

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA MULTI-INSTITUCIONAL DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
BIOTECNOLOGIA-PPGBIOTEC

ABINADABIS PARENTES MENDES

VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DOS HPAs DERIVADOS DO PETRÓLEO EM ÁGUAS
DOS RIOS COARI E SOLIMÕES, NO MUNICÍPIO DE COARI/AM

COARI-AM

2023

ABINADABIS PARENTES MENDES

VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DOS HPA_s DERIVADOS DO PETRÓLEO EM ÁGUAS
DOS RIOS COARI E SOLIMÕES, NO MUNICÍPIO DE COARI/AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia-
PPGBIOTEC/UFAM, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Biotecnologia.

Orientador: Dr. Valdir Florêncio da Veiga Junior
Coorientadora: Dra. Klenicy Kazumy de Lima Yamaguchi

Coari-AM

2023

Ficha Catalográfica

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

M538v Mendes, Abinadabis Parentes
Verificação da presença dos HPAs derivados do petróleo em
águas dos rios Coari e Solimões, no município de Coari/AM /
Abinadabis Parentes Mendes . 2023
78 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Valdir Florêncio da Veiga Junior
Coorientadora: Klenicy Kazumy de Lima Yamaguchi
Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Federal
do Amazonas.

1. Petróleo do Urucu. 2. Amazônia. 3. Hidrocarbonetos
Policíclicos Aromáticos. 4. Rios Coari e Solimões. I. Veiga Junior,
Valdir Florêncio da. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ABINADABIS PARENTES MENDES

VERIFICAÇÃO DA PRESENÇA DOS HPAs, DERIVADO DO PETRÓLEO EM ÁGUAS
DOS RIOS COARI E SOLIMÕES, NO MUNICÍPIO DE COARI-AM

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia-
PPGBIOTEC/UFAM, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Mestre em
Biotecnologia.

Aprovado em, 20 de junho de 2023

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Valdir Florêncio da Veiga Junior (Presidente)
Instituto Militar de Engenharia - IME

Prof. Dr. Erasmo Sérgio Ferreira Pessoa Junior (Membro)
Universidade do Estado do Amazonas - UEA

Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira (Membro)
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia - INPA

A minha esposa Mirian e as minhas filhas; Livia e Talita, que me deram total apoio para realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me proporcionou essa oportunidade.

Ao meu Orientador Dr. Valdir Florêncio da Veiga Junior e a minha Coorientadora, Dra. Klenicy Kazumy de Lima Yamaguchi, pelo apoio, paciência e a orientação.

A minha esposa Mirian Lima e as minhas filhas; Lívia e Talita, pelo carinho, amor paciência e apoio que me deram em todos os momentos de realização desse trabalho.

Aos meus pais, as minhas irmãs e todos os meus familiares pelo apoio e incentivo.

A todos os colaboradores pelo apoio na execução das coletas e análise das amostras.

A Universidade Federal do Amazonas - UFAM e ao Instituto de Saúde e Biotecnologia – ISB.

*...por intermédio da palavra de Deus foram criados os céus e a terra, e esta foi formada da água e por meio da água
(2 Pedro 3: 5)*

RESUMO

A exploração de petróleo vem crescendo em vários países a cada ano, em 2020 a exploração rendeu 1,73 trilhões de barris no mundo. Com o avanço da exploração de petróleo em *offshore* do pré-sal brasileiro, o Brasil alcançou em 2015 a 15ª posição no ranking mundial das reservas petrolíferas, os avanços também vêm ocorrendo nas reservas do Estado do Amazonas. Em 2017 as reservas do Urucu, tornou-se a maior produtora de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) do Brasil. Na proporção que cresce a exploração de petróleo no mundo, também aumenta o risco de pequenos e grandes acidentes ambientais com esse produto. Nos primeiros meses de 2019, o Brasil registrou vários derramamentos de óleo cru na região *offshore* brasileira. O derramamento de uma pequena quantidade de óleo no ambiente aquático é capaz de gerar grandes danos a toda vida aquática. O petróleo tem dezenas de milhares de compostos, entre eles estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), no petróleo eles estão dispostos em pequenas quantidades, porém seus níveis de toxicidade são elevados. Entre os HPAs, 16 foram classificados como compostos bioacumuladores, tóxicos e carcinogênicos. O objetivo desse trabalho foi verificar a presença de HPAs derivados do petróleo nas águas dos rios Coari e Solimões, próximo à sede do município de Coari. As primeiras amostras de água foram coletadas no mês de novembro de 2021, período de seca dos rios. A segunda coleta aconteceu no período de cheia, no mês de julho de 2022. Os parâmetros físico-químicos analisados nessa pesquisa foram o pH, temperatura, turbidez, condutividade, cor verdadeira e cor aparente. Os HPAs em estudo nesse trabalho, foram limitados aos compostos deuterados presente no padrão SV Mix Restewk contendo, naftaleno-d8, acenaftileno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 dissolvido em diclometano. Os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de água estão em sua maioria em conformidades com a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005, estabelecidos para águas de classe 2. As análises qualitativas das amostras em CG/MS, não apresentaram a presenças dos HPAs em estudo. Mesmo sem a presença dos HPAs nessas análises e os parâmetros físico-químicos estarem em sua maioria em conformidade com a resolução brasileira, é de suma importância mais estudos na região da petrolífera do Urucu, por ser uma área com grande risco de um desastre ambiental.

Palavras-chaves: Petróleo do Urucu, Amazônia, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Rios Coari e Solimões.

ABSTRACT

Oil exploration has been growing in several countries each year, in 2020 exploration yielded 1.73 trillion barrels in the world. With the advancement of offshore oil exploration in the Brazilian pre-salt, Brazil reached the 15th position in the world ranking of oil reserves in 2015, advances have also been occurring in the reserves of the State of Amazonas. In 2017, the Urucu reserves became the largest producer of Liquefied Petroleum Gas (LPG) in Brazil. As oil exploration grows in the world, the risk of small and large environmental accidents with this product also increases. In the first months of 2019, Brazil recorded several crude oil spills in the Brazilian offshore region. The spillage of a small amount of oil into the aquatic environment is capable of causing great damage to all aquatic life. Oil has tens of thousands of compounds, among them are Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), in oil they are arranged in small amounts, but their levels of toxicity are high. Among the PAHs, 16 were classified as bioaccumulative, toxic and carcinogenic compounds. The objective of this work was to verify the presence of petroleum-derived PAHs in the waters of the Coari and Solimões rivers, close to the seat of the municipality of Coari. The first water samples were collected in November 2021, the dry period of the rivers. The second collection took place during the flood season, in July 2022. The physical-chemical parameters analyzed in this research were pH, temperature, turbidity, conductivity, true color and apparent color. The PAHs studied in this work were limited to the deuterated compounds present in the SV Mix Restewk standard containing naphthalene-d8, acenaphthylene-d10, phenanthrene-d10, chrylene-d12 and perylene-d12 dissolved in dicl methane. The physical-chemical parameters analyzed in the water samples are mostly in accordance with CONAMA Resolution No. 357, of March 17, 2005, established for class 2 water. The qualitative analyzes of the samples in GC/MS did not show the presence of PAHs under study. Even without the presence of PAHs in these analyzes and the physical-chemical parameters being mostly in accordance with the Brazilian resolution, further studies in the Urucu oil company region are of paramount importance, as it is an area with a high risk of an environmental disaster.

Keywords: Urucu Oil, Amazon, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Coari and Solimões Rivers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula para o cálculo de API ($^{\circ}$ API), do <i>American Petroleum Institute</i>	20
Figura 2. Compostos presente no petróleo	22
Figura 3. Reação química na síntese do benzeno, feita por Eilhardt Miseherlich.....	28
Figura 4. Estrutura do benzeno proposta por Kekulé	28
Figura 5. Classificação dos hidrocarbonetos por grupos	29
Figura 6. As estruturas químicas dos 16 HPAs prioritário classificado pela U.S.EPA.....	32
Figura 7. Poliduto no município de Coari	35
Figura 8. Poliduto Urucu-Coari e o Gasoduto de Coari-Manaus	36
Figura 9. Rota de um possível derramamento de petróleo no TESOL.....	37
Figura 10. Imagem de Satélite do TESOL	37
Figura 11. Pontos de coletas em trechos do lago de Coari e do rio Solimões.....	38
Figura 12. Orla da cidade de Coari no período de cheia figura A e seca figura B	39
Figura 13. Cota do Rio Solimões na comunidade do Itapéua em 23/12/2021, com 1131 cm..	40
Figura 14. Cota do rio Solimões na comunidade do Itapéua em 25/11/2022, com 632 cm....	41
Figura 15. Trabalho em campo na imagem A e o encontro do Rio Solimões com o Lago de Coari, imagem B.....	49
Figura 16. Análise físico-química realizada no laboratório na imagem A e <i>in loco</i> na imagem B	51
Figura 17. Extração dos HPAs	52
Figura 18. Frasco de vidro âmbar figura B, as frações do concentrado para análise em CG/MS na figura A	53
Figura 19. Espectro de massa dos 6 padrões deuterados obtidos do cromatograma de íons totais (CG/MS)	63
Figura 20. Cromatograma com os tempos de retenção dos padrões deuterados	64
Figura 21. Cromatogramas dos padrões e das 4 amostras coletadas no período de seca	65
Figura 22. Cromatogramas dos padrões e das 4 amostras coletadas no período de cheia.....	65

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Resultados do pH com desvio padrão nos 4 pontos de coleta.....	56
Gráfico 2. Resultados das análises da temperatura.....	57
Gráfico 3. Resultados das análises do parâmetro Oxigênio Dissolvido	58
Gráfico 4. Resultados da condutividade da água nos pontos de coletas nos períodos de seca e cheia.....	59
Gráfico 5. Resultado das análises da turbidez da água dos pontos de coleta	60
Gráfico 6. Resultados da das análises da cor aparente da água dos pontos de coleta	61
Gráfico 7. Resultados da cor verdadeira da água, nos pontos de coleta.....	62

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Classificação do petróleo de acordo com a densidade API	21
Tabela 2. Composição elementar média do petróleo (% em massa)	21
Tabela 3. Classificação do petróleo por teor de enxofre	23
Tabela 4. Fórmula molecular, massa molar, KOW - coeficiente de partição octanol/água, Sol água - solubilidade em água. Dados obtidos a 20 °C.....	30
Tabela 5. Os 16 HPAs prioritários com suas siglas, números de anéis benzênicos e sua toxicologia	31
Tabela 6. Algumas características do petróleo do Urucu; densidade, enxofre e nitrogênio.....	33
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos para águas de efluentes de classe 2, conforme a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005	46
Tabela 8. Parâmetros de compostos orgânicos; HPAs em águas de efluentes de classe 2, conforme a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005.....	47
Tabela 9. Localização dos pontos de coleta	48
Tabela 10. Informações dos dados climáticos e complementares das amostras	50
Tabela 11. Compostos presente no padrão SV Mix Restewk com seis componentes dissolvido em diclometano	53

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACEN	Acenaftileno
ACENT	Acenafteno
ANTR	Antraceno
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ATE	Alto teor de enxofre
B[a]A	Benzo[a]antraceno
B[b]F	Benzo[b]Fluoranteno
B[a]P	Benzo[a]pireno
B[a,h]A	Dibenzo[a,h]antraceno
B[g,h,i]P	Benzo[g,h,i]perileno
BTE	Baixo teor de enxofre
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease</i>
B[k]F	Benzo[k]Fluoranteno
CAESC	Companhia de Água, Esgoto e Saneamento Básico de Coari
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN	Criseno
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FEN	Fenantreno
FLUO	Fluoreno
FLUOR	Fluoranteno
GC	Cromatografia em Fase Gasosa
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GPS	Sistema de Posicionamento Global
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IND	Indeno[1,2,3-cd]pireno
ISB	Instituto de Saúde e Biotecnologia
NAF	Naftaleno
NBR	Norma Brasileira
MS	Espectrometria de Massa
OD	Oxigênio Dissolvido

OILPOL	Convenção Internacional Para Prevenção da Poluição do Mar por Óleo
RENAM	Refinaria da Petrobras em Manaus
PIR	Pireno
pH	Potencial Hidrogênioônico
RJ	Rio de Janeiro
SWEET	Petróleo doce
SOUR	Petróleo azedo
TePet	<i>Texaco Petroleum Company</i>
TESOL	Terminal Fluvial do Solimões
U.S.EPA	<i>United States Environment Protection Agency</i>
UNT	Unidade de Turbidez
UFAM	Universidade Federal do Amazonas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	Objetivo geral	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
3.1	Petróleo	20
3.2	Contaminação dos recursos hídricos por hidrocarbonetos	23
3.3	Desastres ambientais por hidrocarbonetos	24
3.4	Desastres ambientais na região amazônica causado por petróleo	26
3.5	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	27
3.6	Caracterização da área de estudo	32
3.6.1	Região petrolífera do Urucu	32
3.6.2	Rios Solimões e Coari	33
3.6.3	Gasoduto Urucu-Manaus	34
3.6.4	Escolha dos pontos de coleta	36
3.6.5	Análise dos HPAs em rios	38
3.6.6	Sazonalidade na Bacia Amazônica.....	39
3.7	Metodologia para determinação dos HPAs em águas	41
3.7.1	Métodos de coleta.....	41
3.7.2	Métodos de extração	42
3.7.3	Técnicas de detecção dos HPAs por CG	42
3.7.4	Técnicas de detecção dos HPAs por CG/MS	43
3.8	Fatores físico-químicos da água.....	43
3.8.1	pH	43
3.8.2	Temperatura.....	43
3.8.3	Oxigênio Dissolvido (OD)	44
3.8.4	Condutividade.....	44
3.8.5	Cor	45
3.8.6	Turbidez.....	45

3.9	Parâmetros	45
4	METODOLOGIA.....	48
4.1	Coleta e armazenamento.....	48
4.1.1	Coleta para as análises físico-químicas	49
4.1.2	Coleta para as análises dos HPAs.....	50
4.2	Análise físico-química.....	50
4.3	Extração dos HPAs.....	52
4.4	As condições de análise do Cromatógrafo Gasoso aliado a Espectrômetro de Massa (GC/MS).....	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Análises dos parâmetros físico-químicos da água.....	55
5.1.1	pH	55
5.1.2	Temperatura.....	56
5.1.3	Oxigênio Dissolvido	57
5.1.4	Condutividade.....	58
5.1.5	Turbidez.....	59
5.1.6	Cor Aparente.....	61
5.1.7	Cor Verdadeira	61
5.2	Análises dos HPAS em Cromatógrafo Gasoso aliado a Espectrômetro de Massa (GC/MS).....	62
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
7	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ou óleo cru, também conhecido como ouro negro é um produto não renovável, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), em 2018 o petróleo e seus derivados representou 31,5% da matriz energética mundial. Em 2015, as reservas totais de petróleo no mundo era de 1,70 trilhão de barris, em 2020 aumentou para 1,73 trilhão, a Venezuela detém a maior reserva de petróleo do mundo, seguida pela Arábia Saudita. Com o avanço da exploração de petróleo em *offshore* do pré-sal brasileiro, o Brasil alcançou em 2015 a 15ª posição no ranking mundial das reservas petrolíferas. Os avanços também vêm ocorrendo nas reservas do Estado do Amazonas, onde teve seu início de exploração no ano de 1955 com descoberta da primeira jazida de petróleo no município de Nova Olinda do Norte. Décadas depois deu-se início as atividades na Base Petrolífera do Urucu, município de Coari, no ano de 1988. As reservas do Urucu em 2017, tornou-se a maior produtora de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) do Brasil (GARRIDO, 2007; MARTINEZ; COLACIOS, 2016; BARCZA, 2017; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018; NASCIMENTO et al., 2021; JUNG, 2021; NOGUEIRA; NETO, 2021; SILVEIRA SOUZA, 2021).

Na proporção que cresce a exploração de petróleo no mundo, também aumenta o risco de pequenos e grandes acidentes ambientais. Nas últimas décadas, grandes derramamentos de petróleo vêm acontecendo constantemente, deixando um rastro de destruição no ambiente aquático. Nos primeiros meses de 2019, o Brasil registrou vários derramamentos de óleo cru na região *offshore* brasileira. No mesmo ano, aconteceu o maior desastre ambiental com petróleo já visto no país, foram despejados milhares de toneladas de resíduos oleosos no litoral brasileiro, atingindo 4 mil quilômetros de costa brasileira, 1.009 praias de 11 estados e 55 unidades de conservação, os impactos foram grandes na economia local, na saúde da população e para o meio ambiente foram incalculáveis. Próxima a cidade de Coari encontra-se o Terminal Fluvial do Solimões (TESOL), onde tem alta possibilidade de um acidente com derramamento de petróleo, principalmente durante o abastecimento dos petroleiros que transportam o petróleo até Manaus. Outra ameaça é no escoamento do óleo cru, que ocorre através de dutos, levando o petróleo da base Petrolífera do Urucu até o TESOL. Alguns fatores técnicos, naturais e até criminosos podem romper esses dutos, podendo causar um grande desastre ambiental nessa região da Amazônia brasileira (CARMO; TEIXEIRA, 2020; CIAPPA, 2021; HERMANSSON et al., 2021; SOLOVEVA et al., 2021).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), são formados por dois ou mais anéis benzênicos ligados entre si, eles fazem parte de um grupo que formam várias

configurações de anéis condensado, suas características gerais é o elevado ponto de ebulição e fusão, com baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídeos. Entre os HPAs, 16 foram classificados pelo Instituto Nacional de Câncer como compostos bioacumuladores, tóxicos e carcinogênicos. As exposições a esses compostos podem proporcionar neoplasia (crescimento desordenado das células), com consequências graves ao organismo. Eles são os contaminantes de maior impacto ambiental, devido sua bioacumulação, resistência a degradação e a capacidade de locomoção na água através do vento, das correntes marinhas no mar e da hidrodinâmica dos rios e lagos (LEMOS et al., 2008, EUZEBIO et al., 2019; SOUZA, 2019; MATIAS et al., 2021; SILVA, D. C. P. et al., 2021).

Os recursos hídricos das áreas petrolíferas sempre necessitam de monitoramento, observar os primeiros sinais e agir antes de um desastre maior, torna-se mais viáveis e barato quanto remediar um acidente de proporções gigantesca. Com a necessidade de determinar os limites máximos dos HPAs nos rios e afluentes para o monitoramento, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), publicou em 2005, no Diário Oficial da União a resolução do CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, que estabelece os parâmetros de concentração máximo permitido de HPAs em águas superficiais utilizada em locais de pesca, agricultura e consumo intensivo (BRASIL, 2005; AMBIENTE, 2016).

Esse trabalho tem como hipótese, que os níveis dos HPAs estão elevados nas águas dos rios Coari e Solimões, próximo à sede do município de Coari, por possíveis vazamentos no poliduto do TESOL. Essa pesquisa apresenta três justificativa para sua execução: a primeira, é a necessidade da realização de mais pesquisas dos HPAs em rios da Amazônia brasileira, devido a grande possibilidade de desastres ambientais em regiões petrolíferas, a segunda, permite a possibilidade de ratificar a hipótese de constates e pequenos vazamentos de petróleo nos dutos do TESOL, a terceira, é fomentar os estudos desses compostos na região e incentivar novos pesquisadores a realizar mais pesquisas nessa temática.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Verificar a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos derivados de petróleo nas águas dos rios Coari e Solimões, próximo à sede do município de Coari.

2.2 Objetivos específicos

- Coletar amostras de água dos rios Coari e Solimões nos dois períodos sazonal da região (seca e cheia).
- Realizar as análises físico-química da água.
- Verificar a presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nas amostras de águas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Petróleo

A palavra petróleo etiológicamente provém do latim *pretroleum*, ela é a união de duas palavras, pedra (*petrus*) e óleo (*oleum*). Por definição o petróleo é um combustível fóssil, formado a partir da decomposição da matéria orgânica dos animais e plantas que viveram a milhões de anos atrás, em mares rasos e quentes na região costeira dos continentes. Ele é encontrado no subsolo, impregnado em rochas sedimentares em profundidades que podem variar de poucos metros da superfície podendo chegar até 3 mil metros, tanto em terras secas quanto em terras submersas. O petróleo é um líquido oleoso e rico em hidrocarbonetos, de forma geral apresenta uma coloração escura e sua composição química varia de um lugar para outro (TOHMAS et al., 2004; MILLIOLI, 2009; MARTINS et al., 2015).

Para determinar a qualidade do petróleo é necessário avaliar algumas características físico-química, como a densidade, pressão de vapor, ponto de fluidez, viscosidade, acidez, teor de resinas e asfaltenos, teor de contaminantes e a curva de destilação. Uma das principais características que determina a qualidade do petróleo é a densidade, ela determina que produtos poderão ser produzidos a partir dele. Esse parâmetro também pode determinar se o petróleo é asfáltico, extrapesado, pesado, médio, leve, extra leve e condensado (Tabela 1). Para determinar o grau de densidade do petróleo utiliza-se a densidade *API* ($^{\circ}API$), do *American Petroleum Institute* (Figura 1), (MARTINS et al., 2015; BARCZA, 2017; GAUTO et al., 2016).

Figura 1. Fórmula para o cálculo de API ($^{\circ}API$), do *American Petroleum Institute*

$$API = \frac{141,5}{\text{densidade específica}} - 135,5$$

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de (BARCZA, 2017)

Tabela 1. Classificação do petróleo de acordo com a densidade API

PETRÓLEO	°API
ASFÁLTICO	<15
EXTRA PESADO	15-19
PESADO	19-27
MÉDIO	27-33
LEVE	33-40
EXTRA LEVE	40-45
CONDENSADO	>45

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de (GAUTO et al., 2016; BARCZA, 2017)

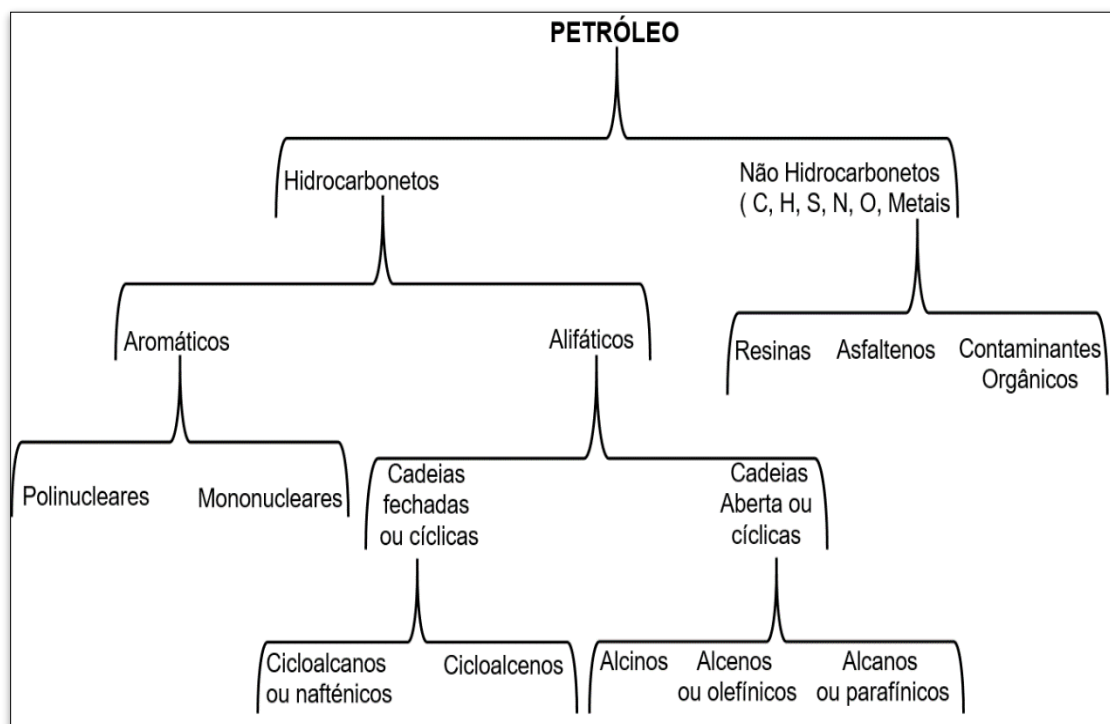
O petróleo é composto por hidrocarbonetos e uma pequena fração de não hidrocarbonetos (Figura 2 e Tabela 2). Ele apresenta grandes quantidades de substâncias em sua composição, são cerca de 40 mil compostos. Uma complexa combinação de hidrocarbonetos com cadeias carbônicas que varia do metano (CH₄), com apenas um átomo de carbono e quatro hidrogênios até compostos com mais de 300 átomos de carbono. Sua composição média elementar é de Carbono, Hidrogênio, Enxofre, Nitrogênio, Oxigênio e metais, (Tabela 2). A presença de compostos com enxofre no petróleo é bastante indesejado, o óleo cru com alto teor de compostos sulfurados aumenta a instabilidade das emulsões, além de emissões do gás de enxofre para atmosfera, o petróleo tem sua classificação por teor de enxofre (Tabela 3), (SILVA, D. C. P. et al., 2021; GAUTO et al., 2016).

Tabela 2. Composição elementar média do petróleo (% em massa)

ELEMENTOS	TEOR EM MASSA (%)
CARBONO	83 – 87
HIDROGÊNIO	10 – 14
ENXOFRE	0,06 – 8
NITROGÊNIO	0,11 – 1,7
OXIGÊNIO	0,10 – 2
METAIS	>0,30

Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (GAUTO et al., 2016)

Figura 2. Compostos presente no petróleo



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (MARTINS et al., 2015)

Nas últimas décadas o Brasil intensificou a exploração de petróleo em águas mais profundas *offshore*. O reservatório do pré-sal brasileiro fica localizado em uma profundidade de água de 1 a 3 mil metros. As jazidas estão localizadas em profundidade de 5 e 7 mil metros abaixo de várias camadas de rochas sedimentares, elas têm aproximadamente 2 mil metros de espessura, alcançando uma área de 800 quilômetros de extensão e 200 quilômetros de largura, indo do Estado do Espírito Santo a Santa Catarina. O petróleo é a matéria prima para vários produtos comercializado nos dias atuais gerando grandes riquezas aos países exploradores, dele são produzidos plásticos, borrachas, tintas, tecidos sintéticos, lubrificantes, combustíveis de aviação, gasolinas, diesel, gás de cozinha e outros. Todos os produtos derivados do petróleo têm alta demanda no mercado interno e mundial, os derivados que produzem energia são os mais valiosos no mercado e muitos países têm esses derivados como sua principal fonte energia. O Brasil tinha em 2020, 51,5 % de sua energia vinda de fontes não renováveis, em 2021 a oferta energética dessas fontes foram de 55,3 %, sendo que o petróleo e seus derivados produziram 34,4 %, indicando um crescimento e que o país ainda tem um percentual alto de dependência dessas fontes (AFONSO; ALMEIDA, 2011; GAUTO et al., 2016; BARCZA, 2017; BEN, 2022).

Tabela 3. Classificação do petróleo por teor de enxofre

TEOR DE ENXOFRE	%
ALTO TEOR DE ENXOFRE (ATE)	>1,0
BAIXO TEOR DE ENXOFRE (BTE)	<1,0
PETRÓLEO DOCE (SWEET)	<0,05
PETRÓLEO AZEDO (SOUR)	> 2,5

Fonte: Elaborado pelo autor, adaptado de (GAUTO et al., 2016)

3.2 Contaminação dos recursos hídricos por hidrocarbonetos

A água é um recurso finito e de toda água existente no planeta terra apenas, 2,5 % é doce e salobra. Os lagos e os rios detêm apenas 0,3 % da água doce os restantes estão em forma de gelo, neve, água subterrânea, pântanos e em solos úmidos. As formas de contaminação desses recursos hídricos por hidrocarbonetos, ocorrem por meios biogênicos e antropogênicos. A introdução dos HPAs de origem antropogênica ocorre através da ação humana no meio ambiente, a fonte biogênica acontece por ações naturais; geológicas, flora superiores e a biota. As atividades antrópicas são as principais formas de introdução dos HPAs no ambiente aquático. A contaminação antrópica ocorre por derramamentos de petróleo e seus derivados, o lançamento das descargas industriais, esgoto doméstico, água residuais, escoamento agrícola, combustão de combustível fósseis, tráfegos dos grandes navios e das embarcações de pequeno e médio porte (WEBER et al, 1998; NASCENTES; COSTA, 2011; COSTA et al., 2020; ANGULO-CUERO et al., 2021; RIZZI et al., 2021).

As principais fontes de contaminação dos rios brasileiros são as atividades de mineração, agricultura, industrial e o lançamento do esgoto domésticos pelas as regiões metropolitanas. Nas décadas de 80 e 90, a mineração no Brasil despejou quase 200 mil toneladas de contaminantes no meio ambiente. A falta de tratamento do esgoto e o seu despejo nos rios e afluentes faz com que esses ambientes aquáticos fiquem com grandes quantidades de poluentes, elevando os níveis de HPAs. O processo de refino de petróleo é um potencial poluidor por usar técnicas e equipamentos de tecnologia não ecológica. Essas técnicas consomem uma grande quantidade de água, que vai sendo contaminada no decorrer de todo processo, sendo desprezada no ambiente de forma incorreta, além de lançar gases tóxicos para a atmosfera. As queimas das florestas em larga escala é outra forma de introdução dos HPAs, que vem crescendo e colocando em risco as comunidades marinhas de peixes, bentônicas, algas

e mamíferos (WASSERMAN et al., 2001; AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA, 2005; MEIRE et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2017; HERMANSSON et al., 2021; NOGUEIRA; NETO, 2021; RIZZI et al., 2021).

Existe uma necessidade de realizar estudos voltado a utilização de cada derivado do petróleo e assim diminuir a emissão dos HPAs no meio ambiente. O derramamento de uma pequena quantidade de óleo no ambiente aquático é capaz de gerar grandes danos a toda vida marinha, os peixes terão dificuldades de respirar pela presença do óleo em suas brânquias, as aves, mamíferos, quelônios e todos os animais que vive e depende desses ambientes, serão impactados diretamente e indiretamente. As exposições dos microrganismos aos compostos mutagênicos podem desencadear grandes desequilíbrios na vida aquática. Uma vez que esses contaminantes são de alguma forma despejada em mares, rios e afluentes, causando impactos imediatos ao ecossistema. A longo prazo os HPAs mais pesados ficam retidos no fundo dos rios fazendo um depósito de contaminante, onde continua poluindo o local por muito tempo. Na corrida para remediar os impactos causados por derramamentos de petróleo em regiões petrolífera, vários países nos últimos anos vêm se destacando em usos de novas tecnologia e da biotecnologia, com intuito de manter a qualidade de seus recursos hídricos. Eles buscam soluções e alternativas para a recuperação de ambientes aquáticos que foram poluídos (CUNHA, 2010; LIMMER 2018; ASEMANI; RABBANI, 2020; LINS et al., 2020; RIBAS et al., 2021; SOLOVEVA et al., 2021).

3.3 Desastres ambientais por hidrocarbonetos

A poluição proveniente de combustíveis fósseis é uma preocupação política de vários países, principalmente em áreas costeiras devido os grandes desastres ambientais que vêm ocorrendo em diversos países, em especial os exploradores de petróleo. Esses países estão sempre em eminência de um desastre ambiental com o derramamento de petróleo. As jazidas de petróleo são encontradas em ambientes aquáticos e terrestres, o mais vulnerável entre eles é o aquático. Um derramamento de óleo cru nesse ambiente, trazem consequências irreparáveis as espécies marinhas e uma difícil recuperação em todos os locais afetados. Com o aumento das demandas por petróleo, as empresas exploradoras aumentam a aquisição de mais plataformas, navios petroleiros e fazem mais perfurações de poços em busca de novas jazidas. Para alcançar as jazidas mais profundas no mar é necessário acrescentar mais dutos para levar o petróleo até plataforma, aumentando a possibilidade de um rompimento. Com a escalada da produção e o aumento do fluxo de petroleiros transportadores, potencializa o risco de acidentes

com essas embarcações, por um vazamento no casco, um erro de procedimento ou um naufrágio (BARBOZA; FREITAS, 2019; NANDIMANDALAM; GUDE, 2019; MIRJANI; SOLEIMANI; SALARI, 2021; NASCIMENTO et al., 2021).

Nos anos 50 do século XX, o derramamento de óleo por navios chamou à atenção e começou a ser observado. Foi identificado que a presença desse produto era um potencial poluidor de água e da vida marinha. Em 1954, o óleo foi reconhecido como um grande poluidor ambiental na Convenção Internacional Para Prevenção da Poluição do Mar por Óleo (OILPOL), ocorrido na Inglaterra. Os derramamentos de pequenas quantidades de derivados do petróleo são contínuos, isso pode ocorrer por um acidente náutico que chegam a afundar embarcações, falhas em procedimento de retirada dos derivados, colisão entres barcos, incêndios em embarcações e em postos de abastecimentos fluviais. Os derramamentos de petróleo e seus derivados de grandes proporções é quem ganha destaca com pesquisadores e à mídia. Esses grandes desastres levam as autoridades governamentais a buscarem medidas para evitar novos acidentes (DE NORONHA et al., 2018; SOUZA et al., 2018; EUZEBIO; RANGEL; MARQUES, 2019).

Entre os grandes desastres ambiental com o derramamento de petróleo destaca-se o da Exxon Valdez, no Alaska em 1989 que despejou cerca de 43 mil m³ de petróleo, uma década depois, no ano de 2002, na Espanha, ocorreu o derramamento de Prestige. No ano de 2006, o desastre foi nas Ilhas Guimaras das Filipinas, no ano seguinte 2007, aconteceu na Inglaterra com um navio de carga MSC Napoli que ficou encalhado e derramou cerca de 200 toneladas de óleo em trechos da costa da França e da Inglaterra. Em 2010, houve uma grande explosão na plataforma Deepwater Horizon, no golfo do México, despejando 800 mil toneladas de óleo cru na região. Outro grande derramamento de óleo ocorreu em 2012, no golfo de Taranto na Itália (PALINKAS et al., 2004; MORENO et al., 2011; ROTKIN ELLMAN; WONG; SOLOMON, 2012; CARLS et al., 2016; CRISAFI et al., 2016; SHORT, 2017; UNO et al., 2017; HUETTEL et al., 2018; STRINGFIXER, 2022; WIKI, 2022).

O Brasil teve o registro do primeiro caso de derramamento de petróleo no ano de 1960, na explosão do navio petroleiro Sinclair Petrolore. No litoral paulista ocorreu o derramamento de seis mil toneladas de óleo, no canal de São Sebastião nos anos de 1974, com o navio Takimiya e em 1978, com o Brazilian Marina. No ano de 2011, ocorreu a ruptura em um dos poços da Chevron, na bacia de Campos/RJ, com o vazamento de 600 mil litros de óleo cru, por mais de vinte dias, em 2013, um erro técnico em um terminal da Petrobrás derramou 3.500 litros de combustível marítimo. Em 2015, ocorreu um vazamento de gás natural na cidade de Cubatão que intoxicou 80 pessoas, em janeiro de 2019, um furo em uma plataforma permitiu o

vazamento de 4.900 litros de óleo no mar, na região de Macaé, Rio de Janeiro. No Estado do Espírito Santo, 260.000 litros de óleo vasaram durante a transferência entre a plataforma e um navio cargueiro (WEBER; ZANARDI; CARUSO BÍCEGO, 1998; MARTINEZ; COLACIOS, 2016; EUZEBIO; RANGEL; MARQUES, 2019; IBAMA, 2019)

No mês de agosto de 2019, grandes quantidades de manchas de petróleo de origem desconhecida começaram a ser vista no litoral nordestino, chegando a alcançar posteriormente os litorais dos estados do Espírito Santo e do Rio de Janeiro. A quantidade de petróleo despejado chegou aproximadamente a 5 mil toneladas. A partir desse acidente de grande repercussão na mídia nacional e internacional a população brasileira percebeu o quanto é impactante e desastroso o derramamento de petróleo e seus derivados no meio ambiente (CARMO; TEIXEIRA, 2020; DA SILVA SANTOS et al., 2021; SILVA L. R. C. et al., 2021; MAGALHÃES et al., 2022).

3.4 Desastres ambientais na região amazônica causado por petróleo

A Amazônia Continental é compartilhada por nove países da América do Sul; Guiana, Venezuela, Guiana Francesa, Suriname, Colômbia, Peru, Equador, Bolívia e o Brasil que detém 67,1 % dos direitos políticos, 60,7 % dos critérios ecológicos e 63,3 % dos recursos hidrográficos, o qual é formado pela bacia do rio Amazonas e seus numerosos afluentes. A Amazônia Continental tem em seus recursos hídricos o equivalente a 15 % de toda água doce utilizável do planeta. Um derramamento de petróleo e seus derivados de grandes proporções em um dos afluentes ou mesmo no próprio rio Amazonas pode comprometer uma grande área da bacia hidrográfica. Países como o Brasil, Equador, Bolívia, Peru, Colômbia e Venezuela, que são os principais exploradores de petróleo da América do Sul, apresentam constates derramamento de petróleo em seus territórios, comprometendo seus recursos hídricos (MONALDI, 2010; ARAGÓN, 2018; LIMMER, 2018).

Dos anos de 1964 até 1990, a Amazônia equatoriana sofreu um grande desastre ambiental e social, o caso ocorreu durante as perfurações piloto de centenas de poços e suas piscinas de rejeitos oleosos, realizada pela *Texaco Petroleum Company* (TePet). Essas piscinas foram abandonadas sem a limpeza dos rejeitos, deixando no meio ambiente centenas de barris de petróleo, que contaminaram 5 mil quilômetros de terra, águas superficiais e subterrâneas, destruindo a fauna e a flora local. Na Amazônia peruana o derramamento de petróleo vem sendo constantemente observado, foram aproximadamente 112 despejos, entre os anos de 2011 a 2018, impactando diretamente todo ecossistema local e a saúde da população moradora das

áreas contaminadas. Nesses locais a contaminação do solo e dos recursos hídricos provocaram a morte dos peixes e dos animais silvestres, que consumiram a água e o vegetais contaminados pelo petróleo (ZAMBRANO; POZO, 2013; LOZA et al., 2019; GONZALES et al., 2022).

Outro grande desastre ocorrido na Amazônia peruana aconteceu nos anos de 2000 e 2010, na cidade peruana Kukama Kukamaria, ela foi impactada nesses dois anos com grandes derramamentos de petróleo em seus recursos hídricos. A comunidade local além de perder sua principal fonte de renda, que era a venda do pescado, não tinham peixes no rio suficiente para a supri suas próprias necessidades alimentar. As águas do rio Marañón ficaram impróprias para a irrigação dos cultivos, o consumo humano e inabitáveis aos peixes e os mamíferos. Em consequência do desastre, ocorreu um grave comprometimento do abastecimento de água e dos alimentos na cidade (GRADOS; PACHECO, 2016).

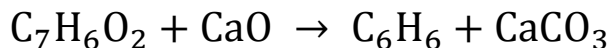
Na região amazônica a logística é um fator a ser considerado, chegar a um local de difícil acesso pode levar muito tempo. Identificar e corrigir um vazamento de petróleo de um duto com centenas de quilômetros em uma região tão vasta, pode levar dias e os impactos causados para aquelas localidades podem ser catastróficos. Dentro da Amazônia brasileira, no Estado do Amazonas na região do médio Solimões está localizada a cidade de Coari, ela tem em seu território a exploração de petróleo e gás natural na província Petrolífera de Urucu, com 740 quilômetros de gasoduto, desses 140 são submersos. São centenas de quilômetros de dutos no centro da floresta amazônica, cortando vários cursos de água, igarapés e rios. Nos últimos anos a exploração de petróleo e gás no Estado do Amazonas vem crescendo, em vários municípios estão sendo instaladas novas bases petrolífera, principalmente na região leste do Estado. Todas as áreas com bases petrolíferas, tem um grande potencial em acidentes e desastres ambientais, eles podem ocorrer por falta de manutenção nos dutos, erros em procedimentos técnicos de segurança e até desastre naturais que podem danificar os oleodutos, (PIATAM, 2008; IBGE, 2010; LOPES; PIEDADE, 2010; SILVA JUNIOR; SANTOS, 2014; AMBIENTE, 2016).

3.5 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

O composto que está na origem da família dos hidrocarbonetos é o benzeno. Ele foi identificado pela primeira vez em 1834, pelo químico alemão Eilhardt Miseherlich na Universidade de Berlim, onde ele por aquecimento sintetizou o benzeno a partir do ácido benzóico com o óxido de cálcio, essa reação é demonstrada na (Figura 3). No final do século XX, o químico também alemão Friedrich Augusto Kekulé Von Stradnitz, propôs a estrutura do

benzeno, (Figura 4). O benzeno é uma molécula cíclica (de cadeias fechadas), de origem orgânica que apresenta seis carbonos e seis hidrogênios na sua estrutura, com a fórmula C_6H_6 , (SOLOMONS, 2001; DE SÁ CARNEIRO, 2010).

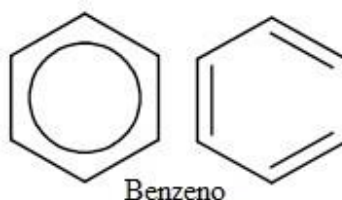
Figura 3. Reação química na síntese do benzeno, feita por Eilhardt Miseherlich



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (SOLOMONS, 2001)

Os hidrocarbonetos são classificados em aromáticos e alifáticos, (Figura 5). Os aromáticos apresentam sempre estruturas cíclicas (fachada), com ligações duplas alternadas e as ligações simples em torno do anel. Eles estão divididos em mononucleares, quando apresentam apenas um anel de benzeno e polinucleares, com vários anéis benzênicos, os alifáticos são hidrocarbonetos saturados como; alcanos, alcenos, alcinos e alicíclicos. Pela Regra de Huckel os compostos aromáticos têm um número determinado de elétrons π , onde cada dupla ligação tem dois elétrons π , aplicando a formula de Huckel onde $4n+2 = n^\circ$ de elétrons π , um anel que tenha ligação conjugada de dupla e simples, é considerado um aromático quando o valor de (n), for um número inteiro (BRUICE, 2006; DE SÁ CARNEIRO, 2010; VOLLHARDT; SCHORE, 2013).

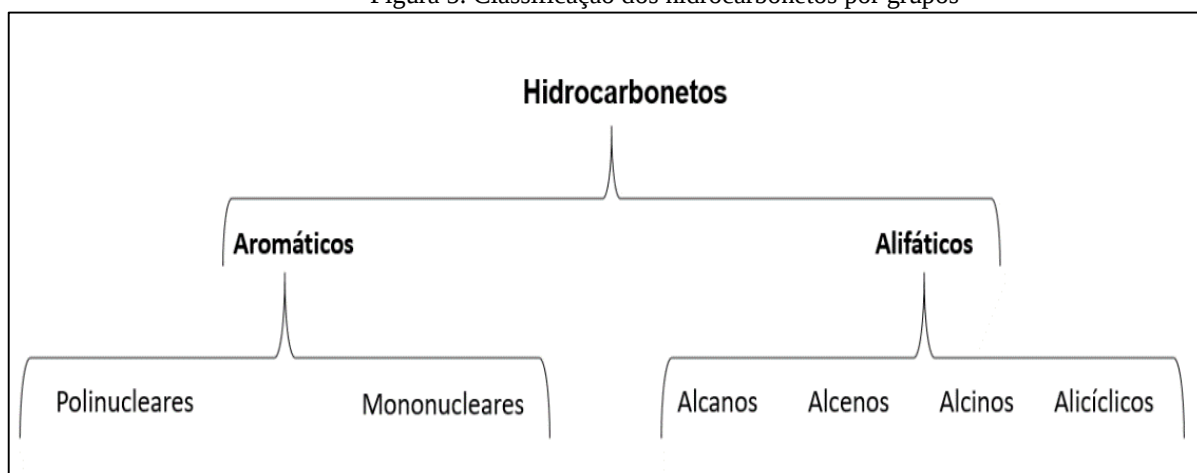
Figura 4. Estrutura do benzeno proposta por Kekulé



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (SOLOMONS, 2001)

As estruturas orgânicas que apresentam dois ou mais anéis benzênicos com formas lineares, angulares ou agrupadas, são chamados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), (Tabela 5 e Figura 6). Os HPAs pertencem a um grupo de compostos que formam um grande número de anéis condensados, são compostos que apresentam baixa solubilidade em água e alta solubilidade em lipídios, essa alta solubilidade, permite que eles sejam facilmente absorvidos pelo organismo. Em geral quanto maior é o número de anéis benzênicos na molécula, menor é a sua solubilidade em água e maior em lipídios, com o $\log K_{ow}$ maior que 1, demonstrando sua alta afinidade lipofílica. A volatilidades dos HPAs é determinado por sua massa molar, no geral quanto menor é a massa, mais volátil é o composto e apresenta maior pressão de vapor (Tabela 4), (LEMOS et al., 2008; MATIAS et al., 2021).

Figura 5. Classificação dos hidrocarbonetos por grupos



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (SOLOMONS, 2001)

Os HPAs podem ser de origens pirogênicas, biológicas e petrogênicas. Os de origem pirogênicas são formados por meio de pirólise que provem da combustão incompleta da matéria orgânica, essas formações são bastante complexas e variáveis, onde depende muito da temperatura e da pressão. Geralmente eles estão relacionados com a fuligem liberada durante o processo de combustão em temperaturas que variam de 350 °C a mais de 1200 °C. Os HPAs de origem biológicas ocorrem através da síntese de determinadas bactérias e plantas ou por degradação da matéria orgânicas, essas origens ocorrem principalmente em regiões remotas e tropicais com baixo impacto ao meio ambiente. Os HPAs de origem petrogênicas tem sua formação de forma lenta em temperaturas baixas de 100 °C a 150 °C, esse processo ocorre durante milhões de anos, dando origem ao combustível fóssil (LOPES; ANDRADE, 1996; SOUZA, 2019).

Tabela 4. Fórmula molecular, massa molar, KOW - coeficiente de partição octanol/água, Sol água - solubilidade em água. Dados obtidos a 20 °C

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR	SOL ÁGUA (MG L ⁻¹), 25°C	PRESSÃO DE VAPOR (PA), 25°C	LOG Kow
NAFTALENO	C ₁₀ H ₈	128	31,70000	1,04 X 10 ⁻¹	3,37
ACENAFTILENO	C ₁₂ H ₈	152	16,10000	8,9 X 10 ⁻¹	4,07
ACENAFTENO	C ₁₂ H ₁₀	154	3,93000	2,9 X 10 ⁻¹	3,92
FLUORENO	C ₁₃ H ₁₀	166	1,98000	9,0 X 10 ⁻²	4,18
FENANTRENO	C ₁₄ H ₁₀	178	1,29000	1,6 X 10 ⁻²	4,57
ANTRACENO	C ₁₄ H ₁₀	178	0,07300	8,0 X 10 ⁻⁴	4,54
FLUORANTENO	C ₁₆ H ₁₀	202	0,26000	1,2 X 10 ⁻³	5,22
PIRENO	C ₁₆ H ₁₀	202	0,13500	6,0 X 10 ⁻⁴	5,18
BENZO[A]ANTRACENO	C ₁₈ H ₁₂	228	0,01400	2,8 X 10 ⁻⁵	5,61
CRISENO	C ₁₈ H ₁₂	228	0,00200	8,4 X 10 ⁻⁵	5,91
BENZO[B]FLUORANTENO	C ₂₀ H ₁₂	255	0,00120	6,7 X 10 ⁻⁵	6,12
BENZO[K]FLUORANTENO	C ₂₀ H ₁₂	252	0,00076	1,3 X 10 ⁻⁸	6,84
BENZO[A]PIRENO	C ₂₀ H ₁₂	252	0,00380	7,3 X 10 ⁻⁷	6,50
INDENO[1,2,3-CD]PIRENO	C ₂₂ H ₁₂	276	0,06200	1,3 X 10 ⁻⁸	6,58
DIBENZO[A,H]ANTRACENO	C ₂₂ H ₁₄	278	0,00026	1,3 X 10 ⁻⁸	6,50
BENZO[G,H,I]PERILENO	C ₂₂ H ₁₂	276	0,00026	1,4 X 10 ⁻⁸	7,10

Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (LEITE, 2008)

Os HPAs chegam ao meio ambiente por fatores biogênicos e antropogênicos, podendo permanecer por muito tempo devido sua estabilidade. Muitas são as formas de entrada dos HPAs no meio ambiente, eles são inseridos através do petróleo e seus derivados, combustão incompleta, incêndios florestais, fossas de petróleo naturais, pirólise da matéria orgânica, carvão, madeira, reações químicas nos seres vivos e erupções vulcânicas. A forma mais impactantes de introdução do HPAs ao meio ambiente é através de ações antrópicas como a queima incompleta nas indústrias, acidentes com derramamento de petróleo, queima de resíduos, esgoto sem tratamento, cigarros e o cozimento de alimentos (READMAN, 2002; INES et al., 2013; CARVALHO, 2016; SOLOVEVA et al., 2021).

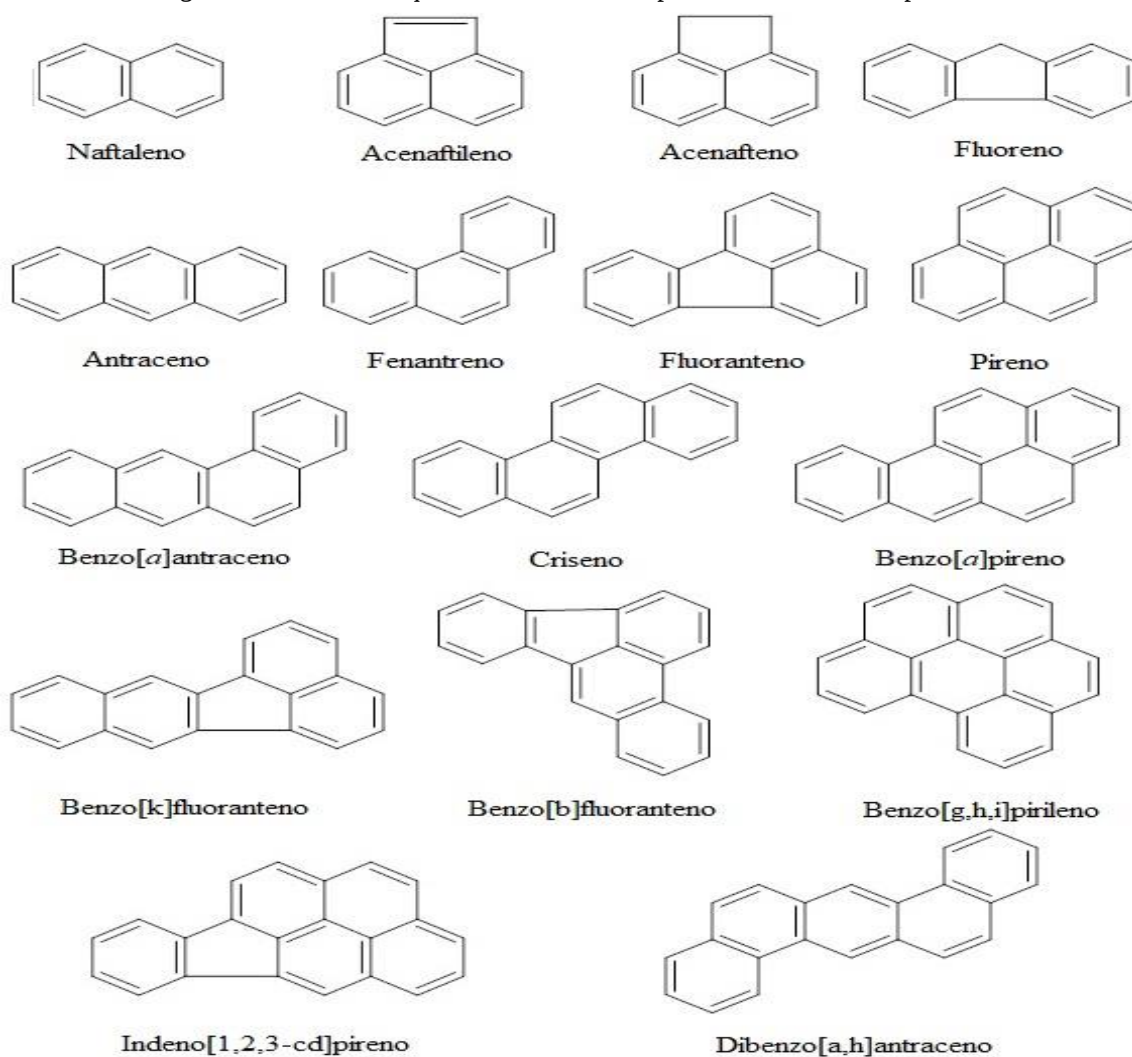
Tabela 5. Os 16 HPAs prioritários com suas siglas, números de anéis benzênicos e sua toxicologia

SUBSTÂNCIAS	SIGLAS	NÚMEROS DE ANÉIS BENZÊNICOS	TOXICOLOGIA
Naftaleno	NAF	2	Tóxico
Acenaftileno	ACEN	2	Mutagênico
Acenafteno	ACENT	2	Mutagênico
Fluoreno	FLUO	2	Mutagênico
Fenantreno	FEN	3	Tóxico e mutagênico
Antraceno	ANTR	3	Mutagênico
Fluoranteno	FLUOR	3	Carcinogênico e mutagênico
Pireno	PIR	4	Carcinogênico e mutagênico
Benzo[a]antraceno	B[a]A	4	Carcinogênico e mutagênico
Criseno	CSN	4	Carcinogênico e mutagênico
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F	4	Carcinogênico e mutagênico
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	4	Carcinogênico e mutagênico
Benzo[a]pireno	B[a]P	5	Carcinogênico e mutagênico
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	5	Carcinogênico
Dibenzo[a,h]antraceno	B[a,h]A	5	Carcinogênico e mutagênico
Benzo[g,h,i]perileno	B[g,h,i]P	5	Carcinogênico

Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (LOPES, 2010)

Os HPAs no petróleo estão dispostos em pequenas quantidades, porém seus níveis de toxicidade são elevados. Uma lista de poluente de interesse prioritário emitida pelas agências americanas; *Agency for Toxic Substances and Disease* (ATSDR) e a *United States Environment Protection Agency* (U.S.EPA), classificaram 16 HPAs como principais elementos de estudos, pelos efeitos de toxicidade ao meio ambiente e a saúde humana. Os HPAs são tóxicos, bioacumuladores e carcinogênicos para os animais e as pessoas (Tabela 5). Os principais HPAs são; Acenaftileno (ACEN), Acenafteno (ACENT), Antraceno (ANTR), Criseno (CSN), Fluoreno (FLUO), Fluoranteno (FLUOR), Fenantreno (FEN), Naftaleno (NAF), Pireno (PIR), Benzo[a]antraceno (B[a]A), Benzo[g,h,i]perileno (B[g,h,i]P), Benzo[a]pireno (B[a]P), Benzo[b]Fluoranteno (B[b]F), Indeno[1,2,3-cd]pireno (IND), Benzo[k]Fluoranteno (B[k]F) e Dibenzo[a,h]antraceno (B[a,h]A), (Tabela 5 e Figura 6), (DA SILVA et al., 2006; U.S. HHS, 2019; RODRIGUEZ-GIL et al., 2021).

Figura 6. As estruturas químicas dos 16 HPAs prioritário classificado pela U.S.EPA



Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (LOPES, 2010)

3.6 Caracterização da área de estudo

3.6.1 Região petrolífera do Urucu

A Bacia sedimentar *onshore* da região Amazônica é uma grande produtora de petróleo e principalmente de gás natural e GLP, formada pela Bacia do Amazonas, Bacia do Solimões e Bacia do Parnaíba. A Bacia do Amazonas abrange os Estados do Pará e Amazonas, classificada como uma bacia paleozoica do tipo intracratônica, com 620 mil quilômetros quadrados, situada entre o Escudo das Guianas e o Escudo Brasileiro, tem limite ocidental com Bacia do Solimões e oriental no Rifte Mesozoico de Marajó, a Bacia do Solimões do tipo intracratônica tem aproximadamente 600 mil quilômetros quadrados, localizada na sua íntegra no Estado do Amazonas, com limites nos escudos das Guianas e Central Brasileiro, Arcos do Purus e Iquitos,

e a Bacia do Parnaíba é classificada como intracontinental cratônica composta complexa, seus limites são pelo Arco de Ferrer-Urbano, Fossa de Marajó, Bacia de São Francisco e Bacia dos Lençóis (FILHO et al., 2007, JUNG, 2021).

As Bacias sedimentares do Baixo Amazonas, Médio Amazonas e Alto Amazonas são regiões que contem reservas naturais de petróleo e gás, essas Bacias estão em constante estudo para descoberta de novas jazidas e avaliação de seu potencial produtivo. A exploração de hidrocarbonetos nas duas principais reservas de petróleo e gás natural do Amazonas, teve início em 13 de março de 1955, com a descoberta a primeira jazida do Estado, localizada no município de Nova Olinda do Norte. Posteriormente na década de 80, a exploração ocorreu na região do Urucu, município de Coari. A base do Urucu é a maior província petrolífera terrestre (*onshore*) brasileira, ela é uma das maiores produtoras de gás natural no Brasil. No ano 2017, distribuiu um volume médio de 3,2 milhões m³/dia de gás natural para região norte. A grande produção de gás natural se dá pela qualidade do petróleo presentes nas jazidas do urucu. O petróleo retirado da bacia do Solimões no urucu é considerado o mais leves do Brasil, com baixa presença de enxofre (Tabela 6). Normalmente quanto maior é a densidade do óleo cru, maior é o teor de enxofre. O petróleo do Urucu é ideal para produção de gasolina, óleo diesel, nafta petroquímica e o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), o gás de cozinha, (GARRIDO, 2007; SILVA JUNIOR; SANTOS, 2014; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018; JUNG, 2021; NOGUEIRA; NETO, 2021).

Tabela 6. Algumas características do petróleo do Urucu; densidade, enxofre e nitrogênio

PARÂMETROS	VALOR	VALOR DE REFERÊNCIA
GRAU DE DENSIDADE	46,4	<15 - >45 (°API)
TEOR DE ENXOFRE	0,05	0,06 – 8 (%)
TEOR DE NITROGÊNIO	0,00	10 – 14 (%)

Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (GAUTO et al., 2016)

3.6.2 Rios Solimões e Coari

O território brasileiro tem 12 % de toda água doce superficial disponível no globo terrestre. A região hidrográfica do Estado do Amazonas tem 73 % de vazões de todo os rios que estão dentro do território brasileiro. O Estado do Amazonas é cortado do oeste a leste pelo rio Solimões, com mais de 6.000 quilômetros da sua nascente até seu deságue no oceano atlântico, sendo o maior complexo hídrico da terra, com 200.000 m³ de descarga de água por segundo,

(GIATTI, 2007; SOUSA, 2008; RAMALHO et al., 2010; BRASIL, 2012; BITTENCOURT; DE PAULA, 2014; ARCOS; CUNHA, 2021).

As águas dos rios da Bacia Amazônica têm características químicas distintas, devido ao clima, a vegetação, a geologia e a geomorfologia. O seu maior rio nasce nas cordilheiras do Andes e entra no Brasil na divisa com o Peru, no decorrer de seu percurso recebe dois nomes, Rio Solimões e Rio Amazonas. Da sua entrada no Brasil até ao Encontro das Águas na cidade de Manaus, é denominado de Rio Solimões, do encontro das águas até seu desague no Oceano Atlântico é chamado de Rio Amazonas, seu canal principal corre quase paralelo a linha do Equador do Oeste para o Leste. A “água branca” como é classificada as águas do rio Solimões, sua cor e seu aspecto turvo é devido à grande quantidade de sedimentos em suspensão de argilas, siltes e areias finas, eles estão presente em maior quantidade no período de cheia, a presença desses materiais particulados em suspensão enriquece o rio em nutrientes e eletrólitos, com isso suas águas têm seu pH próximo a neutralidade (FRANZINELLI, 2011; SILVA et al., 2011).

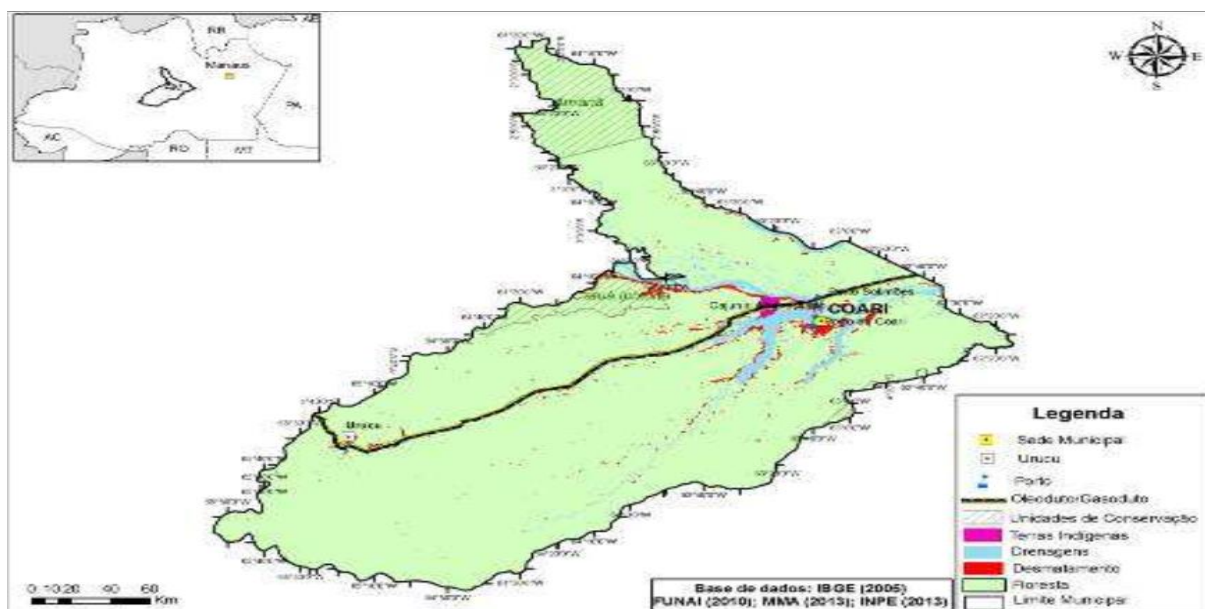
O principal rio do município de Coari, é o rio Coari, com a cor de suas águas classificada de “águas pretas”, uma cor escura marrom avermelhada, essa característica é devido a presença de substâncias fúlvicas e húmicas dissolvidas, com alto teor de K^+ e Na^+ e pobre em eletrólitos, que acarreta em águas mais ácida que as brancas. O rio Coari ao receber o desague de rios menores e igarapés ao longo de todo o seu percurso forma o grande Lago de Coari que banha a cidade, ele é o principal acesso a sede do município, logo após banhar a cidade encontra-se com o rio Solimões. Alguns cursos de água que desagua no Lago de Coari estão dentro do perímetro urbano, seus principais são os igarapés do Pera e do Espírito Santo, eles levam toda a carga de drenagem da cidade ao Lago de Coari. A presença desses cursos de água em áreas urbana é comum nas cidades da região amazônica, entretanto eles drenam toda carga de esgoto até os rios, podendo influenciar na composição química da água (QUEIROZ et al., 2009)

3.6.3 Gasoduto Urucu-Manaus

A cidade de Coari, distante de Manaus 463 quilômetros em via fluvial e 363 quilômetros em linha reta, sua população no censo de 2010 era de 75.965 habitantes, em 2017 o IBGE estimou em 84.762 moradores. O município tem um território de 57.922 km², localizado na região do Médio Solimões, no coração da floresta Amazônica, nele está localizado em uma importante região de exploração de petróleo e gás natural na província Petrolífera de Urucu, com início de suas atividades de em 1988. São 740 quilômetros gasoduto em Urucu,

esses dutos ligam os poços dos polos Araracanga e Juruá, local de processamento do óleo cru, gás natural e GLP (Figura 7 e Figura 8), (PIATAM, 2008, SOLER, 2009, IBGE, 2010, AMAZONAS, 2018).

Figura 7. Poliduto no município de Coari



Fonte: (DA SILVA JUNIOR; SANTOS, 2015)

O poliduto da petrolífera possui 279 quilômetros de extensão da produção ao TESOL, esse terminal está localizado a margem direita do Rio Solimões, a 16 quilômetros da sede do município de Coari (Figura 7 e Figura 8). No ano de 2006, iniciaram as obras de construção do trecho do gasoduto Coari-Manaus, com cerca de 383 quilômetro até a Refinaria da Petrobras em Manaus (RENAM), e atualmente são 802 quilômetros de gasoduto das jazidas da Bacia do Solimões, passando pelos territórios das cidades de Coari, Codajás, Anori, Anamã, Caapiranga, Manacapuru, Iranduba até chegar em Manaus (Figura 8), (PIATAM, 2008; LOPES; PIEDADE, 2010; DA SILVA JUNIOR; DOS SANTOS, 2015; DANTAS, 2015; AMBIENTE, 2016; MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

O mapa detalha a bacia do Rio Araracanga, destacando a infraestrutura de gás natural. A principal rede de gasodutos, a Gasoduto Coari-Manaus, é mostrada em vermelho, com uma ramificação para a Gasoduto Urucu-Coari. Áreas verdes representam reservas biológicas e indígenas, enquanto áreas azuis indicam campos de óleo e gás. O Polo Jurua e a cidade de Araracanga são pontos de destaque na região. A legenda esclarece os símbolos utilizados para limites, gasodutos, municípios, áreas protegidas, campos de produção e campos de gás. A escala e as coordenadas geográficas fornecem contexto espacial para a localização da bacia.

3.6.4 Escolha dos pontos de coleta

36

Figura 9. Rota de um possível derramamento de petróleo no TESOL



Fonte: (JUNIOR et al., 2008)

Figura 10. Imagem de Satélite do TESOL

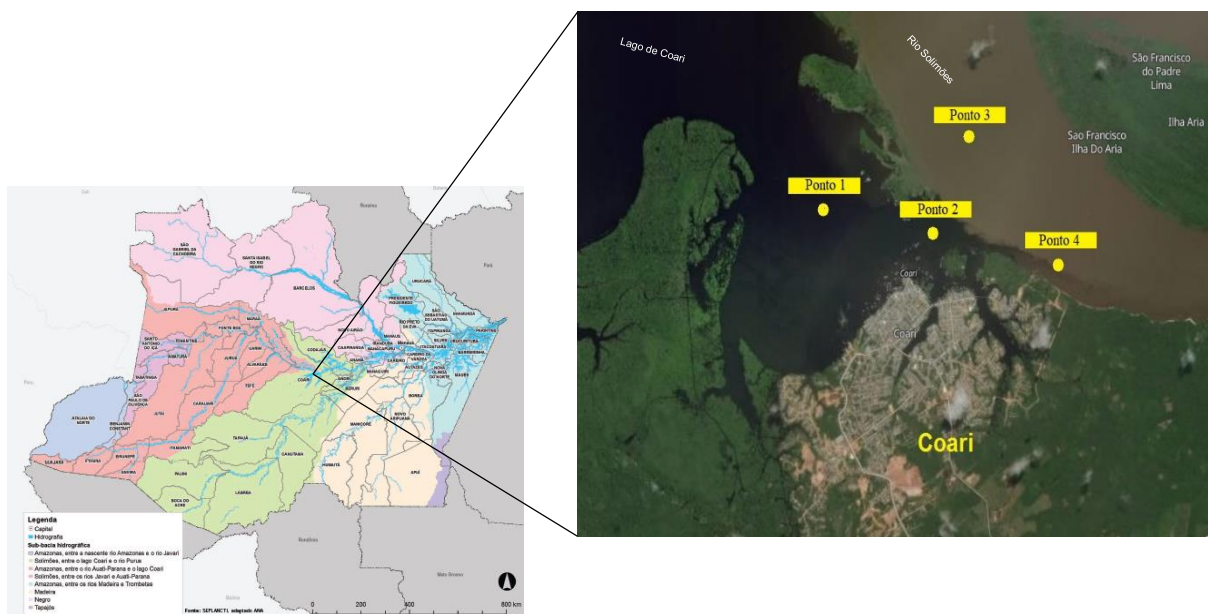


Fonte: <https://www.google.com.br/maps>

Foram determinados quatro pontos para as coletas das amostras de água bruta superficial, sendo os pontos 1 e 2 no canal principal do lago de Coari, o ponto 3 localizado na margem direita do rio Solimões, canal principal próximo à sede do município, e o ponto 4 está localizado na convergência do rio Coari com o rio Solimões, próximo ao local de coleta de água da Companhia de Água, Esgoto e Saneamento Básico de Coari–CAESC, uma Autarquia Municipal, que faz a coleta o tratamento de água que abastece vários bairros da cidade Coari.

Os pontos 1 e 3 estão localizados em locais afastados da influência da descarga do esgoto vindo da sede do município (Figura 11), (RODRIGUES et al., 2013).

Figura 11. Pontos de coletas em trechos do lago de Coari e do rio Solimões



Fonte: Adaptado pelo autor de <https://www.google.com.br/maps> e de (AMAZONAS, 2018)

3.6.5 Análise dos HPAs em rios

As pesquisas de HPAs podem ser feitas em três ambiente de um rio; no ar, na água e no sedimento. As análises feitas das amostras de ar coletadas próximo a superfície da água, tem objetivos de identificar os HPAs voláteis que são emitidos para a atmosfera, esses compostos são os de menor massa molar e com menos quantidade de anéis benzênicos em sua estrutura. As análises de HPAs feita a partir das amostras de água tem como objetivos de identificar contaminações recentes ou constantes em um determinado local, essas contaminações são chamadas de contaminações agudas. Os HPAs têm solubilidade moderada em água, quanto menor a massa e as quantidades de anéis, maior será sua solubilidade. Na coluna de água eles permanecem durante um tempo menor em relação aos que estão nos sedimentos, onde vão diminuindo sua quantidade ao longo do tempo. Nas amostras de sedimentos coletadas para pesquisa dos HPAs tem como objetivos de identificar contaminações antiga, sendo que os de massa molar maiores ficam retidas no sedimento durante muito tempo, que funciona como um depósito, devido sua grande estabilidade (RIZZI et al., 2021; STOYANOVICH et al., 2022).

3.6.6 Sazonalidade na Bacia Amazônica

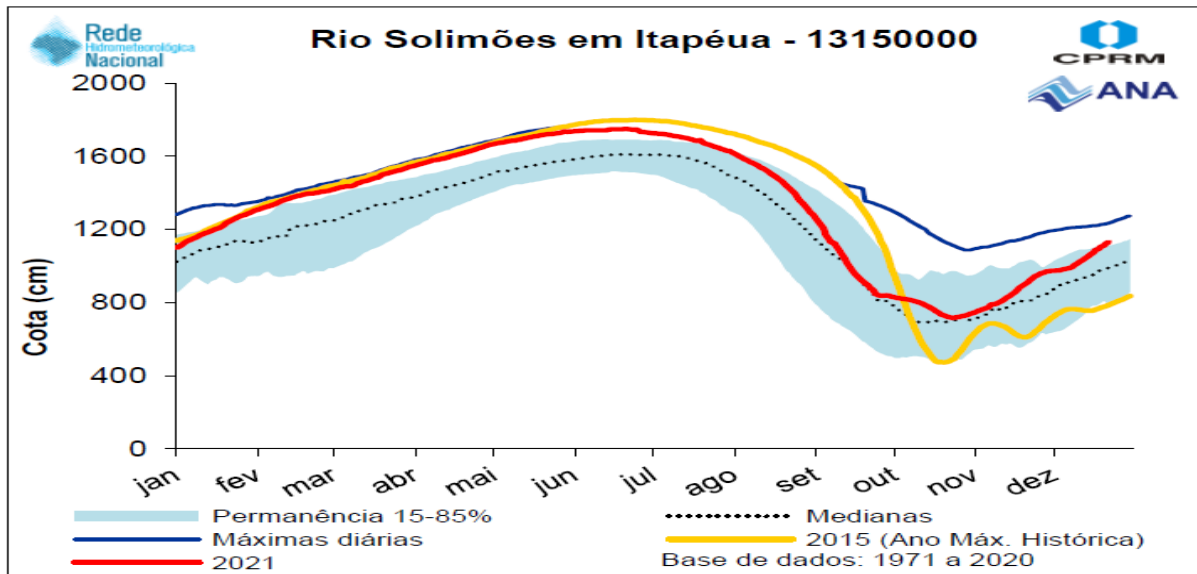
A sazonalidade na região amazônica é um ciclo anual caracterizado pelo período de cheia e seca dos rios da Bacia Amazônica. A cheia acontece devido a grande capacidade de captação de água e a alta pluviosidade do Rio Amazonas (Solimões), principalmente em suas cabeceiras vinda da região Andina. O Rio Solimões tem uma área de captação de aproximadamente 6,15 milhões de km², quando ocorre um aumento de chuvas na região Andina o Rio Solimões tem o nível de suas águas elevado. A sazonalidade do Rio Solimões tem influência direta em todas as regiões que fazem parte de seu complexo hídrico, a cheia é um período que pode durar até 230 dias, e durante esse período ocorre a inundação de uma grande área da floresta Amazônica, esse fenômeno faz parte da renovação e fertilidade em toda região. A média anual da variação do nível da água pode chegar a ultrapassar a 10 metros na sua cota, durante a cheia há uma presença maior de compostos dissolvidos na água, devido ao transbordamento dos rios e ação da água que adentram na floresta, recebendo os compostos orgânicos vindo da flora local e alterando os parâmetros físico-químicos da água. O período de enchente ocorre em média do final de novembro estendendo-se até o meado de julho, o pico máximo da cheia ocorre entre os meses de maio a junho como mostra o monitoramento da Rede Hidrológica Nacional localizada na comunidade do Itapéua no município de Coari a margem direita do rio Solimões, (Figura 12, A, Figura 13 e Figura 14), (RAMALHO et al., 2010; PEREIRA et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2021).

Figura 12. Orla da cidade de Coari no período de cheia figura A e seca figura B



Fonte: O autor

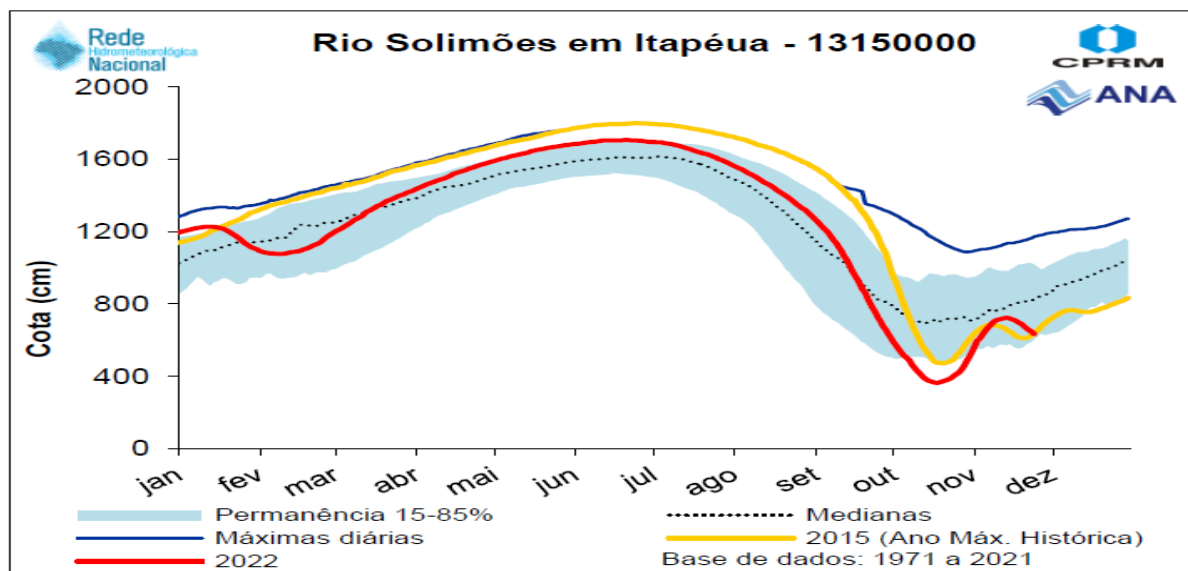
Figura 13. Cota do Rio Solimões na comunidade do Itapéua em 23/12/2021, com 1131 cm



Fonte: (DOS SANTOS et al., 2021)

Após o período de cheia em que o rio atinge sua cota máxima, vem o período da seca, onde o Rio Solimões começa a diminuir seu nível de água, esse fenômeno é chamado de vazante, esse período tem início no mês de julho, continuando em agosto indo até o mês de novembro. O pico das cotas mínimas em média ocorre no mês de outubro (Figura 13, B e Figura 14), nesse período as águas superficiais estão com menos compostos dissolvidos, a baixa concentração desses compostos ocorre devido fluxo maior de água está concentrado nos canais dos rios e sem contato com a flora local, com isso em média o período de seca apresenta os parâmetros físico-químicos diferentes do período de cheia (RAMALHO et al., 2010; FERREIRA et al., 2012; COSTA et al., 2020).

Figura 14. Cota do rio Solimões na comunidade do Itapéua em 25/11/2022, com 632 cm



Fonte: (ALVES et al., 2022)

3.7 Metodologia para determinação dos HPAs em águas

3.7.1 Métodos de coleta

A coleta da amostra é um passo muito importante para qualquer análise. Utilizar todas as precauções técnicas para evitar qualquer interferência nos resultados é essencial, pois as técnicas de coleta de água bruta a ser utilizada dependerá exclusivamente dos objetivos dos trabalhos a serem desenvolvidos. Elas podem ser feitas em águas superficiais que ocorrem entre 0 e 30 centímetros da lâmina de água, e as coletas feitas em maiores profundidades, abaixo de 30 centímetros da lâmina de água, são realizadas com auxílio de equipamentos adequados. Na utilização de embarcações para o apoio durante a coleta, deve ser observada a posição do barco, onde ele deve estar parado durante a coleta, o motor deverá estar desligado e a coleta deve ser feita na proa, para evitar contaminação da amostra com a descarga do motor. As amostras devem ser coletadas com materiais adequados, armazenadas e transportadas de forma correta obedecendo a metodologia a ser utilizada nas pesquisas. Na NBR 9898 e US EPA Method 525.2, tem disposto as determinações e as metodologias de coleta, armazenamento e transporte de amostragem de efluentes líquidos e copos receptores de água para análise (ABNT, 1987; EICHELBERGER, 1995; WEBER et al., 1998; ANA, 2011).

3.7.2 Métodos de extração

As análises de HPAs não podem serem feitas diretamente das amostras de água bruta, pois algumas etapas devem ser seguidas para um bom resultado. As etapas de grande importância nas análises de HPAs é a extração, a purificação e concentração dos analitos, algumas técnicas serão apresentadas nessa seção, com objetivo de otimizar tempo, reagentes e a falta de alguns equipamentos. A técnica que utiliza o Soxhlet para extração apresenta bons resultados, porém demanda muito tempo e reagente durante o processo, as que utilizam a agitação por ultrassônica é rápida e demanda poucos solventes, ela realiza um processo de horas em poucos minutos, nas que utiliza um funil de separação utiliza-se poucos reagentes, e não demanda de equipamento específico de alto valor, tornando uma alternativa eficiente e de baixo custo. Para o fracionamento do extrato utiliza-se uma coluna cromatográfica com solventes apolares para eluição. Na etapa de concentração do volume das amostras previamente fracionada utiliza-se um evaporador rotativo que apresenta pouca perda de HPAs e a recuperação de parte do solvente. A concentração do eluato também pode ser feita em um ambiente controlado de uma capela química de exaustão, (DA SILVA et al., 2006; SOUZA et al., 2015; STOYANOVICH et al., 2022).

3.7.3 Técnicas de detecção dos HPAs por CG

Muitas técnicas para detectar os HPAs são utilizadas, porém a maioria apresenta baixa eficiência. A técnica que tem apresentado maior eficiência para detecção dos HPAs é a cromatografia em fase gasosa, aliada a espectrometria de massa (GC/MS), disposto em U.S. EPA Method 6410B, ela tem sido usada amplamente em pesquisas dos HPAs, devido sua alta sensibilidade para determinação das classes individuais desses compostos. Essa técnica tem ampla capacidade de separação de compostos presente em uma amostra através de duas fases, a móvel e a estacionária, ela consiste na passagem da amostra por um tubo estreito em uma corrente de gás por um fluxo do tipo coluna, a fase estacionária é representada pelo tubo e a fase móvel é representada pelo fluxo tipo coluna. Alguns fatores como; a estruturas dos compostos, a fase estacionária, o ponto de ebulição, a polaridade, a temperatura da coluna e a diferenças de afinidade, promovem a separação de cada estrutura presente nas amostras (DA SILVA et al., 2006; JAGWANI et al., 2011; SOUZA et al., 2015; BAIRD et al., 2017).

3.7.4 Técnicas de detecção dos HPAs por CG/MS

A espectrometria de massas (MS), se tornou um grande aliado para a CG devido sua eficiência em analisar misturas complexas. Essa técnica instrumental tem a capacidade de fornecer o espectro de massa de quaisquer substâncias analisadas, devido a ionização de elétrons que gera cátions radicais altamente energéticos, com bastante energia para mais eventos de ligação de fragmentos, resultando em íons fragmentos, esses íons moleculares são detectados pelo MS, quando o seu tempo de vida for maior que 10^{-5} s. A cromatografia gasosa utiliza um método físico para poder separar compostos volatilizáveis presentes em uma mistura. Esse método inclui uma fase gasosa móvel e uma estacionária. A GC/MS permite gerar fragmetrograma, que são um cromatogramas de sinais de substâncias que contenha fragmentos das substâncias que coeluem e apresentam fragmentos diferentes, com isso há um aumentando consideravelmente no poder de separação da cromatografia (DE AQUINO NETO; NUNES, 2003; PAIVA et al., 2018).

3.8 Fatores físico-químicos da água

3.8.1 pH

A dissolução dos compostos orgânicos em rios e lagos tem relação direta com os fatores físico-químicos da água. O potencial hidrogênioônico (pH), promove condições para que um meio líquido ou aquoso tenha as características ácidas ou alcalinas, devido a presença dos íons (H^+) e (OH^-). A solubilidade e distribuição das substâncias dissolvidas em rios e lagos está diretamente vinculada ao pH do meio. O potencial hidrogênioônico de um corpo de água pode variar por fatores antrópicos ou biogênicos. Um corpo de água com baixa quantidade de matéria orgânica dissolvida e grande quantidade de sólidos suspenso principalmente de magnésio e cálcio, esse pH tende a ser levemente alcalino ou neutro. Quando se tem grande quantidade da matéria orgânica dissolvida o pH da água tende a ser ácido (ZEIDEMANN, 2001; BRASIL, 2006; BRASIL, 2012).

3.8.2 Temperatura

A energia cinética das moléculas é expressa pela temperatura de um corpo, que é responsável pela transferência de calor a um meio, essas variações de temperatura que acontece

na água, têm influência das fontes naturais como o sol ou das fontes antrópicas causadas por despejos industriais. Quando a temperatura de um corpo de água está elevada aumenta a velocidade das reações físicas, químicas e biológicas. Essas reações diminuindo a solubilidades dos gases, em especial do oxigênio dissolvido causando impacto na vida aquática local e influenciando na velocidade da solubilidade dos HPAs de menor peso molecular (VON SPERLING, 2005; OLIVEIRA et al., 2010; BRASIL, 2013).

3.8.3 Oxigênio Dissolvido (OD)

O Oxigênio Dissolvido (OD), é um dos parâmetros que expressar a qualidade de um ambiente aquático, sendo essencial para os organismos que vive na presença de oxigênio. As variações nos teores de oxigênio dissolvido estão associadas aos processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos corpos de água, na sua maioria o OD reduz drasticamente quando aumenta quantidades poluentes orgânicos despejados em rios e lagos. Esse fenômeno acontece quando as bactérias que utilizam o oxigênio no seu processo respiratório estão em grande quantidade no corpo de água, diminuindo assim a concentração de OD, dependendo do grau desse fenômeno, o impacto pode ser grande ao meio ambiente, com a morte de diversos seres aquáticos (VON SPERLING, 2005; BRASIL, 2012; BRASIL, 2013; CARVALHO et al., 2014).

3.8.4 Condutividade

A avaliação da condutividade da água tem por objetivo medir a condução eletrolítica através da dissociação em cátions e ânions. Quanto maior a concentração iônica de uma solução ou de um corpo de água, maior é a sua ação eletrolítica, expressada em ($\mu\text{S cm}^{-1}$); unidade Siemens (μS) por centímetros ou metros (cm ou m). As águas naturais sem contaminação apresentam a condutividade na faixa de 10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$, em ambientes poluídos por ações antrópicas os valores podem chegar a 1.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os íons provenientes de cálcio, magnésio, sódio, carbonatos, potássio, cloretos, sulfatos e outros são responsáveis pelos valores da condutividade na água (BRASIL, 2012; BRASIL, 2013, SILVA; SILVA 2020).

3.8.5 Cor

A reflexão da luz em minúsculas partículas de dimensões inferior a 1 μm , estão dispersas em um meio líquido denominadas de coloides, eles são responsáveis pela cor da água. A cor da água pode ser de origem natural e antropogênica que ocorre pela presença de coloides, eles podem ser de origem mineral e da decomposição da matéria orgânica com compostos húmicos. Quando um corpo de água naturalmente apresenta uma cor escura, ele está inserido em uma região rica em vegetação, onde ocorre uma grande produção de ácidos húmicos e fúlvicos ou em região com grande quantidade de ferro e manganês. A cor da água proveniente de origem antropogênica ocorre devido o despejo de resíduos industrial e esgoto doméstico em um corpo de água. A unidade de medida da cor da água é expressa em Hazen (uH), platina cobalto, as águas naturais que ainda não passaram por nenhum tratamento variam de 0 a 200 uH. A cor da água é observada de duas formas: a cor aparente e a cor verdadeira. A cor aparente é observada quando tem partículas dissolvida na água e a cor verdadeira observa-se quando se retira todas as partículas da água, esse parâmetro tem grande importância na avaliação qualitativa de matéria orgânica e mineral presente na água (VON SPERLING, 2005; BRASIL, 2012; BRASIL, 2013; SKORONSKI et al., 2014).

3.8.6 Turbidez

A turbidez é a medida do grau de interferência da passagem de luz através de um líquido. Essas alterações da passagem do feixe de luz na água, ocorre devido a presença de sedimentos em suspensão, sendo denominada de unidade de Jackson ou nefelométrica, expressa em Unidade de Turbidez (UNT). Muitos rios brasileiros têm águas naturalmente turva e sua turbidez é alta em decorrência das características geológicas das bacias de drenagem, com solos erosivos de altos índices de precipitação pluviométrica com a presença de areia, partículas de argila, siltes, óxidos metálicos do solo e fragmentos de rochas. Em corpos de água onde a velocidade de escoamento é lenta, a turbidez é menor, em águas naturais essa faixa é compreendida em média de 3 a 500 UNT. A contaminação de rios e lagos com o lançamento de esgotos domésticos e industriais pode alterar a turbidez da água (BRASIL, 2012; BRASIL, 2013; GUIMARÃES et al., 2017).

3.9 Parâmetros

As diretrizes ambientais brasileiras que estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes, é a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005, que classifica a água doce em classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4, (Tabela 7). A classe especial dispõe de águas destinadas ao consumo humano, com a filtração, desinfecção, preservação dos ambientes aquáticas e das unidades de conservação e proteção integral, com equilíbrio natural das comunidades. As águas de classe 1, podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após o tratamento, a proteção das comunidades aquáticas em geral, terras indígenas e a recreação de contato primário, tais como: natação, esqui aquático e mergulho. Ela pode ser usada em irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película (BRASIL, 2005).

Tabela 7. Parâmetros físico-químicos para águas de efluentes de classe 2, conforme a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005

PARÂMETROS	VALOR MÁXIMO
PH	6,0-9,0
TEMPERATURA	Não consta °C
CONDUTIVIDADE	10 a 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$
OD	>5 $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$
COR VERDADEIRA	Até 75 uH mg Pt L^{-1}
TURBIDEZ	Até 100 UNT

Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (BRASIL, 2005)

As águas em estudo nessa pesquisa se enquadra na de classe 2, essa classificação destina essa água ao consumo humano após o tratamento convencional a proteção das comunidades aquáticas e a recreação de contato primário tais como: natação, esqui aquático e mergulho. Também pode ser utilizada na irrigação de hortaliças, plantas frutíferas, parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto, também pode ser utilizada na agricultura e nas atividades de pesca. O CONAMA determina os parâmetros físico-químico e de alguns HPAs, em água de classe 2, (Tabela 7 e Tabela 8). Na classe 3, as águas podem ser destinadas ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado, na irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, pesca amadora, recreação de contato secundário e a abeberação de animais. As águas de classe 4, podem ser destinadas a harmonia paisagística, a navegação e aos usos menos exigentes (BRASIL, 2005).

Tabela 8. Parâmetros de compostos orgânicos; HPAs em águas de efluentes de classe 2, conforme a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005

PARÂMETROS	VALOR MÁXIMO
NAFTALENO	Não consta
ACENAFTILENO	Não consta
ACENAFTENO	Não consta
FLUORENO	Não consta
FENANTRENO	Não consta
ANTRACENO	Não consta
FLUORANTENO	Não consta
PIRENO	Não consta
BENZO[A]ANTRACENO	0,018 µg L ⁻¹
CRISENO	0,018 µg L ⁻¹
BENZO[B]FLUORANTENO	0,018 µg L ⁻¹
BENZO[K]FLUORANTENO	0,018 µg L ⁻¹
BENZO[A]PIRENO	0,018 µg L ⁻¹
INDENO[1,2,3-CD]PIRENO	0,018 µg L ⁻¹
DIBENZO[A,H]ANTRACENO	0,018 µg L ⁻¹
BENZO[G,H,I]PERILENO	Não consta

Fonte: Elaborado pelo autor e adaptado de (BRASIL, 2005)

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta e armazenamento

As coletas das amostras de águas bruta dos rios ocorreram nos dois períodos sazonais da região amazônica. As primeiras amostras foram coletadas no mês de novembro de 2021, período de seca dos rios, as segundas no período de cheia durante o mês de julho de 2022, (Figura 15). Foram selecionados com ajuda de um GPS da marca GARMIM, Venture HC Etrex, quatro pontos de coletas, dois no rio Coari, um rio Solimões e um na convergência dos rios Coari e Solimões (Figura 11). Os pontos marcados contêm Latitude e longitude (Tabela 9), eles estão localizados em torno da sede do município de Coari. Os acessos aos locais de coletas ocorreram por meio de embarcações de pequenos portes, com capacidade para seis pessoas e com espaço para a movimentação durante a coleta.

Tabela 9. Localização dos pontos de coleta

PONTOS	AMOSTRAS	RIO	LATITUDE (S) E LONGITUDE (W)
1	1 e 5	Coari	S 04 °04 '42.6 " W 063°08'59.9"
2	2 e 6	Coari	S 04 °04 '36.4 " W 063°08'15.7"
3	3 e 7	Solimões	S 04 °04 '17.5 " W 063°08'15.7"
4	4 e 8	Coari e Solimões	S 04 °04 '40.6 " W 063°07'43.9"

Fonte: Autor

Durante as coletas foram utilizadas uma caixa térmica de 18 L e uma de 30 L contendo gelox, uma pisseta de 500 mL com água destilada, oito frascos de vidro âmbar borossilicato 3.3 de 2 L, oito sacolas plásticas coletoras de água com capacidade para 500 mL, papel toalha, uma prancheta, caneta estereográfica, ficha de coleta impressa em papel A4, pincel marcador, solução de ácido clorídrico na proporção 1:1 e um GPS.

Figura 15. Trabalho em campo na imagem A e o encontro do Rio Solimões com o Lago de Coari, imagem B



Fonte: O autor

As sacolas plásticas coletoras de água, utilizadas para as análises físico-química foram adquiridas estéreis e todos os frascos de vidro utilizados foram lavados previamente com água corrente e água destilada na respectiva ordem, em seguida foram levados a estufa de secagem e esterilização durante 2 h a 180 °C, após a secagem os frascos foram submetidos a um banho de diclorometano para retirar qualquer resíduo, sendo lavados novamente com água destilada e posto na estufa para secagem em condições anteriores descritas, as técnicas lavagem, esterilização e secagem foram adaptadas da NBR 9898. Todos os frascos com as amostras foram devidamente identificados com pincel marcador e enumerados de 1 a 4 na primeira coleta e de 5 a 8 na segunda coleta. As amostras 1 e 5 foram coletadas no ponto 1, as amostras 2 e 6 no ponto 2, as amostras 3 e 7 no ponto 3 e no ponto 4 foram coletadas as amostras 4 e 8 (Tabela 9 e Figura 11).

4.1.1 Coleta para as análises físico-químicas

Durante a realização das coletas a embarcação permaneceu parada no ponto determinado pelo GPS, com o motor desligado, essas coletas foram feitas na proa da embarcação para evitar contaminações da descarga do motor. Após a identificação, as sacolas plásticas foram imersas no rio a 30 centímetros da lâmina de água sem o rompimento do seu lacre de vedação, após ter atingido a profundidade pré-definida ela foi aberta e preenchida totalmente, sendo fechada ainda dentro do rio. As amostras foram armazenadas em uma caixa térmica de 18 L com gelo e levadas ao laboratório de Química Geral do Instituto de Saúde e Biotecnologia–ISB, da Universidade Federal do Amazonas–UFAM, para realização das

análises de turbidez, cor verdadeira e cor aparente (Figura 16). Após as coletas foram feitas as análises de campo (pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido) e anotados os dados climáticos e complementares de cada ponto (Tabela 10), as técnicas de coletas e armazenamento foram adaptadas da NBR 9898 e US EPA Method 525.2.

Tabela 10. Informações dos dados climáticos e complementares das amostras

DADOS CLIMÁTICOS E COMPLEMENTARES								
AMOSTRAS	1	2	3	4	5	6	7	8
DATA DA COLETA	18/11/21	18/11/21	18/11/21	18/11/21	06/07/22	06/07/22	06/07/22	06/07/22
HORA DA COLETA	09:22	09:31	09:41	9:50	16:05	16:15	16:30	16:40n
TEMPERATURA AMBIENTE	26 °C	26 °C	27 °C	27 °C	29°C	29°C	29°C	29°C
TEMPO NAS ULTIMAS 24H	Chuvoso	Chuvoso	Chuvoso	Chuvoso	Ensolarado	Ensolarado	Ensolarado	Ensolarado
PERÍODO SAZONAL	Seca	Seca	Seca	Seca	Cheia	Cheia	Cheia	Cheia
RIO	Coari	Coari	Solimões	Coari e Solimões	Coari	Coari	Solimões	Coari e Solimões

Fonte: Autor

4.1.2 Coleta para as análises dos HPAs

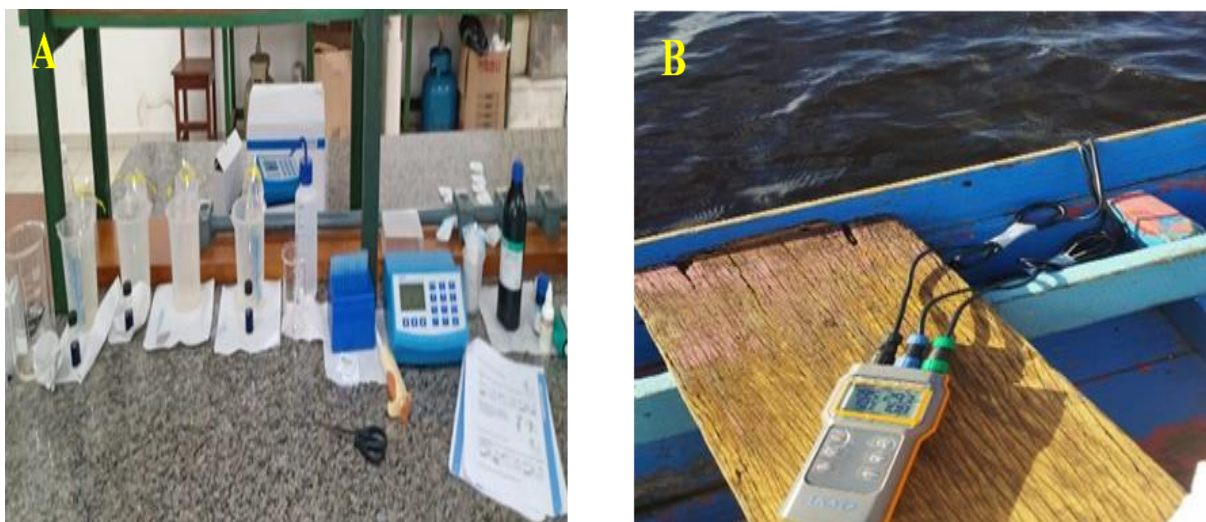
Na realização das coletas de amostras de água bruta para as análises dos HPAs, foram utilizados 8 frascos de vidro âmbar borossilicato 3.3 da marca Hermex de 2 L. Durante o procedimento de coleta os frascos de vidro foram imersos totalmente fechados a 30 centímetros abaixo da lâmina de águas, após alcançar a profundidade desejada os frascos foram abertos e preenchidos completamente, sendo fechados ainda imersos. Todas as amostras coletadas para as análises dos HPAs foram acidificadas com 2 mL ácido clorídrico para cada litro na proporção de 1:1. As amostras foram armazenadas em uma caixa térmica de 30 L com gelox e levada para o Laboratório de Química Orgânica do ISB para extração dos HPAs (Figura 17). As técnicas de coletas foram adaptadas da NBR 9898 e US EPA Method 525.2.

4.2 Análise físico-química

As análises do pH, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido foram feitas *in loco*, para realizar essas análises foi utilizando o equipamento portátil multiparametro; Water Quasility Meter da marca AKSO, AK88, equipado com três sondas apropriadas para análises em corpos de água (Figura 16, B), em cada ponto foram realizadas três leituras onde as sondas

foram imersas diretamente no rio, após a estabilização da leitura os valores foram anotados na ficha de coleta. A calibração do multiparametro AK88 foram feitas antes do uso conforme o manual do equipamento fornecido pelo fabricante e seguido corretamente as normas e o procedimento de leituras das análises.

Figura 16. Análise físico-química realizada no laboratório na imagem A e *in loco* na imagem B



Fonte: O autor

Os equipamentos e os materiais utilizados nas análises físico-química no laboratório foram um Turbidímetro Digital de Bancada TB-200, um Multiparametro Photometer with COD H183399, pisseta com água destilada, papel toalha, seringa descartável de 20 mL, garras metálicas, suporte universal, béquer de vidro de 1 L e 500 mL, pipetador automático, ponteiros, filtro de seringa AC de 25 mm.

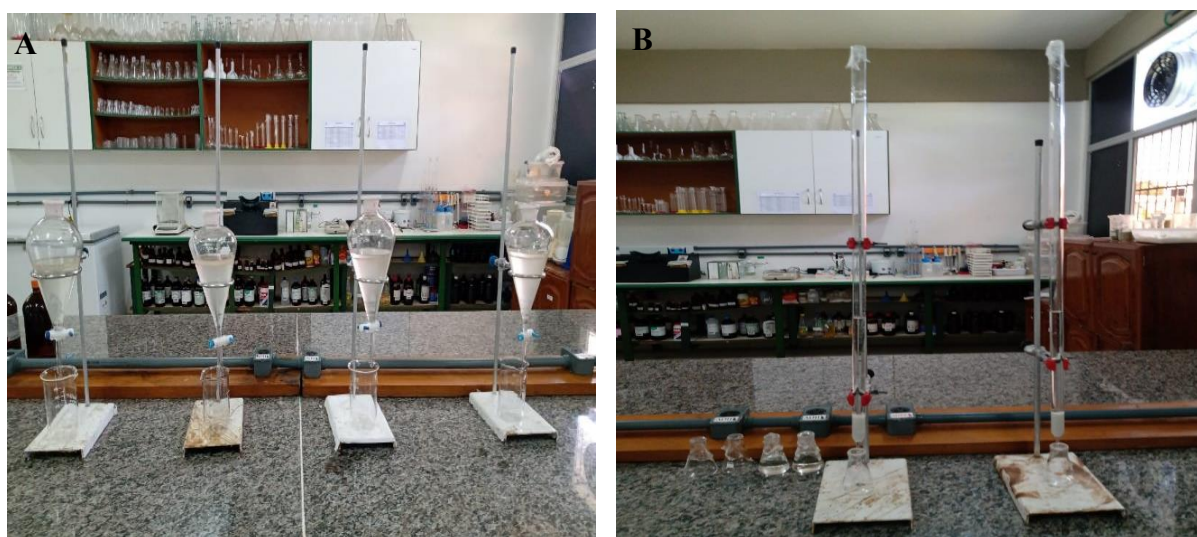
As análises dos parâmetros turbidez, cor verdadeira e aparente, foram realizadas no laboratório de Química Geral no ISB (Figura 16, A), o equipamento utilizado para a leitura da turbidez foi um Turbidímetro Digital de Bancada TB-200, a calibração do equipamento e as técnicas de análises foram seguidos conforme o manual de análise do equipamento. As análises da cor verdadeira e aparente foram feitas em um multiparameter Photometer with COD H183399 da marca HANNA, para obter da cor aparente foi analisada a água bruta sem filtração ou tratamento, na análise da cor verdadeira a água bruta foi filtrada com um filtro de seringa AC de 25 mm adaptado em uma seringa de 20 mL. A calibração o branco e todos os processos de análises foram feitas conforme as técnicas descritas no manual de análise do equipamento, essas análises foram feitas em triplicadas e foram utilizadas as médias como resultado.

4.3 Extração dos HPAs

Para realiza a extração dos HPAs foram utilizados, quatro provetas de 250 mL, uma proveta de 50 mL, quatro funis de separação de 500 mL, quatro garras metálicas, quatro suportes universal, quatro erlenmeyer de 250, 100 e 50 mL, duas colunas cromatográficas, quatro béqueres de 500 mL e 100 mL e dois béqueres de 50 mL, oitos frascos de vidro âmbar com tampa rosqueável de 2 mL, estufa de secagem, sílica gel para cromatografia, hexano, diclorometano e os padrões dos HPAs deuterados.

As extrações dos HPAs foram adapta da EPA Method 6410B e 525.2, eles são método para análise em CG/MS de extração líquido-sólido, gás e líquido-líquido. Primeiramente em um funil de separação de 500 mL, foi colocado 250 mL da amostra, em seguida foi adicionado 50 mL da solução estoque contendo mistura de hexano/diclorometano na proporção de 1:1, logo após o funil de separação foi agitado por 3 minutos, após agitação contabilizou-se 10 minutos de repouso para a drenagem da água localizada na parte inferior do funil em uma béquer de 500 mL, em seguida em um erlenmeyer de 100 mL foi extraído uma alíquota de 50 mL do extrato (Figura 17, A). O extrato adquirido foi fracionado em uma coluna cromatográfica aberta, empacotada com 3 gramas de sílica gel, previamente limpa com a solução estoque (Figura 17, B), a coluna foi ativada com 50 mL da solução estoque, esse procedimento é necessário para retirar qualquer contaminante orgânico que possa interferir na identificação dos HPAs.

Figura 17. Extração dos HPAs



Fonte: O autor.

Após a limpeza da coluna foi adicionado 50 mL do extrato para a eluição, após 3 h o procedimento foi completado e posteriormente concentrado em uma capela de exaustão de

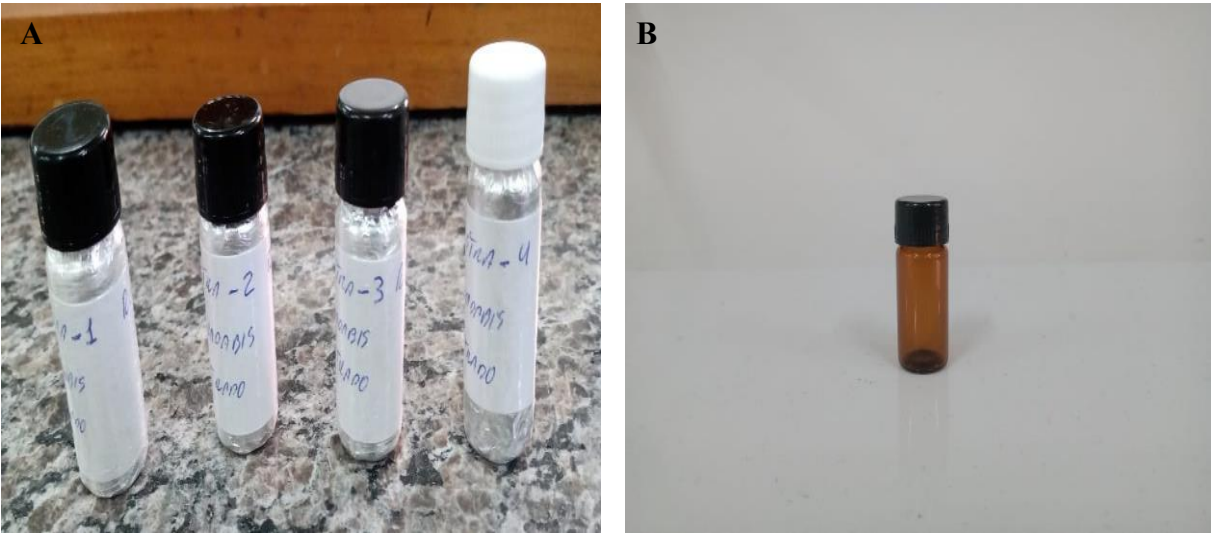
forma controlada até 1 mL. Os HPAs em estudo nesse trabalho, foram limitados aos compostos presente no padrão SV 4,000 µg/mL Mix Restewk com seis componentes dissolvido em diclometano, contendo 1,4-dichorobenzeno-d4, naftaleno-d8, acenaftileno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 (Tabela 11). A fração do concentrado foi armazenado em um frasco de vidro âmbar com tampa rosqueável, revestido com papel alumínio e refrigerado a -18 °C para posterior análise no CG/MS, (Figura 18). Todas as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas com água destilada, secas em estufas e lavadas novamente com a solução estoque.

Tabela 11. Compostos presente no padrão SV Mix Restewk com seis componentes dissolvido em diclometano

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA MOLECULAR	PUREZA	CONC. (µG/ML)	CAS
1-4-DICLOROBENZENO-D4	1,4-(Cl ₂)C ₆ d ₄	99%	4,01	3855-82-1
NAFTALENO-D8	C ₁₀ d ₈	99%	4,00	1146-65-2
ACENAFTENO-D10	C ₁₂ d ₁₀	99%	4,03	15067-26-2
FENANTRENO-D10	C ₁₄ d ₁₀	99%	4,02	1517-22-2
CRISENO-D12	C ₁₈ d ₁₂	99%	4,03	1719-03-5
PERILENO-D12	C ₂₂ d ₁₂	99%	4,01	1520-96-3

Fonte: Autor

Figura 18. Frasco de vidro âmbar figura B, as frações do concentrado para análise em CG/MS na figura A



Fonte: O autor

4.4 As condições de análise do Cromatógrafo Gasoso aliado a Espectrômetro de Massa (GC/MS)

As análises de HPAs foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Amazonas–UFAM, utilizando o cromatógrafo gasoso, acoplado a um espectrômetro de massas, GC/MS, modelo TRACE CG ULTRA/ISQ (Thermo Scientific). Nas análises do GC/MS, utilizou-se a coluna capilar de 30 m x 0,25 mm, x 0,25 µm, a temperatura da rampa teve início a 50 °C e mantida por 5 minutos, durante 5 minutos a temperatura seguiu de 50-80 °C e mantida por 1 min 80 °C, aumentando de 80-280 °C em 6 minutos e mantida a 280 °C por 51 minutos, em 10 minutos foi de 280-300 °C, onde manteve-se a 300 °C por 15 minutos. A Temperatura do injetor da fonte de íons e da linha de transferência foram de 250, 200 e 250 °C, respectivamente. O gás transportador utilizado foi o Hélio com fluxo de 1,4 mL por minuto em modo Splitless. Foi injetado um volume de 1 µL de cada amostra, usando o método splitless.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

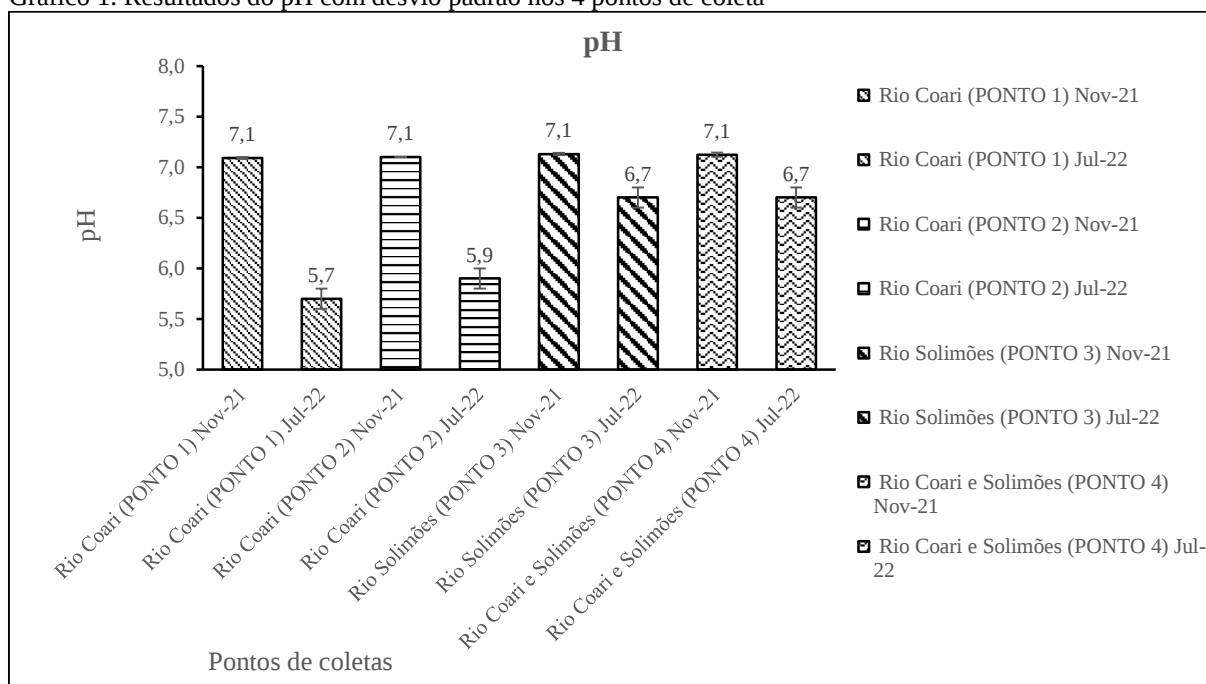
5.1 Análises dos parâmetros físico-químicos da água

Os dados físicos e químicos da água dos rios Coari e Solimões foram obtidos a partir das análises de oito amostras coletadas nos dois períodos sazonal da região (seca e cheia), respectivamente nos meses de novembro de 2021 (Figura 13), e julho de 2022 (Figura 14). Os parâmetros de pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade, foram realizados *in loco*. As análises da turbidez, cor aparente e cor verdadeira foram realizadas duas horas após a coleta no laboratório do ISB. Os resultados das análises serão apresentados em gráficos de coluna, indicando os números dos pontos de coleta, data das coletas e os nomes dos rios. Todas as análises foram feitas em triplicata com desvio padrão e usado a média com resultado.

5.1.1 pH

As águas do rio Solimões classificadas como de água branca, com característica fracamente ácida a neutra. O (Gráfico 1) mostra os resultados das análises feitas no período de seca e cheia dos rios Coari e Solimões. No período de seca o pH da água do rio Solimões foi de 7,1 nos pontos 3 e 4, valores esses também apresentados nos pontos 1 e 2, localizado no lago de Coari. O Rio Coari é classificado de água preta onde o pH de suas águas tem característica ácida, as alterações que ocorrem nesse período têm seu fator principal na hidrodinâmica do rio Solimões onde suas águas adentram no lago de Coari, que influencia diretamente no pH da água deixando-a com característica de neutra. Estudos feitos por Koumrouyan; Santana (2008), Queiroz et al. (2009) e Oliveira (2016), tiveram resultados semelhantes nesse período sazonal quando estudaram o pH das águas dos rios da região Amazônica observando uma variação próximo a 7.0.

Gráfico 1. Resultados do pH com desvio padrão nos 4 pontos de coleta



Fonte: O autor

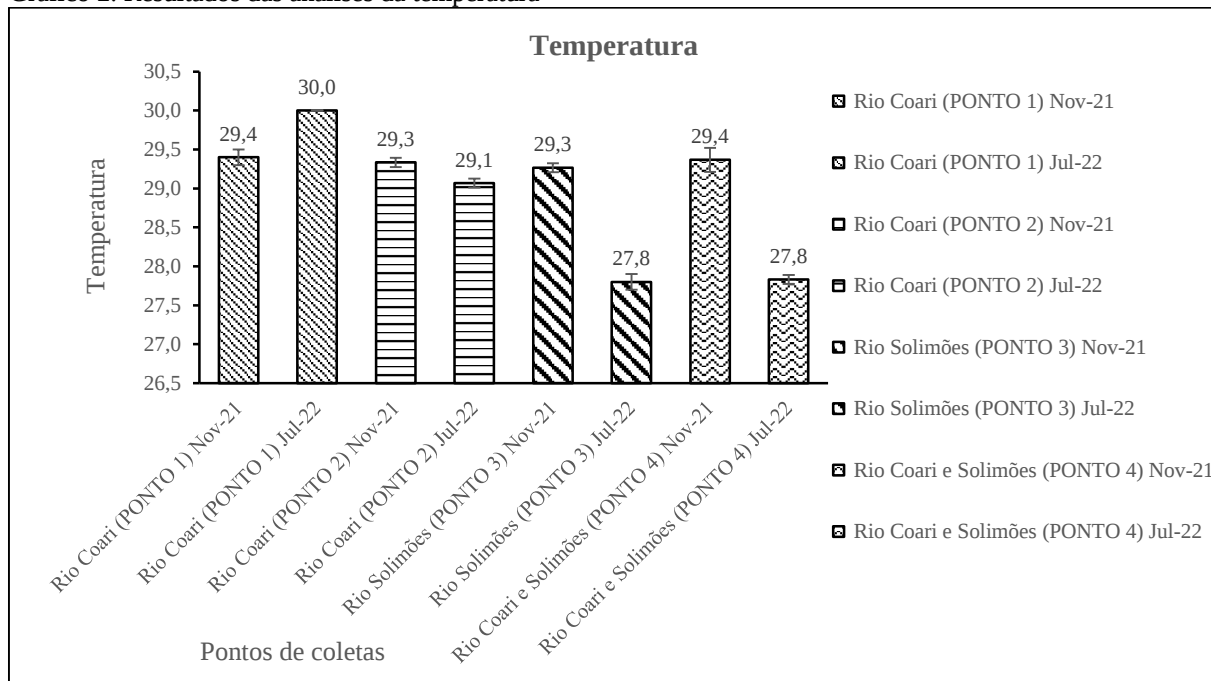
No período de cheia o pH da água do rio Solimões coletados nos pontos 3 e 4 apresentaram característica fracamente ácida, próxima ao neutro com 6,7. O ponto 4 localizado na convergência dos rios Coari e Solimões, não apresentou mudanças nos dois períodos em relação ao ponto 3, indicando total predomínio da influência das águas do rio Solimões sobre nesse trecho. Nos postos 1 e 2 ocorreu pequenas variações, onde o ponto 1 sendo o mais distante da entrada do lago, apresentou um pH de 5,7 quando correlacionando com o ponto 2 de 5,9, nesse período observa-se um aumento de 0,2 de um ponto ao outro, indicando que, quanto mais próximo do rio Solimões maior será sua influência. Essas características também foram observadas nos estudos de Zeidemann (2001), Pinto et al. (2009), Vasconcelos; Souza (2011), Souto et al. (2015) e Oliveira (2016), onde identificaram que durante a cheia as águas dos rios estudados apresentaram-se fracamente ácidas.

5.1.2 Temperatura

No (Gráfico 2) mostra os resultados da temperatura da água nos dois períodos sazonal. Durante a seca a temperaturas da água no ponto 1 e 4 apresentaram uma diferença de 0,1°C para os pontos 2 e 3, essas coletas foram feitas no período da manhã, onde ocorre menor incidência de radiação solar, como mostra a (Tabela 10). Os resultados das coletas durante a cheia mostram que nos pontos 1 e 2, apresentaram valores aproximadas, com uma diferença de 0,7 °C. Nos pontos 3 e 4, localizado no rio Solimões e na convergência dos dois rios, apresentam

temperaturas iguais e menores em relação aos dos pontos 1 e 2. As águas frias vindas dos Andes e a hidrodinâmica do rio Solimões sendo maior que a do lago de Coari, pode influenciar diretamente na variação da temperatura entre os pontos durante os dois períodos, essas variações e também foram observadas por Souto et al. (2014) e Arcos; Cunha (2021), em rios da região Amazônica.

Gráfico 2. Resultados das análises da temperatura



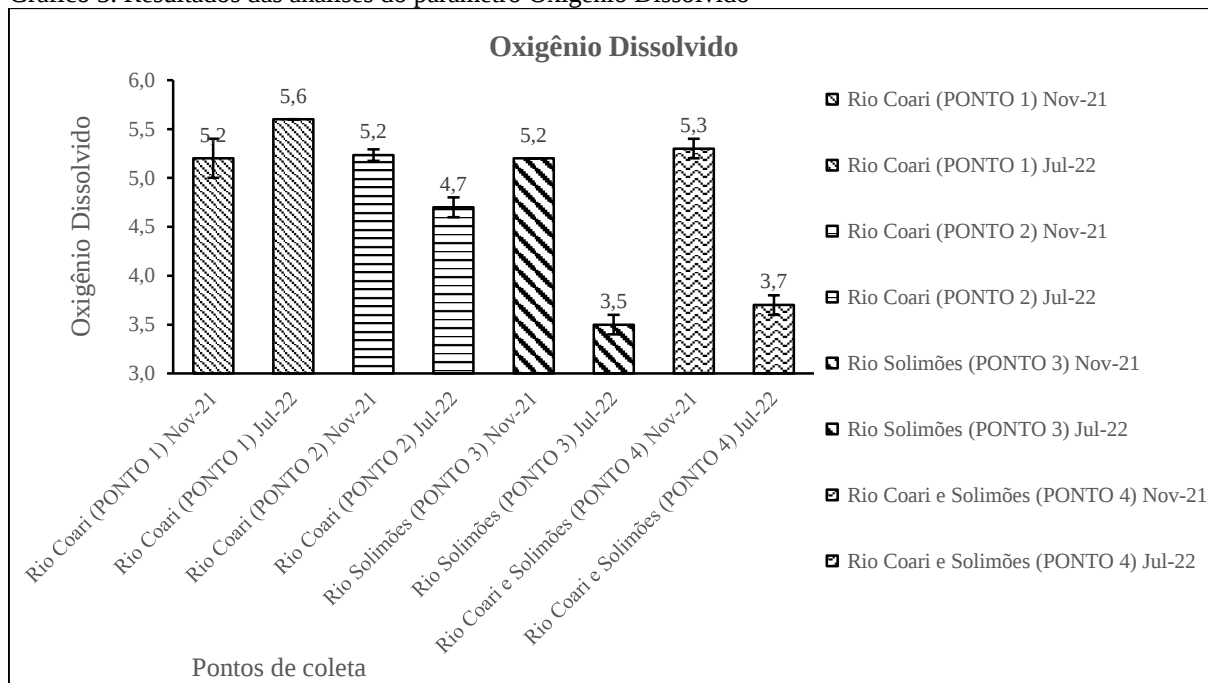
Fonte: O autor

5.1.3 Oxigênio Dissolvido

O (Gráfico 3) mostra os resultados obtidos das análises do parâmetro oxigênio dissolvido durante os períodos de seca e cheia dos rios Coari e Solimões. Durante o período de seca os dados dos pontos 1, 2, e 3, apresentaram valores iguais, ocorrendo um aumento de 0,1 $\text{Mg}^{-1}\text{L O}_2$, no ponto 4, esse local é a convergência dos rios que apresenta alto fluxo de água, pela hidrodinâmica dos dois rios, com isso há nesse local uma maior reaeração da água. Esses resultados do período mostram que os parâmetros estão dentro do estabelecido pela resolução do CONAMA, como mostra a (Tabela 7). Durante o período da cheia apenas o ponto 1 ficou com valores dentro do estabelecido pela resolução do CONAMA que é de ($>5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$), os pontos 2, 3 e 4, apresentaram valores menores com uma maior diferença para os pontos 3 e 4, no rio Solimões, indicando que nesse período as águas do rio Solimões e do lago de Coari tem menor concentração de OD, devido uma maior quantidade de matéria orgânica dissolvida na

água. Oliveira (2016), Okumura et al. (2020) e Arcos; Cunha (2021), observaram resultados semelhantes em suas pesquisas.

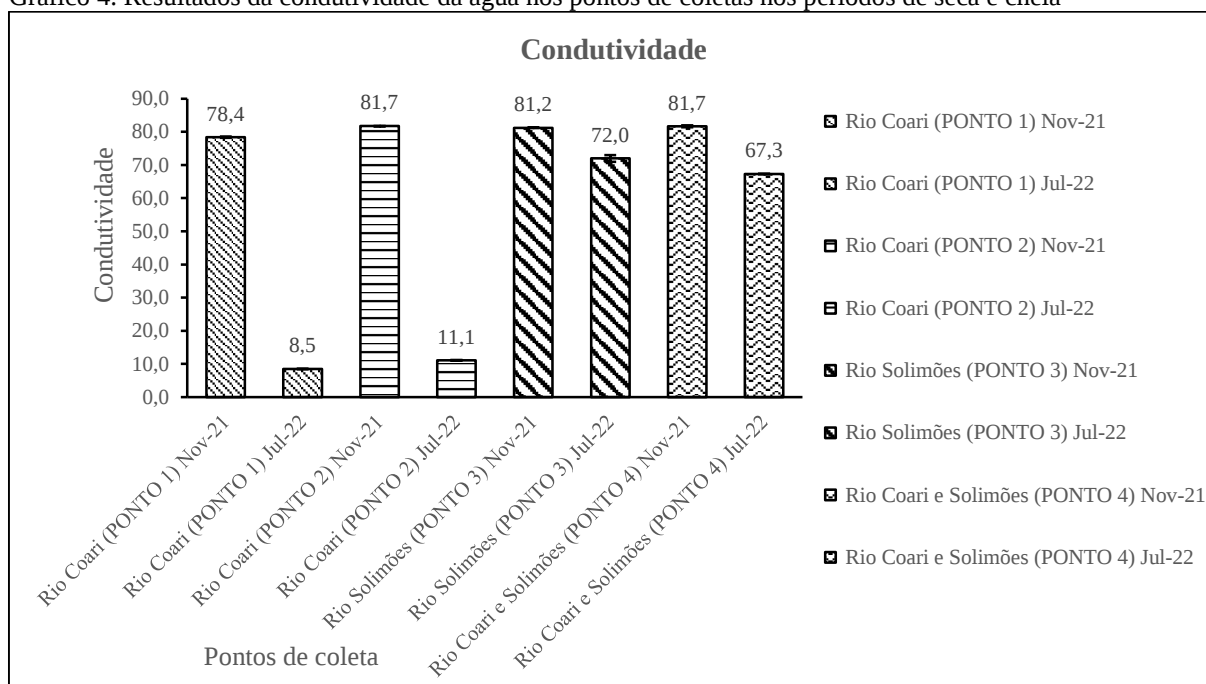
Gráfico 3. Resultados das análises do parâmetro Oxigênio Dissolvido



5.1.4 Condutividade

Os resultados da condutividade apresentados no (Gráfico 4), destaca que no período de seca os pontos 2, 3, 4 tiveram seus valores aproximados com uma variação de $0,5 \mu\text{Scm}^{-1}$ dos pontos 2 e 4 para o ponto 3. Os pontos 2 e 4 tiveram os valores iguais, esses dois pontos estão localizados na região onde as águas dos rios se misturas. O ponto 1 o mais distante da influência do rio Solimões, teve a menor quantidades de íons dissolvidos na água.

Gráfico 4. Resultados da condutividade da água nos pontos de coletas nos períodos de seca e cheia



Fonte: O autor.

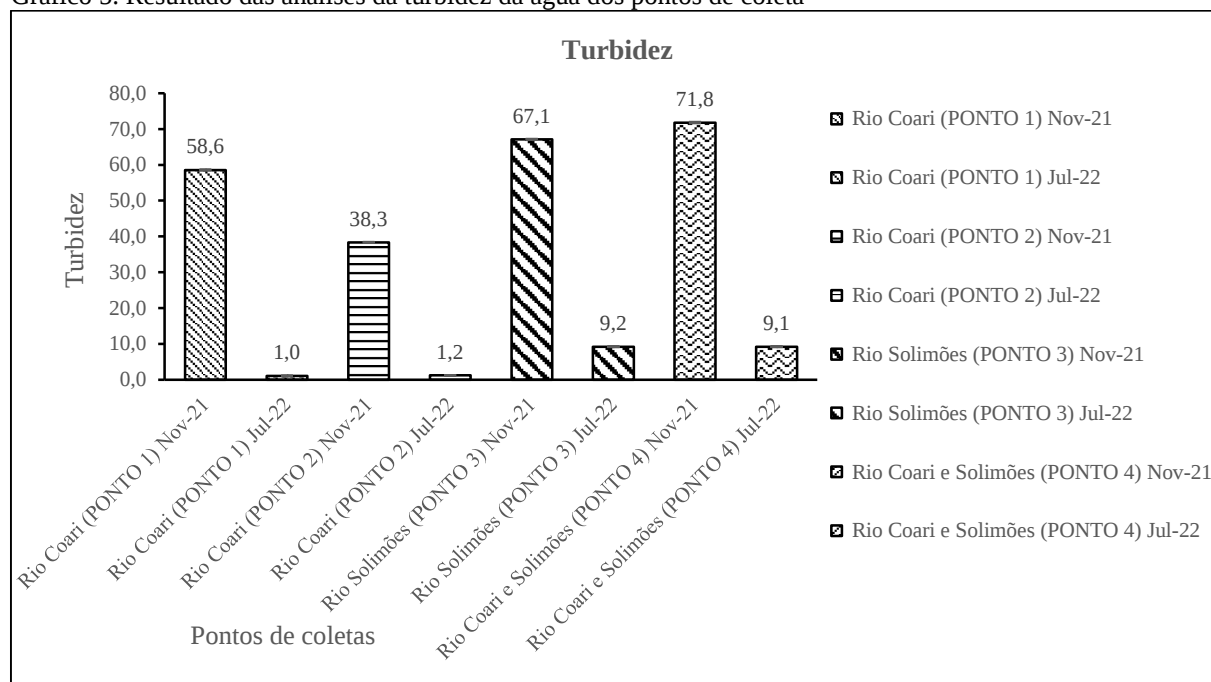
No período da cheia os pontos 1 e 2 localizados no Lago de Coari, apresentam os menores valores de condutividade entre os pontos nos dois períodos, indicando que durante a cheia a influência do rio Solimões cai drasticamente em relação a seca. Os valores dos pontos 1 e 2, indicam que nesse período os o lago de Coari, classificado como de água preta, volta a sua característica natural de baixa condutividade devido a presença de ácidos húmicos e fúlvicos, proveniente da decomposição da matéria orgânica. O rio Solimões sendo um rio de água branca permanece com suas características, com valores da condutividade maior em todos os períodos, porém durante a cheia a quantidade íons teve um pequeno declínio nos pontos 3 e 4, em relação ao período da seca. Resultados semelhantes, foram observados por Koumrouyan; Santana (2008), Pinto et al. (2009), Ríos-Villamizar et al. (2011) e Oliveira (2016), em trabalhos realizados em rios de água branca e preta da região, quando determinaram alta condutividade da água no período seca e uma menor no período de cheia.

5.1.5 Turbidez

Os dados do (Gráfico 5), mostra que no período da seca o rio Solimões rico em sólidos dissolvidos na água, uma característica de natural do desse rio, causa grande influência no lago de Coari, onde o gráfico mostra uma diferença de 20,3 UNT do ponto 1 para o ponto 2. É sugestivo que os valores do ponto 2 seja menor nesse período em relação ao ponto 1, devido esse ponto está localizado na união de dois canais principais do lago, onde há um volume maior

de água nesse local, isso é observado quando analisamos os mesmos pontos no período de cheia, onde o volume de água é maior em todos os pontos. Esses valores da turbidez apresentados nos pontos 3 e 4, localizados no rio Solimões e na convergência dos rios, apresentaram os maiores valores de UNT dos dois períodos, sendo uma característica natural do rio Solimões apresentar valores alto de turbidez.

Gráfico 5. Resultado das análises da turbidez da água dos pontos de coleta



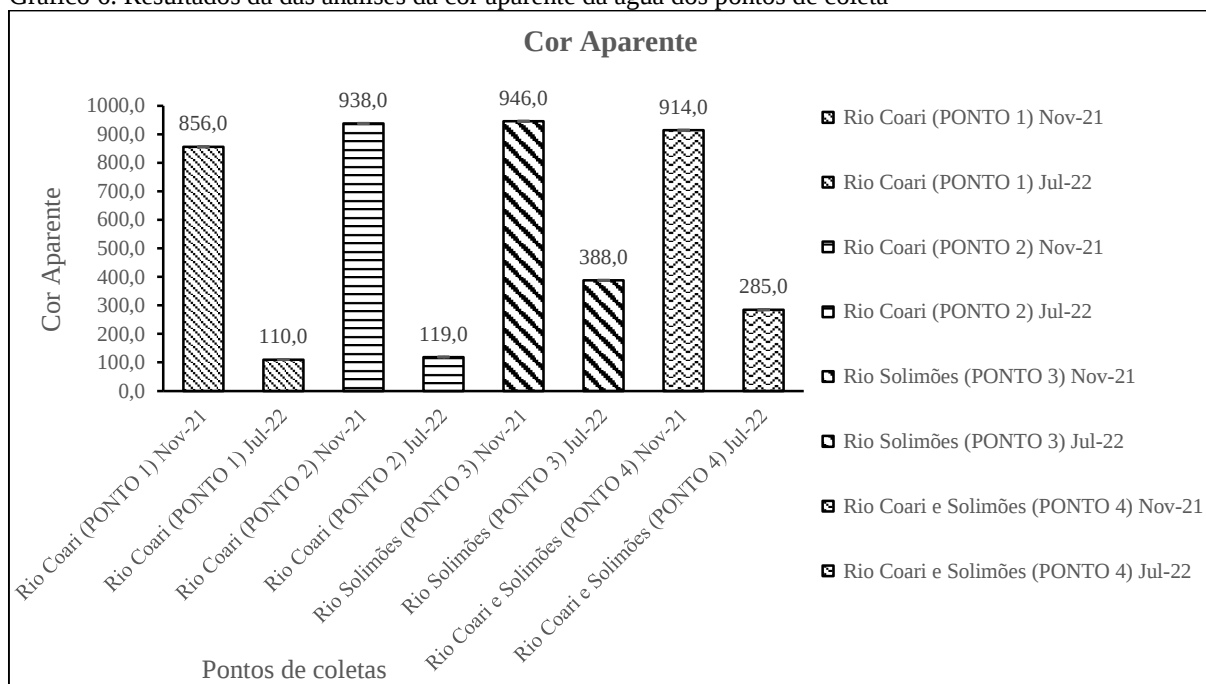
Fonte: O autor.

Podemos observar o gráfico que valores de turbidez no período de cheia foram bem inferior que no período da seca, os pontos 1 e 2 apresentaram o menor valor dos dois períodos. Os pontos 3 e 4 mostram valores próximos com diferença de 0,1 UNT, essas análises feitas no Rio Solimões indicam a presença de poucos compostos dissolvidos na coluna de água, apresentando os menores valores no período de cheia comparados ao encontrados no período de seca, valores esse que chegaram a 62,7 UNT de diferença no ponto 4, comparando os dois períodos. Estudos semelhantes observaram que durante o período da cheia valores de turbidez da água são menores em relação ao período da seca. Esses resultados assemelhassem ao que foram identificados em estudos feitos por Miranda et al. (2009), Queiroz (2009) e Guimarães et al. (2017), em rios de água branca e preta da região Amazônica,

5.1.6 Cor Aparente

O gráfico (Gráfico 6) mostra que durante o período de seca a cor aparente nos quatro pontos analisados mantiveram-se elevados, com uma variação maior no ponto do 1, que apresentou o menor valor em relação aos pontos 2, 3, 4, esses valores aproximados no período de seca são devido à forte influência das águas do rio Solimões sobre o lago de Coari. Durante o período de cheia os pontos 1 e 2 apresentaram valores aproximados, com uma diferença de 9 uH. Os pontos 3 e 4 apresentaram valores maiores que os dos pontos 1 e 2, porém muito inferior a todos os pontos do período de seca. As presenças de grandes quantidades de matéria orgânica em suspensão nos rios amazônicos proporcionam a esse parâmetro resultados com valores altos. Durante o período cheia temos os menores valores de concentração do material particulado dissolvido na água, influenciado pelo grande volume de água nos rios, Zeidemann (2001), Ríos-Villamizar et al. (2011) e Abreu et al. (2015), apresentaram resultados semelhantes em seus trabalhos.

Gráfico 6. Resultados das análises da cor aparente da água dos pontos de coleta



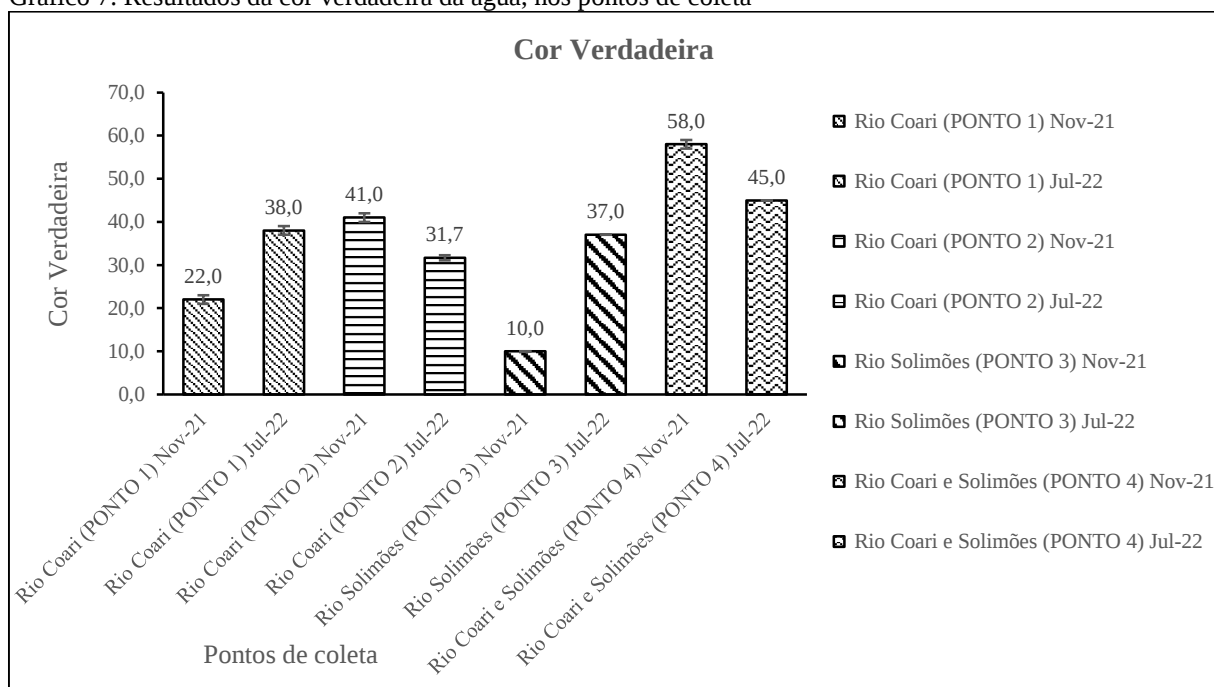
Fonte: O autor.

5.1.7 Cor Verdadeira

Os valores da cor verdadeira da água apresentados no (Gráfico 7), durante o período da seca apresentaram muitas variações entre os pontos. Os pontos 1, 2 e 4 apresentaram valores maior que no ponto 3, essa diferença ocorre devido esse ponto não ter contato com a água do

lago de Coari, que é rico em matéria orgânica dissolvida na coluna de água. O rio Solimões apresentou o menor valor, devido sua baixas quantidades de matéria orgânica dissolvida na água, uma característica de rios de água branca. Nos demais pontos quantidade maior de compostos orgânicos presente em rios de água preta tende a elevar os valores da cor verdadeira.

Gráfico 7. Resultados da cor verdadeira da água, nos pontos de coleta



Fonte: O autor

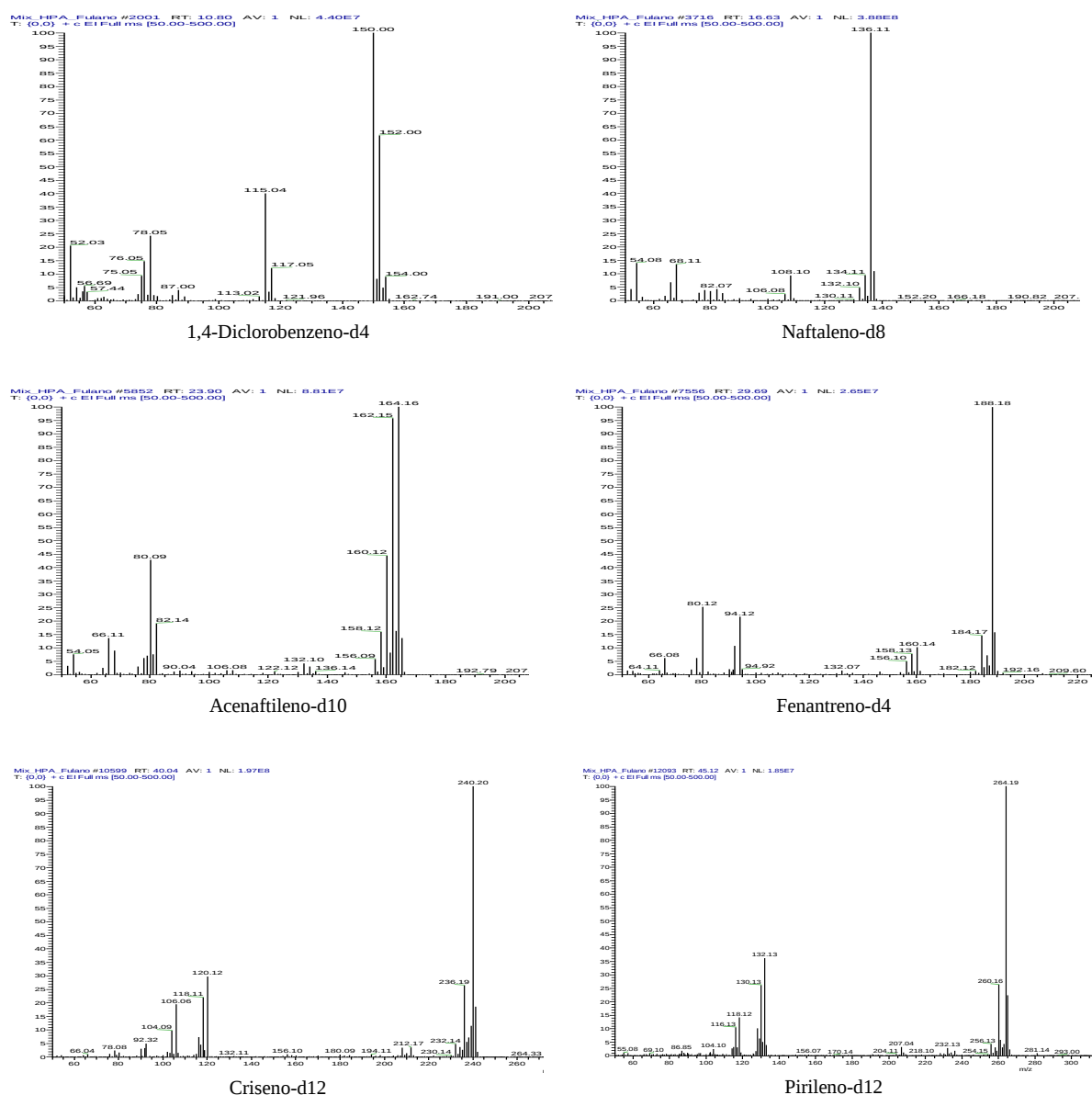
Durante a cheia as variações entre os pontos se mantiveram, porém, com uma diferença menor entre os pontos. Comparando os valores do período da seca com o da cheia, foi observado que as variações continuaram entre os pontos, entretanto durante a cheia essas variações foram menores. O volume alto dos rios permite que os compostos estejam dissolvidos na água, esse fenômeno condiciona uma menor variação nos valores da cor verdadeira. Essas variações apresentadas no gráfico também foram observadas por Ríos-Villamizar et al. (2011) e Abreu et al. (2015), em estudos semelhantes realizados em períodos de cheia e seca de rios da região Amazônica.

5.2 Análises dos HPAS em Cromatógrafo Gasoso aliado a Espectrômetro de Massa (GC/MS)

As análises dos HPAs nesse trabalho foram feitas de forma qualitativa onde foi comparando o tempo de retenção da solução padrão com o tempo de retenção das amostras

analisadas. Os espectros de massas na (Figura 19), mostra os picos intensos dos íons moleculares que caracteriza cada composto presente no padrão. O hidrocarboneto 1,4-diclorobenzeno-d4 o único não policromático presente na amostra padrão e apresentou seu pico do íon molecular mais intenso de m/z em 160,00, o naftaleno-d8 apresentou seu pico m/z em 136,11, no acenaftileno-d10 teve seu pico forte do íon molecular m/z em 162,15 e 164,16. Os padrões fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12 apresentaram seus picos intenso de íon molecular m/z em 188,18, 240,20 e 264,19 respectivamente.

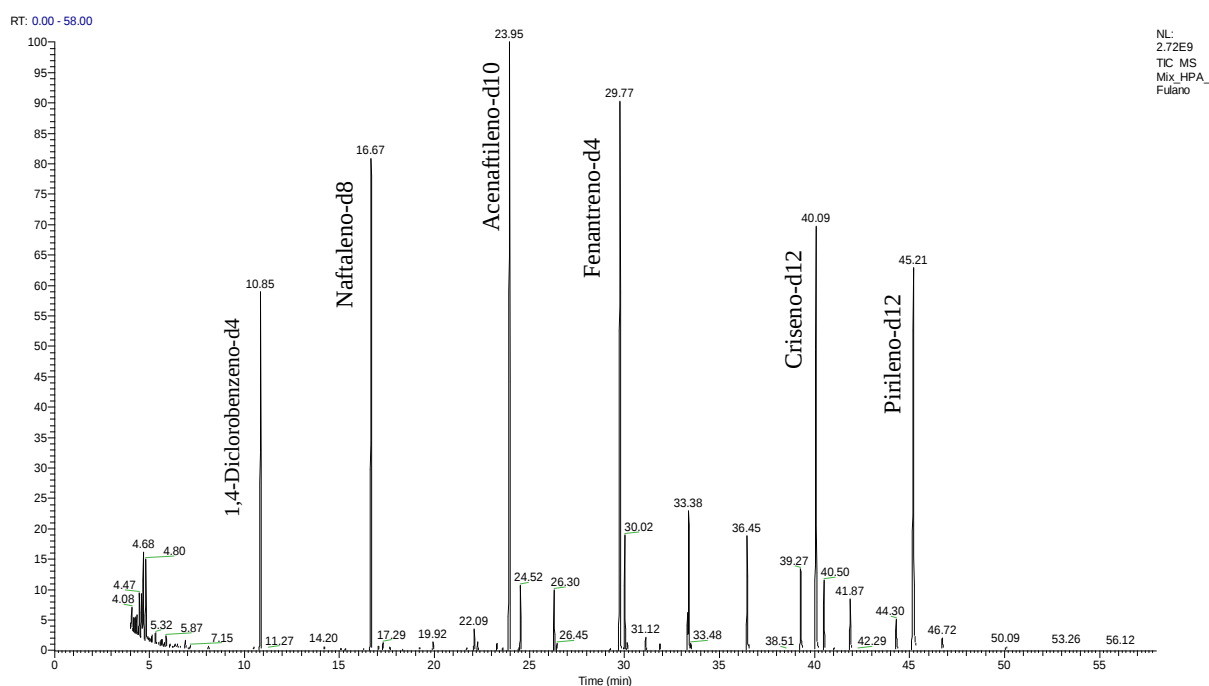
Figura 19. Espectro de massa dos 6 padrões deuterados obtidos do cromatograma de íons totais (CG/MS)



As análises realizadas nesse trabalho têm com objetivos de identificar possíveis traços de HPAs nas amostras coletadas. Foram submetidas em análises os padrões deuterados na

concentração de 4,0 µg/mL, para determinar o tempo de retenção de cada um dos seis compostos. No cromatograma apresentado na (Figura 20), mostra o pico de retenção em 10,85 minutos, que corresponde ao 1,4-diclorobenzeno-d4, o pico apresentado em 16,67 minutos e referente ao naftaleno-d8, o pico do acenaftileno-d10 é observado em 23,95 minutos, o fenantreno-d10 em 29,77 minutos, o criseno-d12 em 40,09 minutos e o perileno-d12 em 45,21.

Figura 20. Cromatograma com os tempos de retenção dos padrões deuterados



As oitos amostras coletadas nos dois períodos sazonal da região foram submetidas as análises no CG/MS e a (Figura 21) apresentam os cromatogramas do padrão das amostras 1, 2, 3 e 4, coletadas no período de seca, na (Figura 22) temos os cromatogramas do padrão e das amostras 5, 6, 7 e 8, coletadas no período de cheia, quando comparado os picos do padrão como os das mostras, observamos as ausências dos picos de retenção dos compostos presentes no padrão, indicando a não presença dos HPAs em estudo. Vários sinais com perfis semelhantes aparecem no cromatograma das 8 amostras, esses sinais são de vários compostos presente nas amostras sem interesse de estudo nesse trabalho. Estudos feitos por Rodriguez-Gil et al. (2021) e por Stoyanovich et al. (2022), demonstraram que os HPAs ficam na coluna de água após a contaminação em corpos de água com a hidrodinâmica baixa como lagos, em média 30 dias, dependendo da quantidade de contaminante derramando podendo chegar no máximo em 70 dias. O rio Solimões apresenta uma hidrodinâmica de 4m/s e o rio Coari de 0,08 m/s, somente as contaminações bem recentes podem ser encontradas nos pontos de coleta, as contaminações

antigas podem ser encontradas nos sedimentos dos rios (JÚNIOR, 2008; STOYANOVICH et al., 2022).

Figura 21. Cromatogramas dos padrões e das 4 amostras coletadas no período de seca

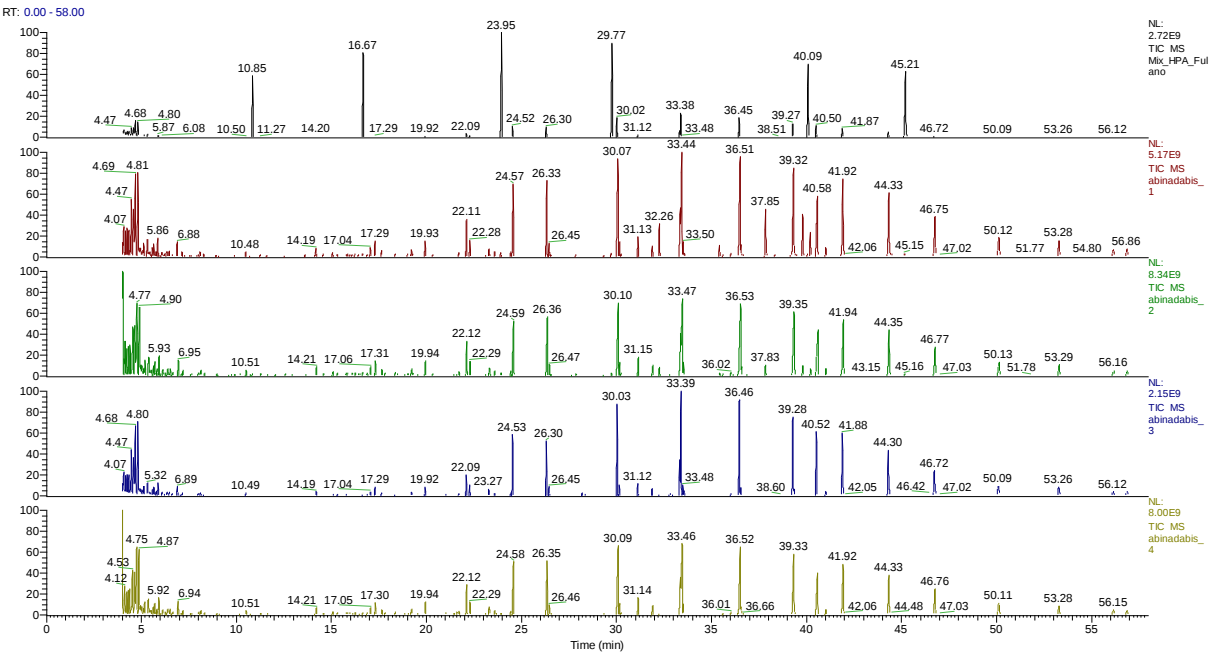
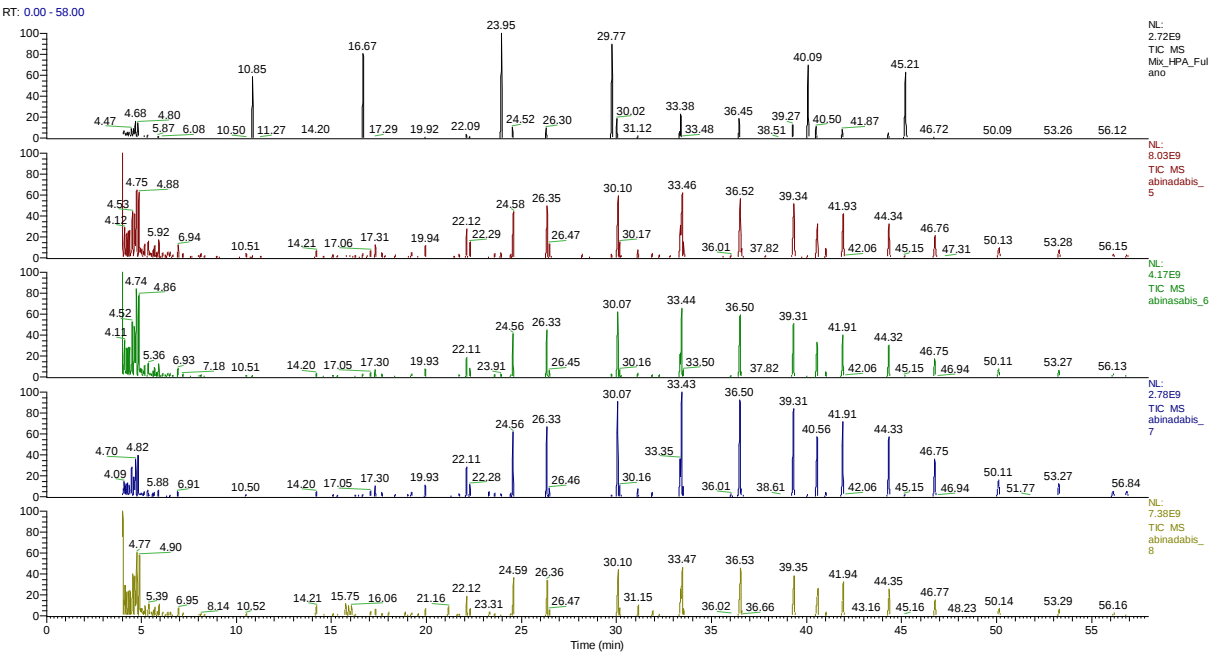


Figura 22. Cromatogramas dos padrões e das 4 amostras coletadas no período de cheia



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os objetivos do trabalho foram todos alcançados de modo satisfatório, as metodologias utilizadas tiveram bons resultados. As análises físico-químicas feitas nos períodos de cheia e seca com os parâmetros; pH, temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade, turbidez, cor aparente e cor verdadeira estão na sua maioria em conformidades com a resolução CONAMA de nº 357, de 17 de março de 2005, estabelecidos para águas de classe 2, onde as águas dos rios Solimões e Coari estão enquadrados, essas análises indicam que esses rios estão aptos para todas as atividades exposto na portaria, entre essas atividades estão o uso para recreação, irrigação, pesca, navegação e a utilização para o consumo humano após tratamento. As análises no CG/MS, não indicaram a contaminação por HPAs em estudos nas oitos amostras de águas coletadas nos dois períodos sazonal da região. Essas informações são de grande importância para a população coariense que tem esses rios como seu principal meio de abastecimento de água, pescado e irrigação.

Mesmo sem a presença dos HPAs nessas análises e os paramentos físico-químicos estarem em sua maioria em conformidade com a resolução brasileira, é de suma importância mais estudos na região da petrolífera do Urucu, por ser uma área com grande risco de um desastre ambiental. Há uma grande necessidade de continuidade do trabalho de monitoramento na região, por ser um local de exploração de petróleo é necessário que a população cobre das autoridades competente o efetivo monitoramento da qualidade das águas dos rios por onde passa os dutos de petróleo e o transporte do mesmo por navios. Cabe aos pesquisadores desenvolverem trabalhos nessa temática, onde não é só uma questão de informação ou de aumento do conhecimento, mas sim uma questão de sustentabilidade da população local e a sobrevivência das espécies de animais e microrganismo que vivem nessa região da floresta Amazônica e nesse grandioso recurso hídrico.

7 REFERÊNCIAS

- ABREU, Carlos Henrique Medeiros de et al. Variações espaço-sazonais da qualidade da água e da hidrodinâmica em ecossistemas aquáticos sob aspectos ambientais no Baixo Rio Jari-AP. 2015.
- AFONSO, José Roberto Rodrigues; ALMEIDA, Vivian. Tributação do petróleo e federalismo brasileiro: a histórica oscilação na divisão da receita. 2011.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA. Caderno de Recursos Hídricos - 1: Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil. In: Agência Nacional das Águas. p. 176, Brasília, 2005.
- ALVES, Luna Gripp Simões, MACIEL, Socorro Cury, MATOS, Artur. **Boletim de monitoramento hidrometeorológico da amazônia ocidental, Boletim nº 47, 25 de novembro de 2022.** CPRM, 2022.
- AMAZONAS, G. DO. Amazonas em Mapa. Manaus, 2018.
- AMBIENTE, C. T. DE M. Aproveitamento de hidrocarbonetos em reservatório não convencionais no Brasil. Projeto MA-09 CTMA/PROMINP, v. 1, 2016.
- ANA, COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO SÃO PAULO et al. Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. p. 325-325, Brasília, 2011.
- ANGULO-CUERO, Jesus et al. Impact of polycyclic aromatic hydrocarbons in mangroves from the Colombian pacific coast: Evaluation in sediments and bivalves. **Marine Pollution Bulletin**, v. 172, p. 112828, 2021.
- ARAGÓN, L. E. A dimensão internacional da Amazônia: um aporte para sua interpretação. Revista NERA, v. 21, n. 42, p. 14-33, 2018.
- ARCOS, Adriano Nobre; CUNHA, H. B. Avaliação dos impactos da poluição nas águas superficiais de um afluente do rio Solimões na Amazônia Central Brasileira. **Caminhos da Geografia**, v. 22, n. 80, p. 01-14, 2021.
- ASEMANI, M.; RABBANI, A. R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 185, p. 106618, fev. 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores: NBR9898. 1987.
- BARBOZA, Thales Rodrigues; DE FREITAS, Rodrigo Randow. Uma análise bibliométrica sobre os impactos do derramamento de petróleo na pesca marítima. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 1, p. e2281520-e2281520, 2019.
- BARCZA, M. V. Petróleo, 2017. Disponível em: <<https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/1285870/313/Petroleo.pdf>>
- BAIRD, Rodger B. et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American public health association, 2017.

BEM, Balanço Energético Nacional: Relatório Síntese 2022, Ano Base 2021. EPE, Rio de Janeiro. 2022.

BÍBLIA, A. T. I Pedro In: BÍBLIA. Português. Bíblia Sagrada (King James Atualizada): Tradução sob direção da Sociedade Bíblia Ibero-Americana & Abba Press no Brasil. 2012.

BITTENCOURT, CLAUDIA; DE PAULA, MARIA APARECIDA SILVA. **Tratamento de água e efluentes Fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos**. Saraiva Educação SA, 2014.

BRASIL, A. NACIONAL DE ÁGUA. Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil: 2012. Brasília, 2012.

BRASIL, C. D. M. Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, v. 18, n. mar, p. 58-63, 2005.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/ Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília, 2006.

BRASIL, FNDES. Manual prático de análise de água. Brasília: FUNASA, 2013.

BRUICE, P. Y. Química orgânica. 4. ed. São Paulo: Hall, Pearson Prentice, 2006.

CARLS, M. G. et al. Petroleum biomarkers as tracers of Exxon Valdez oil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 11, p. 2683–2690, 28 nov. 2016.

CARMO, Eduardo Hage; TEIXEIRA, Maria Gloria. Desastres tecnológicos e emergências de saúde pública: o caso do derramamento de óleo no litoral do Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 36, 2020.

CARVALHO, M. et al. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE DESOXIGENAÇÃO NA AUTODEPURAÇÃO DE UM CORPO HIDRICO. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 6-10, 2014.

CARVALHO, Vinícius Praia. Monitoramento da contaminação de hidrocarbonetos totais de petróleo em sedimentos nas proximidades do bairro de Tapera no Sul de Florianópolis. 2016.

CIAPPA, Achille Carlo. Reverse trajectory study of oil spill risk in Cyclades Islands of the Aegean Sea. **Regional Studies in Marine Science**, v. 41, p. 101580, 2021.

COSTA, Igor; SALDANHA, Edinelson Correa; DO NASCIMENTO MONTE, Christiane. A sazonalidade de contaminantes em águas subterrâneas e superficiais entorno de um aterro sanitário na região Amazônica. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, v. 11, n. 6, p. 371-382, 2020.

CRISAFI, F. et al. Bioremediation technologies for polluted seawater sampled after an oil-spill in Taranto Gulf (Italy): A comparison of biostimulation, bioaugmentation and use of a washing agent in microcosm studies. **Marine pollution bulletin**, v. 106, n. 1-2, p. 119-126, 2016.

CUNHA, T. S. DA. Avaliação De Parâmetros Geoquímicos Em Sedimentos Do Lago de Coari (Amazônia). Tese Doutorado, Universidade federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil, 2007, p. 160, 2010.

DANTAS, F. B. Contaminação de corpos hídricos pela indústria do Petróleo. p. 78, 2015.

DA SILVA JUNIOR, Orleno Marques; DOS SANTOS, Marco Aurélio. IMPACTOS AMBIENTAIS DA EXPLORAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA EXPLORAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA AMAZÔNIA: ANÁLISE DA PROVÍNCIA PETROLÍFERA DE URUCU. **Boletim Amazônico de Geografia**, v. 1, n. 02, 2015.

DA SILVA, Angelita Aparecida Ribeiro et al. Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. **Semin., Ciênc. Exatas Tecnol.**, v. 27, n. 2, p. 105-112, 2006.

DA SILVA SANTOS, Amanda et al. Estudo do processo de biorremediação em solos impactados por derramamento de petróleo. **Diversitas Journal**, v. 6, n. 1, p. 823-835, 2021.

DE AQUINO NETO, Francisco Radler; NUNES, Denise da Silva e Souza. Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins. Interciência, 2003.

DE NORONHA, Iruam Rodrigues; FERREIRA, Maria Inês Paes; PINTO, Augusto Eduardo Miranda. RISCOS E DANOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS ÀS ATIVIDADES DA CADEIA PRODUTIVA DO PETRÓLEO: INSTRUMENTOS DE COMANDO E CONTROLE PARA MITIGAÇÃO DOS IMPACTOS DE VAZAMENTOS DE ÓLEO. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 7, n. 1, p. 596-613, 2018.

DE SÁ CARNEIRO, Manuel Sérgio. INTRODUÇÃO À QUÍMICA ORGÂNICA. 2010.

DOS SANTOS, André Luís Martinelli Real; ALVES, Luna Gripp Simões, MATOS, Artur. **Boletim de monitoramento hidrometeorológico da amazônia ocidental, Boletim nº 51 - 27 de dezembro de 2021.** CPRM, 2021.

EICHELBERGER, J. W. **Determination of organic compounds in Drinking water by liquid-solid extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry.** US EPA Method 525.2, v.2.0, 1995.

EUZEBIO, Camilla Szerman; DA SILVEIRA RANGEL, Giovanna; MARQUES, Rejane Côrrea. Derramamento de petróleo e seus impactos no ambiente e na saúde humana. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (RBCIAMB)**, n. 52, p. 79-98, 2019.

FERREIRA, Wesley Rodrigues Santos et al. Sazonalidade da precipitação para a Amazônia usando o modelo REGCM3: avaliando apenas a forçante do Atlântico Equatorial. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, p. 435-446, 2012.

FILHO, Joaquim Ribeiro Wanderley; EIRAS, Jaime Fernandes; VAZ, Pekim Tenório. Bacia do Solimões. **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, v. 15, n. 2, p. 217-225, 2007.

FRANZINELLI, Elena. Características morfológicas da confluência dos rios Negro e Solimões (Amazonas, Brasil). **Brazilian Journal of Geology**, v. 41, p. 587-596, 2011.

GARRIDO, P. J. O futuro do óleo num cenário de gás e transformações. Engenharia, p. 56–72, 2007.

GAUTO, Marcelo Antunes et al. **Petróleo e gás: princípios de exploração, produção e refino**. Bookman Editora, 2016.

GIATTI, Leandro Luiz. Reflexões sobre água de abastecimento e saúde pública: um estudo de caso na Amazônia brasileira. **Saúde e Sociedade**, v. 16, p. 134-144, 2007.

GONZALES, Gustavo F.; ORDOÑEZ, Carol; VÁSQUEZ-VELÁSQUEZ, Cinthya. Derrame de petróleo en ventanilla, Callao, enero del 2022. **Revista de la Sociedad Peruana de Medicina Interna**, v. 35, n. 1, p. 47-49, 2022.

GRADOS BUENO, Claudia V.; PACHECO RIQUELME, Eduardo M. El impacto de la actividad extractiva petrolera en el acceso al agua: el caso de dos comunidades kukama kukamiria de la cuenca del Marañón (Loreto, Perú). **Anthropologica**, v. 34, n. 37, p. 33-59, 2016.

GUIMARÃES, Ana Paula Martins et al. Avaliação do pH, turbidez e análise microbiológica da água do córrego guará velho em Guará, estado do Tocantins. **DESAFIOS-Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins**, v. 4, n. 4, p. 3-14, 2017.

HERMANSSON, Anna Lunde et al. Comparing emissions of polyaromatic hydrocarbons and metals from marine fuels and scrubbers. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 97, p. 102912, 2021.

HUETTEL, Markus et al. Degradation of Deepwater Horizon oil buried in a Florida beach influenced by tidal pumping. **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, p. 488-500, 2018.

IBAMA, I. B. D. M. A. E. D. R. N. R. Vazamento na P-58 causa mancha de óleo a 85 km do litoral do ES. IBAMA, 24 fev. 2019.

IBGE, I. B. DE G. E. E. Censo 2010, 2010. Disponível em: <<https://censo2010.ibge.gov.br/apps/mapa/>>

INES, Zrafi et al. Aliphatic and aromatic biomarkers for petroleum hydrocarbon monitoring in Khniss Tunisian-Coast,(Mediterranean Sea). **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 211-220, 2013.

JAGWANI, Devaanshi et al. PAH composition of Water Based Drilling Mud and drill cuttings in the offshore region, east coast of India. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 87, p. 550-555, 2011.

JUNG, Júlia Regina; COSTA, Larissa Pinheiro. POTENCIAL ECONÔMICO VERSUS IMPACTOS AMBIENTAIS NA EXPLORAÇÃO DE BACIAS PETROLÍFERAS BRASILEIRAS: ESTUDO DE CASO NA REGIÃO AMAZÔNICA. IV CONEPETRO, março de 2021.

JÚNIOR, Audálio Rebelo Torres et al. SIMULAÇÃO DA DISPERSÃO DE CONSTITUINTES PASSIVOS NO RIO SOLIMÕES. 2008.

KOUMROUYAN, Adriana; SANTANA, Genilson Pereira. Química de elementos-traço nos sedimentos do Lago do Parú (Manacapuru-Amazonas), sob influência do pulso de inundação do baixo Rio Solimões. **Acta Amazonica**, v. 38, p. 491-502, 2008.

LEITE, Mayana et al. Coleta de água: amostragem em ambientes lóticos. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, v.9, n. 16, 2013.

LEITE, N. F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e Bifenilas Policloradas (PCBs) em sedimentos: Desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental**. 2008. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

LE MOS, Judith Liliana Solórzano et al. Fungos filamentosos: agentes de degradação de petróleo e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). 2008.

LIMMER, Flavia Da Costa. O Licenciamento ambiental da indústria petrolífera. **Revista Brasileira de Direito do Petróleo, Gás e Energia**, v. 5, n. 1, p. 225-242, 2018.

LINS, Eduardo Antonio Maia et al. APLICAÇÃO DA MATRIZ DE LEOPOLD NA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS GERADOS PELO DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO NAS PRAIAS DO NORDESTE BRASILEIRO–ESTUDO DE CASO NO MUNICÍPIO DO CABO DE SANTO AGOSTINHO/PE. Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade. Anais...Gramado/RS: 3º CONRESOL, 2020.

LOPES, Wilson A.; ANDRADE, JB de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

LOPES, Aline; PIEDADE, Maria Teresa Fernandez. O período da contaminação com petróleo influencia a rebrota de *Echinochloa polystachya* (HBK) Hitchcock em solo de várzea da Amazônia Central?. **Biota Neotropica**, v. 10, p. 143-148, 2010.

LOZA, Edgar Ramiro Pino et al. El caso Chevron-Texaco. Problemática actual de la Amazonia ecuatoriana. **Dilemas contemporáneos: Educación, Política y Valores**, 2019.

MAGALHÃES, Karine Matos et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in fishery resources affected by the 2019 oil spill in Brazil: Short-term environmental health and seafood safety. **Marine Pollution Bulletin**, v. 175, p. 113334, 2022.

MARTINEZ, Paulo Henrique; COLACIOS, Roger Domenech. História ambiental do Pré-sal: meio ambiente e mudanças sociais em São Paulo (2007-2016). **Historia Ambiental Latinoamericana y Caribeña (HALAC) revista de la Solcha**, v. 6, n. 2, p. 263-277, 2016.

MARTINS, Silas Sarkiz da Silva et al. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **Holos**, v. 6, p. 54-76, 2015.

MATIAS, Salatiel Carriço et al. Contaminação por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Acrilamidas em amêndoas de cacau (revisão de literatura) Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Acrylamides in Cocoa Beans (literature review). **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 9, p. 92000-92009, 2021.

MEIRE, Rodrigo Ornellas et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. **Chemosphere**, v. 73, n. 1, p. S180-S185, 2008.

MILLIOLLI, V. S. Avaliação da potencialidade da utilização de surfactantes na biorremediação de solo contaminado com hidrocarbonetos de petróleo. **Rio de Janeiro: Tese de Doutorado UFRJ**, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, B. Relatório da administração 2017. **Valor**, Rio de Janeiro, 2018.

MIRANDA, Rafaella Galvão et al. Qualidade dos recursos hídricos da Amazônia-Rio Tapajós: avaliação de caso em relação aos elementos químicos e parâmetros físico-químicos. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 2, p. 75-92, 2009.

MIRJANI, Marzieh; SOLEIMANI, Mohsen; SALARI, Vahid. Toxicity assessment of total petroleum hydrocarbons in aquatic environments using the bioluminescent bacterium *Aliivibrio fischeri*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 207, p. 111554, 2021.

MONALDI, Francisco. La economía política del petróleo y el gas en América Latina. **Plataforma democrática**, v. 1, n. 9, p. 1-31, 2010.

MORENO, Rocío et al. Seabird feathers as monitors of the levels and persistence of heavy metal pollution after the Prestige oil spill. **Environmental pollution**, v. 159, n. 10, p. 2454-2460, 2011.

NANDIMANDALAM, Hariteja; GUDE, Veera Gnaneswar. Indigenous biosensors for in situ hydrocarbon detection in aquatic environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 149, p. 110643, 2019.

NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M. Química Ambiental. **Universidade Federal de Minas Gerais**, p. 1-43, 2011.

NASCIMENTO, Noemi et al. Atividade petrolífera offshore e sua relação com os impactos ambientais nos ecossistemas marinhos. **Meio Ambiente (Brasil)**, v. 3, n. 5, 2021.

NOGUEIRA, Ricardo José Batista; NETO, Thiago Oliveira. A geografia do gás na Amazônia brasileira. **Revista Tempo do Mundo**, n. 27, p. 355-384, 2021.

OLIVEIRA, Andrya Krystie Souza de. Influência das Águas do Rio Solimões sobre a Água do Rio Negro Próximo ao Encontro das Águas-AM. In: **Anais do V Congresso de Iniciação do INPA-CONIC**. 2016.

OLIVEIRA, Cristiane Rossi de et al. Determinação de biomarcadores e compostos organoestânicos em amostras de sedimentos superficiais de três regiões portuárias do estado de Santa Catarina, Brasil. 2010.

OLIVEIRA, Regina Maria Mendes; SANTOS, Ezequiel Vieira dos; LIMA, Kalyl Chaves. Avaliação da qualidade da água do riacho São Caetano, de Balsas (MA), com base em parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, p. 523-529, 2017.

OKUMURA, Adriana Tiemi Ramos et al. Determinação da Qualidade da Água de um Rio Tropical sob a perspectiva do Uso do Solo e Cobertura Vegetal. 2020.

PAIVA, DONALD L. et al. Introdução a Espectroscopia: tradução da 5a edição Americana. Revisão técnica Paulo Sergio Santos, tradução Pedro Barros e Roberto Torrejon. **Cengage Learning**, ed. 2, São Paulo, 2018.

PALINKAS, Lawrence A. et al. Ethnic differences in symptoms of post-traumatic stress after the Exxon Valdez oil spill. **Prehospital and Disaster Medicine**, v. 19, n. 1, p. 102-112, 2004.

PEREIRA, Gabriel de Souza Cerveira et al. INICIAÇÃO DE ESTUDANTES DE GRADUAÇÃO EM MODELAGEM HIDROLÓGICA–CASO “CHEIAS DE MANAUS”. Engenharia; Múltiplos saberes e atuação, COMBENGE, Juiz de Fora- MG, 2014.

PIATAM. Estudo prévio de impacto ambiental para construção do gasoduto Juruá/UrucuPetrobras, Piatam Instituto, 2008.

PINTO, Antônia Gomes Neta et al. Efeitos da ação antrópica sobre a hidrogeoquímica do rio Negro na orla de Manaus/AM. **Acta amazonica**, v. 39, p. 627-638, 2009.

QUEIROZ, Maria Mireide Andrade et al. Hidroquímica do rio Solimões na região entre Manacapuru e Alvarães: Amazonas-Brasil. **Acta amazonica**, v. 39, p. 943-952, 2009.

RAMALHO, Emiliano E. et al. Ciclo Hidrológico Nos Ambientes de Várzea Da Reserva de Desenvolvimento Sustentável Mamirauá–Médio Rio Solimões, Período de 1990 a 2008. **Scientific Magazine UAKARI**, v. 5, n. 1, p. 61-87, 2010.

READMAN, J. W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48-62, 2002.

RIBAS, Priscila Pauly et al. Estudos sobre remoção de micropoluentes emergentes em efluentes no Brasil: uma revisão sistemática. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v. 9, n. 1, 2021.

RÍOS-VILLAMIZAR, Eduardo Antonio; JUNIOR, Alberto Furtado Martins; WAICHMAN, Andrea Viviana. Caracterização físico-química das águas e desmatamento na bacia do rio Purus, Amazônia Brasileira Ocidental. **Revista Geográfica Acadêmica**, v. 5, n. 2, p. 54-65, 2011.

RIZZI, C. et al. Spatial and temporal trends in the ecological risk posed by polycyclic aromatic hydrocarbons in Mediterranean Sea sediments using large-scale monitoring data. **Ecological Indicators**, v. 129, p. 107923, out. 2021.

RODRIGUES, Patricia Kálinca Alves et al. A urbanização de Coari em função da dinâmica orçamentária: o caso do saneamento básico. 2013.

RODRIGUEZ-GIL, Jose Luis et al. Simulating diluted bitumen spills in boreal lake limnocostracans-Part 1: Experimental design and responses of hydrocarbons, metals, and water quality parameters. **Science of the Total Environment**, v. 790, p. 148537, 2021.

ROTKIN ELLMAN, Miriam; WONG, Karen K.; SOLOMON, Gina M. Seafood contamination after the BP Gulf oil spill and risks to vulnerable populations: a critique of the FDA risk assessment. **Environmental health perspectives**, v. 120, n. 2, p. 157-161, 2012.

SHORT, Jeffrey W. Advances in understanding the fate and effects of oil from accidental spills in the United States beginning with the Exxon Valdez. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 73, n. 1, p. 5-11, 2017.

SILVA, Débora Caribé Passos et al. DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO MAR E IMPLICAÇÕES TÓXICAS DA EXPOSIÇÃO AOS COMPOSTOS QUÍMICOS DO PETRÓLEO: OIL SPILL IN THE SEA AND TOXIC IMPLICATIONS OF EXPOSURE TO PETROLEUM CHEMICAL. **Revista Contexto & Saúde**, v. 21, n. 44, p. 332-344, 2021.

SILVA JUNIOR, O. M.; SANTOS, M. A. Impactos Ambientais da Exploração de Hidrocarbonetos Na Amazônia: Análise da Província Petrolífera de Urucu. **Boletim Amazônico de Geografia**, v. 1, n. 2, p. 181–201, 31 dez. 2014.

SILVA, Luiz Rons Caúla da et al. Derramamento de petróleo no litoral brasileiro:(in) visibilidade de saberes e descaso com a vida de marisqueiras. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 26, p. 6027-6036, 2021.

SILVA, Maria do Socorro Rocha da et al. Química das águas de superfícies dos rios da bacia Amazônica: Uma contribuição para classificação de acordo com seus usos preponderantes. **XIX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos**, 2011.

SILVA, Paulo Matheus; SILVA, Maristela. IGARAPÉS IMPACTADOS PELA AÇÃO ANTRÓPICA NO MUNICÍPIO DE URUARÁ, PARÁ. **ENCICLOPEDIA BIOSFERA**, v. 17, n. 31, 2020.

SILVEIRA SOUZA, Leonardo. O mercado internacional do petróleo e o pré-sal brasileiro. **Revista da Escola de Guerra Naval**, v. 27, n. 1, p. 239–270, 2021.

SKORONSKI, Everton et al. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, p. 679-687, 2014.

SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica 1**. 7ª. Rio de Janeiro: Livros Técnico e Científicos Editora S.A, 2001.

SOLER, Cláudia. A cidade de Coari/AM e os reflexos da exploração de petróleo e gás natural pela Petrobrás (Paper 253). **Papers do NAEA**, v. 1, n. 1, 2009.

SOLOVEVA, O. V. et al. Origin of hydrocarbons in the water of the river–sea mixing zone: A case study from the Chernaya River — The Sevastopol bay, Black Sea. **Regional Studies in Marine Science**, v. 45, p. 101870, jun. 2021.

SOUSA, Ana Karolina Freitas de et al. Variação sazonal e espacial da concentração de elementos-traço nos rios Urucu, Solimões e Negro-Amazônia Ocidental, Brasil. 2008.

SOUZA, F. E. et al. Procedimentos para ações imediatas previstas em um possível derramamento de óleo em rio da amazonia. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia. Anais...2018.

SOUZA, Hilton ML et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in superficial sediments of the Negro River in the Amazon Region of Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1438-1449, 2015.

SOUZA, Larissa Costa de et al. Estudo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras de água e material particulado em suspensão no rio Aurá, Belém–PA. 2019.

SOUTO, Luis Fernando Lira et al. Análise espaço-temporal de elementos maiores e variáveis físico-químicas em um trecho do Rio Solimões–Amazonas. 2014.

SOUTO, Luís Fernando Lira; OLIVEIRA, Tereza Cristina de Souza; SILVA, Maria do Socorro Rocha da. Variação espacial de cátions, ânions e variáveis físico-químicas no rio Solimões–Amazonas entre Manaus e Jutai, bacia amazônica. **Acta Amazonica**, v. 45, p. 415-424, 2015.

STOYANOVICH, S. et al. Fate of polycyclic aromatic compounds from diluted bitumen spilled into freshwater limnocorrals. **Science of The Total Environment**, v. 819, p. 151993, 2022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151993>

STRINGFIXER. MSC Napoli. Disponível em: <https://stringfixer.com/pt/MSC_Napoli>. Acesso em: 5 ago. 2022.

THOMAS, José Eduardo et al. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2ª. **Rio de Janeiro, RJ: Interciência**, 2004.

UNO, Seiichi et al. Oil spill off the coast of Guimaras Island, Philippines: Distributions and changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish. **Marine pollution bulletin**, v. 124, n. 2, p. 962-973, 2017.

U.S. HHS - DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Substance Priority List. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/spl/#2019spl>>. Acesso em: 26 jul. 2022.

VASCONCELOS, Vanilda de Magalhães Martins; SOUZA, Claudinei Fonseca. Caracterização dos parâmetros de qualidade da água do manancial Utinga, Belém, PA, Brasil. **Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 6, n. 2, p. 605-624, 2011.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica-: Estrutura e Função**. Bookman Editora, 2013.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2ª edição. Belo Horizonte: Dept. de Eng. Sanitária e Ambiental; Belo Horizonte: UFMG, 2005.

WASSERMAN, Júlio Cesar; HACON, Sandra S.; WASSERMAN, Maria Angélica. O ciclo do mercúrio no ambiente amazônico. **Mundo & vida**, v. 2, n. 1/2, p. 46-53, 2001.

WEBER, Rolf Roland; ZANARDI, Eliete; BÍCEGO, Márcia Caruso. Distribuição e ocorrência dos hidrocarbonetos biogênicos e de petróleo, na água do mar superficial e nos sedimentos de superfície da região da plataforma interna do Canal de São Sebastião, SP, Brasil. **Brasil. Relat. téc. inst. oceanogr.**,(43), p. 1-14, 1998.

WIKI, A. MSC Napoli. Disponível em: <https://artigos.wiki/blog/de/MSC_Napoli>. Acesso em: 5 ago. 2022.

ZAMBRANO SOLEDISPA, Ana Laura; BOMBÓN POZO, Karen Johanna. Derramamiento de petróleo en la amazonia ecuatoriana: caso Texaco-Chevron (1964-1992). 2013.

ZEIDEMANN, Vivian Karina. O rio das Águas Negras. **Florestas do Rio Negro**, v. 1, p. 1-33, 2001.