



Tereza Cristina Souza de Oliveira

***Caracterização de marcadores moleculares e
uso de diferentes proxis para estudo do
registro de combustão em sedimento na
Amazônia Central (Coari-Manaus)***

TESE DE DOUTORADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Química Analítica.

Orientadores:
Dr^a. Angela da Luca Rebello Wagener
Dr. Arthur de Lemos Scofield

Rio de Janeiro, março de 2007

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Tereza Cristina Souza de Oliveira

Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxis para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências Química Analítica. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Dr^a. Angela de Luca Rebello Wagener

Orientador – Depto. de Química – PUC-Rio

Dr. Arthur de Lemos Scofield

Co-orientador – Depto. de Química – PUC-Rio

Dr^a. Eleine Francioni de Abreu Lima

AMA , Cenpes – PETROBRAS

Dr. Fernando Pellon de Miranda

Geoquímica, Cenpes – PETROBRAS

Dr. Ricardo Queiroz Aucélio

Depto. de Química – PUC-Rio

Dr^a. Whei Oh Lin

Depto. de Química – PUC-Rio

Dr. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 22 de março de 2007.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Tereza Cristina Souza de Oliveira

Graduou-se em Química na UFAM (Universidade Federal do Amazonas) em 1999. Obteve o grau de Mestre em Química de Produtos Naturais: Área de Concentração em Química Ambiental na UFAM em 2002. Participou de diversas atividades de campo com estudos em corpos d'água, estágios e congressos na área ambiental.

Ficha Catalográfica

Oliveira, Tereza Cristina de Souza

Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus)/Tereza Cristina Souza de Oliveira; orientadores: Angela de Luca Rebello Wagener, Arthur de Lemos Scofield – 2007.

193 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química Analítica) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui referências bibliográficas.

1. Química – Teses 2. Amazônia Cenral 3. sedimento 4. hidrocarbonetos saturados 5. hidrocarbonetos pocíclicos aromáticos 6. biomarcadores 7. metais 8. pesticidas organoclorados. I. Wagener, Angela de Luca Rebello II. Scofield, Arthur de Lemos III. PUC-Rio. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Aos meus amores,
Carmem Cris, Dominique e Marco Nobre.
Por toda a paciência, amor e incentivos.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram para a realização deste trabalho:

Dra. Angela de Luca Rebello Wagener, pela confiança, orientação e apoio na realização desta tese.

Ao Dr. Arthur de Lemos Scofield, pela co-orientação, apoio e amizade durante a execução deste trabalho.

Ao Projeto PIATAM, em especial aos coordenadores do projeto - Alexandre Rivas, Carlos Freitas e Fernando Pellon - pelo voto de confiança e por todo incentivo e apoio com o suporte da amostragem de sedimento, proporcionando a realização deste trabalho na Amazônia Central.

À equipe do PIATAM/Limnologia que foi fundamental para a realização da amostragem de sedimento: André, Aprile, Pedro Mera e o comandante Gabriel.

Ao Dr. Genilson Pereira Santana (UFAM) e ao técnico Luiz (INPA/CPCRH) pelo apoio com a realização de amostragem de sedimento na área industrial de Manaus.

Ao Dr. Norbert Miekeley pelo apoio com a realização das análises de metais por ICP-MS, e ao técnico Alvaro pelo auxílio no laboratório e análises.

Ao Dr. José Marcus de Oliveira Godoy, pelo apoio com as análises de ^{210}Pb .

À CAPES, pelo apoio financeiro.

À Dra. Cássia, pela amizade durante todo os quatro anos de doutorado e força no final da tese (teria que descrever uma lista enorme sobre tudo o que ela me ajudou).

À Dra. Claudia, por toda a atenção e apoio ao longo da realização deste trabalho (foi dela que recebi as primeiras orientações na integração dos HPAs).

À Dra. Eleine Francioni por todo incentivo, amizade e pela ajuda com o abstract.

À Dra. Adriana Nudi, pela amizade e companheirismo durante a realização da tese.

Ao Wellington, pela força nas análises de carbono orgânico, meu companheiro de bancada no Labmam.

Aos meus amigos do laboratório Labmam, pela agradável convivência diária: Ricardo, Francine, Priscila, Carla, Elaine e Rafael.

Ao amigos que ganhei durante os quatro anos de doutorado nesta pós-graduação, em especial: Geisamanda, Mariela, Letícia, Ilfran, Aída e Juliana.

Às queridas amigas Maria Clara e Fernanda Fleming, por todo companheirismo.

Aos meus grandes amigos Rosa Bendelak e Pedro Dias, que me deram abrigo sempre que precisei. Obrigada por todo o amor durante todos estes anos de amizade.

Aos meus pais e irmão, que esperaram ansiosos o meu retorno à Manaus e sempre confiaram que conseguiria alcançar meus objetivos.

À Valda, Gessemir e Celito, por toda atenção dada às minhas filhas, Dominique e Carmem, durante minha ausência.

Em especial ao Marquito, meu marido, que sempre me apoiou e foi muito especial com toda a dedicação às nossas filhas, enquanto estive ausente.

À todos aqueles não citados, mas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

Resumo

Oliveira, Tereza Cristina Souza de Oliveira; Wagener, Angela de Luca Rebello e Scofield, Arthur de Lemos (orientadores). **Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxis para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus)**. Rio de Janeiro, 2007. 193p. Tese de Doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A Amazônia, região de interesse desse estudo, apresenta muitas características particulares que justificam investigações mais detalhadas sobre a composição de marcadores moleculares em seu ambiente. Apesar da importância de sua biodiversidade e reservas de água doce, a Amazônia vem sofrendo redução de área verde pela ocorrência de queimadas e desmatamentos. No Amazonas, o rio Solimões tem um papel importante quanto à navegação, pois é a única via de acesso a vários municípios no Estado, além de ser rota de transporte para a indústria do petróleo na região. Tais atividades apresentam potencial de impacto, o qual pode ser melhor compreendido se houver a caracterização antecipada dos hidrocarbonetos para inferir sobre diferentes origens de compostos no sedimento. A ocorrência de queimadas em larga escala, principalmente no Pará e sul de Rondônia, em situações atmosféricas favoráveis, contribui para o conjunto desses marcadores. Este trabalho foi realizado dentro da área de atuação do projeto PIATAM III (Potenciais Impactos e Riscos Ambientais da Indústria do Petróleo e Gás no Amazonas), o qual é um projeto multidisciplinar de monitoramento das áreas de atividade da Petrobrás. O PIATAM atua em um percurso de 400 km ao longo do rio Solimões, no trecho das cidades Coari (S03'39", W63'33") – Manaus (S03'05", W60'03"). As coletas de sedimento superficial foram realizadas no período de cheia (jun-2005, coleta I) e de seca dos rios (nov-2005, coleta II). Nesta coleta II, também foi realizada amostragem de perfil de sedimento em três lagos. Foram, ainda, coletadas amostras de sedimento superficial da área industrial de Manaus. Nesses sedimentos foi realizado análises de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e metais traços. Além desses parâmetros, também foram determinados: carbono orgânico, granulometria, pH, Eh e realizada a datação de ^{210}Pb nos perfis

de sedimento. Os compostos analisados foram os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e outros marcadores moleculares, e ainda, alguns organoclorados. Utilizou-se a cromatografia gasosa CG-DIC e CG-EM nestas determinações, e os metais foram analisados por ICP-MS e OES. Os resultados mostraram que os sedimentos no trecho Coari-Manaus apresentam níveis de compostos orgânicos com grande variabilidade entre as estações, no entanto, abaixo dos níveis de referência estabelecidos pelas agências de controle ambiental. As concentrações foram de 0,82 a 148 $\mu\text{g g}^{-1}$ para hidrocarbonetos saturados e 52 a 774 ng g^{-1} para a soma de 38 HPAs. Cd apresentou as menores concentrações com um máximo de 1,33 $\mu\text{g g}^{-1}$ e Zn foi o elemento de maior intensidade com um máximo de 147 $\mu\text{g g}^{-1}$. Para os organoclorados, apenas *pp'*DDE e *pp'*DDD foram encontrados a níveis traço. As concentrações de hidrocarbonetos e metais obtidas na área industrial foram sempre mais elevadas, retratando um ambiente contaminado. Os sedimentos, no trecho Coari-Manaus, apresentam predominantemente hidrocarbonetos de origem biogênica. A identificação de compostos derivados de precursores biogênicos (α -amerina, β -amerina e lupeol) foi realizada pela análise de biomarcadores. O cálculo de índices de diagnóstico, as análises estatísticas (PCA, Spearman) e as investigações de biomarcadores, confirmaram a contribuição para o conjunto de hidrocarbonetos aromáticos da combustão de biomassa ocorrida na floresta Amazônica. A avaliação de perfis de sedimento mostrou a tendência evolutiva, pelo estudo geocronológico, de fontes de combustão de biomassa e evidenciam características de processos de diagênese recente.

Palavras-chave

Amazônia Central, sedimento, hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, biomarcadores, metais e pesticidas organoclorados.

Abstract

Oliveira, Tereza Cristina Souza de Oliveira; Wagener, Angela de Luca Rebello e Scofield, Arthur de Lemos (Advisors). **Characterization of molecular markers and use of different proxys for study of the register of combustion in sediment in the Central Amazon (Coari-Manaus)**. Rio de Janeiro, 2007. 193p.Dr. Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Amazon, the studied area in this work presents many relevant characteristics, so that it requires more detailed inquiries about molecular markers composition in its environment. Despite of great importance of its biodiversity and freshwater reservoirs, the Amazon basin has been suffering with reduction of its green area due to forest fires and deforestation. In the Amazon basin, the river Solimões has an important role for navigation, because it is the only way to get to some cities. Besides, it is the major transportation route for the oil industry settled in that region. For these reasons it is understood the utter importance to perform characterization of molecular markers for inferring different composition origins in sediment. This work was carried out inside of the studied area of PIATAM III Project (Potential Impacts and Environmental Risks of the Industria of the Oil and Gas in Amazon), a relevant multidisciplinary project of Petrobras. The PIATAM acts along 400 km of the river Solimões, between the cities Coari (S03'39 ", W63'33") and Manaus (S03'05 ", W60'03"). Superficial sediment sampling were conducted during flood (June 2005, Sampling I) and dry seasons (November 2005, Sampling II). During Sampling II, it was also sampled sediment profiles in three lakes. Superficial sediment samples from industrial area of Manaus were analyzed for results comparison. In these sediments, analyses were carried for saturated and aromatic hydrocarbons, and trace metals. Beside these parameters, the following complementary data were also analyzed: organic carbon, grain size, pH, Eh and ^{210}Pb dating for the sediment profiles. Extractions for organic compounds were performed by Soxhlet (EPA3540C), cleanup by liquid chromatographic (EPA 3510). Sediment extracts were analyzed by GC-FID (saturated hydrocarbons) (EPA3630), GC-MS (PAHs and biomarkers) (EPA-8270D) and CG-ECD (organochlorides) (modified UNEP71). Trace metal analyses were performed by ICP-MS and ICP-OES. Results of this work

have shown that sediments from Coari-Manaus stretch presented great variability for levels of organic pollutants. However, they were below of reference levels established by environmental agencies. Concentrations varied from 0.82 to 148 $\mu\text{g g}^{-1}$ for saturated hydrocarbons and from 52 to 774 ng g^{-1} for total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). For metals, Cd presented the lowest concentrations and a maximum value of 1.33 $\mu\text{g g}^{-1}$. Zn was the element with the highest intensity with a maximum value of 147.3 $\mu\text{g g}^{-1}$. Among organochlorine pesticides, results only for *pp*'DDE and *pp*'DDD were found at trace levels. The concentrations obtained in the industrial area were in all cases the highest ones, indicating a contaminated environment. Sediments from the Coari-Manaus stretch, presented hydrocarbons mainly from biogenic sources. The compound identification from biogenic precursors (α -amyrin, β -amyrin e lupeol) was performed by analyses of biomarkers. The calculation of diagnostic indexes, the statistical analyses (PCA, Spearman) and the investigation of biomarkers have confirmed that part of the input by biogenic sources is a consequence of biomass combustion contribution due to fires in the Amazon area. Some sediment core results revealed not only the evolution trend for sources of biomass combustion, but also the characteristics of recent diagenetic processes.

Keywords

Central Amazon, saturated hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, biomarkers, metals, organochlorine pesticides.

SUMÁRIO

Introdução	23
Capítulo 1: Revisão bibliográfica sobre a Amazônia.	28
Capítulo 2: Possíveis contribuições de fontes de combustão na composição do sedimento superficial de rios e lagos no trecho Coari-Manaus.	34
2.1. Introdução	34
2.2. Área de estudo	37
2.3. Métodos Experimentais	40
2.3.1 Amostragem	40
2.3.2 Metodologia	40
2.3.2.1 Determinações auxiliares	40
2.3.2.2 Análise de hidrocarbonetos	41
2.3.2.3 Hidrocarbonetos saturados	41
2.3.2.4 Hidrocarbonetos aromáticos	42
2.3.2.5 Análise de metais	45
2.3.2.6 Análise estatística	45
2.4. Resultados e discussão	45
4.1 Hidrocarbonetos Saturados	47
4.2 Hidrocarbonetos Aromáticos	51
2.4.1 Fontes predominantes	58
2.4.2. Índices diagnósticos	60
2.4.3. Outras investigações sobre origem pirogênica	70
2.4.4. Metais	72
2.5. Conclusão	75
Capítulo 3: Estudo geocronológico da evolução de hidrocarbonetos em testemunhos	

de lagos de várzea na Amazônia Central	77
3.1. Introdução	77
3.2. Área de Estudo	78
3.3. Métodos experimentais	78
3.3.1. Amostragem	78
3.3.2. Metodologia	81
3.3.3. Análise de ^{210}Pb	81
3.4. Resultados	81
3.4.1. Datação com ^{210}Pb	82
3.4.2. Distribuição ao longo do perfil	83
3.4.3. Avaliação através de índices diagnósticos	87
3.4.4. Correlação com metais	91
3.4.5. Investigação de HPA alquilados	95
3. 5. Conclusão	102

Capítulo 4: Investigação da presença de marcadores geoquímicos em sedimento no trecho Coari-Manaus.

	103
4.1. Introdução	103
4.2. Área de estudo	105
4.3. Métodos Experimentais	106
4.3.1 Identificação de hopanos (m/z 191)	106
4.3.2 Identificação de marcadores moleculares aromáticos	106
4.4. Resultados e discussão	107
4.4.1. Marcadores moleculares petrogênicos	107
4.4.2. Marcadores moleculares aromáticos	110
4.4.2. Ésteres	115
4.5. Conclusão	118

Capítulo 5: Avaliação preliminar da presença de compostos organoclorados em sedimentos de lagos no trecho Coari-Manaus.

	119
5.1. Introdução	119
5.2. Área de estudo	121
5.3. Métodos Experimentais	122
5.3.1. Amostragem	122
5.3.2. Metodologia	122
5.3.3. Extração	122
5.3.4. Fracionamento e limpeza	123

5.3.5. Quantificação	124
5.3.6. Análise instrumental	125
5.3.7. Ajuste do método de análise	127
5.4. Resultados	129
5.4.1 Bifenilas policloradas	132
5.5. Conclusão	134
Capítulo 6: Considerações finais	136
Referências Bibliográficas	140
Anexo I – Concentrações de hidrocarbonetos saturados	151
Anexo II – Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	161
Anexo III – Análise do óleo da Unidade de Produção de Urucu	171
Anexo IV – Concentrações de metais	173
Anexo V – Espectros de massa de marcadores moleculares aromáticos biogênicos identificados nas amostras de sedimento do rio Solimões e lagos no trecho Coari-Manaus	176
Anexo VI – Cromatogramas de hidrocarbonetos saturados	181
Anexo VII – Índices de diagnóstico	190
Anexo VIII – Estruturas moleculares	192

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Demonstração de espécies de diatomáceas com destaque para a dominância de *Aulacoseira granulata* var. *granulata*, *A. granulata* var. *angustissima*, *Eunotia flexuosa*, *Peridinium inconspicuum*, *Urosolenia eriensis* e *U. Longiseta* (Fonte: Mera et al, 2005). 29
- Figura 1.2: Mapa-RisQue98, registro de fogo em 1998 em áreas florestada e em áreas não florestadas suscetíveis a ocorrência de queimadas(Fonte: Nepstad et al. 1998). 31
- Figura 2.1: Área de estudo no rio Solimões, trecho Coari-Manaus (Fonte: imagem Landsat 5/TM, Projeto PIATAM). 39
- Figura 2.2: Cromatogramas: (a) trecho Coari-Manaus -1L, coleta 1 e (b) área industrial -IND2. 51
- Figura 2.3: Distribuição do $\Sigma 16\text{HPA}$ nas estações na primeira e segunda coleta. 53
- Figura 2.4: Distribuição de 16 HPA prioritários, de acordo com a EPA, na coleta I (a) e na coleta II (b). 55
- Figura 2.5: Distribuição de HPA parentais e seus isômeros alquilados na coleta I (a) e na coleta II (b). 56
- Figura 2.6: Distribuição de HPA na área industrial: (a)16 HPA prioritário; (b) HPA parentais e seus isômeros alquilados. 57
- Figura 2.7: Cromatograma de ions total: (a) 3SI e (b) 9UI, coleta I. 59
- Figura 2.8: Cromatograma de ions total: (a) 1LII e (b) 6LII, coleta II. 60
- Figura 2.9: Formação de 1,7 dimetilfenantreno durante a combustão incompleta de madeiras (Benner *et al.* 1995). 64
- Figura 2.10: Perfil cromatográfico do C2Fen em amostras: 2LI – Lago Preto e 9LI – Lago Aruã (trecho Coari-Manaus na coleta 1), comparando com padrão de óleo diesel. 65
- Figura 2.11: Correlações de índices de origem de HPA: (a) $FI/(FI+Pi)$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$; (b) $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ em amostras de sedimento da coleta I e da coleta II no trecho Coari-Manaus. 68
- Figura 2.12: Correlação de índice de origem de HPA de $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$ com $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$ e $C_0/(C_0+C_1)Fen/A$ em amostras de sedimento da

coleta I e da coleta II no trecho Coari-Manaus.	69
Figura 2.13: Análise de componente principal: (a) 5 séries de HPA alquilados e (b) HPA 3-6 anéis.	71
Figura 2.14: Distribuição de metais em sedimento no trecho Coari-Manaus nas duas amostragens.	74
Figura 3.1: Mapa da localização dos lagos onde foram realizadas amostragens de perfil de sedimento no trecho Coari-Manaus.	79
Figura 3.2: Coleta de perfil de sedimento em lagos no trecho Coari-Manaus.	80
Figura 3.3: (a) Taxa de sedimentação pela análise de ^{210}Pb no perfil 6LB . (b) Demonstração de resultados não satisfatórios da análise de ^{210}Pb , no perfil 1LA.	83
Figura 3.4: Teor de Corg, perileno e HPA de origem pirogênica ao longo dos perfis 6LB.	85
Figura 3.5: Teor de C_{org} , perileno e HPA de origem pirogênica ao longo dos perfis 1LA e 1LB.	85
Figura 3.6: Teor de Corg, perileno e HPA de origem pirogênica ao longo dos perfis 2LA e 2LB.	86
Figura 3.7: Distribuição de índices de diagnóstico ao longo dos perfis no Lago Araçá (6LB).	88
Figura 3.8: Distribuição de índices diagnóstico ao longo dos perfis no lago do Baixo (1LA e 1LB).	89
Figura 3.9: Distribuição de índices diagnóstico ao longo dos perfis no Lago Preto (2LA e 2LB).	89
Figura 3.10: Relação de índices com amostras de todos os perfis.	91
Figura 3.11: Distribuição de metais ao longo dos perfis (1LA, 2LA, 6LB).	93
Figura 3.12: Análise do componente principal para distribuição de compostos.	94
Figura 3.13: Análise do componente principal para agrupamentos dos perfis de sedimento.	95
Figura 3.14: Séries de homólogos alquilados nos perfis do Lago Preto(2LB e 2LA).	97
Figura 3.15: Séries de homólogos alquilados nos perfis do Lago do Baixo (1LA e 1LB).	98
Figura 3.16: Séries de homólogos alquilados nos perfis do Lago Araçá (6LB)	99
Figura 3.17: Perfil cromatográfico de $C_1\text{Fen}$, m/z 192 em: (a) OleoU, (b) IND4, (c – f) representação ao longo do perfil de sedimentos de 5, 20, 40, 60 cm de profundidade no Lago Preto (2LB).	100

- Figura 3.18: Perfil cromatográfico de C_2F , m/z 194 em: (a) OleoU, (b) IND4, (c-f) representação ao longo do perfil de sedimentos de 5, 20, 40, 60 cm de profundidade do Lago Preto (2LB). 101
- Figura 4.1: Estrutura de precursor Bacteriohopanotetrol. 104
- Figura 4.2: Estrutura de precursores biológicos. 105
- Figura 4.3: Série de biomarcadores hopanos completamente maturados e recentes em sedimento superficial da área industrial, representados pelas amostras IND2 e IND5. 107
- Figura 4.4: Série de compostos insaturados (C_{27}^- , C_{29}^- , C_{30}^- e C_{31}^-) e marcadores hopanos recentes ($H_{27}\beta$, $H_{29}\beta\beta$, $H_{30}\beta\beta$, $H_{31}\beta\beta$), em sedimento superficial do trecho Coari-Manaus, representados pelas amostras 4SII e 7LII. 108
- Figura 4.5: Cromatogramas íons hopanos 191 ao longo do perfil 2LB. 109
- Figura 4.7: Esquema de etapas de transformações de precursores em derivados píceno e criseno (Adaptado de Bouloubassi & Saliot, 1993 e Simoneit, 2005). 113
- Figura 4.8: Cromatograma de íons parcial contendo: (a) cadaleno, (b) calamaleno e (c) 5,6,7,8-tetrahidrocadaleno em sedimento de 2LI. 114
- Figura 4.9: Estrutura do palmitato de α -amirina, triterpeno esterificado de cadeia longa. 115
- Figura 4.10: Cromatograma total de íons das amostras 2L3A com presença de série homóloga de ésteres de ácidos graxos e cromatograma dos íons m/z 200 (didecanóico, C_{12}), 214 (tridecanóico, C_{13}), 228 (tetradecanóico, C_{14}), 242 (pentadecanóico, C_{15}), 256 (hexadecanóico, C_{16}), 270 (heptadecanóico, C_{17}) e 284 (octadecanóico, C_{18}). 116
- Figura 4.11: Espectro de massa de ésteres didecanóico (C_{12}) e mecanismo de formação com íons característicos (m/z 200 e 201). 117
- Figura 5.1: Demonstração da separação dos compostos em duas frações na análise por CG-DCE: **(I)** F1 com (a) TCMX, (b) HCB (hexaclorobenzendo), (c) heptacloro, (d) aldrina, (e) pp' DDE, (f) mirex (g) octacloronaftaleno (h) PCB em mistura de Aroclor 1254 + PCB29 e PCB209; **(II)** F2 com (i) Lindano(γ HCH), (j) α -endossulfano, (l) dieldrina, (m) endrina, (n) β -endossulfano, (o) pp' DDD e (p) pp' DDDT. 124
- Figura 5.2: Cromatograma de íons de: (a) demonstração de ordem de eluição de pesticidas organoclorados (b) perfil cromatográfico de PCB em Aroclor 1254. 126
- Figura 5.3: Perfil cromatográfico de PCB em misturas industriais Aroclor 1254 e

1260 (Fonte: IOC Manual and Guides 27, 1993)	127
Figura 5.4: Distribuição de <i>pp'</i> DDD no perfil de sedimento ao longo do Lago do Baixo (1LA).	130
Figura 5.5: Perfil cromatográfico de PCB em soluções de padrão certificado de mistura industrial Aroclor 1254 e 1260.	133
Figura 5.6: Perfil cromatográfico em amostras de sedimento para demonstração de contaminação com bifenilas policloradas: (I) IND6, (II) RB2.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Pontos de amostragem de sedimento superficial.	40
Tabela 2.2: Lista de HPA e homólogos alquilados analisados.	44
Tabela 2.3: Valores de concentração (ng g^{-1}) de HPA em MRC NIST 1944.	44
Tabela 2.4: Características físicas e químicas do sedimento superficial.	46
Tabela 2.5: Índices de hidrocarbonetos saturados em amostras de sedimento superficial.	50
Tabela 2.6: Índices de diagnóstico Σ outros 3-6 anéis/ Σ séries Alq e LMW/HMW em sedimento da coleta I e II.	62
Tabela 2.7: Índices de diagnóstico para diferentes fontes de HPA (Yunker et al., 2002).	63
Tabela 3.1: Descrição dos testemunhos.	81
Tabela 3.2: Períodos nos sedimentos depositados no Lago Araçá (6LB).	83
Tabela 3.3: Análise de correlações com teste não paramétrico de Spearman	94
Tabela 5.1: Composição de DDT técnico com diferentes metabólitos.	120
Tabela 5.2: Locais onde foram analisados pesticidas organoclorados.	121
Tabela 5.3: Limites de detecção e repetibilidade de análise (solução padrão de $\sim 50 \text{ ng mL}^{-1}$ injetada 10 vezes no CG-DCE).	128
Tabela 5.4: Repetibilidade do método aplicado para análise de organoclorados.	128
Tabela 5.5: Análise em Material de Referência Certificado (NIST 1944).	129
Tabela 5.6: Valores encontrados para pp' DDE em lagos no trecho Coari-Manaus.	130
Tabela 5.7: Concentrações de organoclorados em ambiente poluído.	131
Tabela 5.8: Limites de referência para controle de qualidade ambiental (Buchman, 1999).	132

LISTA DE SIGLAS E ABREVEAÇÕES

• Siglas e abreviações	
C	CARBONO
CG-DCE	CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE CAPTURA DE ELÉTRONS
CG-DIC	CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA
CG-EM	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA
CO ₂	DIÓXIDO DE CARBONO
EM	ESPECTRO DE MASSA
Eh	POTENCIAL DE OXIREDUÇÃO
HPA	HIDROCARBONETO(S) POLICÍCLICO(S) AROMÁTICO(S)
HS	HIDROCARBONET(S) SATURADO(S)
ICP-MS	PLAMA INDUTIVELMENTE ACOPLADO COM ESPETRÔMETRO DE MASSA
IPC	ÍNDICE PREFERENCIAL DE CARBONO
MCNR	MISTURA COMPLEXA NÃO RESOLVIDA
MRC	MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO
OES	ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA
PCA	ANÁLISE DO COMPONENTE PRINCIPAL
PEL	PROBABLE EFFECTS LEVEL
pH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO
PIATAM III	POTENCIAIS IMPACTOS E RISCOS AMBIENTAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO E GÁS NO AMAZONAS
PM	PESO MOLECULAR
POP	POLUENTE(S) ORGÂNICO(S) PERSISTENTE(S)
REMAN	REFINARIA ISAAC SABÁ DE MANAUS
TESOL	TERMINAL DA PETROBRAS NO RIO SOLIMÕES
t.m.s.	TEMPO DE MASSA SECA
TEL	THRESHOLD EFFECTS LEVEL
u.m.a.	UNIDADE DE MASSA ATÔMICA
USEPA	UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
• Siglas de estações de coleta	
1L	PONTO PIATAM 1 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO DO BAIXIO)
1LA	PONTO DO TESTEMUNHO A NO LAGO DO BAIXIO
1LB	PONTO DO TESTEMUNHO B NO LAGO DO BAIXIO
2L	PONTO PIATAM 2 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO DO PRETO)
2LA	PONTO DO TESTEMUNHO A NO LAGO PRETO
2LB	PONTO DO TESTEMUNHO B NO LAGO PRETO
3S	PONTO PIATAM 3 LOCALIZADO NO RIO SOLIMÕES
4P	PONTO PIATAM 4 LOCALIZADO NA FOZ DO RIO PURUS
4S	PONTO PIATAM 4 LOCALIZADO NO RIO SOLIMÕES
5L	PONTO PIATAM 5 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO ANANÁ)
5S	PONTO PIATAM 5 LOCALIZADO NO RIO SOLIMÕES

6L	PONTO PIATAM 6 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO ARAÇÁ)
6LA	PONTO DO TESTEMUNHO A NO LAGO ARAÇÁ
6LB	PONTO DO TESTEMUNHO B NO LAGO ARAÇÁ
7L	PONTO PIATAM 7 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO DO MARACÁ)
7S	PONTO PIATAM 7 LOCALIZADO NO RIO SOLIMÕES
8LP	PONTO PIATAM 8 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO DO PORQUÊ)
8S	PONTO PIATAM 8 LOCALIZADO NO RIO SOLIMÕES
8LC	PONTO PIATAM 8 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO COARI)
9L	PONTO PIATAM 9 LOCALIZADO EM LAGO (LAGO ARUÃ)
9U	PONTO PIATAM 9 LOCALIZADO NA FOZ DO RIO URUCU
IND	PONTO ÁREA INDUSTRIAL DE MANAUS
RB	PONTO RIO DE JANEIRO - BAÍA DE GUANABARA
• Abrevações de compostos analisados	
A	ANTRACENO
Ace	ACENAFTENO
Aceft	ACENAFTILENO
Al	ALUMÍNIO
BaA	BENZO(A)ATACENO
BaPi	BENZO(A)PIRENO
BbFl	BENZO(B)FLUORANTENO
BghiPe	BENZO(G,H,I)PERILENO
BkFl	BENZO(K)FLUORANTENO
C _{org}	CARBONO ORGÂNICO
C ₁ Cri	C ₁ CRISENOS
C ₂ Cri	C ₂ CRISENOS
Cd	CÁDMIO
C ₁ DBT	C ₁ DIBENZOTIOFENOS
C ₂ DBT	C ₂ DIBENZOTIOFENOS
C ₃ DBT	C ₃ DIBENZOTIOFENOS
C ₁ F	C ₁ FLUORENOS
C ₂ F	C ₂ FLUORENOS
C ₃ F	C ₃ FLUORENOS
C ₂ Fen	C ₁ FENANTRENOS
C ₃ Fen	C ₂ FENANTRENOS
C ₄ Fen	C ₃ FENANTRENOS
C ₄ Fen	C ₄ FENANTRENOS
C ₁ N	1METILNAFTALENO (1MN) 2METILNAFTALENO (2MN)
C ₂ N	C ₂ NAFTALENOS
C ₃ N	C ₃ NAFTALENOS
C ₄ N	C ₄ NAFTALENOS
C ₁ Pi	C ₁ PIRENOS
C ₂ Pi	C ₂ PIRENOS
Cr	CRÔMIO
Cri (C ₀)	CRISENO
Cu	COBRE
DBahA	DIBENZO(A,H)ANTRACENO

DBT (C ₀)	DIBENZOTIOFENO
1,7DMFen	1,7 DIMETILFENANTRENO
2,6DMFen	2,6+3,5 DIMETILFENANTRENO
F (C ₀)	FLUORENO
Fé	FERRO
Fen (C ₀)	FENATRENO
FI	FLUORANTENO
HCB	HEXACLOROBENZENO
Ipi	INDENO(1,2,3-CD)PIRENO
Mn	MANGANÊS
N (C ₀)	NAFTALENO
Ni	NÍQUEL
<i>pp'</i> DDD	<i>para para'</i> DICLORODIFENILDICLOROETANO
<i>pp'</i> DDE	<i>para para'</i> DICLORODIFENILDICLOROETILENO
<i>pp'</i> DDT	<i>para para'</i> DICLORODIFENILTRICLOROETANO
Pb	CHUMBO
PCB	BIFENILA(S) POLICLORADA(S)
Pe	PERILENO
Pi (C ₀)	PIRENO

“Queria ficar vivo para salvar a Amazônia...”
(Chico Mendes)