticos (WANG et al., 2017; SOUZA, 2019). Todas as amostras de Parintins apresentaram os HPAs com quatro anéis como o grupo de maior contribuição devido, principalmente, ao fenantreno, fluoranteno e

pireno. Esses três compostos representaram mais de 90% da composição de HPAs provenientes da queima de plantas angiospermas (KARP et al., 2020). As amostras do Rio Amazonas alternaram o maior predomínio de HPAs para os grupos de quatro ou cinco anéis, esse último representado especialmente pelo perileno. A origem do perileno é incerta, embora se saiba que sua origem é natural, provavelmente devido à atividade microbiana durante o estágio de diagênese (SILLIMAN et al., 1996).

Além da distribuição em função do número de anéis, algumas razões diagnósticas podem ser utilizadas para avaliar e diferenciar as fontes pirolíticas. A Tabela 14 apresenta razões diagnósticas baseadas em HPAs para as amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Amazonas.

Tabela 14. Razões diagnósticas baseadas nas concentrações de HPAs para amostras de sedimento dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Negro, na orla da cidade.

Amostras	$\frac{\sum \text{BMM}}{\sum \text{AMM}}$	FI/P	FI/ (FI + P)	BaA/ (BaA+Cri)	BaA/ Cri	BaP/ BeP	IcdP/ (IcdP+BghiPer)
P1	0,12	2,53	0,72	0,30	0,43	-	0,41
P2	0,12	2,30	0,70	0,24	0,31	0,39	0,31
P3	0,02	1,77	0,64	0,25	0,34	0,51	0,41
P4	0,14	3,72	0,79	0,29	0,41	0,68	0,46
P5	0,15	2,81	0,74	0,32	0,48	0,73	-
P6	0,24	3,09	0,76	0,20	0,26	0,99	0,45
P7	0,17	2,29	0,70	0,26	0,35	0,45	0,35
P8	0,03	3,18	0,76	0,28	0,40	-	0,46
P9	0,03	6,16	0,86	0,31	0,44	-	-
P10	0,02	5,25	0,84	0,27	0,38	0,55	-
P11	0,19	5,39	0,84	1,00	-	1,83	0,39
P12	0,03	4,77	0,83	0,82	4,68	0,37	-
P13	-	-	-	-	-	-	-
P14	0,17	2,73	0,73	0,36	0,55	1,74	0,51
P15	0,27	3,11	0,76	0,27	0,37	0,78	0,49
P16	-	4,73	0,83	0,29	0,42	-	0,46
RA1	-	1,69	0,63	0,50	1,02	-	-
RA2	-	-	-	-	-	-	-
RA3	-	2,97	0,75	0,80	4,02	-	-
RA4	-	4,66	0,82	0,79	3,71	-	-
RA5	-	1,45	0,59	0,75	3,06	-	-
RA6	-	1,43	0,59	0,48	0,91	-	-
RA7	-	3,07	0,75	0,45	0,82	-	-
RA8	-	4,92	0,83	0,41	0,70	-	-

Corroborando o predomínio dos HPAs de 4 e 5 anéis, a razão $\Sigma\text{BMM}/\Sigma\text{AMM}$ com valores muito menores que 1,0 indica predomínio de fontes pirolíticas (SOUZA, 2019; WANG et al., 2017). O predomínio de fluoranteno sobre pireno é um forte indicativo de processos de combustão de MO (KARP et al., 2020). Em especial, a razão fluoranteno/(fluoranteno + pireno) possui limites mais detalhados para diferenciar as fontes pirolíticas (YUNKER et al., 2002). As amostras de sedimento dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins apresentaram valores para essa razão entre 0,64 e 0,86, e as amostras do Rio Amazonas entre 0,59 e 0,83, os quais são considerados característicos de queima de madeira e plantas (YUNKER et al., 2002).

Outras razões baseadas em pares isômeros, benzo[*a*]antraceno/criseno e benzo[*a*]pireno/benzo[*e*]pireno, apresentaram uma ampla variação, cobrindo desde emissão veicular a queima de plantas e madeira. Entretanto, tais razões são consideradas muitas vezes ineficientes na indicação das fontes de HPAs devido às pequenas diferenças de estabilidade termodinâmica. O par benzo[*a*]antraceno e criseno por exemplo, apresenta uma diferença de estabilidade termodinâmica de apenas 2,4 kcal mol⁻¹.

A razão indeno[1,2,3-*cd*]pireno/indeno[1,2,3-*cd*]pireno + benzo[*ghi*]perileno, isômeros com 5 anéis, apresentou valores entre 0,31 e 0,51. A faixa entre 0,20 e 0,50 é associada à queima de combustíveis fósseis, enquanto valores superiores são atribuídos à queima de biomassa vegetal (YUNKER et al., 2002; LIU et al., 2017; LI et al., 2020; SUN et al., 2022). A queima de combustíveis fósseis na área de estudo está ligada às emissões de veículos e à geração de energia pela termelétrica.

5.4 Análise multivariada

A análise de componentes principais (PCA, acrônimo em inglês para *principal component analysis*, é uma técnica de agrupamento que demonstra a semelhança entre as amostras de acordo com as variáveis escolhidas (MACHADO et al., 1998). Aplicando essa ferramenta aos resultados quantitativos alcançados neste estudo, obteve-se o gráfico da Figura 17.

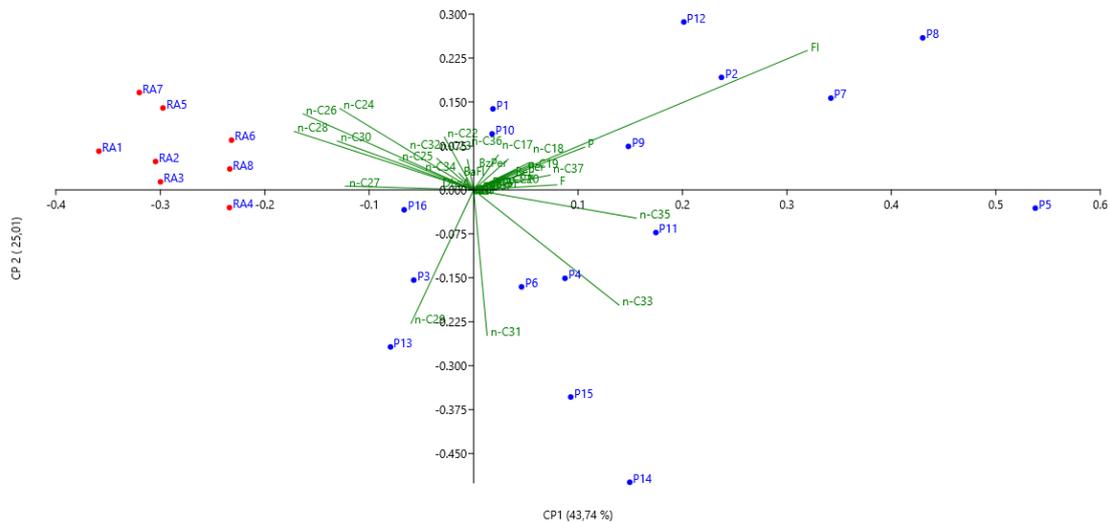


Figura 17. Gráfico de PCA mostrando as similaridades entre as amostras dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P_x) e do Rio Amazonas (RA) com base nas concentrações de *n*-alcenos e HPAs.

O gráfico de componentes principais (CP) apresentado na Figura 17 explica 68,75% das similaridades entre as amostras estudadas. Em especial, CP1 apresentou um peso maior (43,74%) na distribuição das amostras no gráfico de PCA. Na região negativa de CP1, observa-se o grupo de amostras de sedimentos do Rio Amazonas, para as quais os *n*-alcenos com número par de átomos de carbono (*n*-C₂₄, *n*-C₂₆, *n*-C₂₈ e *n*-C₃₀) tiveram um peso importante na separação em relação às demais amostras. Já para os corpos aquáticos que entrecortam Parintins, a maioria das amostras distribuíram-se na região positiva de CP1, onde pode-se destacar o maior peso dos *n*-alcenos *n*-C₃₃ e *n*-C₃₅ e do HPA fluoranteno. Devido à maior variabilidade dos perfis de *n*-alcenos dessas amostras, elas não se apresentaram como um grupo de alta similaridade, como as amostras do Rio Amazonas. Em relação ao PC2, nota-se que algumas amostras do Lago Macurany e as amostras dos lagos Parananema e Aninga apresentaram maior contribuição dos *n*-alcenos de cadeia longa (*n*-C₂₉, *n*-C₃₁, *n*-C₃₃, *n*-C₃₅) sendo localizadas na região negativa deste componente.

6 CONCLUSÃO

As concentrações totais de *n*-alcanos similares para as amostras de sedimentos dos corpos aquáticos que entrecortam Parintins e do Rio Amazonas sugerem que o aporte de material particulado atmosférico é uma fonte de MO importante na área de estudo. Os valores de RTA indicaram predomínio de *n*-alcanos provenientes de vegetação terrestre, porém os valores foram baixos para uma área circundada por floresta. Além disso, os valores de P_{aq} revelaram um importante aporte de *n*-alcanos proveniente de plantas aquáticas, como macrófitas emersas, submersas e flutuantes. Os valores de IPC próximos à unidade podem ser parcialmente atribuídos a processos pirolíticos, uma vez que a presença atípica de *n*-alcanos de cadeia curta com número par de átomos de carbono sugere também queima de MO, ou intensa atividade microbiana. O perfil de hopanos com predomínio da configuração mais termodinamicamente estável $17\alpha(H),21\beta(H)$ e $22S$ confirma o aporte de MO de origem fóssil nos ambientes estudados.

De modo geral, as concentrações totais de HPAs foram maiores nas amostras coletadas nos corpos aquáticos que entrecortam Parintins em relação às do Rio Amazonas. As concentrações totais de HPAs encontradas neste estudo foram consideravelmente maiores que aquelas relatadas para corpos aquáticos de áreas mais urbanizadas e com maior frota de veículos, o que sugere fontes diversas de combustão, incluindo uma importante contribuição pela geração de energia por meio de termelétrica. A predominância de HPAs com quatro e cinco anéis aliada às razões diagnósticas indica processos pirolíticos a partir de fontes fósseis e de biomassa vegetal.

7 REFERÊNCIAS

- 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**, p. 9–23, 1997.
- ABBASIAN, F. et al. A Comprehensive Review of Aliphatic Hydrocarbon Biodegradation by Bacteria. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 176, n. 3, p. 670–699, 2015.
- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons-characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, n. 1–2, 1996a.
- ABOUL-KASSIM, T. A. T.; SIMONEIT, B. R. T. Lipid geochemistry of surficial sediments from the coastal environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons-characterization and sources. **Marine Chemistry**, v. 54, n. 1–2, 1996b.
- ALBERGARIA-BARBOSA, A. C. R. DE. Avaliação da influência do canal do Valo Grande na composição molecular e isotópica da matéria orgânica depositada no Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape-SP- Tese. **Universidade de São Paulo**, p. 147, 2013.
- AL-BUKHAITI, W. Q. et al. Gas Chromatography: Principles, Advantages and Applications in Food Analysis. **International Journal of Agriculture Innovations and Research**, v. 6, n. 1, p. 2319–1473, 2017.
- ALEXANDRE, M. R.; HUANG, Y.; MADUREIRA, L. A. S. Avaliação de compostos orgânicos em sedimentos superficiais da Baía de Babitonga, Santa Catarina, Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, p. 208–218, 2006.
- ANKIT, Y. et al. Molecular distribution and carbon isotope of n-alkanes from Ashtamudi Estuary, South India: Assessment of organic matter sources and paleoclimatic implications. **Marine Chemistry**, v. 196, n. June, p. 62–70, 2017.
- ASIA, L. et al. Occurrence and distribution of hydrocarbons in surface sediments from Marseille Bay (France). **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 3, 2009.
- ASSUNÇÃO, M. A. et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 439–445, 2017.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípio Químico: Questionando a Vida mordena e o Meio Ambiente**, 2012. (Nota técnica).
- AZEVEDO, A. D.; FREITAS DA SILVA, T.; BASTOS DA SILVA, D. **Metodologia de Superfície de Resposta. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de elementos-traço em amostras de sedimento estuarino**. Tese. Dissertação—[s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2014.

- AZEVEDO NETTO, A. et al. Dinâmica de distribuição e fontes potenciais de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para sedimentos de superfície e bivalves de um estuário altamente antropizado. **Sistemas & Gestão**, v. 17, n. 1, 19 maio 2022.
- BARBOSA, J. C. S. et al. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 343–346, 2016a.
- BARBOSA, J. C. S. et al. Seasonal distribution of aliphatic hydrocarbons in the Vaza Barris Estuarine System, Sergipe, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, 2016b.
- BARCELÓ, D. **Comprehensive Analytical Chemistry**. [s.l.: s.n.].
- BARTOLI, E. **O RETORNO AO TERRITÓRIO A PARTIR DA CIDADE: Sistemas Territoriais Urbano-Ribeirinhos em Parintins (AM)**. Tese—Presidente Prudente: UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO CAMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE, 2017.
- BATAGLION, G. **Determinação de biomarcadores geoquímicos em ambiente anóxico da Lagoa da Conceição- Dissertação**, 2012. (Nota técnica).
- BÍCEGO, M. C. et al. Assessment of contamination by polychlorinated biphenyls and aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of the Santos and São Vicente Estuary System, São Paulo, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 52, n. 12, 2006.
- BOEHM, P. D.; REQUEJO, A. G. Overview of the recent sediment hydrocarbon geochemistry of Atlantic and Gulf Coast outer continental shelf environments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 23, n. 1, p. 29–58, 1986.
- BOITSOV, S. et al. Petroleum-related hydrocarbons in deep and subsurface sediments from South-Western Barents Sea. **Marine Environmental Research**, v. 71, n. 5, p. 357–368, 2011.
- BOST, F. D. et al. Aerobic biodegradation of hopanes and norhopanes in Venezuelan crude oils. **Organic Geochemistry**, v. 32, n. 1, p. 105–114, 2001.
- BOURBONNIERE, R. A.; MEYERS, P. A. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. **Limnology and Oceanography**, v. 41, n. 2, p. 352–359, 1996.
- BROWN, J. N.; PEAKE, B. M. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. **Science of the Total Environment**, v. 359, n. 1–3, p. 145–155, 15 abr. 2006.
- BUDZINSKI, H. et al. **Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary**. Marine Chemistry. **Anais...1997**.
- CARDOSO, F. D. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) como Marcadores Geoquímicos de Atividades Humanos na Baía de Paraguá. PR. Dissertação**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2016.

CARNEIRO DOS SANTOS, C.; SOARES, L. DA S.; CORRÊA, J. A. M. Occurrence and Sources of Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment Samples along the Aurá River (Northern Brazil). **Geochimica Brasiliensis**, v. 30, n. 1, p. 26–32, 2016.

CARREIRA, R. S. et al. Hidrocarbonetos e esteróis como indicadores de fontes e destino de matéria orgânica em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1805–1811, 2009.

CARREIRA, R. S. et al. Lipid biomarkers in deep sea sediments from the Campos Basin, SE Brazilian continental margin. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, 2010.

CARUSO, M. S.; ALABURBA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 67, n. 1, p. 1–27, 2008.

CASTRO, L. G. DE. **Avaliação da Contaminação de Corpos Aquáticos da Cidade de Parintins (AM) por Esgoto Doméstico Utilizando Esteróis como Marcadores Moleculares**. Dissertação—Manaus: Universidade Federal do Amazonas, mar. 2021.

CAVALCANTE, R. M. **Otimização de metodologias de extração e análise de HPAs para determinação da distribuição ambiental e estimativa de fontes na cidade de Fortaleza Rivelino**, 2007. (Nota técnica).

CETESB. **Biomonitoring of Aquatic and Transitional Aquatic Ecosystem Rocky-shore**. [s.l: s.n.].

CHANG, B. V.; SHIUNG, L. C.; YUAN, S. Y. Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. **Chemosphere**, v. 48, n. 7, p. 717–724, 2002.

CLARK, J.; PHILP, R. **Geochemical Characterization of Evaporite and Carbonate Depositional Environments and Correlation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin, Alberta**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://pubs.geoscienceworld.org/cspg/bcpg/article-pdf/37/4/401/4954036/cspg_1989_0037_0004_0401.pdf>.

COELHO, S. R.; SILVA, A. M. CARACTERIZAÇÃO DO AMBIENTE NATURAL E DA CONSCIÊNCIA AMBIENTAL DOS USUÁRIOS DE UM BALNEÁRIO NA COMUNIDADE DO MACURANY, CIDADE DE PARINTINS, AM. **Educação Ambiente em Ação**, p. 1–6, 2013.

COIMBRA, M. A. C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: Mangue de Bertioga**. Dissertação. Dissertação—[s.l.] Universidade de São Paulo, 2007a.

COIMBRA, M. A. C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: Mangue de Bertioga**. Dissertação. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2007b.

COMMENDATORE, M. G. et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). **Marine Environmental Research**, v. 74, 2012.

COMMENDATORE, M. G.; ESTEVES, J. L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 9–10, p. 910–918, 2004.

DE CASTRO, A. S.; ANDRADE, D. C. O custo econômico do desmatamento da Floresta Amazônica brasileira (1988-2014). **Perspectiva Econômica**, v. 12, n. 1, p. 1–15, 2016.

DE CASTRO, L. G. **Avaliação da Contaminação de Corpos Aquáticos da Cidade de Parintins (AM) por Esgoto Doméstico Utilizando Estéreis como Marcadores Moleculares. Dissertação**, 2021. (Nota técnica).

EL NEMR, A. et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the Mediterranean: Assessment and source recognition of petroleum hydrocarbons. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 6, p. 4571–4589, 2013.

ESEME, E.; LITCKE, R.; AGYINGI, C. M. Geochemical characterization of a Cretaceous black shale from the Mamfe Basin, Cameroon. **Petroleum Geoscience**, v. 12, n. 1, p. 69–74, 2006.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de limnologia**. 2.ed ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FANG, Y. et al. Application of PMF receptor model merging with PAHs signatures for source apportionment of black carbon in the continental shelf surface sediments of the Bohai and Yellow Seas, China. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 121, n. 2, p. 1346–1359, 1 fev. 2016.

FEARNSIDE, P. M. **Desmatamento na Amazônia brasileira: História, índices e consequências**. [s.l.: s.n.]. v. 1

FERREIRA, V. R. OTIMIZAÇÃO DE PROTOCOLO ANALÍTICO PARA EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS. **Dissertação**, 2010a.

FERREIRA, V. R. OTIMIZAÇÃO DE PROTOCOLO ANALÍTICO PARA EXTRAÇÃO E FRACIONAMENTO DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E AROMÁTICOS EM SEDIMENTOS. **Dissertação- Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná**, 2010b.

FICKEN, K. J. et al. **An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes**. Organic Geochemistry. **Anais...**2000.

FRANÇA, P. R. R. DE. **Festival Folclórico de Parintins : impactos socioambientais na percepção dos atores locais**. Dissertação—[s.l.] Universidade de Brasília, 2014.

- FRENA, M. **Metodologia de Superfície de Resposta. Desenvolvimento de metodologia analítica para a determinação de elementos-traço em amostras de sedimento estuarino.** Tese. Dissertação—[s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2014.
- FRENA, M. et al. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of itajaí-Açu estuarine system in Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 4, p. 603–614, 2017.
- GADELHA, L. G. et al. Distribution patterns of aliphatic hydrocarbons in sediments from a tropical estuarine system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, n. September, p. 110607, 2019.
- GALÚCIO, V. C. A. **Análise microbiológica da água procedente dos bombeamentos que abastecem o município de Parintins – Amazonas.** Dissertação—[s.l.] Universidade do Estado do Amazonas, 2012.
- GIGER, W. et al. 14C/12C-ratios in organic matter and hydrocarbons extracted from dated Lake sediments. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**, v. 5, n. 2, 1984.
- GUIMARÃES, L. M. et al. Impacts of local vegetation changes in the organic matters input for a preserved tropical estuary (itapicuru. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 611–618, 2019.
- GUO, W. et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Xihe River, an urban river in China's Shenyang City: Distribution and risk assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, 2011.
- HAAG, A. M. Mass analyzers and mass spectrometers. **Advances in Experimental Medicine and Biology**, v. 919, p. 157–169, 2016.
- HARJI, R. R.; YVENAT, A.; BHOSLE, N. B. Sources of hydrocarbons in sediments of the Mandovi estuary and the Marmugoa harbour, west coast of India. **Environment International**, v. 34, n. 7, 2008.
- HERRERA-HERRERA, A. V. et al. Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research. **Organic Geochemistry**, v. 146, p. 104056, 2020.
- IBGE. **IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística: Panorama da Cidade de Parintins.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/am/parintins/panorama>>. Acesso em: 26 ago. 2021.
- JENG, W. L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 102, n. 3–4, p. 242–251, 2006a.
- JENG, W. L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbon contamination in marine sediments. **Marine Chemistry**, v. 102, n. 3–4, p. 242–251, 2006b.
- JENNINGS, K.; DOLNIKOWSKI. **Mass analyzers. Method Enzymol.** [s.l.: s.n.].

JIANG, C. et al. A novel redox indicator based on relative abundances of C31 and C32 homohopanes in the Eocene lacustrine Dongying Depression, East China. **Petroleum Science**, 2022.

JIN LEE, Y.; SMITH, E. A.; JUN, J. H. Gas chromatography-high resolution tandem mass spectrometry using a GC-APPI-LIT orbitrap for complex volatile compounds analysis. **Mass Spectrometry Letters**, v. 3, n. 2, p. 29–38, 2012.

KALAITZOGLU, M.; TERZI, E.; SAMARA, C. Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 16, p. 2545–2560, 2004.

KATSOYIANNIS, A.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: A critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 20, p. 8897–8906, 15 out. 2011.

KENNISH, M. J. **Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects**. [s.l.] nthropogenic Effects, 1992a.

KENNISH, M. J. **Ecology of estuaries: anthropogenic effects**. Florida: CRC Press: [s.n.].

KESHAVARZIFARD, M. et al. Determination of hydrocarbon sources in major rivers and estuaries of peninsular Malaysia using aliphatic hydrocarbons and hopanes as biomarkers. **Environmental Forensics**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 2020a.

KESHAVARZIFARD, M. et al. Determination of hydrocarbon sources in major rivers and estuaries of peninsular Malaysia using aliphatic hydrocarbons and hopanes as biomarkers. **Environmental Forensics**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 2020b.

KESHAVARZIFARD, M.; ZAKARIA, M. P. Distributions and source apportionment of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes in rivers and estuaries of Peninsular Malaysia. p. 9424–9437, 2015.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. **Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review**. **Chemical Society Reviews** Royal Society of Chemistry, , 21 dez. 2013.

KILLOPS, S. D.; MASSOUD, M. S.; SCOTT, A. C. Biomarker characterisation of an oil and its possible source rock from offshore Korea Bay Basin. **Applied Geochemistry**, v. 6, n. 2, 1991.

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2^o ed. Austrália: Blakwell Publishing, 2005a. v. 2

KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**, 2nd edn (paperback). **Geofluids**, v. 5, n. 3, p. 236–237, 2005b.

- KIMURA, S. P. R. “**Determinação Química e Biológica de Carga Poluente em Lagoa do Município de Parintins no Estado do Amazonas**” Tese. Tese—[s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2014.
- KING-HEIDEN, T. C. et al. **Reproductive and developmental toxicity of dioxin in fish.** *Molec. and Cell. Endocrin.* [s.l: s.n.].
- KOLOMNIKOV, I. G. et al. Early stages in the history of gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1537, p. 109–117, 2018.
- KUCUKSEZGIN, F.; PAZI, I.; GONUL, L. T. Marine organic pollutants of the Eastern Aegean: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Candarli Gulf surficial sediments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 11, 2012.
- LAKE, J. L. et al. Origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, n. 11, 1979.
- LAMPERT, W.; SOMMER, U. The ecology of lakes and streams. **Limnology**, 2007.
- LI, D. X. et al. Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. **Analytica Chimica Acta**, v. 891, p. 43–61, 2015.
- LI, Q. et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils around two typical lakes in the western Tian Shan Mountains (Kyrgyzstan, Central Asia): Local burden or global distillation? **Ecological Indicators**, v. 108, 1 jan. 2020.
- LIMA, E. A. R. et al. Anthropogenic and natural inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of three coastal systems of the Brazilian Amazon. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 15, p. 19485–19496, 2021.
- LIMA, M. B. Distribuição E Quantificação De Hidrocarbonetos Em Sedimentos Do Estuário. 2012.
- LIPIATOU, E.; ALBAIGÉS, J. Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. **Marine Chemistry**, v. 46, n. 1–2, 1994.
- LIU, F. et al. Distribution and transportation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Humen river mouth in the Pearl River delta and their influencing factors. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1–2, 2014.
- LIU, Y. et al. Sources and spatial distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanghai, China. **Science of the Total Environment**, v. 584–585, p. 307–317, 15 abr. 2017.
- LONGO, K. M. et al. Queima de Biomassa na Amazônia : Emissões , Transporte de Fumaça em Longa Distância e Seus Impactos Regionais e Remotos. **America Geophysical Union**, v. 189, p. 1–31, 2009.

LUELLEN, D. R.; SHEA, D. Semipermeable membrane devices accumulate conserved ratios of sterane and hopane petroleum biomarkers. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 705–713, 2003.

MACHADO, J.; NETO, M.; CIARAMELLA MOITA, G. UMA INTRODUÇÃO À ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE DADOS MULTIVARIADOS. **Química Nova**, v. 21, n. 4, 1998.

MAHDI AHMED, M. et al. Levels and sources of heavy metals and PAHs in sediment of Djibouti-city (Republic of Djibouti). **Marine Pollution Bulletin**, v. 120, n. 1–2, p. 340–346, 2017.

MAIOLI, O. L. G. et al. Pollution source evaluation using petroleum and aliphatic hydrocarbons in surface sediments from two Brazilian estuarine systems. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 9, p. 966–970, 2010.

MAIOLI, O. L. G. et al. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems. **Continental Shelf Research**, v. 31, n. 10, p. 1116–1127, 2011.

MALETIC, S. P. et al. Impact of hydrocarbon type, concentration and weathering on its biodegradability in soil. **Journal of Environmental Science and Health**, p. Part A 46(10):1042–1049, 2011.

MANDALAKIS, M. et al. Distribution of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorinated pollutants in deep-sea sediments of the southern Cretan margin, eastern Mediterranean Sea: A baseline assessment. **Chemosphere**, v. 106, p. 28–35, 2014.

MARCH, R. **An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry. J Mass Spectrom.** [s.l: s.n.].

MARTÍN, G. A.; VILA, GONZÁLEZ, F. J. Wildfires, soil carbon balance and resilient organic matter in Mediterranean ecosystems. A review. **Spanish Journal of Soil Science**, v. 2, p. 8–33, 2012.

MASOOD, N. et al. Seasonal variability of anthropogenic indices of PAHs in sediment from the Kuala Selangor River, west coast Peninsular Malaysia. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 40, n. 6, p. 2551–2572, 2018.

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, C. M. Mar. Pollut. Bull. n. 892, p. 49, 2004.

MELLO, D. S. A. Avaliação da presença de HPAs na atmosfera de estacionamentos com alta rotatividade de veículos e baixa circulação de ar, no município de Natal/RN. p. 2016, 2016.

MELLO, M. R. et al. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. **Marine and Petroleum Geology**, v. 5, n. 3, p. 205–223, 1988.

MELO, M. G. DE. **DETERMINAÇÃO DE ESTERÓIS EM SEDIMENTOS DE IGARAPÉS DE MANAUS UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS SEQUENCIAL (LC-MS/MS)**. Dissertação—Manaus: Universidade Federal do Amazonas. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, 15 mar. 2018.

- MELO, M. G. DE et al. Metals, n-Alkanes, Hopanes, and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Sediments from Three Amazonian Streams Crossing Manaus (Brazil). **Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 274–292, 2020.
- MENDONÇA FILHO, J. G. et al. **Hopanoid biomarkers distribution and its relationship with the organic matter in the Lower Jurassic oil-prone series of S. Pedro de Moel, Lusitanian Basin (Portugal) LNEG-Laboratório Nacional de Geologia e Energia IPEspecial I.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.lneg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/141>>.
- MEYERS, P. A. **Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes.** Organic Geochemistry. **Anais...**2003.
- 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.
- MORRISON, R. D.; MURPHY, B. L. **Environmental Forensics.** London: Elsevier: [s.n.].
- MOURA, D. C. Comparação entre metodologias de extração de HPAs em água utilizando um planejamento fatorial com quantificação no CG/EM. p. 92, 2009a.
- MOURA, D. C. DE. Comparação entre metodologias de extração de HPAs em água utilizando um planejamento fatorial com quantificação no CG/EM. Em: Natal: UFRN, 2009b.
- NEFF, JM. Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ambiente aquático: Fontes, destinos e efeitos biológicos. **Departamento de Energia dos EUA Escritório de Informações Científicas e Técnicas**, p. 84, 1 set. 1979.
- NOBORU NISHIGIMA, F.; WEBER, R. R.; BICEGO, M. C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in sediments of Santos and Cananéia, SP, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 11, p. 1064–1072, 2001.
- OLIVEIRA, C. R. DE. Determinação De Biomarcadores E Compostos De Santa Catarina , Brasil. 2010.
- OLIVEIRA, L. E. E. DE. Estudo da matéria orgânica sedimentar como indicador ambiental nas adjacências do Porto de Recife, Ilha de Imaracá e Arquipélago de Fernando de Noronha (Pernambuco). **Dissertação**, p. 0–186, 2016.
- OLIVEIRA, T. S. et al. The impacts of deforestation and burning of anthropogenic climate of the Brazilian amazon : A Review. **Revista Geográfica Acadêmica**, v. 11, n. 2, p. 157–181, 2017.
- OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. **Elsevier**, p. 515–536, 2000.
- PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history.** 2.ed.v.1 ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2005a.

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

PETERSEN, H. I. et al. Oils from cenozoic rift-basin in central and Northern Thailand: Source and thermal maturity. **Journal of Petroleum Geology**, v. 30, n. 1, p. 59–78, 2007.

PETERST, K. E.; MOLDOWAN~, J. M. **Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum*Org. Geochem.** [s.l.: s.n.].

PICHLER, N. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the amazon coast: Evidence for localized sources in contrast to massive regional biomass burning. **Environmental Pollution**, v. 268, 2021.

POYNTER, J.; EGLINTON, G. Molecular composition of three sediments from hole 717C: the Bengal Fan. **Proc., scientific results, ODP, Leg 116, distal Bengal Fan**, v. 116, p. 155–161, 1990.

PRINCE, R. C. et al. 17a (W), 210 (A /) -Hopane as a Conserved Internal Marker for Estimating the Biodegradation of Crude Oil. v. 210, n. 12, p. 142–145, 1994.

RAJPUT, P. et al. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from post-harvest biomass burning emissions in the Indo-Gangetic Plain: Isomer ratios and temporal trends. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 37, p. 6732–6740, dez. 2011.

RAMDINE, G. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and oysters (*Crassostrea rhizophorae*) from mangrove of Guadeloupe: Levels, bioavailability, and effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 79, p. 80–89, 2012.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. **Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment**, abr. 2008.

READMAN, J. W.; MANTOURA, R. F. C.; RHEAD, M. M. The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 319, n. 2, p. 126–131, 1984.

RESENDE, J. S. DA S. CARACTERIZAÇÃO DE FONTES E DISTRIBUIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NO SEDIMENTO DO ESTUÁRIO DO CAPIBARIBE (PERNAMBUCO, BRASIL) ATRAVÉS DE MARCADORES ELEMENTARES, ISOTÓPICOS E MOLECULARES. **Dissertação**, n. March, 2015.

RAZI, M. **Characterization and properties of petroleum fractions. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials (ASTM).** [s.l.] ASTM Internacional, Helping our World Work better, 2005.

- RIELLEY, G. et al. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 6, 1991.
- ROCHER, V. et al. Hydrocarbons and heavy metals in the different sewer deposits in the “Le Marais” catchment (Paris, France): Stocks, distributions and origins. **Science of the Total Environment**, v. 323, n. 1–3, p. 107–122, 5 maio 2004.
- RODRIGUES, C. C. DOS S. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. **Marine Pollution Bulletin**, v. 135, n. July, p. 769–775, 2018.
- ROJO DE CAMARGO, M. C.; TOLEDO, M. C. F. Avaliação da ingestão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) através da dieta, em diferentes regiões do Brasil. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 14, n. 2, p. 23–30, 2001.
- ROMMERSKIRCHEN, F. et al. A north to south transect of Holocene southeast Atlantic continental margin sediments: Relationship between aerosol transport and compound-specific $\delta^{13}\text{C}$ land plant biomarker and pollen records. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 4, n. 12, 2003.
- S, S.; R, B.; N.S, G. Method development and validation using HPLC technique – A review. **Journal of Drug Discovery and Therapeutics 2 (22)**:, p. 18–24, 2014.
- SAHA, M. et al. Sources of sedimentary PAHs in tropical Asian waters: Differentiation between pyrogenic and petrogenic sources by alkyl homolog abundance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 189–200, fev. 2009.
- SCHEFUSS, E. et al. Lipid biomarkers as major source and preservation indicators in SE Atlantic surface sediments. **Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, v. 51, n. 9, 2004.
- SCHOR, T.; AZENHA, G. S.; BARTOLI, E. Contemporary urbanization in the Brazilian Amazon: food markets, multisited households and ribeirinho livelihoods. **Open Edition**, p. 37, 2018.
- SCHULZ, H. D.; ZABEL, M. *Marine Geochemistry*, 2nd revised, updated and extended edition. . **Editora Springer**, v. 4, p. 125–168, 2006.
- SIKES, E. L. et al. Sources of organic matter in a coastal marine environment: Evidence from n-alkanes and their $\delta^{13}\text{C}$ distributions in the Hauraki Gulf, New Zealand. **Marine Chemistry**, v. 113, n. 3–4, 2009.
- SILLIMAN, J. E.; MEYERS, P. A.; BOURBONNIERE, R. A. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. **Organic Geochemistry**, v. 24, n. 4, p. 463–472, 1996.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. The occurrence of hopanoids in planctomycetes: Implications for the sedimentary biomarker record. **Organic Geochemistry**, v. 35, n. 5, p. 561–566, maio 2004.

- SINNINGHE DAMSTIÉ, J. S. et al. **Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanooids** *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [s.l.: s.n.].
- SKOOG, D. A. ; et al. **Fundamentação de Química Analítica**. 9ª ed. [s.l.: s.n.].
- SOUZA, N. D. DE. **O Processo de Urbanização da Cidade de Parintins (AM): Evolução e Transformação o Processo de Urbanização da Cidade de Parintins (AM): Evolução e Transformação**. [s.l.] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. FACULDADE DE FILOSOFIA, LETRAS E CIÊNCIAS HUMANAS, 2013a.
- SOUZA, N. D. DE. **O processo de urbanização da cidade de Parintins (AM): evolução e transformação**. Tese—São Paulo: Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, 5 ago. 2013b.
- SOUZA, L. C. **Estudo dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Em Amostras de Água e Material Particulado em Suspensão no Rio Aurá, Belém-PA**. [s.l.] Universidade Federal do Pará. Instituto de Geociências., 2019.
- STOUT, S. A.; UHLER, A. D.; EMSTBO- MATTINGLY, S. D. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways. **Environmental Science & Technology**, v. 38(11): 29, 2004.
- SUN, T. et al. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuarine sediments of the Taihu Lake and their associated toxic effects on aquatic organisms. **Pedosphere**, v. 32, n. 6, p. 833–843, 1 dez. 2022.
- TAROZO, R.; FRENA, M.; MADUREIR, L. A. S. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna Estuarine System, South Brazil: Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 12, 2010.
- TIAN, Y. et al. Organic compound source profiles of PM2.5 from traffic emissions, coal combustion, industrial processes and dust. **Chemosphere**, v. 278, 1 set. 2021.
- TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. **PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources**. **Environmental Pollution**, mar. 2012.
- VAEZZADEH, V. et al. Forensic investigation of aliphatic hydrocarbons in the sediments from selected mangrove ecosystems in the west coast of Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 311–320, 2015a.
- VAEZZADEH, V. et al. Forensic investigation of aliphatic hydrocarbons in the sediments from selected mangrove ecosystems in the west coast of Peninsular Malaysia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 311–320, 2015b.
- VENTURINI, N.; TOMMASI, L. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons and changes in the trophic structure of polychaete assemblages in sediments of Todos os Santos Bay, Northeastern, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 1–2, 2004.

VIEIRA, D. D. O. ESTUDO DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS EM SEDIMENTO DE FUNDO DO RESERVATÓRIO DA HIDRELÉTRICA DE BALBINA.

Dissertação, 2014.

VOLKMAN, J. K. et al. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. **Science of the Total Environment**, **The**, v. 112, n. 2–3, 1992.

VOLKMAN, J. K. Sterols and other triterpenoids: Source specificity and evolution of biosynthetic pathways. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 2, p. 139–159, 2005.

VOLKMAN, J. K.; REVILL, A. T.; MURRAY, A. P. Applications of Biomarkers for Identifying Sources of Natural and Pollutant Hydrocarbons in Aquatic Environments. **ACS Symposium Series**, v. 671, 1997.

VOUDRIAS, E. A.; SMITH, C. L. Hydrocarbon pollution from marinas in estuarine sediments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 22, n. 3, 1986.

WANG, C. et al. Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Soils: A Review. **Pedosphere**, v. 27, n. 1, 2017.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. Oil spill identification. **Journal of Chromatography**, v. A 843, p. 369–411, 1999a.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S. **Oil spill identification. Journal of Chromatography A**, 1999b.

WANG, Z.; FLNGAS, M.; SERGY, G. Study of 22-Year-Old Arrow Oil Samples Using Biomarker Compounds by GC / MS. v. 28, n. 9, p. 1733–1746, 1994.

WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T. **Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration**BULLETIN OF CANADIAN PETROLEUM GEOLOGY. [s.l.: s.n.].

Disponível em: <http://pubs.geoscienceworld.org/cspg/bcpg/article-pdf/38/3/357/4949179/cspg_1990_0038_0003_0357.pdf>.

WU, Y. et al. Seasonal variation and spatial transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in water of the subtropical Jiulong River watershed and estuary, Southeast China. **Chemosphere**, v. 234, p. 215–223, 1 nov. 2019.

WU, Y.; SALAMOVA, A.; VENIER, M. Using diagnostic ratios to characterize sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes atmosphere. **Science of the Total Environment**, v. 761, 20 mar. 2021.

YANG, D. et al. Levels, sources and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 76, n. 1–2, 2013.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, 2002.

ZHANG, W. et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. **Environmental Pollution**, v. 153, n. 3, 2008.

ZIMMER, R. G. **Caracterização Geoquímica de um Perfil Estratigráfico do Carvão da Mina São Vicente Norte, Jazida Leão-Butiá, Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, RS.**

Dissertação—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul/ Instituto de Química, 2016.

8 MATERIAL SUPLEMENTAR

Tabela S 1. Latitude e longitude dos pontos de coleta de amostras de sedimentos nos corpos aquáticos de Parintins (P) e no Rio Amazonas (RA), na orla da cidade.

Amostras	Latitude (S)	Longitude (O)
RA1	2°33'01,8''	56°54'05.7''
RA2	2°36'34,0''	56°50'59.7''
RA3	2°38'04,8''	56°45'25.9''
RA4	2°37'22,4''	56°44'00.5''
RA5	2°37'08,7''	56°43'10.5''
RA6	2°35'40,2''	56°43'25.9''
RA7	2°36'44,3''	56°40'10.3''
RA8	2°33'54,5''	56°33'38.5''
P1	2°37'35,1''	56°43'36.4''
P2	2°37'40,9''	56°43'42,7''
P3	2°37'57,1''	56°43'28,1''
P4	2°38'01,1''	56°43'23,0''
P5	2°38'12,7''	56°44'41,2''
P6	2°38'19,0''	56°44'28,7''
P7	2°38'23,0''	56°44'16,2''
P8	2°38'32,2''	56°43'50,4''
P9	2°38'37,9''	56°43'40,9''
P10	2°38'57,8''	56°43'40,7''
P11	2°39'45,6''	56°44'19,3''
P12	2°38'51,4''	56°44'52,1''
P13	2°39'33,7''	56°45'58,4''
P14	2°40'18,2''	56°47'48,0''
P15	2°40'24,4''	56°47'06,5''
P16	2°41'01,6''	56°47'20,9''



Figura S 1. Vista da orla da área urbana de Parintins (AM), onde foram realizadas as coletas no Rio Amazonas.



Figura S 2. Vista dos pontos de coleta nos corpos aquáticos que entrecortam Parintins.

Tabela S 2. Concentrações de n-alcenos (ng g⁻¹) nas amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P)

<i>n</i> -Alcanos	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
<i>n</i> -C ₁₇	86,34	79,89	99,10	105,37	76,83	91,62	82,10	71,29	77,92	78,13	69,45	117,05	84,62	77,20	70,34	79,53
<i>n</i> -C ₁₈	132,15	101,76	177,65	178,87	83,99	132,99	110,31	75,12	73,42	93,51	71,35	152,76	109,07	104,49	81,19	121,23
<i>n</i> -C ₁₉	109,76	121,07	194,08	190,04	101,78	221,63	97,93	83,73	86,20	134,20	76,61	172,32	120,25	133,27	98,44	113,90
<i>n</i> -C ₂₀	251,34	154,04	352,75	332,73	112,51	327,17	146,61	98,58	113,68	319,14	< LOQ	308,40	260,44	224,66	183,24	317,89
<i>n</i> -C ₂₁	123,33	132,61	324,47	349,62	96,97	317,51	94,33	88,11	96,61	257,01	< LOQ	227,50	136,61	179,42	142,83	147,59
<i>n</i> -C ₂₂	190,55	146,87	323,57	278,72	101,34	405,69	119,69	96,40	113,48	362,55	128,80	321,11	223,45	213,16	212,03	275,51
<i>n</i> -C ₂₃	138,10	144,40	483,86	360,06	98,52	518,80	112,62	99,60	108,15	284,99	95,10	230,77	162,00	271,62	205,27	201,00
<i>n</i> -C ₂₄	194,05	148,03	468,47	265,04	90,79	500,65	131,86	99,81	115,55	249,59	147,17	187,14	199,99	207,38	201,23	322,11
<i>n</i> -C ₂₅	204,14	181,31	842,40	457,13	106,71	708,39	178,80	100,84	128,16	323,93	146,61	237,51	261,43	422,28	307,00	355,03
<i>n</i> -C ₂₆	230,92	172,98	684,19	283,98	99,63	595,64	166,82	95,75	120,32	254,22	155,01	193,69	255,67	309,87	175,55	298,06
<i>n</i> -C ₂₇	247,44	180,27	1121,54	595,15	133,40	836,92	182,04	109,77	147,19	352,97	184,15	307,91	349,81	623,12	546,48	461,05
<i>n</i> -C ₂₈	243,41	152,62	682,00	295,27	112,42	569,48	162,92	100,06	118,35	250,44	169,90	206,48	294,74	471,24	233,95	330,44
<i>n</i> -C ₂₉	265,06	240,05	1331,08	957,62	179,55	1484,54	268,23	138,88	183,00	363,11	184,01	407,85	682,16	1116,70	1563,98	491,47
<i>n</i> -C ₃₀	207,95	137,29	529,82	243,21	119,34	457,21	148,21	97,88	121,07	307,41	189,74	256,08	334,17	450,90	277,49	355,23
<i>n</i> -C ₃₁	246,84	215,74	1169,70	697,16	258,25	1356,96	275,42	159,35	194,77	361,57	171,42	494,63	749,46	1293,08	1508,62	475,14
<i>n</i> -C ₃₂	170,37	114,82	378,81	210,64	145,76	322,01	131,03	100,92	112,63	215,19	150,59	219,40	245,34	386,77	287,22	275,05
<i>n</i> -C ₃₃	196,50	151,62	853,87	532,59	492,82	731,78	208,23	151,85	168,02	289,73	128,61	504,45	372,15	1123,67	1263,53	430,72
<i>n</i> -C ₃₄	118,94	< LOQ	231,84	126,47	148,86	157,44	< LOQ	82,91	92,73	134,38	101,43	155,69	159,49	194,36	157,55	157,74
<i>n</i> -C ₃₅	127,74	121,14	490,25	248,01	712,41	467,79	128,56	109,44	117,42	178,13	104,37	257,41	202,61	499,25	530,44	185,32
<i>n</i> -C ₃₆	94,07	83,05	139,91	90,51	125,02	103,39	84,10	75,51	83,50	102,18	88,46	106,07	103,55	121,41	108,14	107,31
<i>n</i> -C ₃₇	91,35	91,46	191,86	107,85	308,54	200,69	96,97	76,29	87,26	92,46	77,36	131,70	115,82	182,17	195,85	116,49
∑ <i>n</i> -alcenos (μg g ⁻¹)	3,67	2,87	11,07	6,91	3,71	10,51	2,93	2,11	2,46	5,00	2,44	5,20	5,42	8,61	8,35	5,62

Tabela S 3. Concentrações de n-alcenos (ng g⁻¹) nas amostras de sedimentos superficiais do Rio Amazonas (RA)

<i>n</i>-Alcanos	RA1	RA2	RA3	RA4	RA5	RA6	RA7	RA8
<i>n</i> -C ₁₇	71,14	71,30	97,97	72,49	73,67	78,96	87,45	81,49
<i>n</i> -C ₁₈	68,99	69,04	< LOQ	< LOQ	70,50	80,79	< LOQ	88,56
<i>n</i> -C ₁₉	72,54	75,67	93,11	75,18	80,66	77,26	105,50	99,72
<i>n</i> -C ₂₀	99,26	137,97	146,91	116,70	156,96	112,01	193,24	278,74
<i>n</i> -C ₂₁	92,85	96,04	141,28	117,80	188,33	82,14	266,67	114,21
<i>n</i> -C ₂₂	165,61	180,35	324,05	221,11	558,81	167,21	562,27	268,19
<i>n</i> -C ₂₃	159,10	124,27	264,61	217,33	493,11	117,97	519,67	148,79
<i>n</i> -C ₂₄	597,88	249,70	489,64	341,17	644,18	216,40	1154,94	306,40
<i>n</i> -C ₂₅	428,79	263,04	571,26	402,26	557,18	198,73	681,65	304,96
<i>n</i> -C ₂₆	636,62	381,92	769,50	514,47	643,21	267,81	1000,45	428,04
<i>n</i> -C ₂₇	678,70	387,69	859,77	568,14	578,81	260,32	745,21	442,08
<i>n</i> -C ₂₈	751,77	481,43	836,65	531,61	618,95	252,40	798,16	474,84
<i>n</i> -C ₂₉	666,69	413,18	897,91	680,75	547,67	256,84	721,65	504,64
<i>n</i> -C ₃₀	621,79	376,96	747,51	528,71	556,12	251,18	628,30	409,19
<i>n</i> -C ₃₁	503,73	328,19	705,36	591,40	459,81	221,33	586,74	426,37
<i>n</i> -C ₃₂	349,13	227,77	432,48	335,12	387,18	175,07	422,62	233,44
<i>n</i> -C ₃₃	231,20	170,50	330,56	289,91	302,86	131,90	355,90	204,93
<i>n</i> -C ₃₄	169,89	122,33	205,97	170,68	247,71	114,83	268,38	128,75
<i>n</i> -C ₃₅	129,05	103,91	190,32	158,84	176,49	133,72	215,04	152,51
<i>n</i> -C ₃₆	116,79	93,55	142,57	118,83	157,27	89,68	186,53	95,74
<i>n</i> -C ₃₇	95,50	84,60	116,11	103,53	112,11	83,75	136,85	83,07
∑ <i>n</i>-alcenos (µg g⁻¹)	6,71	4,44	8,36	6,16	7,61	3,37	9,64	5,27

Tabela S 4. Concentrações de HPAs (ng g⁻¹) nas amostras de sedimentos superficiais de corpos aquáticos que entrecortam Parintins (P)

Amostras	Naf	Acl	Ac	Flu	F	A	Fl	P	BcF	BaA	Cri	ΣBFl	BeP	BaP	Per	IcdP	BghiPer	DahA	ΣDP
P1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	41,0	< LOQ	187,6	74,1	6,6	8,0	18,7	9,0	14,7	< LOQ	< LOQ	10,3	15,1	8,8	< LOQ
P2	3,5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	90,9	< LOQ	294,7	128,1	12,4	24,5	79,2	25,7	68,1	26,7	13,9	35,9	80,5	< LOQ	17,0
P3	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	15,1	< LOQ	256,5	145,2	14,2	33,1	98,8	37,0	62,6	32,0	157,9	41,8	60,7	< LOQ	19,0
P4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	126,7	< LOQ	317,6	85,3	10,7	15,4	37,5	18,9	26,0	17,6	344,2	17,9	21,0	< LOQ	< LOQ
P5	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	123,9	< LOQ	352,7	125,7	16,8	31,5	65,7	32,2	33,8	24,7	134,3	< LOQ	28,7	< LOQ	< LOQ
P6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	254,3	< LOQ	562,2	182,1	13,7	18,4	71,8	23,0	35,9	35,4	70,1	20,6	24,7	< LOQ	< LOQ
P7	3,6	< LOQ	< LOQ	< LOQ	176,7	< LOQ	403,0	175,9	15,8	37,3	106,5	34,7	92,1	41,6	19,7	46,7	85,4	< LOQ	< LOQ
P8	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	21,7	< LOQ	362,4	114,0	9,2	11,8	29,8	12,2	18,3	< LOQ	143,2	10,8	12,9	< LOQ	< LOQ
P9	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	8,4	< LOQ	162,1	26,3	6,9	7,7	17,5	< LOQ	10,8	< LOQ	36,4	< LOQ	7,7	< LOQ	< LOQ
P10	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	9,6	< LOQ	242,6	46,2	7,9	8,1	21,6	9,9	11,8	6,5	54,4	< LOQ	6,6	< LOQ	< LOQ
P11	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	16,6	< LOQ	359,6	75,4	8,1	24,8	5,3	21,3	46,7	17,1	102,1	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
P12	3,0	< LOQ	< LOQ	< LOQ	104,5	< LOQ	243,7	45,2	11,6	20,1	6< LOQ	21,6	10,7	19,6	107,9	28,1	43,3	< LOQ	18,4
P13	< LOQ	4,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ														
P14	13,4	< LOQ	< LOQ	< LOQ	129,9	< LOQ	201,4	64,7	12,3	11,5	31,4	10,6	15,9	12,4	143,3	9,2	9,7	< LOQ	< LOQ
P15	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	69,3	< LOQ	167,6	61,5	9,0	14,8	26,8	15,2	16,7	29,0	34,5	11,8	11,5	< LOQ	< LOQ
P16	< LOQ	147,0	31,1	7,3	7,6	18,2	< LOQ	< LOQ	< LOQ	38,4	8,1	9,4	< LOQ	< LOQ					

LOQ: Limite de quantificação; Naf: naftaleno; Acl: acenaftileno; Ac: acenafteno; Flu: fluoreno; F: fenantreno; A: antraceno; Fl: fluoranteno; P: pireno; BcF: Benzo[*c*]fenantreno; BaA: benzo[*a*]antraceno; Cri: criseno; ΣBFl: somatório de benzofluorantenos (*b, j, k*); BeP: benzo[*e*]pireno; BaP: benzo[*a*]pireno; Per: Perileno; IcdP: Indeno[1,2,3-*cd*]pireno; BPer: benzoperileno; DA: dibenzo[*ah*]antraceno; ΣDP: somatório de dibenzopirenos (*al, ai, ah*).

Tabela S 5. Concentrações de HPAs (ng g⁻¹) nas amostras de sedimentos superficiais do Rio Amazonas (RA), na orla da cidade de Parintins

Amostras	Naf	Acl	Ac	Flu	F	A	Fl	P	BcF	BaA	Cri	ΣBFl	BeP	BaP	Per	IcdP	BghiPer	DahA	ΣDP
RA1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,4	3,2	5,5	6,2	6,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,8	<LOQ	<LOQ
RA2	<LOQ	5,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	19,2	<LOQ	5,7	<LOQ	<LOQ									
RA3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	36,2	12,2	6,7	18,5	4,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	283,1	<LOQ	9,1	<LOQ	<LOQ
RA4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	54,0	11,6	6,2	15,2	4,1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	325,9	<LOQ	8,2	<LOQ	<LOQ
RA5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,7	5,3	6,0	10,7	3,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,7	<LOQ	<LOQ
RA6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,3	3,7	5,6	5,9	6,5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,1	<LOQ	<LOQ
RA7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	40,2	13,1	5,9	6,2	7,6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	75,8	<LOQ	6,4	<LOQ	<LOQ
RA8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	51,7	10,5	5,5	6,2	8,9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	105,2	<LOQ	6,5	<LOQ	<LOQ

LOQ: Limite de quantificação; Naf: naftaleno; Acl: acenaftileno; Ac: acenafteno; Flu: fluoreno; F: fenantreno; A: antraceno; Fl: fluoranteno; P: pireno; BcF: Benzo[*c*]fenantreno; BaA: benzo[*a*]antraceno; Cri: criseno; ΣBFl: somatório de benzofluorantenos (*b, j, k*); BeP: benzo[*e*]pireno; BaP: benzo[*a*]pireno; Per: Perileno; IcdP: Indeno[1,2,3-*cd*]pireno; BPer: benzoperileno; DA: dibenzo[*ah*]antraceno; ΣDP: somatório de dibenzopirenos (*al, ai, ah*).