



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

ESTUDO DE HIDROCARBONETOS E METAIS EM
SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO NEGRO NA ORLA URBANA
DE MANAUS

ALCINEI PEREIRA LOPES

Manaus

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

ESTUDO DE HIDROCARBONETOS E METAIS EM
SEDIMENTOS DE FUNDO DO RIO NEGRO NA ORLA URBANA
DE MANAUS

ALCINEI PEREIRA LOPES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: Dr. Genilson Pereira Santana

Co-orientadora: Dra. Tereza Cristina Oliveira de Souza

Manaus

2010

Ficha Catalográfica
(Catalogação realizada pela Biblioteca Central da UFAM)

Lopes, Alcinei Pereira

L864e Estudo de hidrocarbonetos e metais em sedimentos de fundo do rio Negro
na orla urbana de Manaus / Alcinei Pereira Lopes.- Manaus: UFAM, 2010.

97 f.: il. color. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química) — Universidade Federal do Amazonas,
2010.

Orientador: Prof. Dr. Genilson Pereira Santana

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Tereza Cristina Oliveira de Souza

1. Água – Contaminação – Negro, Rio (AM) 2. Hidrocarbonetos - Aspectos
ambientais 3. Resíduos – Negro, Rio (AM) 4. Sedimentos fluviais – Negro, Rio
(AM) I. Santana, Genilson Pereira (Orient.) II. Universidade Federal do
Amazonas III. Título

CDU (1997): 543.31(811.3) (043.3)

**“A FELICIDADE NÃO DEPENDE DO QUE NOS FALTA, MAS DO BOM USO QUE
FAZEMOS COM O QUE TEMOS”**

(Thomas Hardy)

AO MEU FILHO AMADO,
NICOLAS RICARDO,
PELAS MINHAS AUSÊNCIAS.
A MINHA MÃE POR TODO APOIO INCONDICIONAL.

Agradecimentos

A Deus sem ele, não teria conseguido superar os obstáculos.

Ao orientador prof. Dr. Genilson Pereira Santana, pelo apoio, paciência, profissionalismo.

A co-orientadora profa. Dra. Teresa Cristina Oliveira de Sousa pela amizade, paciência, incentivo e contribuições neste trabalho.

A amiga prof. Dra. Karime Bentes, incentivo e contribuição no trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo Couceiro pelos ensinamentos e dicas sempre construtivas no trabalho e na vida.

Ao programa de pós-graduação em Química Analítica pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Química Analítica, pelos conhecimentos transmitidos.

Ào projeto PROCAD, e a profa. Dra. Angela Wangener pelo apoio do trabalho.

E as pessoas do laboratório LABMAM/PUC/RIO, (Dra. Cássia, Dra. Adriana, Cristiane, Wellington, Miagui, Ivy, Ligia, Vitor, Carla, Miriam) pelo apoio e ajuda durante a realização das análises químicas de hidrocarbonetos.

Ao prof. Dr. Godoy por ceder o Laboratório para realização das análises químicas dos metais.

Ao prof. Renato Campelo/UFF pelas análises granulométricas.

Aos meus colegas de mestrado, e aos amigos Pio, Wamber, Fábio, Erasmo, João Vitor, Merlotti, Alex do laboratório de química da Universidade Federal do Amazonas, obrigado pelo apoio, compreensão e companheirismo de todas as horas.

A amiga Relem Cativo pelo companheirismo durante o curso e principalmente

durante a viagem ao Rio de Janeiro.

As meus amigos Pedro e Rosa por todo o apoio e incentivo.

As minhas amigas Marcia Neiva e Neila pelos incentivos desde o inicio deste curso.

À minha amiga e comadre Marcélia por ter cuidado do meu filho nas minhas ausências.

Ao meu amor Aldo Rosas que infelizmente não pode ver a conclusão desse trabalho.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

As águas do rio Negro na orla urbana de Manaus recebem grande quantidade de resíduos domésticos e industriais de seus principais afluentes (Tarumã-Açu, São Raimundo, Educandos e Puraquequara) que podem estar comprometendo suas características naturais (água, plantas, sedimentos e etc). Por ter a capacidade de acumular compostos orgânicos e inorgânicos, os sedimentos de fundo são utilizados na avaliação dos níveis de contaminação de ambientes aquáticos. Em virtude disso, foram determinados as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e metais em dez amostras de sedimentos de fundo, coletadas em março de 2009 nas confluências entre o rio Negro e as principais bacias de drenagem da cidade de Manaus. O estudo tem o objetivo de classificar a origem e o nível de contaminação destes compostos. Nas determinações de hidrocarbonetos, os sedimentos foram liofilizados, extraídos em soxhlet, fracionados por cromatografia líquida de coluna aberta. A determinação de hidrocarbonetos alifáticos foi realizada por CG-DIC e os HPA por CG-EM. Após digestão com água régia, os metais (Al, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, V, Cd e Mn) presentes na fração total dos sedimentos foram determinados por ICP-OES. Os resultados mostraram que as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais foram de 13,4 a 448 $\mu\text{g g}^{-1}$, e a somatória dos 38 HPA foi de 58,8 a 6832 ng g^{-1} . Esses valores são considerados elevados para ambientes aquáticos naturais que não sofreram acidentes de derrame de óleo. Entre os metais determinados o Al (32091 mg kg^{-1}) e o Fe (35474 mg kg^{-1}) foram os que apresentaram as maiores concentrações. Os sedimentos que receberam a maior contribuição antrópica foram daqueles coletados na entrada da bacia dos igarapés São Raimundo e Educando. Os índices de diagnósticos da origem de

hidrocarbonetos nos sedimentos mostraram predominância de fontes petrogênica e fontes mistas na maioria das estações.

Palavras-chave: Sedimento, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e metais.

Abstract

The waters of the Rio Negro, in the border city of Manaus, receives large amounts of domestic and industrial waste from its main tributaries (Tarumã-Açu, São Raimundo, Pupils and Puraquequara) that may be compromising their natural features (water, plants, sediments and etc.). Due the ability to accumulate organic and inorganic compounds, the bottom sediments are used to assess the contamination levels of aquatic environments. As a result, we determined the concentrations of aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and potentially toxic metals (MPT) in ten samples of bottom sediments collected in March 2009 in the confluence between the Rio Negro and major watersheds the city of Manaus. The aim of study was to classify the origin and level of contamination of these compounds. In the determination of hydrocarbons, sediments were freeze dried, extracted with hexane, fractionated by open column liquid chromatography. The determination of aliphatic hydrocarbons was performed by GC-FID and the PAH by GC-MS. After digestion with aqua regia the MPT (Al, Fe, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd and Mn) in total fraction of sediments were determined by ICP-OES. The results showed that concentrations of total aliphatic hydrocarbons were 13.4 to 448 mg g⁻¹, and the sum of 38 PAHs was 58.8 to 6832 ng g⁻¹. These values are considered high for natural aquatic environments that have not suffered oil spill accidents. Among the metals determined Al (32 091 mg kg⁻¹) and Fe (35 474 mg kg⁻¹) were those with the highest concentrations. The sediments that received the largest anthropogenic contribution were those collected at the entrance of the basin of the streams São Raimundo and Educandos. The diagnosis index hydrocarbons the origin of in

sediments showed a predominance of mixed sources and petrogenic sources in most seasons.

Keywords

Sediments, aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PHA) e metals.

SUMÁRIO

Resumo	viii
Abstract	x
1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 REVISÃO DE LITERATURA	21
3.1. Hidrocarbonetos	22
3.1.1 Hidrocarbonetos Alifáticos	26
3.1.1.1 Índices diagnóstico de hidrocarbonetos alifáticos	29
3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)	31
3.2.2.1 Índices de diagnósticos de HPA	38
3.3. Metais no ambiente	41
3.4. A problemática contaminação da orla urbana de Manaus no rio Negro.	45
4 ÁREA DE ESTUDO	47
5 MATERIAIS E MÉTODOS	51
5.1 Amostragem	51
5.2 Análise de hidrocarbonetos	51
5.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos	52
5.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	53
5.3 Metais	56
5.4 Análise da composição granulométrica	56
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
6.1 Análise granulométrica do sedimento	58
6.2 Hidrocarbonetos alifáticos	58

6.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	64
6.4	Metais	77
7	CONCLUSÃO	82
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
	ANEXOS	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular de hidrocarbonetos alifáticos.	22
Figura 2 - Ciclo biogeoquímico dos hidrocarbonetos	34
Figura 3 - Mapa com os pontos de coleta dos sedimentos na orla de Manaus no rio Negro.	49
Figura 4 - Cromatogramas: (a) NR01, sem MCRN; (b) RN06, com MCRN; (c) RN05, com MCRN.	60
Figura 5 - Distribuição de HPA parentais.	65
Figura 6 - Distribuição dos HPA parentais e alquilados nos sedimentos do rio Negro.	67
Figura 7 - Distribuição do composto Perileno (Pe) nos sedimentos do rio Negro.	68
Figura 8 - Diagramas dos índices Fe/A versus Fl/Pi e Fl(Fl+Pi) versus Co(Co+C1)/Fl/Pi.	70
Figura 9 - Diagrama cruzado de Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) versus Fluoranteno/(Fluorante+Pireno) para os sedimentos do rio Negro.	71
Figura 10 - Diagrama cruzado de Indeno (123-cd) Pireno/Indeno (123-cd) Pireno + Benzo(ghi) Perileno e Fluoranteno/(Fluorante+Pireno).	72
Figura 11 - Embarcações da zona portuária.	74
Figura 12 - Abundância relativa de Perileno ($\text{Perileno} / (\sum \text{BbFl, BkFl, BaPi, BePi e DBA})$).	75
Figura 13 - Comportamento de Cu, Ni e Zn ao longo dos pontos de coleta.	77
Figura 14 - PCA para a análise de metais nos sedimentos do rio Negro.	78
Figura 15- Gráfico das componentes principais PC1 versus PC2 dos dados relativos às concentrações dos metais.	79
Figura 16 – Relações entre as concentrações de metais.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados como poluentes de prioridade ambiental pela <i>United States Environmental Protection Agencia</i> (USEPA).	23
Tabela 2 – Distribuições predominantes de n-alcanos pela presença de bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestre.	25
Tabela 3 – Intervalo de concentrações de alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sedimentos de diversos ambientes aquáticos.	27
Tabela 4 - Características dos HPA prioritários: número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular.	36
Tabela 5 - Concentração de alguns HPAs em diferentes de petróleo.	36
Tabela 6 - Faixa de concentrações de HPA em sedimentos em estudos realizados em diversos ambientes.	37
Tabela 7 - Razões entre compostos parentais e alquilados freqüentemente utilizadas para determinar fontes de origem de HPA.	38
Tabela 8 – Exemplos e descrição dos tipos de intemperismo.	40
Tabela 9 – Características dos metais estudados no meio ambiente.	42
Tabela 10 – Estudos mostrando o alto nível de contaminação tanto em água como em sedimento, nos igarapés que entre cortam a cidade de Manaus.	45
Tabela 11 – Descrição das estações de coleta.	48
Tabela 12 - Lista de HPA e homólogos alquilados analisados.	54
Tabela 13 - Concentração dos hidrocarbonetos saturados encontradas nas amostras de sedimento do rio Negro ($\mu\text{g g}^{-1}$).	58
Tabela 14 - Índices de hidrocarbonetos saturados calculados para as amostras de sedimento.	62
Tabela 15 – Critérios de qualidades ambientais da Canadian Environmental Quality Guidelines - CEQG (Canadá) e <i>NOAA Squirts</i> (Estados Unidos) para sedimento de água doce (ng g^{-1}).	64
Tabela 16 – Índices de diagnóstico de HPA obtidos das concentrações dos sedimentos do rio Negro.	74
Tabela 17 – Composição de metais encontrados nas amostras de sedimentos da orla de Manaus.	76
Tabela 18 - Valores permitidos de alguns metais regulamentados por agências de proteção ambiental de alguns países:	77
Tabela 19 – Resultados de autovalores, variância e variância acumulativa das componentes principais (PC).	79
Tabela 20 – Matriz de correlação linear de Pearson dos dados obtidos das concentrações dos metais contidos nas amostras de sedimento.	80

LISTA DE ABREVIACÕES

$\Sigma 2-3$ – Somatória das concentrações de HPAs de 2 a 3 anéis aromáticos
 $\Sigma 4-6$ – Somatória das concentrações de HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos
HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
CPI – Índice preferencial de carbono (Carbon preferential index)
FID – detector de ionização de chama (Flame ionization detector)
GC – cromatógrafo a gás (Gás chromatography)
IAEA – International Atomic Energy Agency
LDM – limite de detecção do método
LQM – Limite de quantificação do método
MRC – Material de referência certificado
MS – detector seletivo de massas (Mass selective detector)
NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration
NWFSC – Northwest Fisheries Science Center
PI – padrão interno surrogate
U/R – UCM/alifáticos resolvidos
UCM – Mistura complexa não-resolvida (Unresolved complex mixture)

LISTA DE ABREVIACÕES DOS HPA ANALISADOS**PARENTAIS**

N - Naftaleno
Aceft - Acenaftileno
Ace - Acenafteno
F - Fluoreno
Fen - Fenantreno
Ant - Antraceno
Fl - Fluorantreno
Pi - Pireno
BaA - Benzo(a)antraceno
Cri - Criseno
BbFl - Benzo(b)fluorantreno
BkFl - Benzo(e)pireno
BaPi - Benzo(a)pireno
Ipi - Indeno(1,2,3-cd)pireno
DbahA - Dibenzo(ah)antraceno
B ghiPe - Benzo(ghi)perileno
Pe - Perileno

ALQUILADOS

DBT - Dibenzotiofeno
1MN – 1 Metilnaftaleno
2MN - 2 Metilnaftaleno
C₂N - C₂ naftalenos
C₃N - C₃ naftalenos
C₄N - C₄ naftalenos
C₁F - C₁ fluorenos
C₂F - C₂ fluorenos
C₃F - C₃ fluorenos
C₁DBT - C₁ dibenzotiofenos
C₂DBT - C₂ dibenzotiofenos
C₃DBT - C₃ dibenzotiofentos
C₁Fen - C₁ fenantrenos
C₂Fen - C₂ fenantrenos
C₃Fen - C₃ fenantrenos
C₄Fen - C₄ fenantrenos
C₁Cri - C₁ crisenos
C₂Cri - C₂ crisenos

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos e metais são distribuídos nos diversos compartimentos do ambiente como água, sedimento, plantas, solo e animais. Especificamente no caso dos sedimentos, a literatura mostra que este compartimento recebe grande quantidade de substâncias que se acumulam no fundo de rios, lagos, mares entre outros (FÖRSTNER, 1987; FILGUEIRAS et al., 2004, YAMADA, 2006).

Em termos de ecotoxicologia, a presença de hidrocarbonetos e metais em concentrações elevadas em sedimentos é indicador importante de contaminação ocasionada por atividades antrópicas. Nas áreas urbanas, por exemplo, as emissões de efluentes industriais, lixões, aterros sanitários e de derivados de petróleo são entradas potenciais para a alteração das características naturais do ambiente (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983)

A identificação e a quantificação individual de hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos são bastante usadas para as determinações de fontes de contaminação por combustão e/ou degradação de óleo e derivados no ambiente aquático. A quantificação dessas substâncias indica a qualidade ambiental, além de diagnosticar diferentes fontes (WANG et al., 1999, YUNKER et al., 2002, NUDI et al., 2006).

A quantificação dos metais em sedimentos também é uma valiosa informação sobre o nível de poluição desses compostos em um sistema aquático (TROCINE e TREFRY, 1996).

Nos rios amazônicos, pouco se conhece sobre os níveis de hidrocarbonetos e origem desses compostos, principalmente em sedimentos. Foi realizado estudo pioneiro de investigação das fontes e de níveis de hidrocarbonetos em sedimento, no rio Solimões e em

oito lagos entre os municípios de Coari e Manaus, assim como, no igarapé do Quarenta na região do Pólo Industrial de Manaus (OLIVEIRA, 2007). Nessa região da Amazônia Central, trecho Coari-Manaus, foram observadas concentrações muito baixas, para a distribuição de hidrocarbonetos individuais. Além da grande fonte biogênica característica da Amazônia, foi observada a indicação da origem dos hidrocarbonetos por fontes petrogênicas e pela combustão de derivados de petróleo nas amostras da área do Pólo Industrial de Manaus (PIM), os níveis foram bem mais elevados para todos os compostos analisados, sendo os HPA típicos de óleo degradado.

Estudos realizados nas bacias de drenagem de Manaus mostram que tanto as águas como os sedimentos de alguns igarapés que cortam essas bacias estão com alto nível de contaminação, principalmente por metais, devido aos lançamentos de efluentes e resíduos sólidos urbanos, domésticos e industriais (SILVA, 1996, BORGES, 2006; SANTANA e BARRONCAS, 2007). Porém, nenhum estudo foi realizado abordando a distribuição de hidrocarbonetos presentes na rede de drenagem, assim como na orla de Manaus. Motivando assim, uma avaliação da presença e origem de hidrocarbonetos e metais em sedimentos do rio Negro que recebe influência das bacias de drenagem da cidade de Manaus.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Identificar os hidrocarbonetos (alifáticos e HPA) e metais em sedimentos de fundo da orla urbana do rio Negro a fim de avaliar o impacto ambiental das principais bacias de drenagem da cidade de Manaus.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar as concentrações individuais de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em amostras de sedimento do rio Negro;
- Indicar a possível origem de hidrocarbonetos e metais nos sedimentos da orla de Manaus;
- Verificar os níveis de metais nos sedimentos de fundo do rio Negro.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Os sedimentos compõem o compartimento ambiental que está em contato permanentemente com a água, e por causa disso sua compreensão é importante para entender os diversos ciclos biogeoquímicos do ecossistema aquático. O contato entre a coluna d'água de um corpo hídrico e o sedimento permite a realização de diversas interações que são responsáveis pela composição química dos sistemas hídricos em geral (ESTEVES, 1988). Os compostos orgânicos (como, hidrocarbonetos) e inorgânicos (como, metais) são acumulados nos sedimentos principalmente por processos de decantação, devido a sua capacidade em adsorver e/ou absorver esses compostos. Por causa dessa propriedade, esse compartimento é considerado como um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação aquática (MEDEIROS et al., 2005).

O lançamento de compostos gerados pelo homem altera as propriedades físicas, químicas e biológicas dos sedimentos. Dentre os quais podem ser citados os metais, compostos organoclorados, compostos de nitrogênio e fósforo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, etc (BAIRD, 2002). A associação entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e metais tornou-se uma das ferramentas mais utilizadas para indicar a poluição, sobretudo em relação à combustão de biomassa e combustão de petróleo no ambiente (CHATÊLET et al., 2004; PARK e KIM 2005; MAISTO et al., 2006). A granulometria e a quantidade de carbono orgânico são variáveis importantes também para verificar a persistência dessas substâncias no ambiente aquático.

Um dos critérios de avaliação são as frações finas (silte + argila), geralmente ricas em hidrocarbonetos e metais. Nessas frações as cargas superficiais dos argilominerais são mais

efetivas o que proporciona maior capacidade de retenção de matéria orgânica e íons metálicos, consequentemente, dos contaminantes (DALING et al., 2002). As interações passam a ter significado em termos de retenção de hidrocarbonetos e metais, quando a granulometria excede 20% de frações finas. Geralmente a retenção é diretamente proporcional ao aumento da área de superfície do argilomineral contidos nos sedimentos (LAUENSTEIN et al., 2002). E quanto mais ricos em carbono orgânico forem os sedimentos, mais forte é a afinidade dos HPA e metais. Sendo assim, a granulometria e quantidade do carbono orgânico auxiliam na interpretação e determinação do acúmulo de hidrocarbonetos e metais nos sedimentos (IAEA, 1989).

3.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados exclusivamente por átomos de carbono e hidrogênio. Eles compõem o “esqueleto” de inúmeros compostos orgânicos, estando presentes na constituição da matéria orgânica de origem vegetal e animal, e nos compostos que formam o petróleo, que somam mais do que 75% do seu peso total (NEFF, 1979).

As principais classes de hidrocarbonetos presentes no petróleo são os alifáticos e os cíclicos. Em média, o petróleo apresenta cerca de 30% de alcanos, 50% de ciclo alceno e 15% de aromáticos (UNEP, 1991). Os grupos de hidrocarbonetos mais citados para avaliação ambiental são os alifáticos e os HPA.

Dentre os alifáticos (Figura 1) encontram-se os n-alcanos, que são compostos de cadeia aberta, em geral, de C₁₀ a C₄₀, e os isoprenoides que são indicadores úteis na determinação da origem de hidrocarbonetos. Os isoprenoides são hidrocarbonetos de cadeia

ramificada com estruturas moleculares derivadas do isopreno, como pristano (Pri) e fitano (Fit), mostrados na Figura 1. Esses compostos fazem parte de diversos metabolismos naturais de plantas além de serem encontrados no petróleo. A identificação de Pri e Fit nos compartimentos ambientais é considerada que sua origem é de fontes petrogênica (READMAN et al., 2002).

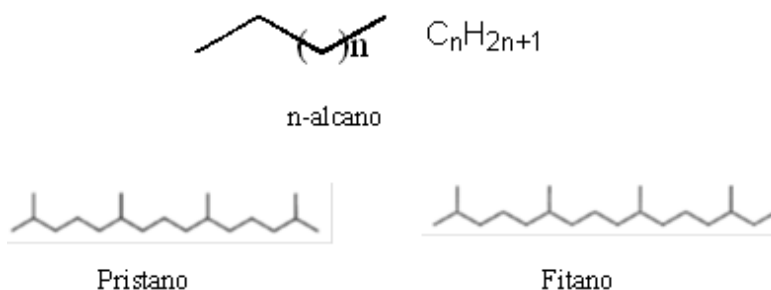
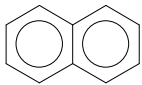
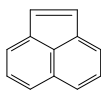
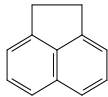
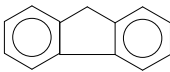
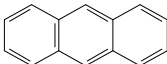
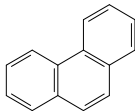
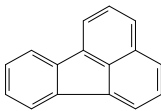
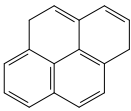
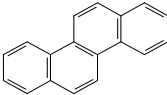
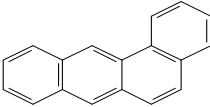
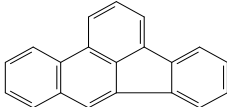
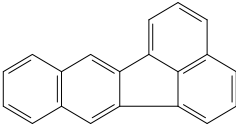
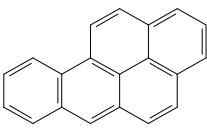
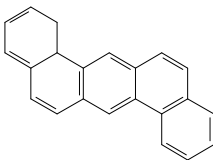
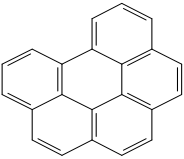
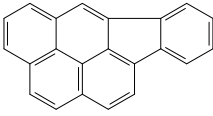


Figura 1 - Estrutura molecular de hidrocarbonetos alifáticos.

Dentre os HPA, destacam-se os 16 HPA (Tabela 1) que são considerados poluentes de alta prioridade ambiental pela *United States Environmental Protection Agencia* (USEPA), devido ao seu potencial carcinogênico e mutagênico.

Tabela 1 – Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPA considerados como poluentes de prioridade ambiental pela *United States Environmental Protection Agencia* (USEPA).

Nomenclatura	Estrutura	Efeito	Nomenclatura	Estrutura	Efeito
Naftaleno		Tóxico	Acenaftileno		Mutagênico
Acenafteno		Mutagênico	Fluoreno		Mutagênico
Antraceno		Mutagênico	Fenantreno		Tóxico e mutagênico
Fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico	Pireno		Carcinogênico e mutagênico
Criseno		Carcinogênico e mutagênico	Benzo(a)antraceno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(b)fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico	Benzo(k)fluoranteno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(a)pireno		Carcinogênico e mutagênico	Dibenzo(a,h)antraceno		Carcinogênico e mutagênico
Benzo(g,h,i)perileno		Carcinogênico	Indeno		Carcinogênico

O nível e a distribuição de alifáticos e HPA no ambiente pode indicar a origem predominante de seus compostos, como petrogênica, pirolítica, diagenética e biogênica, sendo:

- *Petrogênica*, compostos introduzidos por derrames acidentais de petróleo ou derivados, operações de carga/descarga e de limpeza dos tanques dos petroleiros, extração, transporte e refino de óleo, infiltrações naturais através de fendas nos fundos oceânicos e escape de reservatórios naturais;

- *Pirolítica*, compostos originados pela combustão incompleta da matéria orgânica, podendo ter origem natural, devido aos incêndios acidentais de florestas e erupções vulcânicas; ou antrópica, devido à combustão incompleta de óleo ou combustíveis fósseis, incineração de resíduos, emissões dos veículos e queima de florestas (MCVEETY e HITES, 1988);

- *Diagenética*, compostos formados pelas transformações naturais da matéria orgânica mediante processos de descarboxilação e aromatização, principalmente de produtos naturais cíclicos, como os esteróides e terpenóides;

- *Biogênica*, compostos sintetizados por organismos como bactérias, plantas e fungos, em ação na degradação da matéria orgânica natural (LAW e BISCAYA, 1994).

Os compostos também estão presentes em diferentes formas nos compartimento do ecossistema aquático. Por exemplo, na água os hidrocarbonetos podem estar presentes na forma dissolvida (associados à matéria orgânica dissolvida) ou adsorvidos às partículas ou colóides em suspensão. No sedimento, podem estar adsorvidos sobre partículas ou dissolvidos na água intersticial. Na atmosfera, podem estar na forma gasosa e/ou adsorvido sobre o material particulado atmosférico. As características do ambiente e o tempo de contato entre

os compostos e os compartimento (sedimento por exemplo) também influenciam na distribuição individual dos hidrocarbonetos no meio ambiente (MENICONI, 2007).

3.1.1 Hidrocarbonetos Alifáticos

O estudo de hidrocarbonetos alifáticos pode ter origem focada na determinação de fontes naturais ou antrópicas. Uma grande fração desses compostos é de origem biogênica derivada de fontes biológicas marinhas e terrestres, como plantas vasculares, bactérias e algas (SALIOT, 1981). A Tabela 2 mostra alguns exemplos de organismos que contribuem para essa classe de composto orgânico no ambiente.

Tabela 2 – Distribuições predominantes de n-alcanos pela presença de bactérias, algas, zooplâncton e plantas terrestre.

Organismo	Ambiente	Cadeia Carbônica	Composto dominante
Bactérias fotossintéticas	Pelágico	C ₁₄ a C ₂₉	C ₁₇ a C ₂₆
Bactérias não fotossintéticas	Bêntico	C ₁₅ a C ₂₉	C ₁₇ -C ₂₆ , C ₂₅
Cianobactérias	Pelágico	C ₁₄ a C ₁₉	C ₁₇
Fitoplâncton	Pelágico	C ₁₅ a C ₂₁	C ₁₇
Macroalgas pardas	Bêntico	C ₁₃ a C ₂₆	C ₁₅
Macroalgas vermelhas	Bêntico	C ₁₄ a C ₂₄	C ₁₇
Zooplâncton	Pelágico	C ₁₈ a C ₃₄	C ₁₈ , C ₂₄
Plantas vasculares	Terrestre	C ₁₅ a C ₃₇	C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁

Fonte: Philp (1985) *apud* Ignácio (2007)

Os alcanos de origem terrestre apresentam cadeia carbônica longa de maior peso molecular, com predominância de número ímpar de carbono, destacando-se os *n*-alcanos *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁. Os provenientes de algas também contribuem com predominância de número ímpar de carbono com predominância de *n*-C₁₇, *n*-C₁₉ e *n*-C₂₁ (BIEGER et al., 1997). Esses *n*-alcanos são também sintetizados prioritariamente pela biota aquática, neste caso, são aqueles de cadeias mais curtas (*n*-C₁₅ e *n*-C₂₁). Alguns compostos de cadeias mais longas, independentemente de número ímpar ou par de átomos de carbono, são sintetizados em menor

quantidade por diversos organismos sendo denominados das fontes fitoplanctônicas (BLUMER et al., 1971; VOLKMAN et al., 1980 apud FARIAS, 2006).

Hidrocarbonetos alifáticos relacionados ao petróleo também ocorrem significativamente no ambiente, dependendo da região, são as maiores fontes de hidrocarbonetos não-aromáticos. Por estar diretamente relacionado ao petróleo, sua análise química pode ser utilizada na caracterização de derramamentos, além de prover informações adicionais sobre as fontes de contaminação e do estágio da degradação ambiental (FARIAS, 2006). Numa amostra de sedimento, as concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais superiores a $100 \mu\text{g g}^{-1}$, em geral, são indicativas de contaminação crônica por petróleo (VOLKMAN et al., 1992).

A presença de material petrogênico em ecossistema aquático é marcada por ter alcanos com cadeia que chega até $n\text{-C}_{40}$ e os menores que $n\text{-C}_{14}$, geralmente, são evaporados. Os hidrocarbonetos que ficam no ecossistema aquático apresentam as seguintes características:

- Maior abundância de compostos de menor peso molecular, mas sem predomínio entre o número ímpar e par de carbonos;
- Presença marcante de mistura complexa não resolvida (MCNR) no sinal do cromatograma em análise, constituída por centenas de hidrocarbonetos saturados, contendo ramificações e ciclos, presentes no petróleo.
- Presença de isoprenóides, com predominância de fitano em relação à pristano (WANG et al., 1999; ABOUL-KASSIM e SIMONEIT, 2001).

Os MCNR apresentam resistência relativa à biodegradação, por causa disso, sua identificação por cromatografia é constada pela elevação da linha de base conhecida como MCNR monomodal para $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{35}$, que são compostos produzidos pela presença de degradação de óleo por bactérias. Quando ocorre uma segunda elevação de $n\text{-C}_{16}$ a $n\text{-C}_{22}$,

atribuída à degradação da matéria orgânica por atividade bacteriana, denomina-se MCNR bimodal (WU et al., 2001). Portanto, a presença de MCNR é indicação inequívoca de contaminação por petróleo ou derivados.

O estabelecimento dos níveis de contaminação por hidrocarbonetos alifáticos está relacionado às suas concentrações no ambiente. Quando suas concentrações são superiores a $100 \mu\text{g g}^{-1}$, segundo Volkman et al. (1992) e Readman et al. (2002) a fontes desses hidrocarbonetos são consideradas petrogênicas e inferiores a $50 \mu\text{g g}^{-1}$ antrópicas. Essa consideração é válida para aqueles locais que onde houve derrames de óleos, sendo comum encontrar concentrações excedendo $3.000 \mu\text{g g}^{-1}$. Em áreas portuárias, industriais e urbanas os hidrocarbonetos petrogênicos podem ter concentrações entre 10 e $1.000 \mu\text{g g}^{-1}$ (UNEP, 1992). Entretanto, na Tabela 3 é possível observar concentrações inferiores aos valores recomendados pelos dois autores para regiões contaminadas por fontes petrogênicas.

Tabela 3 – Intervalo de concentrações de alifáticos totais ($\mu\text{g g}^{-1}$) em sedimentos de diversos ambientes aquáticos.

Região	Concentração	Referência
Costa de Alexandria (Egito)	43,8 – 1533,1	Aboul-Kassim e Simoneit, 1996
Estuário e Baía de Santos – Ba	0,2 – 107,8	Medeiros e Bicego, 2004
Canal de São Sebastião: Norte	0,006 – 17,7	Silva, 2005
Canal de São Sebastião: Sul	0,008 – 12,1	
Canal de São Sebastião: Centro	0,076 – 25,6	
Represa Ibiripé - BH	2,9 – 4,9	Yamada, 2006
Tributário da Represa Ibiripé	1,3 - 3,6	
Área Industrial, Manaus	45 - 1060	Oliveira, 2007
Norte da Baía de Santos - Ba	1,0 – 5,7	Celino, et al. 2008
Baía de Sepetiba – Rj	0,26 – 2,65	Carreira, et al. 2009

As características da origem dos hidrocarbonetos alifáticos de origem biogênica ou petrogênica que passam pela queima (combustão de biomassa ou de combustível fóssil), são

identificadas em material particulado na atmosfera ou no sedimento, após deposição atmosférica (PETERS et al., 2005).

3.1.1.1 Índices diagnóstico de hidrocarbonetos alifáticos

O índice preferencial de carbono - IPC é uma grandeza adimensional que calcula o predomínio das cadeias carbônicas ímpares em relação às pares. O valor deste índice depende do intervalo de número de átomos de carbono considerado e o seu valor retrata a predominância dos hidrocarbonetos de uma série ímpar ou par e ajudam a prever se os n-alcanos são de origem biogênica ou antropogênica. De modo geral, quando o IPC calculado, para um intervalo considerado de carbonos na cadeia, for maior que uma unidade, a quantidade de n-alcanos com número de carbono ímpar em sua estrutura é dominante e indica uma predominância biogênica para estes compostos, quando o IPC for menor que a unidade a predominância para os n-alcanos será com número de carbonos pares cuja origem dominante é antropogênica (ABOUL-KASSIM et al., 1996).

Dessa forma o IPC é calculado pela equação apresentada a seguir:

$$IPC_{a \rightarrow b} = 0,5x \left[\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^a \text{pares}} \right] \quad \text{Equação (1)}$$

a e b são compostos de cadeia carbônica par.

A origem da maior parte dos n-alcanos presentes em uma amostra ambiental pode ser avaliada da seguinte forma:

Se $IPC = 4$ a 7 – há predomínio de n-alcanos de plantas terrestres (biogênica).

Se $IPC \cong 1$ – ocorre predomínio de n-alcanos de origem petrogênica.

Os isoprenóides pristano (Pri) e fitano (Fit) incluídos na análise de hidrocarbonetos alifáticos é outro índice utilizado no estabelecimento da origem dos hidrocarbonetos, pois o pristano está mais associado à produção de fitoplancônica e o fitano mais associado à presença de material petrogênico. Na relação Pri/Fit os valores > 1 indicam presença de compostos de origem biogênica enquanto valores próximos a 1 indicam provável contaminação petrogênica.

A relação a $n-C_{17}$ /Pristano e $n-C_{18}$ /Fitano são utilizados para verificar a presença de óleo, sendo de emissão recente se apresentar valores elevados (> 1), e decorrentes de óleo degradado se apresentar valores baixos (< 1) (BLUMER e SASS, 1972; WANG et al., 1999; WU et al., 2001).

Esse grau de degradação e intemperismo, em que o óleo se encontra no ambiente, podem ser caracterizados devido aos alcanos de cadeias normais serem preferivelmente biodegradados por microorganismos, portanto, baixos valores para estes índices podem sugerir presença de óleo degradado (COLOMBO et al., 1989).

Alguns autores utilizam a relação da MCNR com os resolvidos, que são todos os compostos que se encontram na fração alifática e são resolvidos pela coluna capilar, para avaliar a origem da contaminação. Valores de MCNR/Resolvidos maiores que 4 são indicativos de contaminação petrogênica (SIMONEIT e MAZUREK, 1982; SIMONEIT, 1984).

A relação do índice Res/MCNR (Resolvidos/Mistura complexa não resolvida) estima a degradação relativa do óleo. Sendo que os baixos valores sugerem processos de degradação, enquanto que altos valores indicam introdução de óleo recente (COMMENDATORE e ESTEVES, 2004).

A razão entre o somatório das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos de menor e maior peso molecular ($\leq C_{20}/\geq C_{21}$) sugere um aporte fundamental de hidrocarbonetos de procedência biogênica, os valores < 1 indicam alta ocorrência de compostos segregados por baterias e plantas terrestres. Essa razão indica um principal aporte de hidrocarbonetos de origem biogênica. Quando não há contaminação por petróleo e/ou fração, os n-alcenos de menor peso molecular são perdidos durante intemperismo (evaporação/biodegradação) (ABOUL-KASSIM E SIMONEIT, 2001).

3.1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

O interesse pela determinação da composição de HPA é requisito essencial para adequar as atividades humanas, responsáveis pela contaminação ambiental. Os níveis encontrados nos ambientes são importantes para a tomada de decisão de qual melhor estratégia de remediação dos locais considerados contaminados (FIGUEIREDO, 1999; STOUT et al, 2001, SILVA e BÍCEGO, 2010).

A presença de HPA de baixo peso molecular no ambiente é indicativo de toxicidade aguda. Por outro lado, quando é detectado a presença de HPA com alto peso molecular há sérios riscos de efeitos carcinogênicos e mutagênicos. Dentre os HPA mais tóxicos se encontram o benzo(a)pireno, destacando-se também os carcinogênicos benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)pireno e dibenzo(a,i)pireno (WITT, 1995).

Os HPA, presentes no ambiente são provenientes, principalmente, da combustão incompleta da matéria orgânica. Durante a combustão em baixas temperaturas observam-se a formação de HPA com baixo peso molecular juntamente com homólogos alquilados em

grande proporção. Esses compostos são formados a partir da queima da matéria orgânica, geralmente petróleo e madeira, em baixas temperaturas. Quando a combustão ocorre em altas temperaturas observam-se a formação de HPA com alto peso molecular e produtos alquilados (YUNKER et al., 1996; TOLOSA et al., 1996; SIMONEIT e ELIAS, 2000).

Alguns HPA ocorrem naturalmente em minerais (por exemplo, coroneno), outros são sintetizados por organismos (por exemplo, perileno), tais como bactérias, algas e fungos. Muito embora, suas concentrações são geralmente, muito baixas quando comparadas com as HPA de origem antrópica (ONUSKA, 1989; WITT, 1995).

Por causa da sua hidrofobicidade, os HPA são adsorvidos rapidamente no material particulado, formado por compostos orgânicos e inorgânicos, sendo depositados no sedimento (CULLEN et al., 1994). Esse processo de sedimentação se constitui no principal mecanismo e fixação da maior parte dos HPA contidos no ecossistema aquático (CNRC, 1983). Durante sua permanência no sedimento, as estruturas químicas dos HPA podem ser modificadas química e biologicamente (PAEZ-OSUNA et al., 2002). Geralmente os HPA de baixo peso molecular são mais facilmente degradados, enquanto os de alto peso molecular são mais resistentes, principalmente por ação microbiológica (KENNISH, 1997).

Apesar de existirem processos de degradação, os HPA exibem grande persistência nos sedimentos. A abundância relativa dos naftalenos diminui em relação os fluorantenos, fenantrenos, dibenzotiofenos e crisenos, pois os primeiros são mais susceptíveis a degradação. O padrão de distribuição dos isômeros dos naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos se altera, passando de uma distribuição gaussiana com concentração máxima nos isômeros alquilados com 2 e 3 carbonos (C2 e C3 HPA alquilados), para uma distribuição crescente com concentração máxima no isômero de maior alquilação. Este comportamento apresenta uma distribuição do grupo de homólogos, ficando o HPA parental $C1 < C2 < C3 < C4$. Isto

ocorre porque os isômeros de maior alquilação são mais resistentes à degradação (MENICONI, 2007).

Os HPA são formados tanto por fontes naturais quanto por fontes antropogênicas, sendo as atividades antrópicas as principais responsáveis pela introdução destas substâncias no meio ambiente. Os hidrocarbonetos biogênicos são formados por processos biológicos naturais, como síntese das bactérias, plantas e fungos, além de combustões (emissões vulcânica e incêndios naturais) e diagênese. As fontes antrópicas são diversas como efluentes industriais, esgotos domésticos, derramamento de petróleo e derivados e queima de combustíveis fósseis (LI et al, 2001). Incluem também fontes pirolítica relacionada a combustão incompleta de combustíveis como carvão mineral, óleo, madeira e gás para geração de energia, aquecimento residencial e transporte veicular, e alguns processos de preparo de alimentos tais como defumação e fritura com óleo de cozinha e queima de incensos.

Pequenas alterações térmicas da matéria orgânica, como formação de combustíveis fósseis, resultam principalmente em HPA com estrutura de dois ou três anéis fundidos, além de grande proporção de homólogos alquilados, enquanto que a combustão em altas temperaturas produz, preferencialmente, HPA com estrutura de quatro, cinco ou seis anéis e poucos produtos alquilados.

Agora, processos de origem natural como: difusão, bioturbação, tempestades, ação de correntes, ondas e marés ou ainda a ação do homem, como nas dragagens ou outros eventos capazes de ressuspender os sedimentos, são responsáveis pela liberação e redistribuição de contaminantes para a biota e coluna d'água. Dessa forma, os HPA mobilizam-se para outras partes do ecossistema aquático. Esse fenômeno é conhecido como hidrodinâmica local (GEFFARD et al., 2003; ARNALOT, 2002).

O destino de poluentes orgânicos hidrofóbicos como o HPA no ambiente aquático é controlado por uma variedade de processos físicos, químicos e biológicos. Dentre os quais se encontram evaporação, solubilização, fotooxidação, adsorção, interação com a matéria orgânica dissolvida, bioacumulação e degradação (Figura 2). Após a liberação para o ambiente, o óleo bruto e seus derivados estão imediatamente sujeitos a uma variedade de processos. Os principais processos são (UNEP, 1991; BÍCEGO, 1996; WHEELER, 1978; NRC, 2003):

- espalhamento (devido à ação de ventos, marés, ondas e correntes);
- evaporação (onde são eliminados os compostos mais leves, ocorrendo o aumento da viscosidade do óleo derramado);
- dissolução (onde há a remoção de hidrocarbonetos aromáticos e saturados de baixo peso molecular através da transferência dos hidrocarbonetos para coluna d'água);
- dispersão (onde ocorre a incorporação de pequenas partículas na coluna d'água);
- emulsificação (processo irreversível que impede operações de limpeza, provocando surgimento de uma mistura viscosa e flutuante);
- adsorção (de compostos solúveis) junto aos tecidos de organismos vivos e partículas suspensas);
- sedimentação (havendo a remoção do óleo da coluna d'água);
- biodegradação (com a seguinte ordem de preferência: alcanos > alcenos > aromáticos > cicloalcanos);

-oxidação fotoquímica (que acarreta uma maior dispersão devido à oxidação de compostos mais solúveis).

Os processos se iniciam a partir da coluna d'água, onde os materiais sólidos e adsorvidos são adsorvidos/dessorvidos, precipitados, oxidados etc, tendo como destino final o fundo dos sistemas aquáticos (FÖSTNER et al., 1981; ESTEVES, 1988; CARVALHO et al., 1992). Esse processo é considerado, um sistema dinâmico e complexo, formado tipicamente por substâncias depositadas continuamente (BAIRD, 1995). A intensidade desses processos é determinada pelas propriedades físico-químicas dos HPA, tais como pressão de vapor, solubilidade e coeficiente de partição (JAFFÉ, 1991).

Essa peculiaridade é usada em estudos de identificação, caracterização e de degradação de compostos orgânicos e inorgânicos no ambiente (MENICONI et al., 2002; YUNKER e MACDONALD, 2003; FARIAS, 2006; OLIVEIRA, 2007).

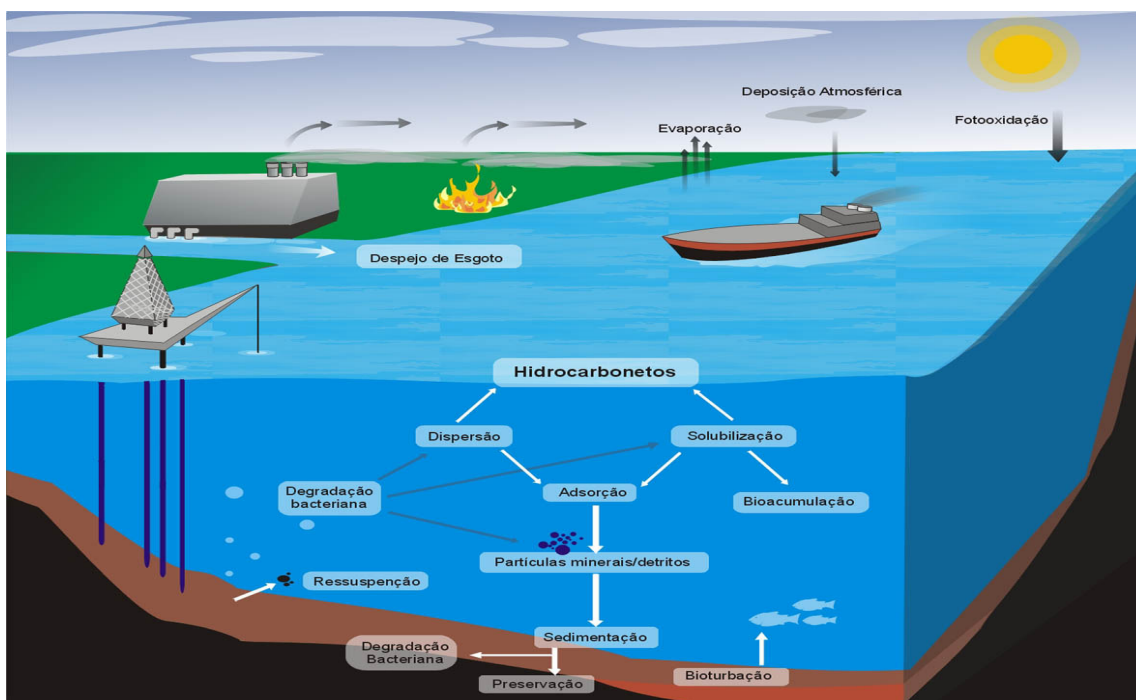


Figura 2 - Ciclo biogeoquímico dos hidrocarbonetos (LIMA, 2001 apud NUDI, 2005)

A avaliação individual dos HPA, em amostras ambientais, possibilita identificar quais são suas fontes: natural, petrogênica ou pirolítica, assim como acompanhar a degradação ou destino do óleo em situações pós-derrame (YUNKER et al., 2002; NRC, 2003; GARCIA, 2004, MENICONI, 2007). Pela sua abundância e toxicidade à biota, alguns HPA são classificados como contaminantes prioritários em estudos de contaminação (USEPA, 1995). Dentre os HPA, o Benzo(a)antraceno, o Benzo(a)pireno e Dibenzo(a,h)antraceno são considerados os mais tóxicos, classificados como “provavelmente cancerígenos”, seguidos pelos Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Indeno(1,2,3-cd)pireno, classificados como “possivelmente cancerígenos ao homem, juntamente com o Benzo(j)fluoranteno e o Criseno, são classificados como cancerígenos à mamíferos (MENICONI, 2007).

Na Tabela 4 são apresentadas as estruturas químicas e origem daqueles HPA considerados poluentes de prioridade ambiental (UNEP/IOC/IAEA, 1992).

Tabela 4 - Características dos HPA prioritários: número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular.

TIPO	Compostos HPA	Nº de Anéis	Formula Molecular	Massa Molecular
PETROGENICO	Naftaleno	2	C ₈ H ₁₀	128,19
	Acenaftaleno	3	C ₁₂ H ₈	150,20
	Acenafteno	3	C ₁₂ H ₁₀	154,21
	Fluoreno	3	C ₁₃ H ₁₀	166,20
	Fenantreno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20
	Antraceno	3	C ₁₄ H ₁₀	178,20
PIROLITICO	Fluoranteno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30
	Pireno	4	C ₁₆ H ₁₀	202,30
	Benzo(a)antraceno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30
	Crizeno	4	C ₁₈ H ₁₂	228,30
	Benzo(b)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32
	Benzo(k)fluoranteno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,32
	Benzo(a)pireno	5	C ₂₀ H ₁₂	252,30
	Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	C ₂₂ H ₁₂	276,43
	Dibenzo(a,h)antraceno	5	C ₂₂ H ₁₄	278,35
	Benzo(g,h,i)perileno	6	C ₂₁ H ₁₆	268,36

Fonte: Lee & Yi, 1999 apud Veiga, 2003.

Conforme mostrado na Tabela 5, a concentração de HPA presentes nos derivados de petróleo pode variar bastante. Um óleo cru típico pode conter de 0,2% a 7% de HPA e sua abundância geralmente diminui com o aumento da massa molecular do HPA.

Tabela 5 - Concentração de alguns HPAs em diferentes de petróleo

MEIO	UNIDADE	PIRENO	BENZO(E)PIRENO	BENZO(A)PIRENO
8 óleos crus de diferentes origens	mg kg ⁻¹	1,6-10,7	1,2-28,9	0,1-3,6
Óleo lubrificante		5,10-99,0	0,70-37,3	0,79-34,8
Óleo para motor, usado		86-791	37-334	31-100
Sedimento contaminado com óleo de piche		1410	270	440
Gasolina	mg L ⁻¹	0,03-4,8		0,031-0,95

Fonte: Kornmüller e Wiesmann, 2003

Na Tabela 6 são apresentados resumidamente valores de concentrações de HPA em sedimentos em vários ambientes.

Tabela 6 - Faixa de concentrações de HPA em sedimentos em estudos realizados em diversos ambientes.

Local	Número de HPA analisados	Concentração (ng g ⁻¹ , µg kg ⁻¹)	Referência
Área Industrial, Manaus		132 – 4713	Oliveira, 2007
Rio Coco - Fortaleza		3.04 - 2234.76 µg kg ⁻¹	Cavalcante, et al., 2009
Rio Ceara - Fortaleza		3.34 - 1859.21 µg kg ⁻¹	
Baía de Todos os Santos – Ba Verão Inverno		42 – 3335 µg kg ⁻¹ 64 - 4187 µg kg ⁻¹	Wagener, et al. 2010
Odessa, Black Sea, Uk	18	67 – 635	Readman et al., 2002
Yi O foreshore manfroves, Hong Kong, China	15	245 – 2135	Ke et al., 2002
Baía de Guanabara, Brasil	16 38	207 - 9399 559 – 34048	Meniconi et al., 2003
Estuário e Baía de Santos (Brasil)		0,08 – 15,39	Medeiros & Bicego, 2004
SAR Mangrove, Hong Kong	16	56 -3758	Ke et al., 2005

Agências ambientais no Brasil, como Conselho Nacional do Meio Ambiente através da Resolução CONAMA n ° 357, que tem valores de referência para água, mas não para sedimento, segue os valores das agências internacionais, como os critérios de qualidades

ambientais para sedimento da Canadian Environmental Quality Guidelines - CEQG (Canadá) e da *NOAA Squirts* (Estados Unidos).

3.2.2.1 Índices de diagnósticos de HPA

A utilização de índices de distribuição entre HPA específicos é um procedimento freqüentemente empregado em diversos trabalhos para ajudar na identificação e diferenciação da origem ou fontes de hidrocarbonetos em sedimentos (Tabela 7). Esses índices são razões utilizando as concentrações dos hidrocarbonetos, baseadas nas relações dos compostos nas fontes, e/ou a maior estabilidade de determinado composto no ambiente (ALMEIDA, 2003).

O petróleo contém mais fenantreno do que o antraceno, já que o fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável (ZHENG et al., 2002). Consequentemente, a razão Fen/A é comumente mais alta ($Fen/A > 10$) em contaminação petrogênica e baixa ($Fen/A < 10$) para fontes pirogênicas (BUDZINSKI, et al., 1997). As mesmas considerações podem ser feitas para a razão Fl/Pi, o fluoranteno é termodinamicamente mais estável que o pireno e quando predomina em uma amostra indica origem pirogênica, enquanto o contrário sugere HPA derivados do petróleo.

Tabela 7 - Razões entre compostos parentais e alquilados frequentemente utilizadas para determinar fontes de origem de HPA.

Razão	HPA parentais		Referência
	Fonte		
	Petrogênica	Pirogênica	
Fen/A	>15	<10	Budzinski et al. (1997)
Fl/Pi	<1	>1	
N/Fen	>>1	~0,2-1,5	Steinhauer e Boehm (1992)
Ind/B[ghi]Pe	>1	<1	Wasserman et al. (2001)
A/(A+Fen)	<0,1	>0,1	Yunker et al. (2002)
Fl/(Fl+Fen)	<0,1	>0,1	
Fl/(Fl+Pi)	<0,5	>0,5	
Ind/(Ind+B[ghi]Pe)	<0,2	>0,5	
HPA alquilados			
ΣMetilFe/Fe	>2	<2	Prahl and Carpenter, 1983 Garrigues et al., 1995
ΣMetilDBT/DBT	Alto	Baixo	Blummer and Youngblood, 1975
Fe + A/(Fe+A+C ₁ Fe)	<0,5	>0,5	Yunker et al., 2002
Σ(Outros HPA 3-6 anéis) /Σ(5séries HPA alquilados)	<0,08	>0,50	Wang et al, 1999

Legenda: $\Sigma 3-6/\Sigma 5$ alq = Somatório de HPA parentais (sem ramificações) de 3-6 anéis sob o somatório de 5 séries de HPA alquilados (Naftalenos, Fluorenos, Dibenzotiofenos, Fenantrenos e Crisenos).

Fen: fenantreno, A: antraceno, Fl: fluoranteno, Pi: pireno, N: naftaleno, Ind: indeno[123cd]pireno, B[ghi]Pe: benzo[ghi]perileno.

Também são utilizados razões que envolvem os HPA parentais e alquilados de compostos isômeros, que são utilizadas em grupos, para facilitar a distinção entre as diferentes fontes pirogênicas, e destas em relação às petrogênicas. Razões diagnosticas como, (Fen + A)/(Fen + A) + C₁Fen (Co/(Co+C₁)Fen/A) e Σ Par/(Σ Par + Alq) (Σ N, Fen, A, Fl, Pi, BaA, Cri / Σ série de homólogos alquilados de m/z 128, 178, 202 e 228), que apresentam alta estabilidade termodinâmica e são mais adequadas para diferenciar fontes de petróleo e combustão.

Dentre essas relações, temos o diagramas cruzados entre os índices Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) (Fl/(Fl+Pi)) versus Co(Co+C₁)/Fl/Pi e também a relação entre Indeno(123-cd)Pireno/Indeno (123-cd)Pireno+Benzo(ghi)Perileno (IPI/(IPI + BghiPe)) e Fl/(Fl+Pi) podem indicar origem petrogênica, combustão de petróleo, queima de vegetação, ou fontes de combustão mistas (Petróleo e Vegetação/Madeira/Carvão).

A razão ($Fl/(Fl + Pi)$) apresenta limites mais detalhados para fonte pirolítica das amostras, pois diferencia fontes de combustão de combustíveis fósseis ($0,4 < Fl/(Fl + Pi) < 0,5$) de fontes de combustão de plantas e carvão ($Fl/(Fl + Pi) > 0,5$). Estes limites foram propostos por Yunker e colaboradores (2000) baseados em mais de 40 estudos da literatura internacional incluindo resultados de aproximadamente 250 amostras tais como vários tipos de petróleo, fontes específicas de combustão (carvão, madeira, gramíneas, combustível fóssil) e amostras ambientais (queima de vegetação, material particulado de túneis, material particulado de estradas, ar urbanos).

Assim como para, os LMW/HMW ((Low molecular weight/high molecular weight) compostos de menor peso molecular (Fen, A, F, Pi) sobre a soma dos compostos de maior peso molecular (BaA, Cri, BbFl, BkFl, BaPi, IPi, DbahA, BghiPe)), que são os principais compostos encontrados na fuligem da matéria orgânica, que podem ser produzidos e mais estáveis em altas temperaturas (YUNKER et al., 2002).

A razão da relação do somatório dos HPAs de 3-6 anéis e o somatório das 5 séries de HPA alquilados (Σ outros HPAs com 3-6 anéis / Σ 5 séries HPAs alq), que é uma das também utilizada para verificar a origem pirogênica ($< 0,8$) ou petrogênica ($> 0,05$) dos HPA (WANG et al., 1999).

No entanto, tais índices não são tão precisos quando aplicados sozinhos e muitas vezes é necessário complementar com outros estudos para um diagnóstico mais exato sobre as fontes específicas de contaminação.

3.3. Metais no ambiente

A geoquímica de metais em ambientes aquáticos é principalmente determinada por suas interações com o sedimento. Um dos principais fatores que controlam a adsorção e a retenção dos metais na fase sedimentar é o tamanho das partículas. A quantidade de metais está ligada a fração argila e silte do sedimento, principalmente por sua elevada área superficial (menos granulometria) e maior conteúdo de substâncias húmicas. Na fração areia, o conteúdo de metais é bem mais baixo. Há, geralmente, uma correlação inversa entre o tamanho do grão e a concentração de metal no sedimento (FÖRSTNER e SALOMONS, 1980). De acordo com Horowitz (1991) esta correlação resulta da combinação de fatores físicos (área superficial) e químicos (substratos geoquímicos).

Os metais geralmente são divididos em dois grupos de acordo com a sua origem:

- *Litogênica* (origem geoquímica) que é formado, por aqueles metais derivados de processos físicos e químicos, principalmente intemperismo (Tabela 8) e o carreamento de solo e rochas;

- *Antrópica*, que é proveniente da atividade humana e natural (NOVOTNY, 1995).

Os processos naturais como intemperismo, erosão e transporte nos continentes, bem como condições ambientais controlam o ciclo biogeoquímico dos metais, entretanto suas concentrações são alteradas quantitativamente pelas atividades antrópicas em geral. À medida que os metais são transportados e depositados nos ecossistemas aquáticos por ação antrópica e/ou natural, eles tendem a se deslocar para os sistemas adjacentes e, posteriormente, incorporam-se aos vários compartimentos ambientais existentes no meio circundante, modificando a composição química dos sítios abióticos e bióticos (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983).

Tabela 8 – Exemplos e descrição dos tipos de intemperismo

Tipos de intemperismo	Exemplos	Descrição sucinta
Físico	- Alívio de pressão - Cristalização ou congelamento - Expansão térmica por insolação	Geralmente apresenta importância secundária. Ocorrem redução granulométrica e aumento da superfície específica sem mudança na composição química.
Química	- Dissolução; - Hidratação; - Oxidação; - Redução; - Carbonatação.	Ocorre com completa mudança nas propriedades físicas e químicas. Verifica-se aumento no volume dos compostos secundários, quando comparados aos minerais primários.
Biológicos	- Ação da cunha de raízes; - Ação de escavação por animais - Ácidos orgânicos	Combinação dos efeitos de intemperismo físico e químico introduzido por animais e vegetais.

Fonte: SUGUIO, 2003

Os metais podem ser acumulados nos sedimentos de lagos e rios, e mudanças nas condições ambientais podem afetar sua biodisponibilidade. Uma vez sedimentados, esses metais podem ser novamente disponibilizados para a coluna d'água, graças a reações de oxirredução, ou a processos de re-suspensão de origem física (correnteza), biológica (atividade dos organismos que vivem nos sedimentos) e humana (dragagem e navegação).

Alguns metais apresentam-se predominantes dependendo da origem de emissão, por exemplo, o Pb, o V e Ni que são encontrados com abundância em produtos de combustão de petróleo e seus derivados. As emissões industriais também contribuem fortemente com os níveis de metais no ambiente. O Zn e o Cu são dois metais que predominam na composição biogênica, diferenciada pelo tamanho da partícula, de material particulado atmosférico (YAMASOE et al., 2000).

O vanádio, embora presente em baixas concentrações em certos óleos crus contribui para a decomposição dos hidrocarbonetos, nas temperaturas de craqueamento, em carbono e hidrogênio (PASSAGLIA, 1972).

As fontes de Cu para o ambiente incluem efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial, contaminação da água subterrânea a partir de usos agrícolas, como fungicidas e pesticidas no

tratamento de solos e efluentes, e precipitação atmosférica de fontes industriais. As principais fontes pontuais de Zn e Ni para o ambiente incluem a queima de combustíveis fósseis, efluentes industriais e águas residuárias municipais (SOARES et al., 2004).

Tabela 9 – Características dos metais estudados no meio ambiente.

Metais	Comportamento no meio ambiente
Alumínio	O alumínio não é encontrado como um metal livre devido à sua reatividade. Possui somente um estado de oxidação (3+); desta forma, seu transporte e sua distribuição no meio ambiente dependem da constituição química e das características do local específico. A partição do alumínio da água para o sedimento e material particulado ocorre principalmente em pHs próximos a valores neutros. Na presença de altas quantidades de material orgânico como ácido fúlvico, os quais se ligam ao alumínio, podem acusar um aumento nas concentrações de alumínio dissolvido em ribeirões e lagos.
Chumbo	O chumbo é um metal ligado à poluição e tóxico, bioacumulativo e sem função biológica conhecida, tanto para as plantas como para os seres humanos. Formas orgânicas tóxicas deste metal estão também presentes no meio ambiente a partir de fontes diretas, além da possível metilação química/biológica de chumbo inorgânico em sedimentos anaeróbios. Uma fração significativa de chumbo insolúvel pode ser incorporada em material particulado de superfície de escoamento, como íons sorvidos (adsorvidos e absorvidos) ou ainda na cobertura de superfície em sedimentos. A maior parte do chumbo é retida nos sedimentos e muito pouco é transportado em águas de superfície ou subterrâneas.
Vanádio	Na natureza pode ser encontrado em vários tipos de minerais, no carvão mineral, no óleo combustível e no óleo bruto como, por exemplo, no petróleo, que são as fontes mais difundidas de descarga de vanádio no meio ambiente. A emissão de elementos tóxicos provenientes da queima de combustíveis fósseis é um assunto de grande preocupação. O vanádio está entre os elementos nocivos liberados na queima de combustíveis, podendo escoar em sistemas de combustão, por vaporização de seus compostos orgânicos voláteis ou por meio de partículas. No petróleo e no carvão, o vanádio existe predominantemente como íon vanadila (VO^{2-}), como complexos porfirínicos e não porfirínicos muito estáveis, porém este elemento é emitido como óxido em qualquer tipo de matriz. Uma vez emitido, pode ser transportado a longas distâncias, resultando em efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente.
Níquel	O transporte e a distribuição do níquel particulado entre os diferentes compartimentos ambientais são fortemente influenciados pelo tamanho das partículas e condições meteorológicas. Nos rios, o níquel é transportado como partículas precipitadas com materiais orgânicos. Nos sedimentos podem ser depositados por processos como: precipitação, complexação e adsorção sobre a argila e também agregação à biota.
Cádmio	Em ecossistemas aquáticos, o Cd tem mais mobilidade que a maioria dos metais. Ele é encontrado em águas superficiais na forma hidratada ($Cd(H_2O)^{+2}$), como complexo iônico do tipo $CdCl^+$ ou ligado às substâncias inorgânicas ou orgânicas. Enquanto, as formas solúveis podem migrar na água, o Cd em complexos insolúveis ou adsorvidos a sedimentos é relativamente imóvel. No solo comporta-se de forma semelhante, sendo que em sua forma biodisponível pode ser bioacumulado por organismos aquáticos ou terrestres.
Crômio	Dos vários estados de oxidação do Cr, apenas as formas trivalentes e hexavalentes são consideradas importantes biologicamente. Em ecossistemas aquáticos, o Cr^{6+} é solúvel, sendo estável o suficiente para sofrer transporte pelos sistemas aquáticos, terrestres e biológico. No entanto, a presença de NH_4^+ , NO_2^- e S^{2-} , o Cr^{6+} pode reagir e sofrer redução a Cr^{3+} . O Cr^{3+} geralmente não migra em sistemas naturais, pois precipita com facilidade, sendo adsorvido pelo material em suspensão e sedimentos. No solo o Cr^{3+} é altamente imóvel podendo ser adsorvido, já o Cr^{6+} no solo é instável e móvel.
Cobre	Em ecossistemas aquáticos, o Cu pode existir em formas dissolvidas (por exemplo, Cu^{2+}), ou ainda complexada com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (por exemplo: carbonatos, cloretos, ácidos húmicos e fúlvicos). Esse metal forma hidróxido, fosfato e sulfeto insolúveis. Estas formas são adsorvidas pelo material particulado e sedimento, por isso orçem algumas regiões é comum encontrar altas concentrações desse metal em sistemas aquáticos. No solo, o Cu possui afinidade para a sorção por ligantes orgânicos e inorgânicos. Na forma de sulfatos e

	cloretos, o Cu é mais biodisponível, do que nas formas orgânicas.
Zinco	O Zn ocorre em ecossistemas aquáticos no estado de oxidação Zn^{2+} , nas formas de íons hidratados, complexos, composto dissolvidos ou insolúveis, que podem se associar, predominantemente, ao material em suspensão antes de se acumular no sedimento. No solo, o Zn permanece fortemente sorvido, e, em geral, migra facilmente para o meio ambiente, nas formas de sulfatos e cloretos solúveis. Por outro lado, o Zn ligado à matéria orgânica é menos móvel, pois formam compostos pouco solúveis.
Manganês	O Mn é encontrado em todo ambiente aquático mesmo que em quantidades mínimas, podendo variar apenas seu estado de oxidação. O Mn precipita-se como: $MnCO_3$, MnS , $Mn(OH)_2$, e solubiliza-se principalmente, como $Mn(HCO_3)_2$. Em ambientes bastantes oxigenados e pH levemente básico, parte do Mn é precipitado na forma de $Mn(OH)_2$.
Ferro	O Fe em pH abaixo de 7,5, baixas concentrações de oxigênio e baixo potencial redox, é encontrado basicamente na forma de Fe^{2+} , que é solúvel sob a forma de bicarbonato ($Fe(HCO_3)_2$). Como hidróxido, carbonatos e sulfetos, o Fe^{2+} se precipita. Já o Fe^{3+} é mais solúvel na forma de hidróxido, $Fe(OH)_3$. Tanto o Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} podem estar adsorvidos em partículas em suspensão ou complexados com substâncias orgânicas.

Como muitos metais podem ocorrer naturalmente nos materiais intemperizados e sistemas de drenagem devido à sua presença nas rochas locais, a influência relativa de fontes naturais e antropicas sobre a geoquímica de sedimentos nem sempre é clara. Mesmo assim, concentrações de metais em sedimentos podem indicar contaminação antropica.

3.4. A problemática contaminação da orla urbana de Manaus no rio Negro.

A cidade de Manaus é uma das capitais do Brasil que teve maior desenvolvimento econômico nas últimas três décadas, apresentando, conseqüentemente, o seu crescimento urbano e industrial. O desenvolvimento econômico de Manaus gerou muitas ações benéficas para a sua sociedade, porém, favoreceu a poluição de corpos hídricos presentes na zona urbana, tornando ameaça à saúde pública da população e ao equilíbrio dos ecossistemas aquáticos.

A área urbana da cidade abrange quatro bacias hidrográficas afluentes do rio Negro: São Raimundo, Educandos, Tarumã-Açu e do Puraquequara. As duas primeiras se encontram integralmente dentro da cidade, e outras duas parcialmente inseridas na malha urbana.

Os igarapés que integram as bacias são:

- **Bacia de São Raimundo:** são os Igarapés do Mindú, Franceses, Binda, Franco e Manaus;

- **Bacia de Educandos:** são os Igarapés do Quarenta, Cachoeirinha e Mestre Chico;

- **Bacia do Tarumã-Açu:** são os Igarapés do Leão, Mariano, Bolívia e Tarumãzinho.

Devido a ocupação desordenada nas margens dos igarapés que provocou a retirada da mata ciliar, o assoreamento do leito e a contaminação de origem antrópica, houve várias alterações na qualidade da água desses igarapés, como o baixo teor de oxigênio dissolvido e altas concentrações de Fe, Mg, Zn, Cu e NO₃, além da presença de coliformes fecais e totais acima das taxas permissíveis para recreação e consumo humano e doméstico (SILVA, 1996).

As bacias do São Raimundo e Educandos são os maiores tributários urbanos da cidade de Manaus e, conseqüentemente, os maiores receptores de esgotos domésticos e efluentes industriais (SILVA, 1996, RODRIGUES, et al., 2009). Destacam-se os igarapés do Mindú e

Quarenta, por terem suas propriedades químicas, físicas e biológicas completamente alteradas.

A Tabela 10 mostra os resultados de alguns estudos realizados em igarapés em Manaus.

Tabela 10 – Estudos mostrando o alto nível de contaminação tanto em água como em sedimento, nos igarapés que entre cortam a cidade de Manaus.

Pesquisa	Amostra	Metais mg g ⁻¹ / mg L ⁻¹	Íons mg L ⁻¹	Matéria Orgânica mg L ⁻¹ ou mg g ⁻¹
Silva 1992	Peixe	<u>Zn</u> Cd 1,3 – 81 <u>Cu</u>	-	-
Silva 1996	Sedimento	<u>Cu</u> Cd 78 - 1524 Zn, Cr, Ni, Fe, Mn	-	0,44 – 2,28
	Água	-	SO ₄ ²⁻ NO ₃ ⁻ NO ₂ ⁻ <u>NH₄</u> ⁺ (0,021- 4,8)	-
Valle 1998	Solo	<u>Fe</u> Mn 2,0 - 322 Co Cr <u>Cu</u> Ni Pb Zn	-	1,22 – 6,7
Sampaio 2000	Sedimento	<u>Fe</u> <u>Zn</u> Mn Cu 0,35 – 172	-	-
	Água	<u>Fe</u> Cr 0,7 – 29,0 Cr <u>Cu</u> <u>Mn</u> Zn	-	-
Oliveira 2002	Sedimento	Fe Mn Pb Cr 1,1 - 1786 <u>Zn</u> <u>Cu</u> <u>Ni</u>	-	-
Dias 2001	Água	<u>Zn</u> Cr 0,2 – 27,6 <u>Mn</u> <u>Fe</u> <u>Ni</u> Cu Mn	-	0,9 – 1,44
Pio 2004	Plantas	Cu Ni 54,7 - 209,3 Fe Cr	-	-

Pinto et al. (2009), ao avaliar os efeitos das atividades antrópicas carregadas pelos Igarapés de São Raimundo e Educandos para as águas do rio Negro, concluíram que o mesmo ainda mantém a capacidade de diluir os poluentes, principalmente no período da cheia. Porém, observaram impacto negativo na qualidade da água no período da seca. Esta avaliação foi baseada por registros de indicadores como pH, Eh, condutividade elétrica, alcalinidade, oxigênio dissolvido, nitrogênio amoniacal, nitritos, cátions (Ca, Mg, Na e K), e metais (Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, e Zn).

4 ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo se localiza na orla do rio Negro, principal afluente da margem esquerda do rio Amazonas, nas confluências com as bacias de drenagem (São Raimundo, Educandos, Tarumã-Açu e Puraquequara) que entrecortam a cidade de Manaus (Figura 3).

O rio Negro, que banha a orla sul da cidade da Manaus, tem suas nascentes localizadas na depressão do Orenoco, percorrendo cerca de 1.550 km até encontrar o Solimões, formando o rio Amazonas na baía do “encontro das águas”. Esse rio quase não apresenta planícies aluviais, e se desenvolve entre margens com vertentes em desníveis e escarpadas. Mas apresenta duas notáveis formações de restingas centrais de silte-argiloso, fixada por um ecossistema de floresta de baixio. Em seu trecho inferior, existem dois tipos de arquipélagos fluviais – o tipo Anavilhanas, localizado próximo a Manaus, e o outro situado à confluência do rio Branco com o rio Negro.

Do longo percurso do rio Negro, cerca de 780 km são navegáveis, dos quais a maior parte se encontra em seu trecho inferior. As condições favoráveis à navegação estão também presentes no igarapé do Tarumã-Açu e no rio Puraquequara. Isto se deve à reduzida existência de desníveis ao longo de seus cursos. Na cidade de Manaus, registra-se apenas a presença de duas quedas d’água: Cachoeira Alta, no Tarumã, e Cachoeira do Tarumãzinho (Projeto GEO CIDADES, 2002).

Manaus se situa quase ao centro da grande Planície Amazônica (3°08'07" S e 60°01'34" W), sua superfície total corresponde a uma área de 11.458,5 km², assenta-se sobre um baixo planalto que se desenvolve na barranca da margem esquerda do rio Negro, na confluência

deste com o rio Solimões, onde se forma o rio Amazonas. O clima é classificado como equatorial quente e úmido, apresentando apenas duas estações ao longo do ano: - chuvosa (inverno), que ocorre entre os meses de novembro e junho, período em que a temperatura é mais amena; - seca (verão) de julho a outubro, período de sol intenso e temperaturas elevadas em torno de 38 °C, atingindo cerca de 40,0 °C, no mês de setembro, o mais quente do ano.

As profundidades registradas nos locais de amostragem variaram entre 7 (RN06, RN09, RN10) e 39 m (RN08). A maioria dos pontos localiza-se em pontos estratégicos na entrada dos igarapés no rio Negro (Tabela 11).

Tabela 11 – Descrição das estações de coleta.

Estação	Localização	Prof. (m)	Descrição
RN01	Ig. Tatu – Ponto Controle 1.	9	Foi determinado como ponto controle, pois este local ainda apresenta características de ambiente natural e localiza-se a montante da zona urbana de Manaus.
RN02	Lago Tupé	11	Ainda apresenta características naturais, apesar de ser freqüentado por banhistas no período da seca devido ao aparecimento de praias
RN03	Ig. Tarumã Mirim	9	Estação localizada na entrada do igarapé, onde existem marinas, e há grande tráfego de embarcações. Apresenta características naturais, e também é freqüentado por banhistas no período da seca.
RN04	Ig. Tarumã Açu	12	Estação localizada na entrada do Igarapé Açu (marina do Davi), onde há um tráfego intenso de embarcações, principalmente de pequeno porte, que fazem a travessia de pessoas para as comunidades próximas. Este Igarapé que em seu trecho inferior corresponde ao limite ocidental da área urbana apresenta diversos afluentes de sua margem esquerda, nascendo na Reserva Aldolpho Ducke e percorrendo as zonas norte e oeste de Manaus. E além do mais, o aterro sanitário da cidade de Manaus se encontra dentro da microbacia do igarapé Matrinxã, que pertence ao sistema hídrico composto pelos igarapés Acará, da Bolívia, Tarumãzinho, afluentes desta bacia.
RN05	Ig. São Raimundo	8	Encontra-se na entrada de uma das principais bacias da cidade de Manaus. Apresenta uma intensa degradação, devido atividades portuárias, e principalmente por lançamentos de efluentes industriais e domésticos.
RN06	Ig. do Educandos	7	Também, encontra-se na entrada da principal bacia da cidade de Manaus. Esta, nas últimas décadas, tem sofrido uma forte degradação ambiental, por ocupação populacional de seu entorno, aterros, implantação de industriais, atividades portuárias e, principalmente, devido ao lançamento de esgotos domésticos e industriais.
RN07	Porto da Panai	19	Não se localiza na entrada da bacia de drenagem, porém é zona portuária.
RN08	Ig. da Guarita	39	Recebe influência de despejos de efluentes do distrito industrial, principalmente da refinaria Isaac Sabá, apresentam atividade portuária intensa, inclusive com navios de grande porte.
RN09	Ig. do Cururu	7	O ponto RN09 recebe influência da entrada do Igarapé do Cururu no rio Negro. Está localizado próximo a uma das principais termoelétrica de Manaus. Este ponto é importante pois pode se acompanhar o histórico sobre o vazamento de óleo pelo oleoduto que transportava o derivado de petróleo da Refinaria Issac Sabbá (REMAN) para a termoelétrica.
RN10	Ig. Puraquequara	7	Localiza-se no lago do Aleixo que recebe influência do rio Puraquequara, que é afluente da margem esquerda do rio Amazonas, e também apresenta parte de sua bacia localizada dentro da área ocupada e de áreas consideradas de uso agrícola. Este curso d'água, que em seu trecho inferior corresponde ao limite oriental da área urbana, ainda mantém muitas de suas características naturais, mas já começa a sentir os efeitos da expansão da cidade sobre suas fronteiras orientais.

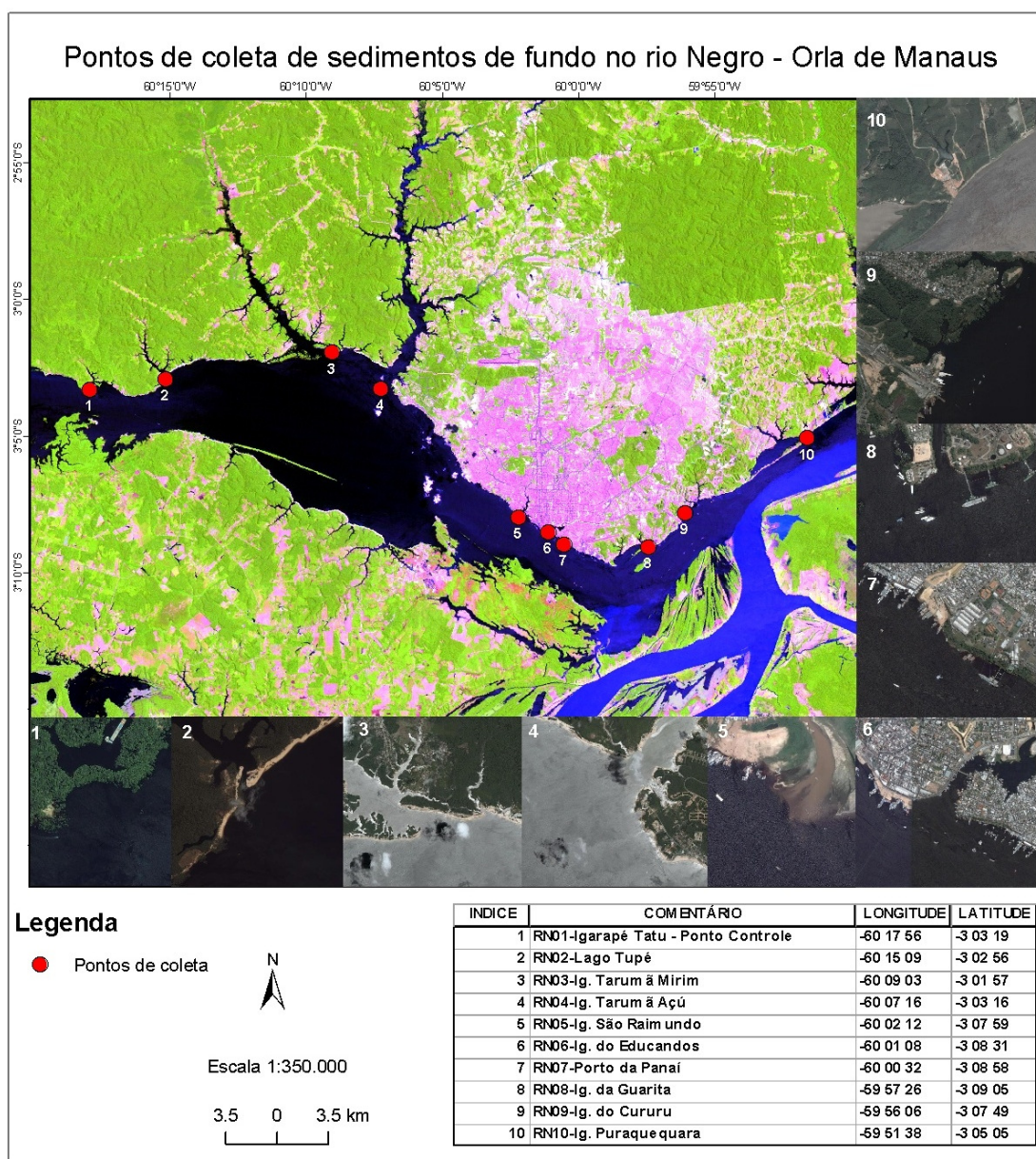


Figura 3 – Mapa com os pontos de coleta dos sedimentos na orla de Manaus no rio Negro.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostragem

Foram coletadas amostras de sedimentos de fundo em 10 pontos de coleta no rio Negro, em pontos predeterminados que recebem a entrada das principais bacias de drenagem da cidade de Manaus no rio Negro (Figura 3). A amostragem foi realizada no período de enchente (Março/2009). Utilizou-se coletor de aço-inox (*Van Veen*), retirando-se aproximadamente os primeiros 5 cm da camada superficial do sedimento para determinação dos hidrocarbonetos, metais e granulometria, armazenando-as separadamente em recipientes de alumínio para a determinação dos compostos orgânicos, e em sacos plásticos para os metais e granulometria.

No momento da coleta, foram feitas medições de pH com pHmetro portátil DIGIMED. Após a coleta, as amostras foram congeladas e encaminhadas ao laboratório (LABMAM/PUC-RIO) para determinações de hidrocarbonetos e metais. E ao laboratório da UFF/RJ para análise granulométrica.

5.2 Análise de hidrocarbonetos

As amostras de sedimento foram liofilizadas (Liofilizador Modulyodn115) e maceradas, individualmente.

O método EPA 3540C foi utilizado para a extração de compostos orgânicos em cerca de 15,0 g de sedimentos liofilizados. O processo de extração foi conduzido em Soxhlet por 24 horas com 200 mL de diclorometano. Para controlar a eficiência do método, foram

adicionados padrões sub-rogados ($d\text{-C}_{16}$ e $d\text{-C}_{30}$ para os hidrocarbonetos alifáticos e p-terfenil- d_{14} para os HPA). Após a extração, o volume do extrato foi reduzido em turbovap (Marca Caliper – LifeSciencer), para efetuar a troca do solvente para n-hexano, antes do fracionamento por cromatografia líquida.

O fracionamento foi realizado em coluna de cromatografia líquida de vidro com 1,3 cm de diâmetro interno, com 10 g de sílica, 1 g de alumina 5 % desativada (p/v) e 1 g de sulfato de sódio e cobre ativado. A primeira fração (F1), contendo os hidrocarbonetos saturados, foi eluída com 50 mL de hexano, e a segunda fração (F2) contendo os compostos policíclicos aromáticos foi eluída com 100 mL de diclorohexano 1:1. A pré-concentração dos extratos e frações foi realizada em turbo vap.

5.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Os hidrocarbonetos saturados recolhidos de F1 foram transferidos para vial de 1,5 mL, adicionando-se 25 μL de padrão interno $d\text{-C}_{24}$. A determinação analítica foi feita em cromatografia gasosa com detector de ionização de chama de hidrogênio (CG-FID) (EPA 8270D modificado), em instrumento Thermo modelo Focus GC, utilizando coluna capilar HP5 (30 m x 0,32 mm, 0,25 μm). As condições instrumentais otimizadas para análise cromatográfica foram as seguintes:

- Gás carreador hélio a 2,0 mL min^{-1} ;
- Injetor a 250 $^{\circ}\text{C}$;
- Detector a 290 $^{\circ}\text{C}$;
- Condições de temperatura da coluna:

- Temperatura inicial em 50 °C, permanecendo por 0,75 min para atingir 80 °C a uma taxa de 20 °C min⁻¹, elevando-se em seguida a temperatura final de 310 °C a uma taxa de 6 °C min⁻¹, permanecendo na temperatura de 310 °C por 20 min.

Os alifáticos foram quantificados usando-se soluções de concentrações conhecidas de n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), incluindo os isoprenóides pristano e fitano e padrões deuterados. Na análise dos n-alcenos individuais, o limite de quantificação foi de 0,003 µg g⁻¹ para 15 g de sedimento seco. A recuperação do padrão sub-rogado adicionado à amostra antes da etapa de extração variou de 65,3 a 119,7 %. Os resultados das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos obtidos foram com base no fator de resposta relativo $RPF = \frac{Ac.Cpi}{Api.Cc}$, em que *Ac* é a área do pico do analito, *Api* é a área do pico do padrão interno, *Cpi* é a concentração conhecida do padrão interno, e *Cc*, a concentração do composto analito.

5.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

Os compostos aromáticos, eluídos na F2, foram transferidos para vial de 2,0 mL, juntamente com os padrões internos deuterados (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂ e perileno-d₁₂), à concentração fixa de 100 ng mL⁻¹. A determinação da concentração dos HPA foi feita por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) (EPA 8270D modificado), utilizando um instrumento da ThermoFinnigan, modelo TRACE GC ULTRA DSQ do tipo *quadrupolo seletivo*. A coluna capilar utilizada foi uma J&W DB5msMSD (30 m x 0,25 mm, 0,25 µm). As condições instrumentais de análise foram as seguintes:

- Gás carreador hélio a 2,0 mL min⁻¹;
- Injetor a 250 °C;
- Condições de temperatura da coluna capilar:

- Programação de temperatura em 50 °C inicial, permanecendo por 5 min para atingir 80 °C a uma taxa de 50 °C min⁻¹, elevando-se a uma temperatura de 280 °C a uma taxa de 6 °C min⁻¹, e permanecendo isoterma por 17 min, e aquecimento a 12 °C min⁻¹ até temperatura final de análise de 305 °C min⁻¹ e permanecendo isoterma por 10 min.

- Fonte de ionização a 200 °C;

- SIM: Monitoramento seletivo de íons;

- Scan time: 0,56 seg.

A quantificação foi realizada utilizando-se soluções de concentrações conhecidas (2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng mL⁻¹) de HPA contendo os compostos listados na Tabela 12 e os padrões internos deuterados. As quantificações foram baseadas na padronização interna. Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados as determinações foram realizadas com base no fator de resposta do seu composto não alquilado.

Para a fração de compostos aromáticos, obteve-se limite de quantificação de 0,13 ng g⁻¹ para 15 g de sedimento seco e recuperação entre 61,7 - 110% do padrão sub-rogado, adicionado à amostra antes da extração.

Tabela 12 - Lista de HPA e homólogos alquilados analisados.

HPA	Código	m/z	Nº anéis	Fórmula
Naftaleno	N (C ₀)	128	2	C ₁₀ H ₈
1metilnaftaleno (1MN)	C ₁ N	142	2	C ₁₁ H ₁₀
2metilnaftaleno (2MN)	C ₂ N	142	2	C ₁₁ H ₁₀
C ₂ naftalenos	C ₂ N	156	2	C ₁₂ H ₁₂
C ₃ naftalenos	C ₃ N	170	2	C ₁₃ H ₁₄
C ₄ naftalenos	C ₄ N	184	2	C ₁₄ H ₁₆
Acenaftileno	Aceft	152	3	C ₁₂ H ₈
Acenafteno	Ace	154	3	C ₁₂ H ₁₀
Fluoreno	F (C ₀)	166	3	C ₁₃ H ₁₀
C ₁ fluorenos	C ₁ F	180	3	C ₁₄ H ₁₂
C ₂ fluorenos	C ₂ F	194	3	C ₁₅ H ₁₄
C ₃ fluorenos	C ₃ F	208	3	C ₁₆ H ₁₆
Fenatreno	Fen (C ₀)	178	3	C ₁₄ H ₁₀
C ₁ fenantrenos	C ₁ Fen	192	3	C ₁₅ H ₁₂
C ₂ fenantrenos	C ₂ Fen	206	3	C ₁₆ H ₁₄
C ₃ fenantrenos	C ₃ Fen	220	3	C ₁₇ H ₁₆
C ₄ fenantrenos	C ₄ Fen	234	3	C ₁₈ H ₁₈
Antraceno	A	178	3	C ₁₄ H ₁₀
Fluoranteno	Fl	202	4	C ₁₆ H ₁₀
Pireno	Pi (C ₀)	202	4	C ₁₆ H ₁₀
C ₁ pirenos	C ₁ Pi	216	4	C ₁₇ H ₁₂
C ₂ pirenos	C ₂ Pi	230	4	C ₁₈ H ₁₄
Benzo(a)antraceno	BaA	228	4	C ₁₈ H ₁₂
Criseno	Cri (C ₀)	228	4	C ₁₈ H ₁₂
C ₁ crisenos	C ₁ Cri	242	4	C ₁₉ H ₁₄
C ₂ crisenos	C ₂ Cri	256	4	C ₂₀ H ₁₆
Benzo(b)fluoranteno	BbFl	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranteno	BkFl	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(e)pireno	BePi	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(a)pireno	BaPi	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Perileno	Pe	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IPI	276	6	C ₂₂ H ₁₂
Benzo(g,h,i)perileno	BghiPe	276	6	C ₂₂ H ₁₂
Dibenzo(a,h)antraceno	DBahA	278	5	C ₂₂ H ₁₄
Dibenzotiofeno	DBT (C ₀)	184	3	C ₁₂ H ₈ S
C ₁ dibenzotiofenos	C ₁ DBT	198	3	C ₁₃ H ₁₀ S
C ₂ dibenzotiofenos	C ₂ DBT	212	3	C ₁₄ H ₁₂ S
C ₃ dibenzotiofenos	C ₃ DBT	226	3	C ₁₅ H ₁₄ S

5.3 Metais

Cerca de 250 mg de sedimento liofilizado foi digerido com 4 mL água régia (1 mL de HNO_3 concentrado + 3 mL de HCl concentrado) em termoreator Merck por 1h a 95°C . Após aquecimento, resfriou-se e centrifugou-se por 5 min, para retirada do sobrenadante, conforme EPA – 3050B.

Retirou-se uma alíquota de 0,1 mL do sobrenadante de cada amostra e adicionou-se 0,5 mL de padrão interno de Rh $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. Em seguida adicionou-se 9,4 mL de solução de ácido nítrico 1%. Para cada série de 10 digestões foi feito um reagente em branco.

A concentração dos metais foram medidos em plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão atômica (ICP-OES) (Perkin–Elmer ELAN 6000), com comprimento de onda de 206.200 (Zn), 292.402 (V), 220.353 (Pb), 231.604 (Ni), 257.610 (Mn), 259.939 (Fe), 324.752 (Cu), 267.716 (Cr), 228.802 (Cd), 396.153 (Al).

5.4 Análise da composição granulométrica

Para a determinação da composição granulométrica das amostras de sedimentos utilizou-se cerca de 2 g de amostra úmida em tubos de centrífuga. Foi realizado um pré-tratamento das amostras com peróxido de hidrogênio em abundância a quente (80°C) para eliminar a matéria orgânica, até não ser mais observada a liberação de gás. Em seguida realizou-se lavagem das amostras com água destilada para eliminar resíduos de peróxido de hidrogênio. Adicionou-se 30 mL de uma solução de pirofosfato de sódio 40 g L^{-2} (agente dispersante) em cada tubo e agitou-se a mistura por 24 h. A quantificação das frações granulométricas, entre 0,04 a $500\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro, foi realizada em um analisador por

difração de laser, modelo Cilas 1064, cuja sonificação foi de 10 min para cada amostra analisada (TEIXEIRA, 2009).

Os resultados obtidos foram analisados pelo programa de análise granulométrica GRADISTAT 1.0 através das equações propostas por FOLK e WARD (1957). Os dados serão apresentados nas classes de tamanho de areia ($> 63 \mu\text{m}$), silte (entre $2 \mu\text{m}$ e $63 \mu\text{m}$) e argila ($< 2 \mu\text{m}$).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise granulométrica do sedimento

A granulometria dos sedimentos é um parâmetro que auxilia a avaliação sobre a contaminação por compostos orgânicos e metais, uma vez que a fixação desses poluentes pode ser condicionada à presença de sedimentos finos (JESUS, 2008), pois os mesmos apresentam uma área de superfície mais elevada e tendem a apresentar maior afinidade com os HPA e metais (FÖRSTNER e SALOMONS, 1980) principalmente os compostos de maior massa molar (apud MENICONI, 2007). Assim sendo, pode-se esperar um comportamento tendencioso diante da presença desses poluentes, pois os sedimentos analisados na orla do rio Negro podem ser caracterizados granulometria com finos, pois apresenta predominância de silte e argila (entre 91,4 a 100%), com baixo teor de areia (entre 0,0 a 8,7%) para todas as amostras analisadas conforme mostrado no Anexo 1.

6.2 Hidrocarbonetos alifáticos

Os resultados obtidos pela determinação dos hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos coletados na orla do rio Negro, na confluência das principais bacias de drenagem da cidade de Manaus, estão descritos na Tabela 13 (Anexo 2), as concentrações dos n-alcenos individuais, de n-C12 a n-C40, incluindo os isoprenóides pristano e fitano (Anexo 3), alifáticos totais e mistura complexa não resolvida (MCNR).

As concentrações de hidrocarbonetos alifáticos totais, encontradas nas amostras de sedimentos, variaram entre 13,4 e 447,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Tabela 13). Deve ser salientado que é a primeira vez que se relata a concentração de hidrocarbonetos na orla de Manaus. Esses valores são característicos de outras regiões brasileiras reconhecidamente com sedimentos contaminados, como o Manguezal na Baía de Guanabara (RJ), local onde os n-alcanos possuem valores entre 25,6 e 9184 $\mu\text{g g}^{-1}$ (FARIAS, 2006), estuário e baía de Santos (SP) com concentrações de 172 a 108 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 464 a 722 $\mu\text{g g}^{-1}$ (MEDEIROS e BÍCEGO, 2004; MARTINS et al. 2007). Nota-se também que as concentrações encontradas nos sedimentos em estudo, também são superiores a locais onde existem fontes de emissão desses compostos, como represa de Ibitité e seus tributários (MG), local fortemente influenciado pela presença de uma refinaria de petróleo, entretanto, a quantidade de total de n-alcanos variou entre 1,3 e 4,87 $\mu\text{g g}^{-1}$ para a represa, e 1,30 a 3,60 $\mu\text{g g}^{-1}$ para os tributários (YAMADA, 2006); na Bacia de Campos, local onde foi perfurado um poço de petróleo, variou de 0,15 a 23,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (POZEBON et al., 2009).

Tabela 13 - Concentração dos hidrocarbonetos saturados encontradas nas amostras de sedimento do rio Negro ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Amostra	RN01	RN02	RN03	RN04	RN05	RN06	RN07	RN08	RN09	RN10
Σ n-alcanos	7,84	9,26	3,15	8,82	20,2	5,9	12,2	9,6	10,7	11,1
Σ resolvidos	9,05	9,30	3,40	8,76	80,9	21,1	15,5	22,7	10,7	11,1
MCNR	11,1	10,8	10,0	9,93	367	180	66,5	74,0	69,9	16,9
Alifáticos Totais	20,2	20,1	13,4	18,7	448	201	82,0	96,8	80,6	28,0
% Alcanos	38,8	49,2	69,1	47,2	4,52	2,94	14,8	9,96	13,2	39,7
% MCNR	55,1	57,5	74,8	53,1	81,9	89,5	81,1	76,5	86,7	60,3

Onde: Σ n-alcanos: n-alcanos $\text{C}_{12}\text{-C}_{40}$, incluindo pristano e fitano; Σ resolvidos: somatório de todos os picos do cromatograma; MCRN: Mistura complexa não resolvida; Alifáticos totais: Σ resolvidos + MCRN.

Observa-se evidente as maiores concentrações de hidrocarbonetos registradas nas estações de coleta RN05 (447,9 $\mu\text{g g}^{-1}$) e RN06 (201,2 $\mu\text{g g}^{-1}$); ou seja, na parte da cidade mais antiga. Certamente, as redes de drenagem da zona urbana, industrial e portuária de Manaus, ao longo dos anos, contribuíram significativamente para chegar aos valores encontrados nestas estações. Todavia, esses valores são menores que aqueles encontrados nos

sedimentos do igarapé do Quarenta da bacia do Educandos (45 a $1.060 \mu\text{g g}^{-1}$) que recebe diretamente as emissões dos efluentes líquidos do Pólo Industrial de Manaus (OLIVEIRA, 2007).

A fração dos hidrocarbonetos alifáticos no sedimento de fundo do rio Negro mostrou uma variável distribuição de componentes resolvidos (Σ resolvidos) e de mistura complexa não-resolvida (MCNR) (Tabela 13). A MCNR é indicação do ambiente contaminado por óleo, pois compreende uma mistura de compostos alicíclicos presentes quando há resíduos de petróleo degradados ou intemperizados.

Verificou-se através dos cromatogramas (Anexo 2), que os pontos de coletas RN05, RN06, RN08 e RN09 apresentaram indicação de origem petrogênica devido o aparecimento da MCNR monomodal produzida pela presença de resíduos de óleo bruto degradado por microorganismos (BOULOUBASSI et al., 2001). E nos outros pontos não houve elevação da linha de base no cromatograma, não havendo predominância de fontes petrogênicas em biodegradação.

As concentrações de MCRN variaram de $9,9$ (RN04) a $367 \mu\text{g g}^{-1}$ (RN05), representando entre 53% (RN04) e 90% (RN06) dos alifáticos totais (Tabela 13). A concentração absoluta da MCNR é relativa ao grau da contribuição crônica de hidrocarbonetos de petróleo. Esses valores estão acima do encontrado por Silva (2005) no canal de São Sebastião em São Paulo que variou de $2,87$ a $23,3 \mu\text{g g}^{-1}$. E por Medeiros e Bicego (2004) na região de Santos, que encontraram valores até $59,18 \mu\text{g g}^{-1}$.

As concentrações elevadas obtidas para mistura complexa não resolvida (MCNR) nas estações RN05 e RN06 (Figura 4), em relação às demais, demonstram que nesses dois locais de coleta existem contribuições crônicas de hidrocarbonetos de petróleo degradados e/ou

intemperizados, principalmente os compostos alicíclicos. Os outros valores de somatório das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos, dessas duas estações de coleta, também são indicativos de fontes de contaminação por esgotos industriais e domésticos.

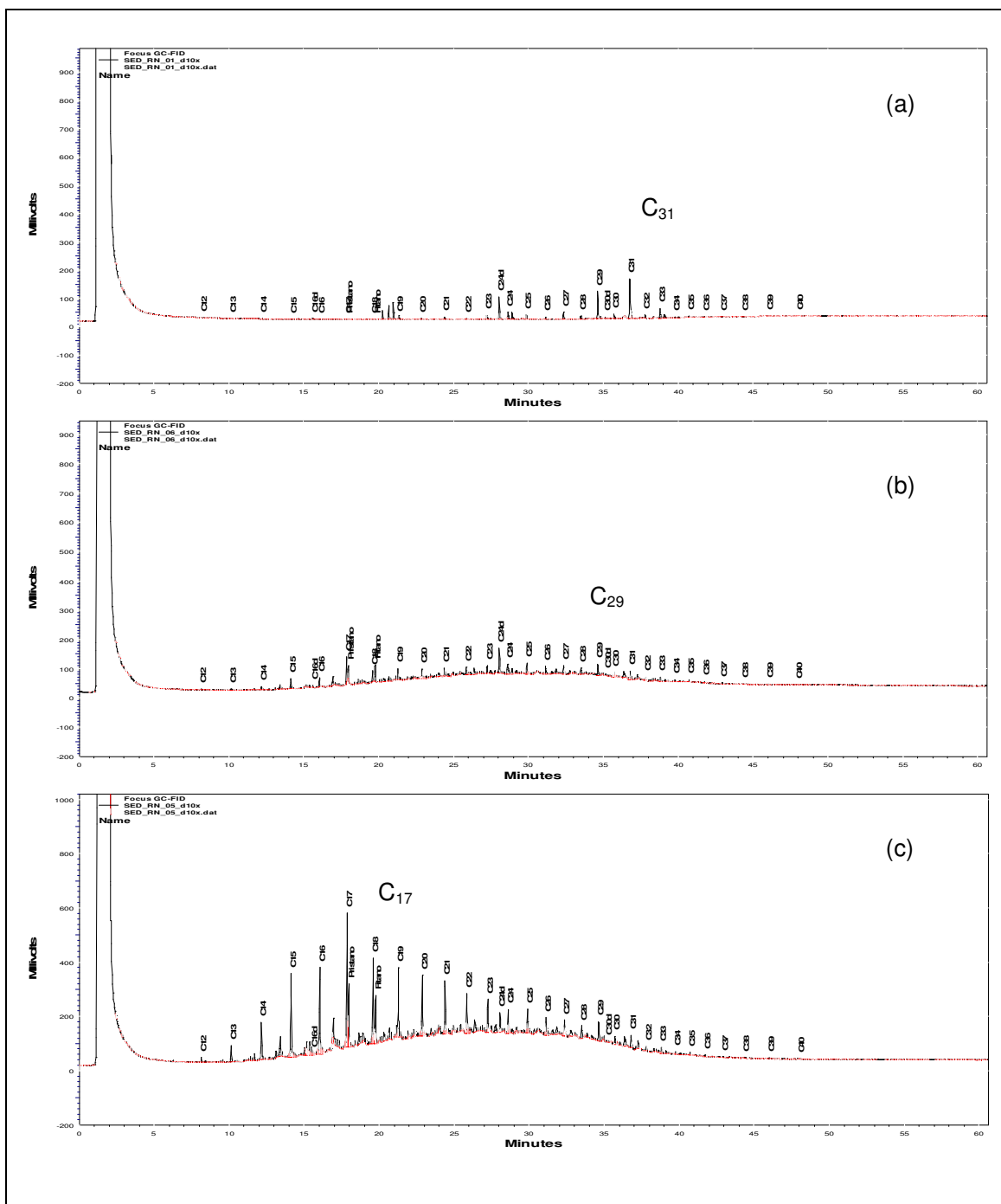


Figura 4 – Cromatogramas: (a) NR01, sem MCRN; (b) RN06, com MCRN; (c) RN05, com MCRN.

Diante da vasta abordagem na literatura sobre as razões entre os hidrocarbonetos determinações que proporciona a discussão da origem desses compostos no ambiente, foram avaliadas algumas razões neste estudo para hidrocarbonetos alifáticos.

Houve a predominância de n-alcano C_{31} em todos os pontos, com exceção do RN05 e RN06 que apresentou predominância de C_{17} e C_{29} (Figura 4). A predominância de n-alcenos ímpares é característica de ceras de plantas vasculares terrestres (CHARRIAU, et al., 2009). No que concerne ao C_{17} provavelmente pode ser explicado pela presença de diferentes tipos de algas, muito provavelmente causada pelo aporte de esgoto doméstico (COMMENDATORE, et al., 2004).

A relação Res/MCNR, variou de 0,12 a 0,88 (Tabela 14) e sugerem processo de degradação de óleo.

A razão C_{17} /Pristano nas amostras analisadas também sugere a presença de óleo recente no ambiente em RN05, RN06 e RN10, e óleo degradado nas demais amostras analisadas. Sendo o pristano mais associado à produção de fitoplanctônica e o fitano mais associado à presença de material petrogênico, pode-se verificar predominância do fitano em relação ao pristano, na maioria dos pontos de coleta (Tabela 14).

A razão entre o somatório das concentrações de hidrocarbonetos alifáticos $\leq C_{20}/\geq C_{21}$ mostrou valores menores que 1, para todas as amostras analisadas indicando alta ocorrência de compostos orgânicos segregados por bactérias e plantas terrestres (Tabela 14). Esta razão sugere um fundamental aporte de hidrocarbonetos de procedência biogênica (DAMAS et al., 2009), resultado comprovado pelo índice preferencial de carbono-IPC com valores obtidos entre aproximadamente 4 e 7 para maioria das amostras (Tabela 14) (WANG et al., 2003,).

Muito embora, as amostras RN05 e RN06 o IPC apresentou valores aproximadamente igual a 1, indicando fontes típicas de n-alcenos existente em óleos combustíveis, principalmente de origem antrópica.

Tabela 14 - Índices de hidrocarbonetos saturados calculados para as amostras de sedimento.

Amostra	RN01	RN02	RN03	RN04	RN05	RN06	RN07	RN08	RN09	RN10
C_{max}	C_{31}	C_{31}	C_{31}	C_{31}	C_{17}	C_{29}	C_{31}	C_{31}	C_{31}	C_{31}
Res/MCNR	0,81	0,86	0,34	0,88	0,22	0,12	0,23	0,31	0,15	0,66
$\leq C_{20}/C_{21} \geq$	0,04	0,03	0,03	0,04	0,91	0,26	0,04	0,01	0,02	0,02
<i>Pri/Fit</i>	1,00	1,00	1,00	1,00	0,59	0,82	0,94	0,66	0,75	0,52
n- C_{17} /pristano	1,00	1,00	1,00	1,00	6,91	1,90	0,01	0,12	0,96	6,45
n- C_{18} /fitano	1,00	1,00	1,00	1,00	0,89	0,82	0,09	0,04	0,26	0,94
IPC	3,85	5,33	5,33	4,95	1,67	1,47	3,49	4,15	7,27	5,84
IPC _{C12-C22}	0,05	0,16	0,16	0,05	1,72	1,53	0,64	3,16	4,25	3,16
IPC _{C22-C36}	4,69	6,70	6,70	6,15	1,76	1,60	4,01	4,29	8,05	6,41

Onde: C_{max}: n-alceno de maior concentração; C₂₀: cadeia de n-alceno com número de carbonos menor ou igual a n-C₂₀; C₂₁: cadeia de n-alceno de número de carbonos maior ou igual a n-C₂₁; Pri: pristano; Fit: fitano; IPC: índice preferencial de carbono.

Através dos índices de diagnostico aplicado neste estudo, pode-se observar que os pontos de coleta RN05 e RN06, apresentam indícios de contaminação petrogênica, provavelmente devido a derrames acidentais de óleos diversos e /ou lançamentos de esgotos domésticos e industriais, além de um alto grau de degradação dos óleos derramados no ambiente.

6.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

A distribuição das concentrações dos HPA parentais e alquilados, o somatório dos 16 HPA prioritários segundo EPA (Σ 16 HPA) e a soma total dos 38 HPA analisados (Σ HPA) nos sedimentos em dez pontos amostrais distribuídos ao longo da orla da cidade de Manaus no rio Negro estão no anexo 4.

O somatório das concentrações de HPA variou de 59,73 a 6832 ng g⁻¹ entre os pontos de coleta amostrados. Esses valores ficaram acima daqueles encontrados por Oliveira (2007) em estudo realizado na região da Amazônia Central, em área rural no trecho Coari-Manaus, e no igarapé do Quarenta, localizado na área industrial de Manaus. Foram registrados valores de 52-1110 e 132-3867 ng g⁻¹, respectivamente. Por outro lado, o intervalo de concentração é menor aos da baía de Guanabara (400-58439 ng g⁻¹), ambiente reconhecidamente impactado por derramamento de óleo (MENICONI, 2007).

Na avaliação da distribuição individual dos HPA, as concentrações do somatório dos 16 HPA prioritários variaram de 5,68 a 677 ng g⁻¹, e observa-se que os pontos mais impactados foram RN05, RN06, RN08 e RN07, com concentrações de 677, 221, 130 e 103 ng g⁻¹ respectivamente. Esses valores estão acima daqueles encontrados na bacia de Campos (2 a 224 ng g⁻¹), região impactada por atividade petrolífera (POZEBON et al., 2009).

Apesar desse resultado, apenas o ponto RN05, esta acima dos valores da qualidade de sedimentos de água doce, para os valores da *Canadian Environmental Quality Guidelines* (Canadá) e os valores da *NOAA Squirts* (Estados Unidos) para alguns compostos individuais como Fenantreno, Pireno e o Criseno. A Tabela 15 mostra os valores de referência dessas duas agências ambientais, assim como, apresenta os valores obtidos nesse estudo na estação RN05 para efeito de comparação dos níveis registrados.

Tabela 15 – Critérios de qualidades ambientais da Canadian Environmental Quality Guidelines - CEQG (Canadá) e NOAA Squirts (Estados Unidos) para sedimento de água doce (ng g⁻¹).

HPA	CEQG			NOAA Squirts		Amostra
	TEL	PEL	UET	ISQG	PEL	RN05
Acenaftaleno	-	-	290	6,71	88,9	2,17
Acenaftileno	-	-	160	5,87	128	2,71
Antraceno	10	-	260	46,9	245	12,51
Benzo(k)fluoranteno	27,2	-	13400	-	-	8,90
Benzo(a)pireno	32,4	782	700	31,9	782	16,73
Benzo(b)fluoranteno	-	-	--	-	-	41,46
Benzo(ghi)perileno	-	-	300	-	-	26,62
Benzo(a)antraceno	15,72	385	500	31,7	385	26,88
Criseno	26,83	862	800	57,1	862	113,95
Dibenzo(a,h)antraceno	10	-	100	6,22	135	4,91
Fluoranteno	31,46	-	1500	111	2355	31,34
Fluoreno	10	2355	300	21,2	144	20,71
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	17,32	-	330	-	-	15,89
Naftaleno	14,65	-	600	34,6	391	2,63
Fenantreno	18,73	515	800	41,9	515	127,63
Pireno	44,27	875	1000	53,0	875	222,31
Total	264,05	-	12000	-	-	677,34

TEL (Threshold Effects Level): representa a concentração abaixo da qual efeitos adversos são esperados apenas raramente.

PEL(Probable Effects Level): representa o nível acima do qual espera-se que efeitos adversos ocorram frequentemente.

UET: representa a concentração acima da qual espera-se que sempre ocorra impacto biológico adverso no ambiente de água doce.

ISQG (Interim Sediment Quality Guideline): valor usado quando dados são limitados e visando proteger todas as formas de vida aquática, em todos os aspectos de seus ciclos de vida e por um tempo de exposição às substâncias químicas indefinido.

Observasse que a distribuição individuais dos HPA parentais analisados sem o Perileno, (Figura 5) ao longo dos 10 pontos amostrais no rio Negro, apresentou uma maior concentração de compostos de maior massa molar principalmente com quatro e cinco anéis fundidos, destacando-se o Fluoranteno (4 anéis) e o Benzo(b)fluoranteno (5 anéis) principalmente para os pontos de coletas RN01, RN02, RN03 e RN04 e o Pireno, Fluoranteno e Criseno com 4 anéis para os outros pontos de coleta. O Fluoranteno é um constituinte do xisto betuminoso e asfalto derivado de petróleo, é também um produto universal da combustão da matéria orgânica e de combustíveis fósseis. O pireno e o criseno são produtos

de qualquer combustão incompleta (ALMEIDA, 2003). E ambos também são considerados carcinogênicos e mutagênicos.

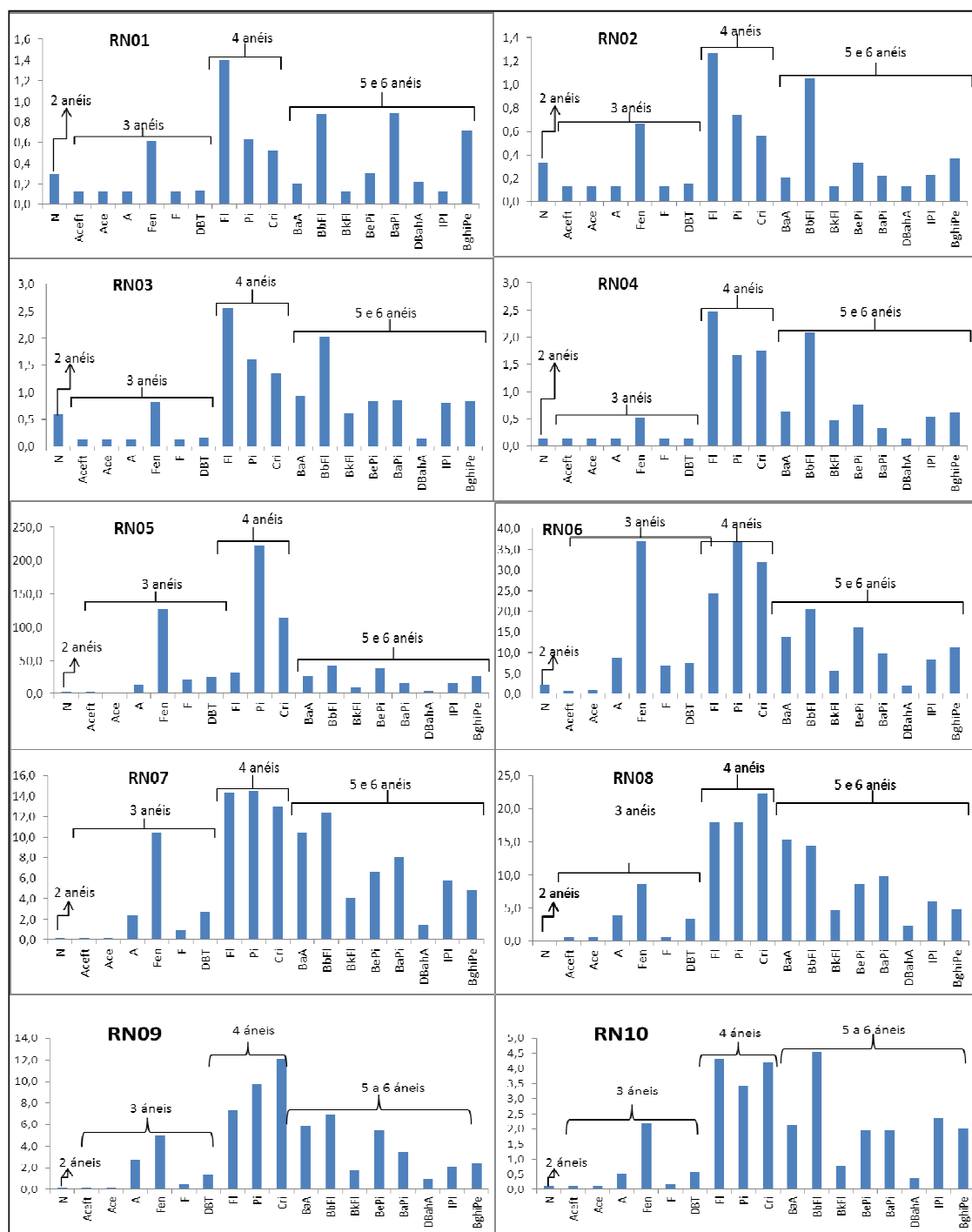


Figura 5 – Distribuição de HPA parentais.

Geralmente os HPA proveniente de fontes petrôgenicas apresentam um padrão de distribuição mais complexo que as de origem pirolítica, consistindo de compostos parentais e alquilados, onde os grupos alquilados de 2 e 3 carbonos (C₂ e C₃ HPA alquilados) são mais abundantes que o HPA parental (YUNKER et al., 2002, ALMEIDA, 2003). Nesse contexto, a abundância de grupos alquilados em relação aos HPA parentais nas amostras de sedimento do rio Negro comprova essa afirmação (Figura 6). Observa-se que a variação na escala dos resultados das concentrações é bastante desigual entre as estações de coleta, onde podem ser destacadas as estações RN05, RN06 e RN08 com os maiores valores. No entanto, todas as amostras apresentaram a distribuição com predominância dos alquilados com C₂ e C₃ para a maioria dos grupos dos homólogos determinados.

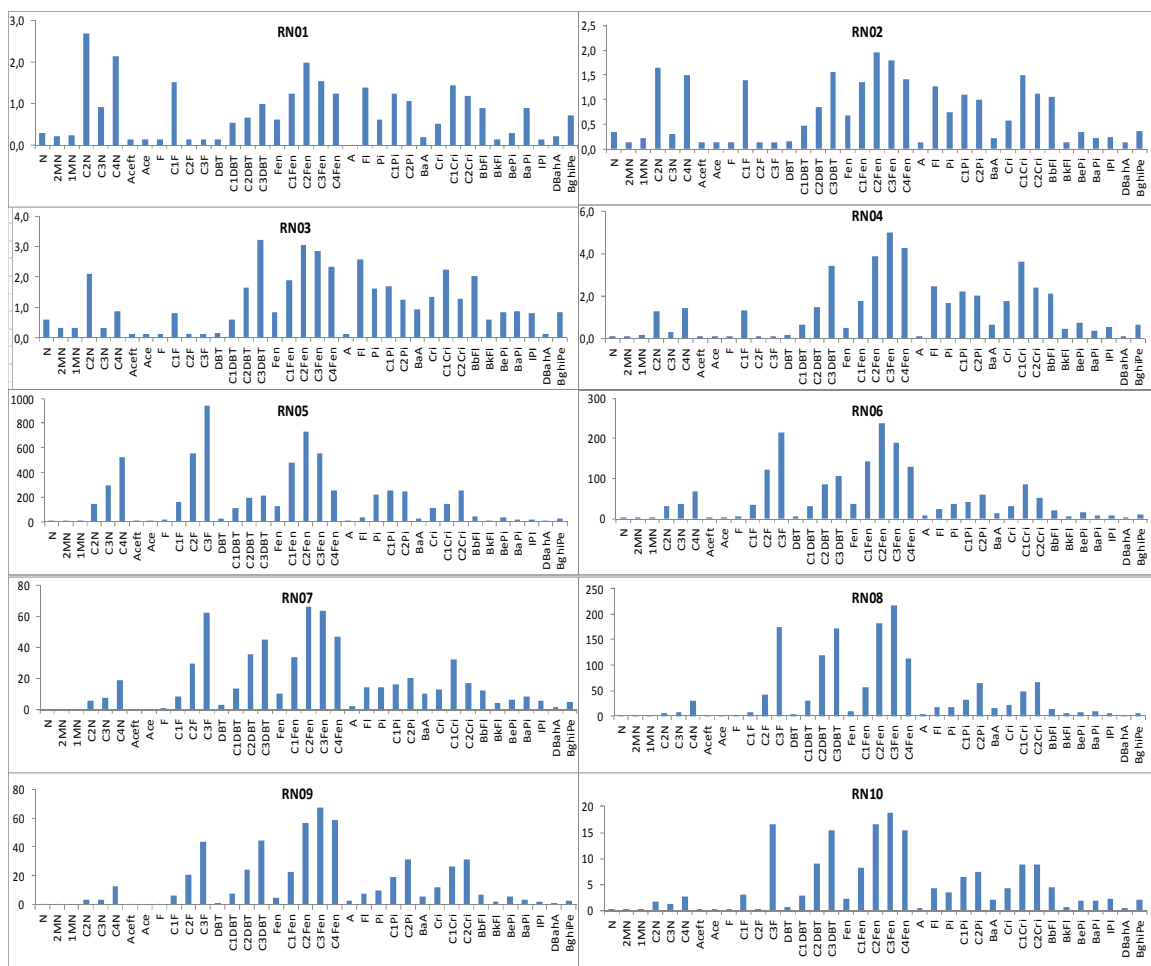


Figura 6 – Distribuição dos HPA parentais e alquilados nos sedimentos do rio Negro.

Entre a distribuição individual dos HPA parentais o perileno foi o que se destacou entre a maioria das estações com registro de concentrações de 12,4 à 312 ng g⁻¹. O comportamento dos HPA é bastante diversificado nos 10 locais amostrados o pirelino teve sua concentração aumentada em RN02, sendo reduzida até RN06. Observa-se novo aumento de concentração em RN08, nas proximidades do encontro das águas (Figura 7). O perileno é um composto bastante apresentado em estudo ambiental para indicação de origem de hidrocarbonetos. É usado principalmente para a indicação de fonte biogênica (BAUMARD et al., 1998). No entanto, encontra-se na literatura a indicação do uso do perileno para várias fontes de

hidrocarbonetos no ambiente aquático, como a deposição atmosférica (origem pirolítica), degradação de precursores biogênicos (origem diagênética) e combustão de combustíveis fósseis (origem petrogênica) (Y. WU et al, 2001). Os valores de concentração revelam que os precursores biogênicos prevalecem na orla de Manaus.

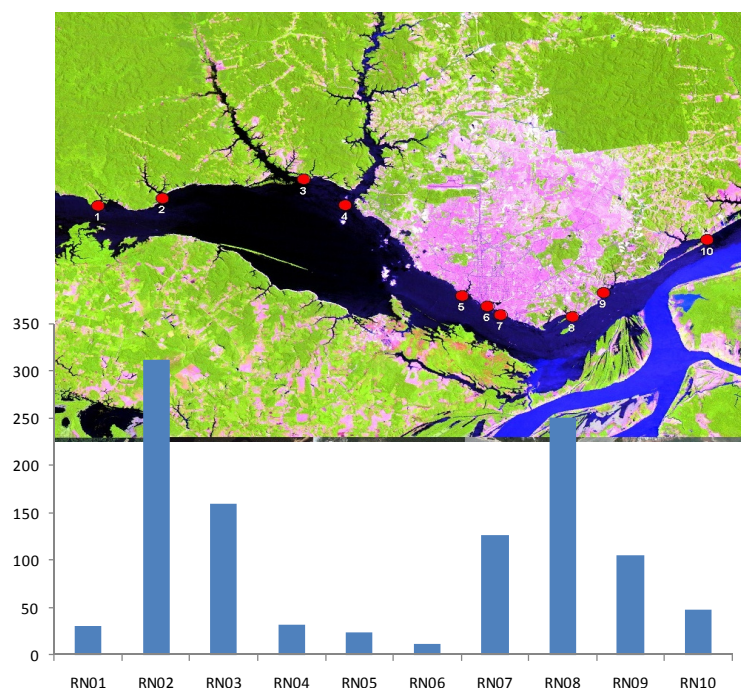


Figura 7 – Distribuição do composto Perileno (Pe) nos sedimentos do rio Negro.

As queimadas, o intenso fluxo de pequenas e grandes embarcações na orla de Manaus no rio Negro e a poluição doméstica e industrial das principais bacias que entrecortam a cidade de Manaus, são as principais fontes antrópica de HPA nas amostras analisadas.

Para auxiliar na verificação da origem dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no ambiente foram calculados razões que envolvem os HPA parentais e alquilados de compostos isômeros, essas razões que são utilizadas em grupos, que facilitam a distinção entre as diferentes fontes pirogênicas, e destas em relação às petrogênicas usualmente utilizados na literatura (Tabela 16).

Apesar da relativa diferença entre seus isômeros em estabilidade termodinâmica dos compostos Fenantreno (Fen) e Antraceno (A), as razões Fen/A versus Fl/Pi e Fl(Fl+Pi) versus Co(Co+C1)Fl/Pi foram utilizadas para verificar as fontes petrogênicas e queima de combustíveis fosseis ou biomassa (Figura 8). Nota-se a presença da fonte petrogênica majoritariamente para RN05. Os pontos RN06 e RN09 são constituídos de fontes mistas com indicação da origem por petróleo e combustão de petróleo ou derivados; e os outros locais amostrados, apresentaram origem de combustão de biomassa (madeira, carvão e vegetação em geral).

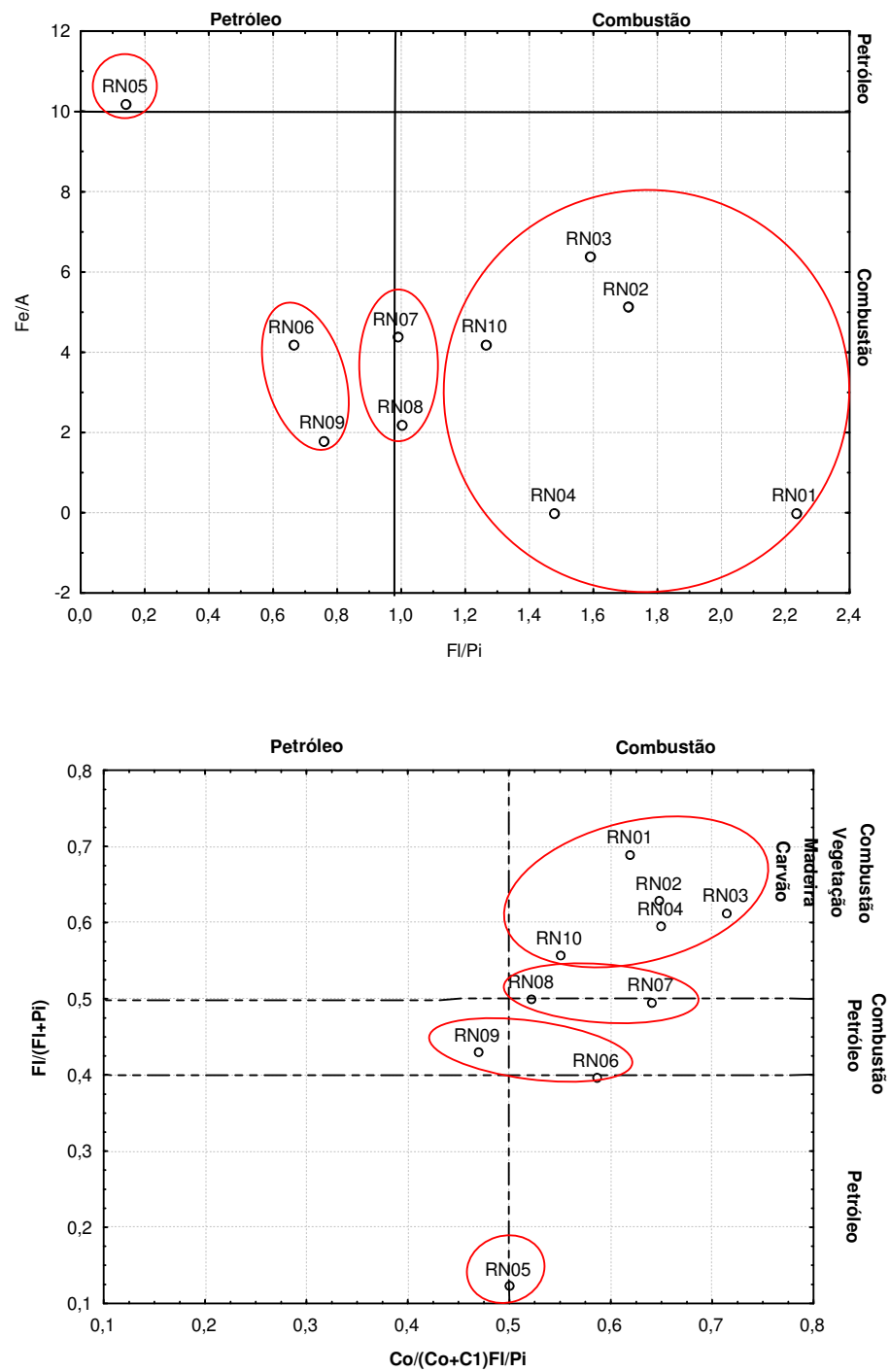


Figura 8 – Diagramas dos índices Fe/A versus FI/PI e FI/(FI+PI) versus Co/(Co+C1)FI/PI.

A razão diagnóstica Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) ($A/(A + Fen)$) versus Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) $Fl/(Fl+Pi)$ (Figura 9), também utilizada geralmente para distinguir entre os aportes de combustão e petróleo. O diagrama mostra apenas RN01 ao RN05 com indícios petrogênicos, RN03, RN07 e RN08 como oriundos da queima de madeira, carvão e vegetação e RN02, RN04, RN06 e RN09 como formado por fontes de combustão de petróleo.

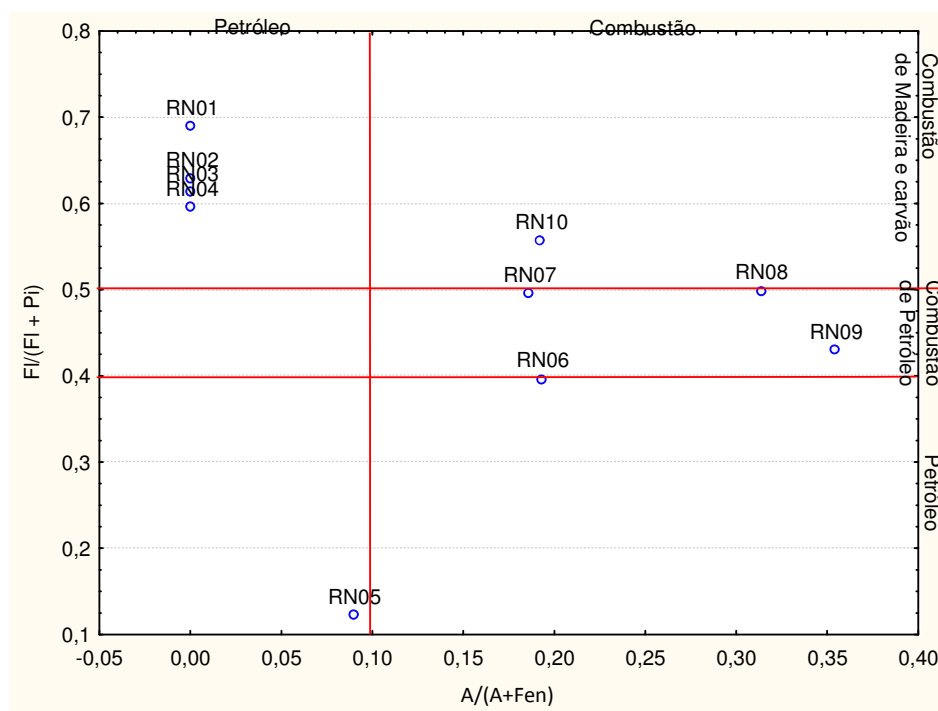


Figura 9 – Diagrama cruzado de Antraceno/(Antraceno+Fenantreno) versus Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) para os sedimentos do rio Negro.

A utilização dos índices Indeno(123-cd)Pireno/Indeno (123-cd) Pireno + Benzo(ghi) Perileno versus Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) em diagrama cruzado mostra que a estação RN05 além de fonte petrogênica, também apresenta forte indicação de fonte de HPA de

origem pirogênica. A indicação de predominância de fonte pirogênica na estação RN06 e RN09 é observada. Para as estações RN07 e RN08, assim como nos diagramas anteriores, observa-se o posicionamento destas no limítrofe entre as faixas de fonte petrogênica e combustão. Para as demais estações observam-se suas colocações nas faixas de fontes pirogênicas (Figura 10).

A indicação de RN01 com fonte petrogênica mostra que no ponto controle existe fontes mistas de hidrocarbonetos, pois a contribuição do Benzo(ghi)Perileno na razão é maior. Pode-se observar na Figura 10 a distribuição individual de HPA na estação RN01 e encontra-se a predominância de HPA alquilados, os quais são de origem petrogênica. No entanto, as concentrações encontradas para os HPA nesta estação são muito baixas, e muito importantes para a apresentação da linha de base para esses compostos.

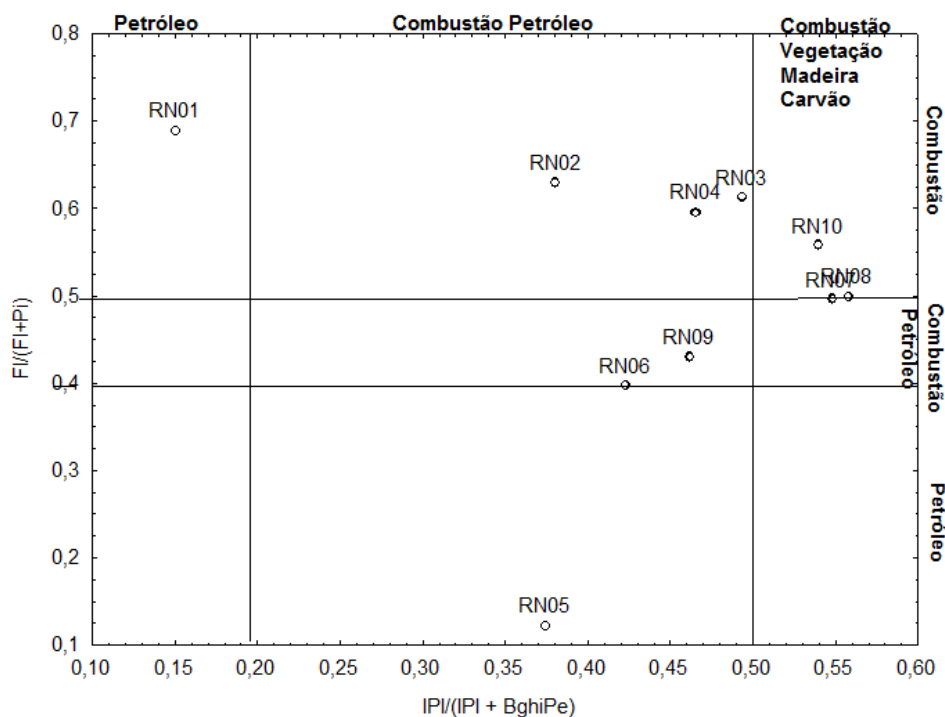


Figura 10 – Diagrama cruzado de Indeno (123-cd) Pireno/Indeno (123-cd) Pireno + Benzo(ghi) Perileno e Fluoranteno/(Fluorante+Pireno).

As relações obtidas do somatório dos HPA de 3-6 anéis com o somatório das 5 séries de HPA alquilados (**Σ outros HPAs com 3-6 anéis/ Σ 5 séries HPAs alq**) para verificar a origem pirogênica ou petrogênica dos HPA foram bem acima de **0,8** (Tabela 16), nos pontos RN01 ao RN04, indicando a fonte por queima de óleo, pois WANG et al. (1999) que apresentaram este índice, em estudo de avaliação entre 60 óleos de origem de diferentes países, apresentaram para a origem petrogênica o valor $> 0,8$ indicando origem pirogênica, pela avaliação da queima dos óleos ou derivados do petróleo o valor encontrado foi de $< 0,05$.

Por sua vez a razão LMW/HMW (compostos de menor peso molecular (Fen, A, F, Pi) sobre a soma dos compostos de maior peso molecular (BaA, Cri, BbFl, BkFl, BaPi, IPi, DbahA, BghiPe)) apresentaram valores >1 para RN02, RN05 e RN06, revelando possível presença de material petrogênico, enquanto nas outras amostras predomina o aporte pirogênico.

A origem pirogênica dos HPA predominante na orla de Manaus pode ter como fonte principalmente os óleos e graxas provenientes, por exemplo, de cozinhas e dos pátios de oficinas mecânicas, chegando à orla de Manaus emissão contínua dos esgotos nas bacias de drenagem e que são associadas aos sólidos em suspensão e depositados nos sedimentos. Assim como, pode ter como fonte a emissão constante de óleo queimado proveniente dos motores a combustão presentes nas embarcações que estão rotineiramente atuantes no transporte fluvial, zonas portuárias e marinas (Figura 11).

Outra indicação de origem de hidrocarbonetos de fontes pirogênicas na região da Amazônia Central deve-se pela ocorrência de muitas queimadas na floresta ou zona rural, conseqüentemente, boa parte dos compostos transportados pela fuligem das queimadas e produzidos durante a degradação da queima da biomassa chega à região da Amazônia Central (YUNKER et al., 2002, KRAUSS et al., 2005)



Figura 11 – Embarcações da zona portuária.

Tabela 16 – Índices de diagnóstico de HPA obtidos das concentrações dos sedimentos do rio Negro.

Pontos de coleta	Índices				
	$\Sigma 3-6/\Sigma 5 \text{ alq}$	LMW/HMW	N/Fen	$\text{Co}/(\text{Co}+\text{C1})\text{Fen}/\text{A}$	$\Sigma \text{Par}/(\Sigma \text{Par}+\text{Alq})$
RN01	1,80	0,72	0,48	0,34	0,18
RN02	16,7	1,01	0,50	0,33	0,21
RN03	6,29	0,66	0,72	0,30	0,29
RN04	1,21	0,71	0,25	0,23	0,20
RN05	0,07	1,54	0,02	0,23	0,12
RN06	0,09	1,03	0,06	0,24	0,13
RN07	0,38	0,69	0,00	0,28	0,17
RN08	0,26	0,61	0,00	0,18	0,10
RN09	0,32	0,70	0,00	0,25	0,12
RN10	0,50	0,57	0,06	0,25	0,15

Legenda: $\Sigma 3-6/\Sigma 5 \text{ alq}$ = Somatório de HPA parentais (sem ramificações) de 3-6 anéis sob o somatório de 5 séries de HPA alquilados; **LMW/HMW**: (Low molecular weigh/high molecular weigh), geralmente envolvendo HPA 2-3anéis/HPA de 4-6 anéis, neste trabalho foi utilizado $\Sigma \text{ Fen, A, F, Pi} / \Sigma \text{ BaA, Cri, BbFl, BkFl, BaPi, IPI, DbahA, BghiPe}$; **Co/(Co+C1)Fen/A**: $(\text{Fen} + \text{A})/(\text{Fen} + \text{A}) + \text{C1Fen}$; **$\Sigma \text{Par}/(\Sigma \text{Par} + \text{Alq})$** : $\Sigma \text{ N, Fen, A, Fl, Pi, BaA, Cri} / \Sigma \text{ série de homólogos alquilados de m/z 128, 178, 202 e 228}$.

As indicações de fontes pirolíticas podem ser comprovadas pela razão N/Fen (Naftaleno/Fenantreno) principalmente nos pontos de coleta RN05 ao RN03 com valores entre 0,02 e 0,72 (Tabela 16). Nos outros pontos de coleta os valores foram muito menores que 1, indicando indícios petrogênicos.

O que pode também ser confirmado pelos os índices $Co/(Co+C1)Fen/A$ e $\Sigma Par/(\Sigma Par + Alq)$, que são razões que envolvem as séries de homólogos alquilados e isômeros de HPA parentais, e apresentam alta estabilidade termodinâmica, sendo mais adequadas para diferenciar fontes de petróleo e combustão. A tabela 16 demonstra esses índices para os sedimentos do rio Negro, e verificou-se que em todos os pontos de coleta, os valores foram menores que 0,50 indicando origem de combustão de petróleo (emissões de óleo combustível, motores de combustão).

A abundância relativa do Perileno foi citada por Baumard et al., (1998), utilizando a razão entre o perileno e os isômeros de 5 anéis (BbFl, BkFl, BaPi, BePi e DBA) para diferenciar entre o HPA natural e o petrogênico. Observa-se que os pontos RN01, RN02 e RN03 (Figura 12) apresentaram valores superiores a 10 indicando aporte diagenético natural (origem biogênica). Esses valores também confirmam os resultados da fração saturada dessas amostras onde houve predominância de n-alcanos ímpares que é característico de resinas de plantas vasculares terrestres.

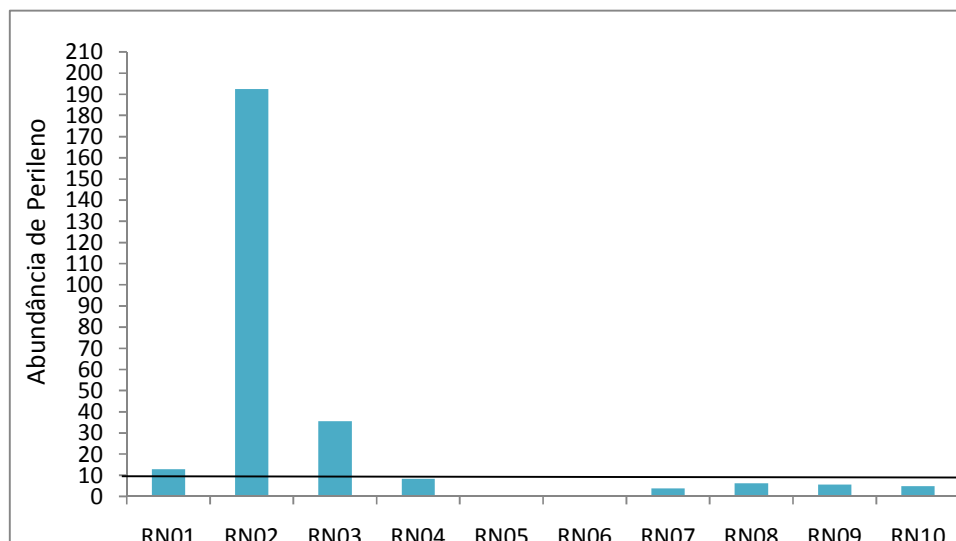


Figura 12 - Abundância relativa de Perileno ($Perileno / (\Sigma BbFl, BkFl, BaPi, BePi \text{ e } DBA)$).

6.4 Metais

A distribuição de metais é caracterizada por valores elevados de Fe e Al indicando que nas amostras de sedimentos a contribuição natural é bastante significativa (Tabela 17). Nas amostras de sedimentos da região prevalecem os minerais caulinita, goethita, feldspatos, gibsitita que são ricos nesses dois elementos. Apesar de apresentar valores mais baixos que Fe e Al, o Mn também poderá ser considerado de origem natural, sua concentração em todos os pontos de coleta tem pouca variação. Nesse sentido, a contribuição do aporte de poluente da cidade de Manaus dos três metais para o rio Negro não é significativo, podendo ser considerados naturais.

Tabela 17 – Composição de metais encontrados nas amostras de sedimentos da orla de Manaus.

Ponto de coleta	Zn	Mn	Fe	Al	V	Pb	Ni	Cr	Cu	Cd
RN01	38	104	14447	22740	36	17	7	27	12	0,54
RN02	24	56	11747	18318	29	12	5	21	5	0,10
RN03	17	30	7083	13459	21	12	3	13	6	0,10
RN04	36	64	16235	27158	34	15	7	28	10	0,10
RN05	212	45	35474	32091	73	22	11	47	41	0,86
RN06	221	28	20185	20533	45	31	51	45	60	0,68
RN07	49	169	26011	22354	40	17	8	30	13	0,10
RN08	41	239	27030	24215	42	16	8	32	10	0,10
RN09	33	62	14009	13513	24	11	7	20	6	0,10
RN10	65	128	21144	22549	39	14	13	26	19	0,10

Por outro lado, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn possuem concentrações consideradas elevadas segundo algumas agências reguladoras de países como Espanha, Holanda, Canadá e Estados Unidos (Tabela 18). No caso específico do Cr, Cu e Ni percebem-se na Figura 13 claramente um aumento acentuado nos pontos de coleta RN05 e RN06. Certamente a contribuição da atividade antrópica é bastante expressiva nesses dois locais.

Tabela 18 - Valores permitidos de alguns metais regulamentados por agências de proteção ambiental de alguns países:

Metal	Espanha		Holanda				Estados Unidos		Canadá		Austrália	
	N.P.	P	V. R.	V. L.	V. T	P	V. R	P	N.P	P	NP	P
Cr	200	1000	100	380	380	380	81	370	52	160	-	-
Cu	100	400	35	35	90	190	34	270	19	108	209	979
Ni	100	400	35	35	45	21,044	20,9	51,6	15,9	42,8	-	-
Pb	120	600	85	530	530	530	46,7	218	30,2	112,2	260	270
Zn	500	3000	140	480	720	720	150	410	124	271	513	1310

N.P.: Não-poluído; P: poluído; V.R.: Valor recomendado; V.L.: Valor limite; V.T.: Valor de teste. Todos os valores de concentração são expresso em mg Kg^{-1} , massa seca.

Fonte: USEPA, Enviroment Austrália e Dutch apud Santana e Barroncas (2007).

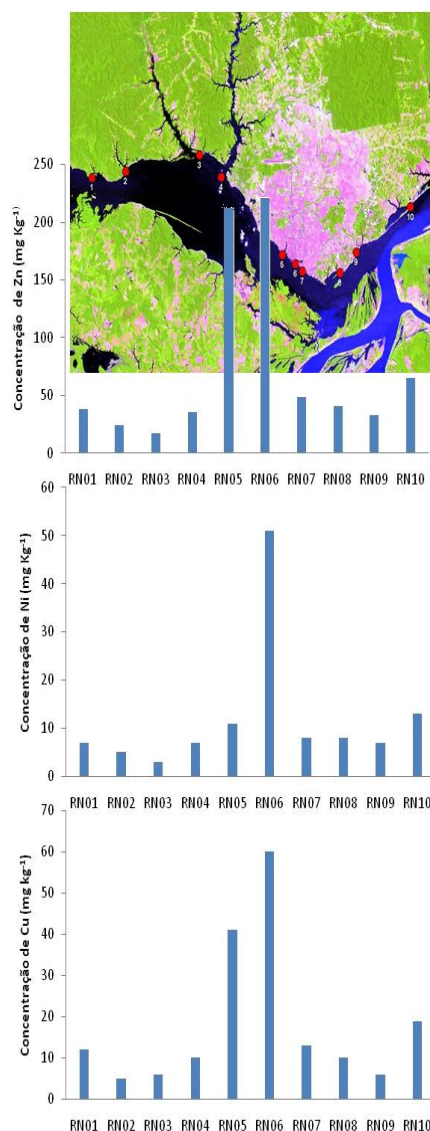


Figura 13 – Comportamento de Cu, Ni e Zn ao longo dos pontos de coleta.

Essa afirmativa pode ser comprovada nos resultados obtidos do HCA, cujo dendrograma é caracterizado pela separação dos pontos de coleta RN05 e RN06, pontos de coleta que recebem altas quantidades de efluentes oriundos do Pólo Industrial de Manaus (Figura 14). No dendrograma existem também outros três grupos formados por: i) RN01, RN04 e RN10; ii) RN07 e RN08 e iii) RN02, RN03 e RN09. A formação desses grupos se deve a outras contribuições, por exemplo, aterro sanitário (SANTANA e BARRONCAS, 2007), descarga de efluentes domésticos sem tratamento (RODRIGO et al., 2009).

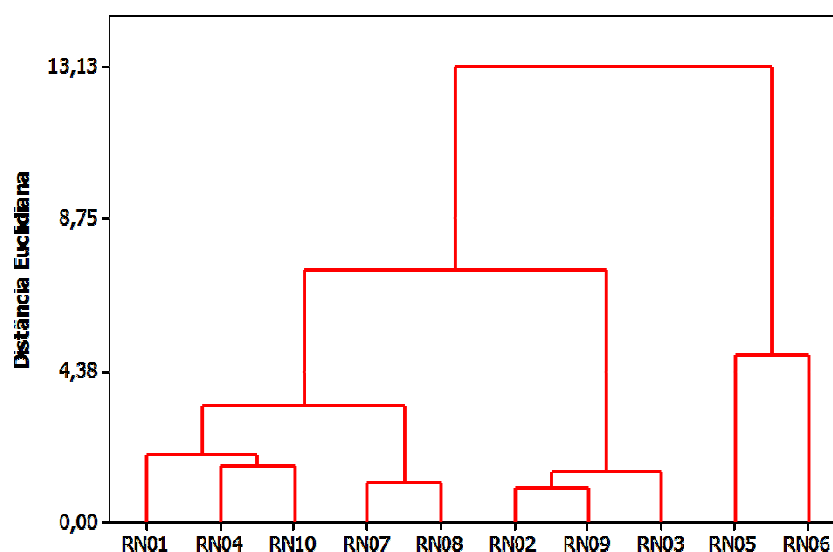


Figura 14 – PCA para a análise de metais nos sedimentos do rio Negro.

A análise dos componentes principais, para variância acumulativa de 86,8% para PC1 (65,8%) e PC2 (21,0%) mostrados na Tabela 19, E revela que os pontos de coleta RN05 e RN06 são completamente diferentes dos demais (Figura 15). Da mesma forma que o HCA, houve agrupamento das outras variáveis da seguinte forma: i) RN01, RN04 e RN10; ii) RN07 e RN08 e iii) RN02, RN03 e RN09.

Tabela 19 – Resultados de autovalores, variância e variância acumulativa das componentes principais (PC).

PC	Autovalor	Variância	Variância acumulativa
1	65,785	0,658	0,658
2	21,011	0,210	0,868
3	0,8375	0,084	0,952
4	0,2269	0,023	0,974
5	0,1968	0,02	0,994
6	0,0319	0,003	0,997
7	0,0207	0,002	0,999
8	0,0051	0,001	1,000

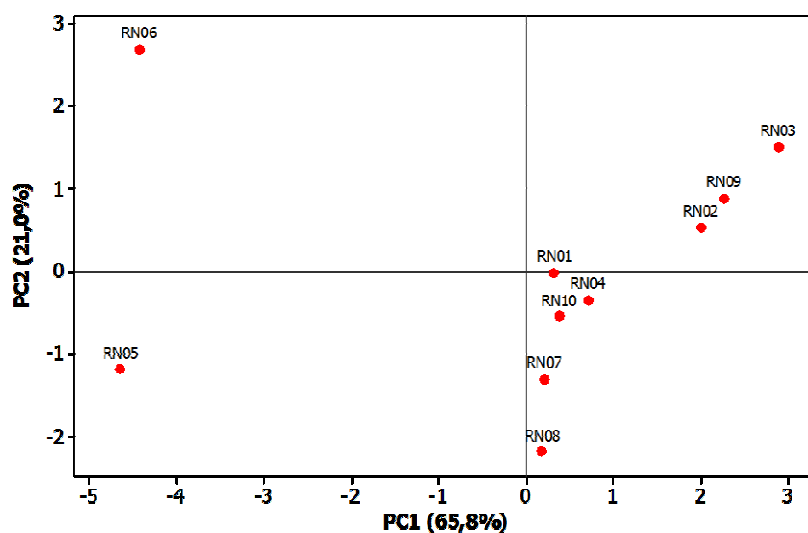


Figura 15 – Gráfico das componentes principais PC1 versus PC2 dos dados relativos às concentrações dos metais.

A relação entre as concentrações mostra claramente a contribuição positivas de Ni, Cu, Pb, Zn, Cd e negativas de Cr, V, Fe e Al (Figura 16). No caso das contribuições positivas fica evidente a influência antrópica, pois esses metais são rotineiramente despejados nos efluentes das indústrias do Pólo Industrial de Manaus.

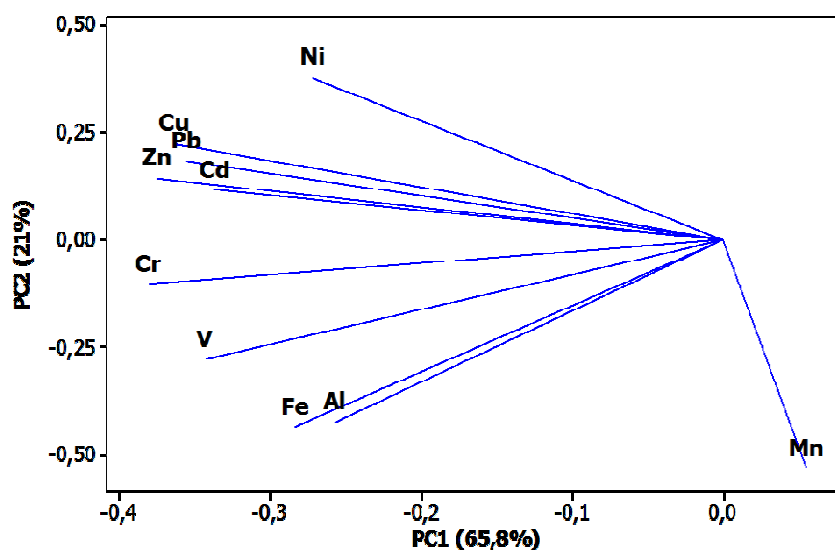


Figura 16 – Relações entre as concentrações de metais.

A matriz de correlação de Pearson revela que existem várias correlações fortes ($r > 0,5$) entre os metais estudados. Dentre as quais chama a atenção àquelas correlações formadas entre o Fe e Al comprovando mais uma vez que estes dois metais possuem forte interação no ambiente. As correlações forte observadas entre o Zn, Pb, Ni, Cr, Cu e Cd demonstra que esses metais podem ser proveniente do processo de despejo de resíduos pela cidade de Manaus.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo comprovam que os sedimentos do rio Negro estão sendo influenciados pelas atividades antrópicas das principais bacias da cidade de Manaus. O registro dessas concentrações é importante na elaboração do diagnóstico de qualidade da água no rio Negro, pois nenhum estudo científico foi encontrado apresentando registros de hidrocarbonetos na orla de Manaus.

Em cada estação amostrada existe uma mistura de contribuições antrópicas (petrogênica e pirolítica), assim como a contribuição natural, tornando complexa a identificação das fontes de hidrocarbonetos para a região. Como atividades antrópicas, relacionada à presença de hidrocarbonetos no ambiente aquático neste estudo, foram observadas: as atividades portuárias de grande e pequeno porte com emissão contínua de derrame de óleo pela manutenção e lavagem dos motores; emissões de efluentes urbanos e industriais; emissões atmosféricas das fontes industriais, termoeletricas, de automóveis e barcos, e das queimadas. Como contribuição natural pode-se destacar a grande quantidade de matéria orgânica proveniente da biomassa presente na região.

Diante desse cenário, as concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos totais dos sedimentos de fundo coletados no rio Negro variaram entre 13,4 a 447,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ e dos HPA entre 58,8 a 6832 ng g^{-1} , valores estes que estão acima de alguns ambientes considerados impactados.

Estudando as fontes de hidrocarbonetos, observou-se que em todos os pontos de coleta houve o predomínio de compostos ímpares de maior peso molecular e com maiores intensidades os n-alcenos n-C₃₁ na maioria dos pontos, o n-C₂₉ no ponto RN06. Em exceção o

ponto RN05 apresentou o n-C₁₇ com maior concentração, indicando uma relação com a presença de algas. O predomínio dos hidrocarbonetos alifáticos, com número de carbonos ímpares e de maior peso molecular, indica a origem de matéria orgânica nos sedimentos, seja por atividade de degradação microbiana, ou pela emissão durante a sua degradação por combustão de floresta durante as queimadas na Amazônia.

O predomínio dos HPA de origem petrogênica foi comprovado principalmente nos pontos de coleta RN05 e RN06, provavelmente devido a lançamentos de esgotos domésticos e industriais, além de um alto grau de degradação dos óleos derramados no ambiente, oriundo principalmente dos igarapés que deságuam nessas bacias de drenagem. A origem petrogênica nesses pontos de coleta pode ser comprovada pela presença de MCNR e outras razões como IPC e C₁₇/Pristano. Assim como, o nível de concentração dos hidrocarbonetos, sobretudo dos HPA alquilados.

Na aplicação de índices de diagnóstico envolvendo os HPA, observa-se que em todas as relações estudadas foram destacadas fontes petrogênicas no ponto RN05, e fontes mistas para os outros pontos de coletas, principalmente nas razões Fen/A versus Fl/Pi, Fl(Fl+Pi) versus Co(Co+C1)/Fl/Pi e A/(A + Fen) versus Fl/(Fl+Pi).

Para a maioria dos grupos dos homólogos alquilados determinados nas amostras, observou-se distribuição com predominância dos alquilados com C₂ e C₃. Apesar da coexistência de diferentes fontes de contaminação de hidrocarbonetos nos sedimentos, os índices de diagnósticos utilizados neste estudo, foram bastante eficientes na identificação da origem desses compostos.

A distribuição de metais é caracterizada por valores elevados de Fe e Al indicando que nas amostras de sedimentos a contribuição natural é bastante significativa. Apesar de apresentar valores mais baixos que Fe e Al, o Mn também pode ser considerado de origem natural, sua concentração em todos os pontos de coleta tem pouca variação. Nesse sentido, a

contribuição do aporte de poluente da cidade de Manaus dos três metais para o rio Negro não é significativo, podendo ser considerados naturais.

Por outro lado, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn possuem concentrações consideradas elevadas segundo importantes agências ambientais. Os pontos de coleta RN05 e RN06 também se destacaram com concentrações elevadas para todos os metais, confirmando a contribuição de atividade antrópica excessiva nestes locais. Por receberem, principalmente, a influência do carreamento dos contaminantes provenientes das microbacias do São Raimundo e do Educandos, as quais são as que drenam maior potencial de poluição urbana de Manaus.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*, 1996, 54: 135 – 158.

ABOUL-KASSIM, T.S.T.; SIMONEIT, B.R.T. Organic pollutants in aqueous-solid phase environments: types, analyses and characterizations. *The handbook of environmental chemistry*, 2001, 5:105p.

ALMEIDA, F. V. Bases Técnico-Científicas para o Desenvolvimento de Critérios de Qualidade de Sedimentos Referentes a Compostos Orgânicos Persistentes, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP - SP, 2003, 114p.

ARNALOT, E.C. Avaliação das concentrações de hidrocarbonetos do petróleo no Canal de São Sebastião, SP: Influência do lançamento de um efluente petroquímico. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Química e Geológica, USP, 2002, 100 p.

BAIRD, C. *Environmental Chemistry*. 2^a Ed., New York: W. H. Freeman, 1995. 557p.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean sea from mussel and sediment records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 47: 77-90.

BIEGER, T.; ABRAJANO, A.; HELLOU, J. Generation of biogenic hydrocarbons during a spring bloom in Newfoundland coastal (NW Atlantic) waters. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 207–208.

BLUMER, M. L.; SASS, J. Oil pollution persistence and degradation of spilled fuel oil. *Science*, 1972, 176: 1120-1222.

BLUMER, M.; GUILLARD, R. R. L.; CHASE, T. Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, 1971, 8: 183-189.

BORGES, J. T. Saneamento e suas interfaces com os igarapés de Manaus, *T&C Amazônia*, Org. FUCAPI, 2006, Ano IV, n.9.

BOULOUBASSI, I.; FILLUX, J.; SALIOT, A. Hydrocarbons in Surface Sediments from the Changjiang (Yangtze River) Estuary, East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42(12): 1335-1346.

BUDZINSKI, H.; GARRIGUES, P.; BERNARD, G.; BELLOCQ, J.; HINRICHS, K., RULLKÖTTER, J. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the amazon fan: occurrence and diagenetic evolution. Flood, R.D., Piper, D.J.W., Klaus, A., and

PETERSON, L.C. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Scientific Results, 1997, 155.

CARREIRA, R. S.; RIBEIRO, P. V.; SILVA, C. E. M.; FARIAS, C. O. HIDROCARBONETOS E ESTEROIS COMO INDICADORES DE FONTES E DESTINO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO. *Química Nova*, 2009, 32(7): 1805 - 1811, 2009.

CARVALHO, C. E. V.; LACERDA, L. D. Heavy metals in the Guanabara Bay biota: Why such low concentration? *Ciência & Cultura*, 1992, 44: 184-186.

CAVALCANTE, R. M.; SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S. The impact of urbanization on tropical mangroves (Fortaleza, Brazil): Evidence from PAH distribution in sediments, *Journal of Environmental Management*, 2009, 91: 328–335.

CELINO, J. J.; VEIGA, I. G.; TRIGÜIS, J.A.; QUEIROZ, A.F.S. FONTE E DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS DO PETRÓLEO NOS SEDIMENTOS DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS, BAHIA. *Brazilian Journal Aquatic Science and Technology*, 2008, 12(1):31-38.

CLARK JR, R. C.; BLUMER, M. Distribuição of n-parafinas in marine organisms and sediment. *Limnology and Oceanography*, 1967, 12: 79-87.

CNRC (Centre national des Recherches Canada). 1983. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans un milieu aquatique: Formation, sources, devenir et effets sur le biote aquatique. Publication no.18981. CNRC, Groupe d'experts sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques, Sous-comité de l'eau. Ottawa.

CNRC Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le milieu aquatique: Formation, source, devenir et effets sur le biote. Ottawa. 1983.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science Technology*, 1989, 23: 888 - 894.

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

CULLEN, W. R.; LI, X. F.; REIMER, K.J. Degradation of phenanthrene and pyrene by microorganisms isolated from marine sediment and seawater. *The Science of the Total Environment*, 1994, 156: 27-37.

DALING, P. S.; FAKSNESS, L.G.; HANSEN, A.B.; STOUT, S.A. Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environmental Forensics*, 2002, 3: 263-278.

EPA – U.S. Environmental Protection Agency. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Method 8270C – Semivolatile organic compounds by gas

chromatography/massspectrometry – CD-ROM, 1986. Internet. Edition, www.epa.gov/SW-864/main.htm.

EPA, Method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

EPA, Method 3540C: Soxhlet Extration.

EPA, Method 8270C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).

ESTEVEES, A. F. *Fundamento de limnologia*. Rio de Janeiro. Interciência/FINEP.1988.

FARIAS, C.O. Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal. Caso de Estudo, Baía de Guanabara. Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro. 2006, 268 p.

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Science of the Total Environment*, 2004, 330: 115-129.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1957, 27: 3-26.

FÖRSTNER, U. *Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles*. In: *Metals speciation, separation and recovery*. Ed. Patterson, J. W. & Pasino, R., Lewis Publishers, Chelsa, 1987, p3-26.

FÖRSTNER, U.; SOLOMONS, W. Trace-Metal Analysis on Polluted Sediments. 1. Assessment of Source and Intensities. *Environmental Technology Letters*, 1980, 1 (11): 494-505.

FÖRSTNER, V.; WITTMANN, G. T. W. *Metal pollution in the aquatic environment*, Berlin: Springer-Verlag, 1983. 486 p.

FÖSTNER, U. G.; WITTMANN, G. T. W. *Metal Pollution in the Aquatic Environmental*, Springer-Verlag: Berlin, 1981.

GARCIA, M.R.D. Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande, RS). Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica, Universidade Federal do Rio Grande/FURG, 2004, 100 p.

GEFFARD, O., GEFFARD, A., HIS, E., AND BUDZINSKI, H. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46: 481-490.

GEFFARD, O.; GEFFARD, A.; HIS, E.; BUDZINSKI, H. Assessment of the bioavailability and toxicity of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals

applied to *Crassostrea gigas* embryos and larvae. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46: 481-490.

HORAWITZ, A.J. A Primer sediment trace element chemistry. 2 ed. Chelsea MT:Lewis Publisheres, 1991.

IAEA. Measurements of radionuclides in food and the environment: A Guidebook. Technical Reports Series No. 295, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1989, 69p.

IGNÁCIO, G. M.; Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte/FURG, Rio Grande-RS, 2007, 91p.

JAFFÉ, R. Fate of hidrophobic organic pollutants in the aquatic environment: a review. *Environment Pollution*, 1991, 69: 237-257.

JESUS, T. Avaliação do histórico de impactos antrópicos na bacia de drenagem do lago das Garças (São Paulo-SP), durante o século XX, com base nos estudos de nutrientes, metais pesados e compostos orgânicos em sedimento lacustre. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo/USP, 2008. 224p.

KE, L.; YU, K.S.H.; WONG, Y.S.; TAM, N.F.Y. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) Contamination a in mangrove Swamp in Hong Kong following an Oil Spill. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45: 339-347.

KE, L.; YU, K.S.H.; WONG, Y.S.; TAM, N.F.Y. Spatial and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangrove sediments. *Science and Total Environmenta*, 2005, 340: 177-187.

KENNISH, M.J. *Practical handbook of estuarine and marine pollution*. Boca Ranton: CRC press, 1997, p. 253-325.

KORNMÜLLER, A., WIESMANN, U. Ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil/water-emulsions: mass transfer and reaction kinetics. *Water Research*, 2003, 37: 1023-1032.

KRAUSS, M.; WILCKEA, W.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A. G.; GARCIA, M. V. B.; AMELUNG, W. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, 2005, 135: 143–154.

LAUENSTEIN, G.G.; CANTILLO, A.Y.; O'CONNOR, T.P. The status and trends of trace element and organic contaminants in oysters, *Crassostrea virginica*, in the waters of the Carolinas, USA. *The Science of the Total Environment*, 2002, 285: 79-87.

LAW, R.J.; BISCAYA, J.L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) - problems and progress in sampling, analysis and interpretation. *Marine Pollution Bulletin*, 1994, 29: 235-241.

LEE, B.; YI, J. A statistical approach for determining the environmental impact of polynuclear aromatic hydrocarbons in an oil spill – contaminated coastal area. *Environmental Pollution*, 1999, 105: 391 – 396.

LIMA, E.F.A. Acumulação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais traço em invertebrados marinhos e avaliação do uso de biomarcadores celulares e bioquímicos no biomonitoramento. Tese de Doutorado em Química, Universidade Pontifícia Católica/PUC-RJ, 2001, 167 p.

MCVEETY, B.D.; HITES, R.A. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: A mass balance approach. *Atmospheric Environment*, 1988, 22: 511-536.

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

MEDEIROS, P. M.; BÍCEGO, M. C.; CASTELÃO, M. C.; ROSSO, C. D.; FILLMANN, G.; ZAMBONI, J. A. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary, Brazil. *Environment International*, 2005, 31: 77-87.

MENICONI, M. F. G. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixe. Tese de doutorado, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte/UFRN, Natal, 2007, 214p.

MENICONI, M.F.G ; GABARDO, I.T. ; CARNEIRO, M.E.R. ; BARBANTI, S.M.; SILVA, G.C.; MASSONE, C.G. Brazilian oil spills chemical characterization – case studies. *Environmental Forensics*, 2002, 3: 303-321.

MENICONI, M.F.G.; GABARDO, I.T.; CARNEIRO, M.E.O. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment of Guanabara Bay, Brazil. In *Proceedings of the Twenty-sixth Arctic and Marine Oils Spill Program (AMOP) Technical Seminar*. Victoria (British Columbia) Canada. June, 2003.

MOLLER, M., HAGEN, I., AND RAMDAHL, T. Mutagenicity of polycyclic aromatic compounds (PAC) identified in source emissions and ambient air. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 1985, 157: 149-156.

NEFF, J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Sources, fates and biological effects. *Applied Science*, 1979.

NOVOTNY, V. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In *Heavy Metals: Problems and Solutions*. Eds. Salomons, W, Förstner, U, Springer-Verlag, Berlin, 1995, 33- 52.

NRC Oil in the Sea III: Inputs, Fates and Effects. *National Academy of Sciences*, Washington, 2003.

NUDI, A. H. Avaliação da contaminação de manguezais da Baía de Guanabara utilizando caranguejos *Ucides cordatus* como bioindicador de poluentes de petróleo e desenvolvimento

de metodologias de análises. Tese de Doutorado. Universidade Pontifícia Católica/PUC/RJ. 2005.

NUDI, H.N.; WAGENER, A. L. W.; FRANCIONI, E.; SOFIELD, A.L.; SETTE, C. B., VEIGA, A. Validation of *Ucides Cordatus* as a bioindicator of oil contamination and bioavailability in mangroves by evaluating sediment and crab PAH records. *Environment International*. In press. Doi: 10.1016/j.envint. 2006.11.001.

OLIVEIRA, T.C.S. Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus). Tese de Doutorado. Universidade Pontifícia Católica/PUC-RJ, 2007, 190p.

ONUSKA, F.L. *Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples*. In: B.K. Afghan and A.S.Y. Chau (eds.), *Analysis of trace organics in the aquatic environment*. CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 1989, 205-242.

PAEZ-OSUNA, F.; RUIZ-FERNANDEZ, A.C.; BOTELLO, A.V.; PONCE-VELEZ, G.; OSUNA-LOPEZ, J.I. FRIAS-ESPERICUETA, M.G., LOPEZ-LOPEZ, G., AND ZAZUETA-PADILLA, H.M. Concentrations of selected trace metals (Cu, Pb, Zn), organochlorines (PCBs, HCB) and total PAHs in mangrove oysters from the Pacific Coast of Mexico: An overview. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44: 1303-1308.

PASSAGLIA, A. M. Estudo da determinação de vanádio em petróleo e produtos relacionados por análise por ativação. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo/USP. São Paulo. 1972, 91p.

PETERS, K.E.; WALTER, C.C.; MOLDOWAN, J.M. *The biomarker Guide: Biomarker and isotopes in the environment and human history*, Cambridge University Press, New York, 2005, 471p.

PHILP, R.P. Fossil fuel biomarkers: Applications and spectra. *Elsevier Science*, 1985.

PINTO, A. G. N.; HORBE, A. M. C.; SILVA, M. S. R.; MIRANDA, S. A. F.; PASCOALOTO, D.; SANTOS, H. M. C. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/Am; *Acta Amazônica*, 2009, 39(3): 62–638.

PIO, M. C. S. Estudo Físico-químico de água e capacidade de absorção de metais pesados por *Lemma aequinoctialis* em um igarapé do distrito industrial de Manaus. Dissertação de Mestrado. Universidade do Amazonas/UFAM. Manaus. 2004. 108p.

POZEBON, D.; SANTOS, J. H. Z.; PERALBA, M.C.R.; MAIA, S.M.; BARRIONUEVO, S.; PIZZOLATO, T.M. Metals, arsenic and hydrocarbons monitoring in marine sediment during drilling activities using NAFs. *Deep-Sea Research II*, 2009, 56: 22–31.

Projeto GEO CIDADES: Relatório Ambiental Urbano Integrado: informe GEO: Manaus/Supervisão: Ana Lúcia Nadalutti La Rovere, Samyra Crespo: Coordenação: Rui Velloso. Consórcio Parceria, Rio de Janeiro, 2002, 21, 188p.

READMAN, J.W.; FILLMAN, G.; TOLOSA, I.; VILLENEUVE, J.P. Petroleum and PAH Contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44: 48-62.

- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44 (1): 48 – 62.
- RODRIGUES, D. O.; SILVA, S. L. R.; SILVA, M. S. S. Avaliação ecotoxicológica preliminar das águas das bacias hidrográficas dos rios Tarumã, São Raimundo e Educandos. *Acta Amazonica*, 2009, 39(4): 935 – 942.
- RSRM 20 (E) UNEP/IOC/IAEA: Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 20. UNEP, 1992, 775p.
- SALIOT, A. *Natural hydrocarbons in seawater*. In: E.K. Duursma and R. Dawson, Editors, *Marine Organic Chemistry. Pollution Evolution, Composition, Interactions and Chemistry of Organic Matter in Seawater*, Amsterdam, Elsevier, 1981. 327–374.
- SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R. Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus (AM), *Acta Amazônica*, 2007. n.1, 37: 111-118.
- SILVA, D. A. M. Avaliação da Contaminação por Petróleo no Canal de São Sebastião, São Paulo: Marcadores Geoquímicos e Metabólitos de Compostos Aromáticos. Tese de Doutorado. Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo/USP. 2005. 154p.
- SILVA, D. A. M.; BÍCEGO, M. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and petroleum biomarkers in São Sebastião Channel, Brazil: Assessment of petroleum contamination. *Marine Environmental Research*, 2010, 69: 277–286.
- SILVA, M.S.R. Metais pesados em sedimentos de fundo de igarapés (Manaus-Am). Belém: UFPA. Dissertação de Mestrado em Geologia e Geoquímica, INPA/PA, 1996.
- SOARES, M. C. C.; MIZUSAKI, A. M. P.; GUERRA, T.; VIGNOL, M. L. Análise Geoquímica dos Sedimentos de Fundo do Arroio do Salso, Porto Alegre - RS – Brasil. *Pesquisas em Geociências*, 2004, 31(1): 39-50.
- STEINHAUER, M.S; BOEHM, P.D. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Marine Environmental Research*, 1992, 33: 223-253.
- SUGUIO, K. *Geologia Sedimentar*. Edgard Blücher Ltda./EDUSP, São Paulo, SP, 2003, 400pp.
- TEIXEIRA, C. L. Caracterização do sedimento superficial de enseadas da Baía da Ilha Grande - RJ, com ênfase na distribuição espacial de Metais. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense/UFF-Niteroi - RJ, 2009, 140p.
- TROCINE, R. P.; THEFRY, J. H. Metals Concentrations in Sediment, Water and Clams from the Indian River Lagoon, Florida. *Marine Pollution Bulletin*, 1996, 10: 754-759.

UNEP – UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. *Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments*. Reference methods for marine pollution studies, n. 20. 1991.

UNEP/IOC/IAEA Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution N° 20; UNEP, 1992, 75p.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. Method 8270D–Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). 2007.

USEPA Risk Assessment Handbook: Human Health Evaluation. Manual N° 200-1-4. Washington, DC, 1995.

VEIGA, I. G. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de Todos os Santos/Bahia. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro/Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, Macaé/UENF, 2003, 205p.

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, D. G., NEIL, G. P. BAVOR JR., H. J. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *The Science of the Total Environment*, 1992, 112: 203-219.

VOLKMAN, J.K.; MAXWELL, J.R. *Acyclic isoprenoids as biological markers*. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam. 1980, 1-42.

WAGENER, A.; HAMACHER, C.; FARIAS, C.; GODOY, J. M.; SCOFIELD, A. Evaluation of tools to identify hydrocarbon sources in recent and historical sediments of a tropical bay. *Marine Chemistry*, 2010, 121: 67–79.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D.S. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 1999, 843: 369-411.

WASSERMAN, J.C.; FIGUEIREDO, A.M.G.; PELLEGATTI, F. & SILVA-FILHO, E.V. Elemental composition of sediment cores from a mangrove environment using neutron activation analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 2001, 72(2): 129-146.

WITT, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31: 237 – 248.

WU, Y.; ZHANG, J.; MI, T.; LI, B. Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. *Marine Chemistry*, 2001, 76: 1–15.

YAMADA, T. M. Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclico aromático em sedimento de ambientes aquáticos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos/UFSCa, 2006, 86p.

YAMASOE, M.A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A.H.; ALLEN, A.G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, 2000, 34: 1641-1653.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, 33.

YUNKER, M.B.; MACDONALD, R.W. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, 2003, 34: 525-541.

ZHENG, G.J.; MAN, B.K.W.; LAM, J.C.W.; LAM, M.H.W.; LAM, P.K.S. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland. *Water Research*, 2002, 36: 1457 – 1468.

ZHIGANG, Y.; ZHENG, Y.; LIFA, Z.; PU, G. A statistical approach for determining the environment impact of surface sediments from the Dongting Lake area, central China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2009, 28: 97–104.

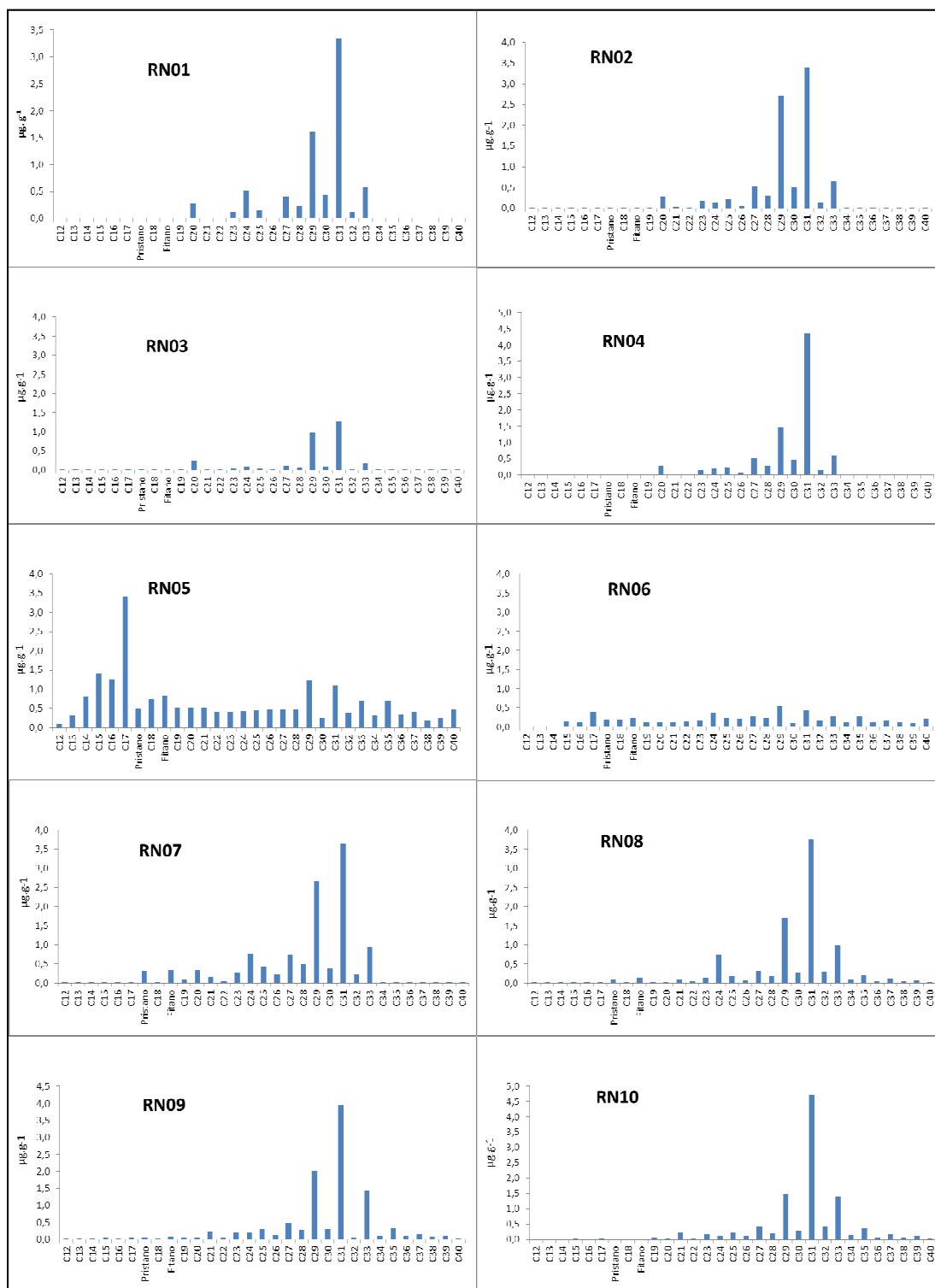
ANEXOS

Anexo 1 – Distribuição dos tipos de grãos dos sedimentos nas amostras do rio Negro.

Tipos de Grãos	RN01	RN02	RN03	RN04	RN05	RN06	RN07	RN08	RN09	RN10
Grupo Textural:	Lama	Lama	Lama	Lama	Lama	Lama	Lama	Lama	Lama	Lama
Tipo de sedimento:	Silte grosso	Silte grosso	Silte grosso	Silte fino	Silte fino	Lama Silte muito grosso	Silte grosso	Lama Silte muito grosso	Lama Silte muito grosso	Silte médio
% Grânulo	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
% Areia:	4,4%	1,8%	9,6%	0,0%	0,0%	8,7%	7,8%	2,3%	8,7%	0,2%
% Lama:	95,6%	98,2%	90,4%	100,0%	100,0%	91,3%	92,2%	97,7%	91,3%	99,8%
% Grânulo muito fino	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
% Areia Muito Grossa:	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
% Areia Grossa:	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
% Areia Media:	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
% Areia Fina:	0,0%	0,0%	0,2%	0,0%	0,0%	0,0%	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%
% Areia Muito Fina:	4,4%	1,8%	9,5%	0,0%	0,0%	8,7%	7,7%	2,3%	8,7%	0,2%
% Areia:	4,4%	1,8%	9,7%	0,0%	0,0%	8,7%	7,8%	2,3%	8,7%	0,2%
% Silte Muito Grosso:	17,2%	15,1%	17,7%	3,7%	1,6%	28,9%	18,1%	20,6%	28,9%	9,3%
% Silte grosso:	20,5%	20,5%	22,6%	15,3%	12,5%	23,8%	19,6%	20,4%	23,8%	17,0%
% Silte médio:	17,2%	19,3%	15,8%	22,7%	15,4%	12,6%	16,7%	17,4%	12,6%	22,5%
% Silte fino:	14,1%	15,8%	11,8%	22,9%	20,7%	8,2%	13,9%	14,7%	8,2%	20,0%
% Silte Muito fino:	10,2%	10,7%	8,5%	13,4%	17,0%	6,2%	9,9%	10,3%	6,2%	11,7%
% Silte	79,2%	81,4%	76,4%	78,0%	67,2%	79,7%	78,2%	83,4%	79,7%	80,5%
% Argila:	16,4%	16,7%	13,9%	22,1%	32,8%	11,7%	14,0%	14,3%	11,7%	19,3%

Anexo 2 – Distribuição das concentrações dos alifáticos totais dos sedimentos nas amostras do rio Negro.

Amostra	RN01	RN02	RN03	RN04	RN05	RN06	RN07	RN08	RN09	RN10
C12	0,003	0,003	0,003	0,003	0,084	0,012	0,003	0,003	0,002	0,025
C13	0,003	0,003	0,003	0,003	0,307	0,025	0,003	0,003	0,003	0,003
C14	0,003	0,003	0,003	0,003	0,812	0,003	0,003	0,001	0,001	0,003
C15	0,003	0,003	0,003	0,003	1,406	0,145	0,003	0,003	0,030	0,037
C16	0,003	0,003	0,003	0,003	1,233	0,116	0,003	0,001	0,004	0,008
C17	0,003	0,003	0,003	0,003	3,412	0,379	0,003	0,011	0,053	0,047
Pristano	0,003	0,003	0,003	0,003	0,494	0,199	0,319	0,089	0,055	0,007
C18	0,003	0,003	0,003	0,003	0,745	0,199	0,003	0,006	0,019	0,013
Fitano	0,003	0,003	0,003	0,003	0,836	0,243	0,340	0,135	0,074	0,014
C19	0,003	0,003	0,003	0,003	0,512	0,116	0,080	0,022	0,058	0,051
C20	0,274	0,286	0,251	0,275	0,517	0,131	0,351	0,015	0,034	0,047
C21	0,003	0,035	0,003	0,019	0,509	0,129	0,173	0,087	0,228	0,223
C22	0,003	0,003	0,003	0,003	0,391	0,136	0,046	0,039	0,050	0,043
C23	0,123	0,174	0,030	0,155	0,415	0,155	0,260	0,133	0,191	0,176
C24	0,519	0,151	0,077	0,191	0,436	0,361	0,768	0,728	0,185	0,118
C25	0,144	0,221	0,039	0,229	0,462	0,229	0,427	0,181	0,294	0,239
C26	0,006	0,050	0,003	0,059	0,475	0,214	0,238	0,074	0,121	0,115
C27	0,403	0,541	0,112	0,527	0,473	0,275	0,753	0,317	0,466	0,431
C28	0,239	0,295	0,065	0,286	0,476	0,232	0,498	0,183	0,267	0,200
C29	1,619	2,717	0,987	1,453	1,220	0,548	2,665	1,700	2,004	1,496
C30	0,429	0,513	0,077	0,456	0,263	0,104	0,388	0,255	0,285	0,297
C31	3,332	3,413	1,271	4,356	1,086	0,448	3,640	3,764	3,955	4,734
C32	0,123	0,138	0,016	0,163	0,360	0,168	0,221	0,302	0,034	0,428
C33	0,565	0,661	0,161	0,595	0,695	0,279	0,924	0,986	1,427	1,386
C34	0,003	0,003	0,003	0,003	0,308	0,112	0,003	0,090	0,094	0,139
C35	0,003	0,003	0,003	0,003	0,688	0,270	0,003	0,203	0,326	0,351
C36	0,003	0,003	0,003	0,003	0,337	0,108	0,003	0,052	0,083	0,074
C37	0,003	0,003	0,003	0,003	0,387	0,157	0,003	0,112	0,162	0,180
C38	0,003	0,003	0,003	0,003	0,176	0,111	0,003	0,042	0,067	0,069
C39	0,003	0,003	0,003	0,003	0,245	0,105	0,003	0,062	0,087	0,112
C40	0,008	0,012	0,003	0,011	0,475	0,212	0,003	0,033	0,025	0,040
n-alcanos	7,84	9,26	3,15	8,82	20,2	5,92	12,1	9,63	10,7	11,1
Resolvidos	9,05	9,30	3,40	8,76	80,9	21,1	15,5	22,7	10,7	11,1
MCNR	11,1	10,8	10,0	9,93	367	180	66,5	74,0	69,9	16,9
Alifáticos Totais	20,2	20,1	13,4	18,7	448	201	82,0	96,8	80,6	28,0
Recuperação %	102	104	98,0	113	91,4	100	114	65,3	120	67,3



Anexo 3 – Distribuição individual dos n-alcenos nos sedimentos do rio Negro.

Anexo 4 – Distribuição das concentrações dos HPA dos sedimentos nas amostras do rio Negro.

Amostra	RN01	RN02	RN03	RN04	RN05	RN06	RN07	RN08	RN09	RN10
N	0,30	0,33	0,60	LD	2,63	2,19	LD	LD	LD	LD
2MN C1N	0,21	0,14	0,35	LD	9,36	4,06	LD	0,23	0,17	0,14
1MN C1N	0,24	0,23	0,32	0,16	5,57	1,78	0,16	0,18	0,20	0,18
C2N	2,67	1,64	2,09	1,30	145,29	32,43	5,57	5,40	3,75	1,62
C3N	0,91	0,31	0,32	0,31	297,33	37,50	7,54	7,88	3,71	1,19
C4N	2,14	1,49	0,89	1,45	523,48	68,61	19,01	30,02	12,66	2,74
Acenaf	LD	LD	LD	LD	2,71	0,84	0,19	0,61	LD	LD
Ace	LD	LD	LD	LD	2,17	0,91	LD	0,60	LD	LD
F	LD	LD	LD	LD	20,71	6,88	0,94	0,59	0,43	0,18
C1F	1,52	1,39	0,80	1,31	157,45	35,45	8,25	8,33	6,15	3,13
C2F	LD	LD	LD	LD	556,82	123,11	29,31	42,08	20,63	
C3F	LD	LD	LD	LD	946,02	214,46	62,27	175,07	43,44	16,56
DBZ	0,14	0,16	0,16	0,15	24,52	7,51	2,72	3,34	1,38	0,59
C1DBZ	0,54	0,46	0,60	0,64	108,02	31,12	13,77	29,07	7,72	2,86
C2DBZ	0,67	0,84	1,67	1,46	198,17	85,07	35,50	119,29	24,51	8,95
C3DBZ	0,99	1,56	3,21	3,42	206,72	105,58	44,64	171,38	43,97	15,46
Fen	0,62	0,67	0,83	0,52	127,63	36,95	10,45	8,61	4,99	2,18
C1Fen	1,23	1,35	1,91	1,75	482,43	141,73	33,26	56,30	22,60	8,15
C2Fen	2,00	1,95	3,07	3,86	729,89	238,44	65,97	182,21	56,14	16,62
C3Fen	1,54	1,79	2,84	4,99	558,02	188,90	63,58	216,02	67,19	18,78
C4Fen	1,24	1,41	2,33	4,28	250,57	130,69	46,78	112,83	58,45	15,32
A	0,00	LD	LD	LD	12,51	8,81	2,38	3,92	2,73	0,52
Fl	1,40	1,27	2,56	2,46	31,34	24,22	14,28	17,98	7,40	4,34
Pi	0,63	0,75	1,61	1,67	222,31	36,71	14,48	17,97	9,78	3,44
C1Pi	1,24	1,10	1,67	2,23	254,73	43,12	16,20	32,95	19,49	6,38
C2Pi	1,07	0,99	1,26	2,03	245,01	59,49	20,17	64,55	31,54	7,42
BaA	0,20	0,21	0,93	0,64	26,88	13,78	10,43	15,31	5,89	2,13
Cris	0,52	0,57	1,36	1,75	113,95	31,86	12,95	22,30	12,10	4,23
C1Cris	1,44	1,50	2,24	3,64	145,22	87,28	32,07	48,64	26,63	8,84
C2Cris	1,18	1,13	1,27	2,41	248,80	51,39	16,68	66,29	31,74	8,79
BbFl	0,88	1,06	2,03	2,09	41,46	20,68	12,35	14,34	7,00	4,55
BkFl	0,13	LD	0,61	0,48	8,90	5,69	4,05	4,69	1,75	0,78
BePi	0,30	0,34	0,84	0,76	38,20	16,29	6,61	8,53	5,48	1,95
BaPi	0,89	0,22	0,87	0,34	16,73	9,97	8,07	9,87	3,47	1,94
Pe	31,18	312,25	159,49	32,01	23,48	12,43	126,02	250,25	105,28	47,31
IPI	0,13	0,23	0,82	0,54	15,89	8,18	5,79	6,02	2,07	2,36
DBahA	0,22		0,14	0,13	4,91	2,01	1,44	2,37	0,98	0,39
BghiPe	0,72	0,37	0,84	0,62	26,62	11,19	4,79	4,79	2,41	2,02
Σ 16 HPA	7,01	6,46	13,71	11,89	677,34	220,88	102,85	130,09	61,38	29,45
Σ HPA	59,73	338,75	201,31	80,44	6832,44	1937,32	759,05	1760,94	654,23	222,58
p-TERPHd14 (% recuperação)	72,21	74,68	86,57	72,42	110,05	102,63	61,69	61,56	74,63	74,25

