

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS BIOGÊNICOS E ANTROPOGÊNICOS EM
SEDIMENTOS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS
RIO DE JANEIRO (RJ)**

JOSEMAR LUIS STEFENS

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal do Rio
Grande do Sul como parte dos requisitos para
a obtenção do título de Mestre em Química

PORTO ALEGRE, ABRIL DE 2006

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DE COMPOSTOS ORGÂNICOS
BIOGÊNICOS E ANTROPOGÊNICOS EM SEDIMENTOS DA LAGOA
RODRIGO DE FREITAS – RIO DE JANEIRO (RJ)**

JOSEMAR LUIS STEFENS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora:

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Valter Stefani
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue
Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires
Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre, Abril de 2006

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba pela orientação, aprendizado e confiança. Agradeço a oportunidade de trabalhar na área de química analítica ambiental e, principalmente, pelo aprendizado em cromatografia.

Ao Prof. Dr. João Graciano Mendonça Filho do Departamento de Geologia do Instituto de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (DEGEO/IGEO/UFRJ), pela cedência das amostras de sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica e Ambiental Denise, Núbia, João, Aline e Isar pela amizade, em especial às amigas Simone, Anaí e Carla pelo apoio e auxílio durante a realização do trabalho.

Ao Laboratório de Novos Materiais Orgânicos, coordenado pelo Prof. Dr. Valter Stefani, em especial a Profa. Dra. Leandra Campo pela síntese do reagente diazometano.

À Biblioteca Central Fausto Guimarães da Fundação Estadual de Engenharia e Meio Ambiente do Rio de Janeiro (FEEMA), em especial aos funcionários, pela atenção e auxílios prestados referente ao material bibliográfico sobre a Lagoa Rodrigo de Freitas.

À minha família pelo apoio e incentivo, especialmente aos meus pais Zilmar e Idelvani por acreditarem em mim mesmo nos momentos mais difíceis.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

Trabalhos Publicados em Anais de Eventos

1. Josemar Stefens, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Simone Barrionuevo, João Graciano Mendonça Filho e João Henrique Zimnoch dos Santos. ANÁLISE DOS HIDROCARBONETOS POLIAROMÁTICOS EM SEDIMENTOS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS (RJ). Apresentado no 13^o Encontro Nacional de Química Analítica / 1^o Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, 2005. Universidade Federal Fluminense (UFF), Niterói, RJ.

2. Josemar Stefens, Maria do Carmo Ruaro Peralba, Simone Barrionuevo, João Graciano Mendonça Filho. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS HIDROCARBONETOS NOS SEDIMENTOS DA LAGOA RODRIGO DE FREITAS (RJ). Apresentado no XLV Congresso Brasileiro de Química, 2005. Belém, PA.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. LIPÍDIOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS.....	2
1.2. DIAGÊNESE RECENTE DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	3
1.3. COMPOSTOS LIPÍDICOS EM SEDIMENTOS.....	5
1.3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos	5
1.3.1.1. <i>n</i> -Alcanos	6
1.3.1.2. Alcanos Isoprenóides	8
1.3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	10
1.3.2.1. Origem Pirogênica dos HPAs	14
1.3.2.2. Origem Petrogênica dos HPAs	15
1.3.2.3. Identificação das Fontes de Contaminação dos HPAs.....	15
1.3.3. Esteróis	17
1.3.3.1. Biossíntese dos Estenóis	19
1.3.3.2. Biossíntese dos Estanóis	21
1.3.3.3. Origem Biogênica dos Esteróis.....	23
1.3.3.4. Esteróis Indicadores de Contaminação por Esgoto.....	24
1.3.4. Álcoois	27
1.3.5. Ácidos Graxos.....	29
2. OBJETIVO	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1. ÁREA DE ESTUDO	33
3.2. AMOSTRAGEM.....	35
3.3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	37
3.3.1. Limpeza do Material	37
3.3.2. Reagentes, Tratamento e Padrões Analíticos	37

3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	39
3.4.1. Secagem e Extração com Ultra-som	39
3.4.2. Remoção do Enxofre Elementar	41
3.4.3. Saponificação (Hidrólise Alcalina)	41
3.4.4. Cromatografia Líquida Preparativa.....	42
3.4.5. Derivatização.....	43
3.5. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA A GÁS COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS (GC-MSD)	43
3.5.1. Análise Cromatográfica dos Hidrocarbonetos Alifáticos, Álcoois e Ácidos Graxos	44
3.5.2. Análise Cromatográfica dos Esteróis	44
3.5.3. Análise Cromatográfica dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	46
3.5.4. Limites de Quantificação	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS.....	50
4.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs).....	53
4.3. ESTERÓIS.....	60
4.3.1. Avaliação da Contaminação por Esgoto	63
4.4. ÁLCOOIS.....	66
4.5. ÁCIDOS GRAXOS.....	71
5. CONCLUSÕES	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
7. ANEXOS A: CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS.....	83
8. ANEXOS B: ESPECTROS DE MASSAS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formação dos isoprenóides pristano e fitano a partir da degradação do fitol.....	9
Figura 2. Estrutura dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários pela USEPA.....	11
Figura 3. Estrutura dos HPAs de origem biogênica.....	12
Figura 4. Estrutura geral de uma molécula de esterol.....	17
Figura 5. Estrutura de alguns esteróis encontrados em sedimentos.....	18
Figura 6. Biossíntese dos estenóis a partir do precursor esqualeno.....	19
Figura 7. Formação dos 5 β -e 5 α -estanóis no ambiente natural e no intestino de animais a partir de seus precursores estenóis.....	22
Figura 8. Formação do fitol através da reação de hidrólise da clorofila-a.....	28
Figura 9. Nomenclatura de alguns ácidos graxos	30
Figura 10. Mapa da área de estudo com a localização dos pontos de coleta de sedimento	34
Figura 11. Ilustração do amostrador pontual de fundo Van Veen	35
Figura 12. Fluxograma do processo de preparação das amostras de sedimentos	40
Figura 13. Gráfico da concentração total dos hidrocarbonetos alifáticos (HCs) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas	52
Figura 14. Gráfico da concentração dos HPAs e seus homólogos alquilados nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas	53
Figura 15. Gráfico da distribuição dos HPAs de fontes pirogênicas no sedimento do ponto de coleta 3 da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	55
Figura 16. Gráfico da distribuição dos HPAs de fontes petrogênicas no sedimento do ponto de coleta 5 da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	56
Figura 17. Mapa de localização dos pontos de coleta de sedimento e dos postos de combustíveis (P) na área de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	59

Figura 18. Gráfico da concentração dos esteróis nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	60
Figura 19. Distribuição dos esteróis conforme o número de carbonos.....	62
Figura 20. Gráfico da concentração do colesterol, colestanol e coprostanol nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas	64
Figura 21. Gráfico da concentração dos álcoois nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	66
Figura 22. Formação do farnesol através da reação de hidrólise da clorofila-e	68
Figura 23. Gráfico da concentração do fitol e do farnesol nos extratos de sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas submetidos à saponificação.....	69
Figura 24. Gráficos da distribuição dos álcoois nos sedimentos dos pontos de coleta 3 e 8 da Lagoa Rodrigo de Freitas	70
Figura 25. Gráfico da concentração dos ácidos graxos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	71
Figura 26. Gráfico da distribuição dos ácidos graxos (FAs) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas conforme o grau de saturação e ramificação.....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.....	13
Tabela II. Nomenclatura dos esteróis encontrados em sedimentos	20
Tabela III. Relação dos esteróis com suas respectivas fontes de origem.....	23
Tabela IV. Dados referentes a coleta de sedimentos na Lagoa Rodrigo de Freitas.....	36
Tabela V: Composição dos eluentes utilizados para o fracionamento do extrato lipídico	42
Tabela VI. Fragmentos característicos dos derivados de éteres trimetilsilícicos dos esteróis encontrados em sedimentos	45
Tabela VII. Íons monitorados para determinação dos HPAs e seus homólogos alquilados	47
Tabela VIII. Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos ($\eta\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	51
Tabela IX. Concentração dos HPAs ($\eta\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	54
Tabela X. Valores característicos das razões moleculares dos HPAs para os sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas	57
Tabela XI. Concentração dos esteróis ($\eta\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	61
Tabela XII. Concentração dos álcoois ($\eta\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	67
Tabela XIII. Concentração dos ácidos graxos ($\eta\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas	72
Tabela XIV. Identificação das fontes de origem biogênica e antropogênica na região de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas.....	76

GLOSSÁRIO

PHCs: Hidrocarbonetos de Petróleo

HCs: Hidrocarbonetos Alifáticos

UCM: Mistura Complexa não Resolvida

CPI: Índice de Preferência de Carbono

UCM/RES: razão entre a concentração da mistura complexa não resolvida e a concentração total dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos

PRI/FIT: razão entre as concentrações de pristano e fitano

HPAs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

K_{ow} : Coeficiente de Partição octanol-água

NADPH: Fosfato de Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo

GC-MSD: Cromatografia a Gás com Detector Seletivo de Massas

GPS: Sistema de Posicionamento Global

BSTFA: bis(trimetilsilil-trifluoroacetamida)

SCAN: Varredura Total

Splitless: Sem Divisão de Fluxo

SIM: Monitoramento de Íons Seleccionados

FAME: Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

m/z: razão massa/carga

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration

CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente

NMP: Número Mais Provável

FAs: Ácidos Graxos

SFAs: Ácidos Graxos Saturados Lineares

PUFAs: Ácidos Graxos Poliinsaturados

MUFAs: Ácidos Graxos Monoinsaturados

brFAs: Ácidos Graxos Ramificados

RESUMO

Compostos lipídicos (hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), esteróis, álcoois e ácidos graxos) foram identificados e quantificados nos extratos de sedimentos recentes da Lagoa Rodrigo de Freitas através da cromatografia a gás com detector seletivo de massas (GC-MSD). A determinação do perfil dos compostos lipídicos foi útil para avaliação do ambiente deposicional da área de estudo, identificando as fontes de origem biogênica e antropogênica.

As contribuições autóctone e alóctone foram caracterizadas na área de estudo através da determinação dos biomarcadores lipídicos nos sedimentos. A contribuição autóctone foi caracterizada pela presença de organismos aquáticos como: fitoplâncton, zooplâncton, bactérias e dinoflagelados. A elevada eutroficação das águas, devido à alta produção primária, foi confirmada pelos biomarcadores destes organismos aquáticos identificados nos sedimentos. A contribuição alóctone foi evidenciada pela detecção de biomarcadores de vegetais superiores nos sedimentos devido à influência da Floresta Atlântica inserida na região de estudo.

Contaminação por esgoto na Lagoa Rodrigo de Freitas foi detectada devido à presença do coprostanol nos sedimentos analisados. Esta contaminação foi atribuída ao lançamento ilegal de esgoto não tratado na rede pluvial que deságua na lagoa. Contaminação por derivados de petróleo foi constatada através da análise dos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos sedimentos. As atividades antropogênicas relacionadas ao derramamento e a queima incompleta de combustíveis fósseis foram atribuídas a atividades irregulares dos postos de combustíveis e ao intenso tráfego de veículos próximos a Lagoa Rodrigo de Freitas.

ABSTRACT

Lipid compounds (aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sterols, fatty alcohols and fatty acids) were identified and quantified in the extracts of recent sediments of Rodrigo de Freitas Lagoon through gas chromatography with selective mass detector (GC-MSD). Determination of the lipid compounds profile was useful for evaluation of the depositional environment of the study area, identifying the sources of biogenic and anthropogenic origin.

The autochthonous and allochthonous contributions were characterized in the study area through lipids biomarkers determination in sediments. The autochthonous contribution was characterized by the presence of aquatic organisms: phytoplankton, zooplankton, bacteria and dinoflagellates. The high eutrophication of the waters, due to the high primary production, was confirmed by biomarkers of the identified aquatic organisms in the sediments. The allochthonous contribution was evidenced by detection of higher plants biomarkers in the sediments due to the influence of the Atlantic Forest inserted in the study area.

Sewage contamination in Rodrigo de Freitas Lagoon was detected due to the presence of the coprostanol in the analyzed sediments. This contamination was attributed to illegal untreated sewage discharge in the lagoon. Petroleum products contamination was verified through analysis of aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. The anthropogenic activities related to spill and incomplete combustion of fossil fuels were attributed to irregular activities of gas stations and to the intensive traffic of vehicles near Rodrigo de Freitas Lagoon.

1. INTRODUÇÃO

A Lagoa Rodrigo de Freitas é uma área de proteção ambiental permanente localizada na zona sul da cidade do Rio de Janeiro (RJ), Brasil. Além de ser um dos principais pontos turísticos da cidade, a Lagoa Rodrigo de Freitas apresenta uma função importante no contexto sócio-ambiental na paisagem urbana do Rio de Janeiro.

A Lagoa Rodrigo de Freitas proporciona diferentes opções de atividades esportivas e recreacionais que caracterizam a paisagem local. Atividades econômicas como a pesca, turístico-hoteleiras e industriais (lavanderias e postos de combustíveis) também são exercidas na região de influência da lagoa.

A Lagoa Rodrigo de Freitas tem sofrido ao longo da última década vários problemas que afetam a qualidade de suas águas e sedimentos. A intensa ocupação urbana no entorno da lagoa e a falta de infra-estrutura adequada são responsáveis pelo aumento das atividades antropogênicas na região. O lançamento ilegal de esgoto e óleo combustível na rede de águas pluviais que deságuam na lagoa contribui significativamente para a degradação do meio ambiente aquático. Outros fatores que contribuem para o agravamento deste problema são a deficiente circulação e renovação das águas e a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido. Todos estes problemas levam ao desequilíbrio do ecossistema ocasionando freqüentemente a mortandade de um grande número de peixes.

Alguns compostos lipídicos encontrados em sedimentos, como os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), ésteres, cetonas, álcoois, esteróis e ácidos graxos, podem ser associados com atividades biogênicas e/ou antropogênicas de uma região. Estes compostos lipídicos possuem um excelente potencial de preservação nos sedimentos aquáticos devido ao seu caráter hidrofóbico, podendo persistir por várias décadas.

Os hidrocarbonetos alifáticos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão geralmente associados a atividades antropogênicas como a introdução de petróleo e produtos derivados no meio ambiente. Processos de queima parcial de combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão, provocam a emissão de HPAs para a atmosfera. Em regiões altamente urbanizadas e industrializadas, os HPAs são freqüentemente

encontrados associados ao particulado atmosférico e aos sedimentos aquáticos devido a exaustão de veículos e a emissão de poluentes pelas indústrias. O coprostanol também é associado a atividades antropogênicas. Este esterol é um indicador fecal da contaminação humana por esgoto no meio ambiente aquático devido ao esgotamento sanitário inadequado da área urbana.

Os hidrocarbonetos alifáticos e os esteróis também podem ser associados à origem biogênica, assim como os ésteres, cetonas, álcoois e ácidos graxos. O perfil de distribuição destes compostos nos sedimentos determina a sua fonte de origem biogênica no meio ambiente. Estes compostos estão associados a organismos terrestres, como os vegetais superiores, e aquáticos, como o fitoplâncton, zooplâncton, dinoflagelados e bactérias.

A análise de compostos lipídicos em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas tornou-se necessária a fim de caracterizar o meio ambiente deposicional e identificar as possíveis fontes biogênicas e antropogênicas dos eventos ocorridos no passado.

1.1. LIPÍDIOS COMO MARCADORES GEOQUÍMICOS

A matéria orgânica constitui a menor, mas importante fração dos sedimentos lacustres. As fontes biogênicas da matéria orgânica incluem a produção primária de lagos, introdução de material terrestre de bacias hidrográficas, e produtos da atividade microbiana em águas e em sedimentos.^{1,2} Fontes antropogênicas, como a descarga de efluentes industriais e domésticos, podem contribuir para alteração na composição da matéria orgânica de lagos. Esta mistura complexa de fontes autóctones (consiste do material orgânico gerado no próprio local de deposição) e alóctones (consiste do material orgânico gerado fora do local de deposição) fornece uma variedade de indicadores lipídicos que podem ser utilizados para definir a origem dos compostos encontrados nos sedimentos.

Compostos lipídicos são muito utilizados como marcadores geoquímicos devido à estabilidade relativa na matéria orgânica nos sedimentos e a facilidade de análise. A distribuição molecular de lipídios fornece particularmente informações úteis sobre a

fonte, alterações diagenéticas, preservação e as alterações históricas na matéria orgânica, bem como as mudanças do estado trópico dos lagos.² Alguns compostos lipídicos são sintetizados somente por organismos aquáticos ou por vegetais superiores. Os compostos lipídicos de origem biológica cuja presença pode fornecer uma evidência inequívoca de sua fonte são denominados de biomarcadores. Estes compostos possuem uma relação precursor-produto, a qual sugere a fonte e o ambiente deposicional da matéria orgânica. O potencial de preservação nos sedimentos aquáticos e a especificidade da estrutura de alguns lipídios permitem a sua utilização como biomarcadores em estudos geoquímicos para determinar a fonte, a transformação e o destino da matéria orgânica.³

A extração lipídica de sedimentos (geolipídeos) e organismos (biolipídeos) é um processo muito importante para avaliar a presença de biomarcadores indicando sua origem quanto aos processos biogeoquímicos envolvidos. Dessa forma a distribuição dos biomarcadores pode ser usada para inferir a operação de processos no passado fornecendo base para interpretações detalhadas dessas operações no ambiente presente. A extração lipídica de sedimentos fornece uma série de compostos orgânicos, como hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, álcoois, cetonas, aldeídos e compostos correlatos, sendo que muitos destes compostos são biomarcadores geoquímicos.⁴

1.2. DIAGÊNESE RECENTE DA MATÉRIA ORGÂNICA

A decomposição e degradação da matéria orgânica nos sedimentos recentes representam dois importantes processos no ciclo do carbono, sendo que a decomposição ocorre a poucos metros abaixo da interface sedimento-água, e representa a transferência do carbono orgânico da biosfera para a geosfera.

O termo diagênese é referido aos processos que afetam os produtos da produção primária antes da deposição e durante os estágios recentes da sedimentação sob condições de temperatura e pressão relativamente baixas.⁵ Agentes biológicos são os principais responsáveis pelas transformações diagenéticas, embora também possam ocorrer transformações químicas.

A degradação do material orgânico inicia na coluna d'água e continua após a sedimentação. Diferentes classes de compostos apresentam diferentes taxas de degradação onde somente alguns compostos mantêm sua estrutura original. Alguns lipídeos são mais resistentes à degradação, portanto resistem ao processo diagenético com pequenas alterações estruturais, possibilitando sua utilização como biomarcadores. Hidrocarbonetos por exemplo, não são sujeitos a alterações pós-deposicionais como os lipídeos contendo oxigênio como grupo funcional.¹

Os compostos lipídicos, durante e após a sedimentação, participam de vários processos biogeoquímicos, geralmente definidos como diagênese em fase inicial, tais como: defuncionalização, isomerização e policondensação.⁵ Grupos funcionais contendo oxigênio na estrutura predominam entre os compostos lipídicos no início da diagênese. Durante o processo diagenético, estes compostos podem perder o grupo funcional devido a reações de desidratação e descarboxilação. Ao final da diagênese, esses processos de defuncionalização podem conduzir a formação de hidrocarbonetos saturados. Alquenos podem ser formados inicialmente, mas eles não resistem por um longo tempo. Estes compostos podem sofrer hidrogenação formando alcanos ou, se a dupla ligação faz parte de um sistema cíclico de seis membros, a dehidrogenação pode formar um sistema aromático. O principal processo de isomerização durante a diagênese é a migração da ligação dupla nos biomarcadores insaturados. Isomerização configuracional de centros quirais, associadas principalmente ao aumento da temperatura, também pode ocorrer durante a diagênese.

1.3. COMPOSTOS LIPÍDICOS EM SEDIMENTOS

1.3.1. Hidrocarbonetos Alifáticos

Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem os alcanos lineares, alcanos ramificados, alcanos isoprenóides e compostos cíclicos, incluindo biomarcadores geoquímicos, como hopanos e esteranos.

Hidrocarbonetos alifáticos (HCs) em sedimentos, originários de várias fontes, podem ser agrupados nas seguintes categorias: (1) hidrocarbonetos de petróleo (PHCs); (2) hidrocarbonetos biossintetizados por organismos aquáticos e terrestres; (3) hidrocarbonetos formados pela transformação diagenética recente. Deste modo, a distribuição de hidrocarbonetos alifáticos no ambiente pode variar muito de uma região para outra.

As fontes biológicas dos hidrocarbonetos alifáticos incluem vegetais terrestres, bactérias, macroalgas e microalgas. Entretanto, através da liberação de efluentes industriais e domésticos, vazamentos de combustíveis fósseis, quantidades significativas de compostos derivados de petróleo são introduzidas no meio ambiente aquático.^{6,7} Uma parte desses hidrocarbonetos sofre processo de remoção ou degradação enquanto que uma fração deles pode permanecer associada aos sedimentos por longos períodos.

As diferentes fontes e as principais propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos determinam seu destino no ambiente marinho. Devido a sua baixa solubilidade na água e a natureza hidrofóbica, os hidrocarbonetos tendem a se associar com o material particulado, no qual poderão finalmente ser acumulados no sedimento.⁸ Significativas mudanças na composição dos hidrocarbonetos alifáticos podem ocorrer devido à dissolução seletiva, evaporação, oxidação química ou foto-oxidação e biodegradação. Alcanos de cadeias curtas são degradados rapidamente, mas moléculas cíclicas complexas como esteranos e hopanos são raramente afetados e podem ser utilizados na investigação das fontes de origem destes compostos.⁷ A estabilidade química e a resistência aos processos de degradação no ambiente são características que possibilitam classificar os hidrocarbonetos como marcadores geoquímicos, já que

apresentam uma estrutura molecular estável de modo a sofrer pouca ou nenhuma alteração ao longo do tempo.⁹

Para avaliar e identificar a contaminação de hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos aquáticos, alguns indicadores são propostos: (1) concentração total de hidrocarbonetos alifáticos; (2) paridade de números de carbonos na cadeia C₂₁-C₃₅ dos *n*-alcanos; (3) concentração da mistura complexa não resolvida (UCM).

Associados principalmente à introdução antropogênica, devido ao derramamento de petróleo e seus derivados, hidrocarbonetos alifáticos como *n*-alcanos e alcanos isoprenóides têm sido estudados.

1.3.1.1. *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia linear acíclica. As fontes biogênicas incluem a síntese dos *n*-alcanos por organismos terrestres, como vegetais superiores ou por organismos aquáticos, como bactérias, fitoplâncton e zooplâncton.¹⁰ Organismos aquáticos sintetizam *n*-alcanos sem preferência par ou ímpar de número de carbono na cadeia, enquanto que organismos terrestres predominam os compostos com número de carbono ímpar na cadeia alifática.

Cadeias curtas de *n*-alcanos na faixa de C₁₅-C₂₁ são predominantes em organismos aquáticos. Algas contribuem com *n*-alcanos de cadeias C₁₅ e C₁₇ indicando a origem autóctone da matéria orgânica nos sedimentos.¹ O fitoplâncton é caracterizado pela presença de *n*-alcanos de cadeia C₁₇ nos sedimentos.⁸ Distribuição semelhante de *n*-alcanos também é observada nas cianobactérias.⁷

Entretanto, organismos terrestres contribuem com *n*-alcanos de cadeias longas na faixa de C₂₃-C₃₂, indicando a origem alóctone da matéria orgânica. Vegetais superiores são caracterizados pela predominância de *n*-alcanos com distribuição C₂₅, C₂₇, C₂₉, C₃₁ e C₃₃ nos sedimentos aquáticos.^{11,12} Esta distribuição de *n*-alcanos é derivada das ceras cuticulares presentes nas folhas de alguns vegetais terrestres.

O índice de preferência de carbono (CPI) (Equação 1), determinado com base na distribuição de *n*-alcanos pares e ímpares, tem sido utilizado para estimar a contribuição

de vegetais superiores nos sedimentos.^{6,13} Cada termo C do índice (Equação 1) corresponde a concentração do *n*-alcano indicado.

$$CPI = \frac{2(nC_{27} + nC_{29})}{nC_{26} + 2(nC_{28}) + nC_{30}} \quad \text{Equação 1}$$

Valores elevados de CPI indicam a presença predominante de *n*-alcanos de cadeia ímpar, provenientes de vegetais superiores (fontes alóctones). Enquanto que valores de CPI próximos de 1 geralmente indica a contaminação petrogênica nos sedimentos recentes devido ao derramamento de combustíveis fósseis no ambiente.

Sedimentos contaminados por petróleo e derivados apresentam ampla faixa de distribuição de *n*-alcanos (C₁₄-C₃₄) caracterizando ausência de dominância par ou ímpar no número de carbonos na cadeia.¹⁴ Estes hidrocarbonetos de petróleo (PHCs) incluem uma grande faixa de produtos químicos como gasolina, querosene, óleo combustível e óleos lubrificantes. Estes produtos podem ser encontrados no meio ambiente devido a acidentes, derramamentos ou vazamentos, provenientes do setor industrial, comercial ou doméstico.¹⁵

O petróleo e seus produtos derivados, ao serem introduzidos no ambiente aquático, sofrem intemperismo natural resultando no desaparecimento inicial dos *n*-alcanos de cadeia curta. A presença de seqüências completas de *n*-alcanos nos sedimentos, cujas concentrações são comparáveis a regiões poluídas, indica um derramamento recente ou óleo pouco biodegradado. A biodegradação do petróleo e produtos correlacionados geralmente é evidenciada pelo aumento característico da linha de base no cromatograma, através da análise cromatográfica dos extratos de sedimentos contaminados. Esta rampa característica nos cromatogramas corresponde à mistura complexa não resolvida (UCM).

A UCM corresponde a uma mistura complexa de isômeros e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não podem ser resolvidos por cromatografia unidimensional com coluna capilar.⁷ Entretanto, a utilização de técnicas de degradação química tem mostrado que a UCM consiste de carbonos de cadeias lineares com pontos de ramificação, resultando em moléculas com estrutura na forma de "T".¹⁴ Estas moléculas são resistentes a biodegradação sendo acumuladas nos sedimentos.

A UCM encontrada em baixas concentrações nos sedimentos e com pequena distribuição de massa molecular pode também ser atribuída à degradação bacteriana da matéria orgânica como detritos de algas.⁸ Concentrações de UCM menores que $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ são geralmente associadas com regiões distantes de contaminação por petróleo.¹⁶

A razão entre a concentração da mistura complexa não resolvida e a concentração total dos hidrocarbonetos alifáticos resolvidos (UCM/RES) estima o grau de degradação dos PHCs nos sedimentos.⁶ Baixos valores para esta razão indica a degradação dos PHCs, enquanto que valores elevados, sugere a entrada recente de óleo no ambiente aquático.

1.3.1.2. Alcanos Isoprenóides

Alcanos isoprenóides são hidrocarbonetos de cadeia ramificada com estrutura derivada do isopreno. O pristano (2,6,10,14-tetrametilpentadecano) e o fitano (2,6,10,14-tetrametilhexadecano) são alcanos isoprenóides muito utilizados para avaliar origem dos hidrocarbonetos nos sedimentos.^{6,7,14} Estes hidrocarbonetos são produzidos a partir da degradação do fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol), um álcool abundante na natureza constituinte da clorofila-a. A formação do pristano é associado a condições oxidantes do ambiente aquático, enquanto que a formação do fitano é associado a condições redutoras.¹⁴ A formação do pristano é favorecida nos sedimentos recentes. Este fato sugere que a formação do fitano talvez ocorra após a decomposição do sedimento e que o processo de transformação do fitol em fitano é muito lento em sedimentos recentes, ocorrendo somente em sedimentos antigos. A Figura 1 mostra o esquema da degradação do fitol.

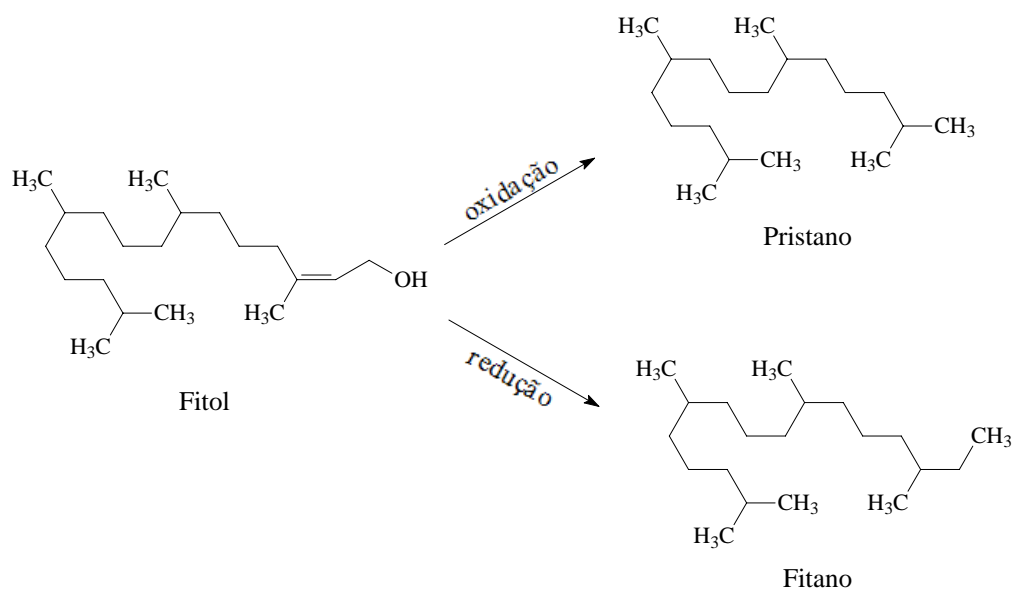


Figura 1. Formação dos isoprenóides pristano e fitano a partir da degradação do fitol

Diversos organismos, como o fitoplâncton, zooplâncton e bactérias, favorecem a formação do pristano em sedimentos recentes não contaminados.⁷

Os alcanos isoprenóides também são encontrados na composição do petróleo bruto. Pristano e fitano são frequentemente considerados como bons indicadores de contaminação por petróleo, porém as concentrações são mais proporcionais. A razão entre as concentrações de pristano e fitano (PRI/FIT) determina a fonte dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos aquáticos. Valores para esta razão superiores a 1 indicam ausência de contaminação por óleo. Entretanto, valores próximos ou inferiores a 1 torna-se necessária a utilização de outros parâmetros para inferir sobre a origem dos hidrocarbonetos pois, neste caso, pode indicar tanto a contaminação por petróleo ou contribuição biogênica.¹⁷

1.3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de compostos orgânicos que consistem de dois ou mais anéis aromáticos condensados na sua estrutura. Estes compostos podem ter como substituintes cadeias alifáticas formando homólogos alquilados. A Figura 2 mostra a estrutura dos 16 HPAs prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) investigados neste trabalho.

Os HPAs são muito estudados devido as propriedades mutagênicas e/ou carcinogênicas de alguns destes compostos. HPAs de baixa massa molecular (constituídos de dois ou três anéis na estrutura) apresentam toxicidade significativa, enquanto que alguns compostos de elevada massa molecular são carcinogênicos.¹⁸

A origem dos HPAs está geralmente associado a fontes antropogênicas, como a queima incompleta de combustíveis fósseis (origem pirogênica), derramamento de petróleo e derivados (origem petrogênica) ou a fontes diagenéticas, como a transformação do ambiente deposicional por precursores biogênicos.^{8,14,19,20}

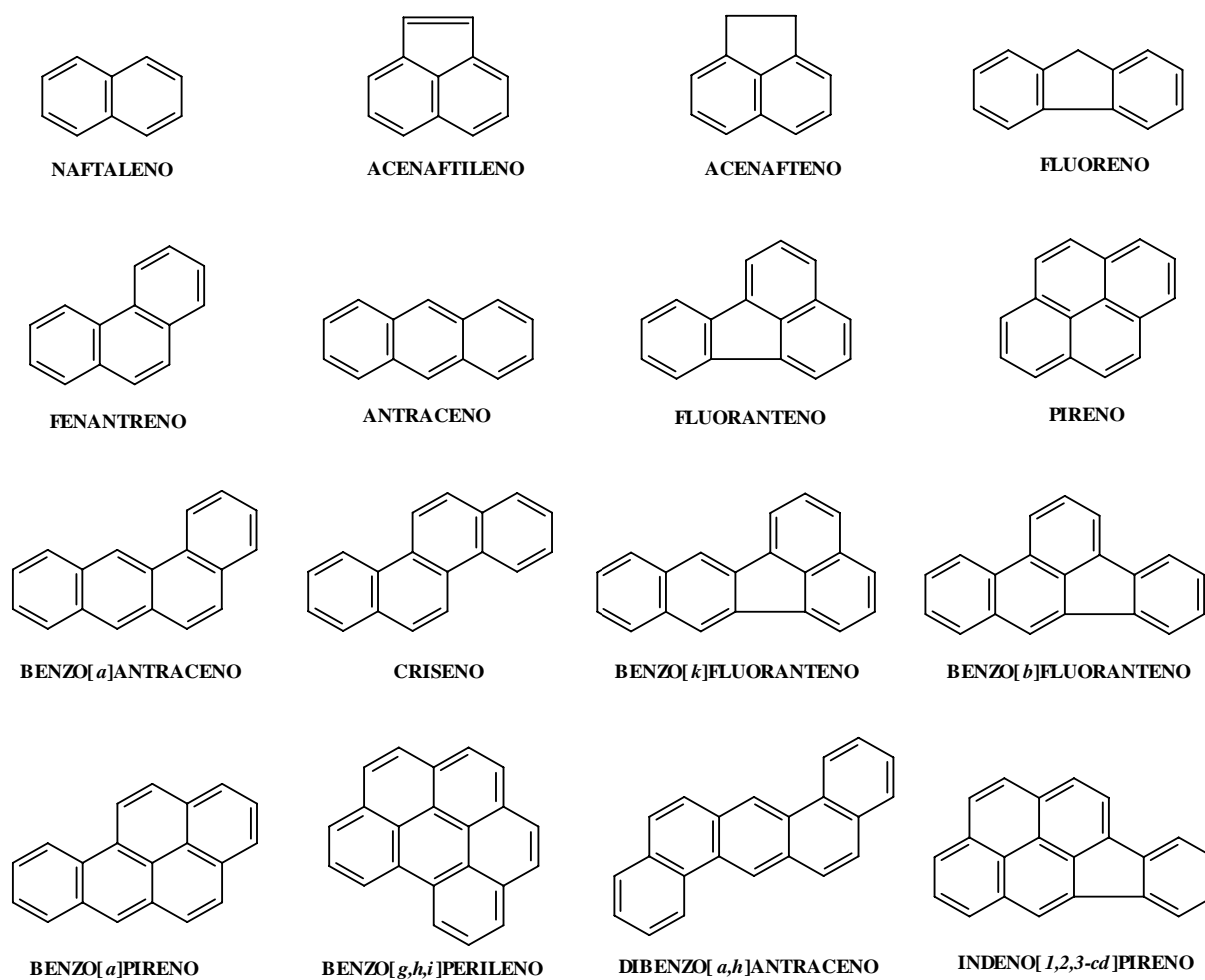


Figura 2. Estrutura dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários pela USEPA

Entre os HPAs de origem biogênica, o coroneno é encontrado em alguns minerais e o perileno e reteno são sintetizados por bactérias, algas e fungos (Figura 3).¹⁴ A concentração destes HPAs de origem biogênica são geralmente muito baixas em comparação com HPAs de fontes antropogênicas.¹⁸

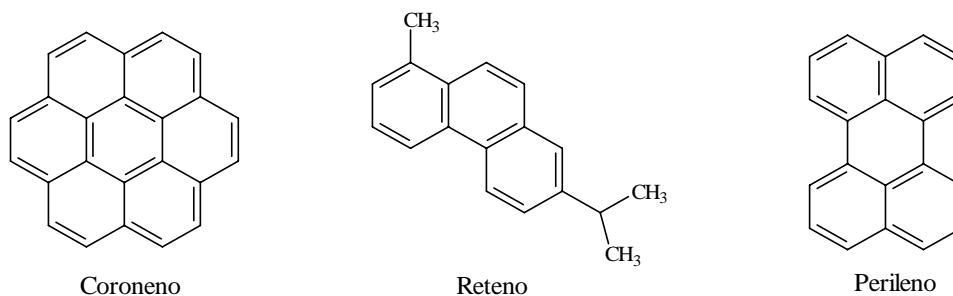


Figura 3. Estrutura dos HPAs de origem biogênica

Os HPAs podem ser encontrados em diferentes matrizes no meio ambiente: dispersos nas fases gasosa e aquosa ou, ainda, adsorvidos em materiais sólidos. Estes compostos raramente ocorrem individualmente, mas sempre como uma mistura complexa de vários HPAs. A composição e a concentração desta mistura podem variar de acordo com a fonte de contaminação, o tipo de amostra (matriz) ou mesmo o tempo entre a contaminação e a análise.²¹ Devido ao seu caráter hidrofóbico, estes compostos lipídicos tendem a rapidamente serem adsorvidos pelas partículas de sedimento, assim são encontrados em baixas concentrações em amostras de água. Portanto os sedimentos aquáticos podem ser considerados como um depósito destes poluentes.²²

Geralmente, a tendência de distribuição dos HPAs é observado nas fontes antropogênicas predominantes: petrogênica e pirogênica. Porém, a vasta maioria dos HPAs são introduzidos no meio ambiente via deposição atmosférica através da combustão incompleta de combustíveis fósseis, principalmente em regiões altamente industrializadas e urbanizadas.^{21,22,23}

Contaminantes em sistemas aquáticos podem existir em várias formas, incluindo na fase livre dissolvida, fase ligada dissolvida na matéria orgânica, adsorvida no material particulado suspenso e associado nas superfícies dos sedimentos.²⁴ A distribuição dos HPAs entre estas fases é controlada principalmente pelas propriedades físico-químicas intrínsecas de cada composto, como a solubilidade, pressão de vapor e coeficiente de adsorção.²⁵ Sedimentos caracterizados com alto teor de carbono orgânico reduzem a biodisponibilidade de composto orgânicos hidrofóbicos como os HPAs. A distribuição dos compostos hidrofóbicos varia de acordo com o tamanho de partícula. Pequenas

partículas de sedimentos, por exemplo, apresentam grande concentração de HPAs de peso molecular elevado.²²

Devido a sua baixa solubilidade na água ($\log k_{wo}=3-8$) e a alta hidrofobicidade, os HPAs apresentam alta afinidade pela fração lipídica dos sedimentos. A Tabela I apresenta as propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA.²⁶

Tabela I. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela USEPA

HPA	Nº Anéis na Estrutura	Massa Molar (g/mol)	Solubilidade em Água (mmol/L)	Log K_{ow}	Pressão de Vapor a 25°C (Pa)
Naftaleno	2	128	$2,4 \times 10^{-1}$	3,37	10,9
Acenaftileno	3	152	n.d.	3,98	n.d.
Acenafteno	3	154	$2,9 \times 10^{-2}$	4,07	$5,96 \times 10^{-1}$
Fluoreno	3	166	$1,9 \times 10^{-2}$	4,18	$8,81 \times 10^{-2}$
Fenantreno	3	178	$7,2 \times 10^{-3}$	4,45	$1,8 \times 10^{-2}$
Antraceno	3	178	$3,7 \times 10^{-4}$	4,45	$7,5 \times 10^{-4}$
Fluoranteno	4	202	$1,3 \times 10^{-3}$	4,90	$2,54 \times 10^{-1}$
Pireno	4	202	$7,2 \times 10^{-4}$	4,88	$8,86 \times 10^{-4}$
Benzo[a]antraceno	4	228	n. d.	5,61	$7,3 \times 10^{-6}$
Criseno	4	228	$5,7 \times 10^{-7}$	5,16	$1,3 \times 10^{-5}$
Benzo[k]fluoranteno	5	252	n.d.	6,04	$1,2 \times 10^{-7}$
Benzo[b]fluoranteno	5	252	n.d.	6,06	$5,5 \times 10^{-8}$
Benzo[a]pireno	5	252	$8,4 \times 10^{-7}$	6,06	$1,5 \times 10^{-5}$
Benzo[g,h,i]perileno	6	276	$6,0 \times 10^{-8}$	6,84	$2,0 \times 10^{-5}$
Dibenzo[a,h]antraceno	5	278	$1,8 \times 10^{-10}$	6,50	$0,8 \times 10^{-6}$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	276	n.d.	6,58	n.d.

n.d.: não determinado; K_{ow} = coeficiente de partição octanol-água

Uma vez liberados no meio ambiente, os HPAs podem sofrer degradação microbiológica e oxidação foto-química. Entretanto, a presença desses compostos nos sedimentos indica que o fenômeno da acumulação domina o processo de degradação nas matrizes sedimentárias.^{27,28}

A associação com as partículas é considerado o principal mecanismo de transporte de hidrocarbonetos da superfície para o interior da coluna d'água até a acumulação nos sedimentos.¹⁶ Entretanto, os HPAs acumulados nos sedimentos

representam um risco toxicológico para a fauna e flora. A microflora (bactérias e algas fungi) nestas áreas é diferente de locais não contaminados.²¹

Geralmente, a identificação de fontes específicas de HPAs encontrados em sedimentos lacustres é difícil devido a complexidade e diversidade do meio. A natureza dinâmica de sistemas lacustres, a ressuspensão dos sedimentos durante o movimento da maré e a heterogeneidade dos sedimentos torna difícil a identificação das fontes de contaminação.²⁹ Entretanto, a investigação da concentração dos HPAs nos ambientes aquáticos torna-se necessária a fim de avaliar o impacto antropogênico causado neste meio através do tempo.

1.3.2.1. Origem Pirogênica dos HPAs

Os HPAs de origem pirogênica possuem mais de três anéis aromáticos e apresentam baixo grau de alquilação na sua estrutura. Os HPAs pirogênicos mais abundantes são: fluoreno, pireno, benzo[*a*]antraceno, criseno, benzofluorantenos, benzopirenos, indeno[*1,2,3-cd*]pireno e benzo[*g,h,i*]perileno. É possível inferir sobre a origem dos HPAs no meio aquático através da relação entre compostos homólogos não substituídos e alquilados ou entre homólogos de mesma massa molecular.³⁰

Em regiões altamente urbanizadas, a emissão de gases para a atmosfera, devido a queima incompleta de combustíveis por veículos automotores, pode ser a principal fonte de contaminação de HPAs pirogênicos.³¹ Devido à sua baixa pressão de vapor, compostos com cinco ou mais anéis aromáticos são encontrados principalmente adsorvidos na material particulado aéreo, como cinzas e fuligem.^{32,33} Estes compostos alcançam a hidrosfera e a pedosfera por deposição seca e úmida via (“runoff”) sendo encontrados adsorvidos fortemente na fração orgânica dos sedimentos de rios e lagos. Portanto, pode-se concluir que solos e sedimentos são considerados principais responsáveis pela acumulação dos HPAs no ambiente aquático sendo que os compostos com quatro ou mais anéis aromáticos são mais persistentes neste ambiente.³³

Devido a muitos HPAs e seus homólogos alquilados serem potencialmente carcinogênicos e ou mutagênicos, a ocorrência, a fonte, o transporte e o destino dos HPAs no meio ambiente têm sido muito estudados.³⁴

1.3.2.2. Origem Petrogênica dos HPAs

Os HPAs de origem petrogênica possuem dois ou três anéis aromáticos, apresentando geralmente homólogos alquilados e heteroátomos em sua estrutura.⁸

Homólogos alquilados são tipicamente presentes em alta proporção em relação aos HPAs não alquilados em ambientes contaminados por fontes petrogênicas. Pois, os processos de combustão envolvendo altas temperaturas formam HPAs pirogênicos através de reações de condensação ou de fusão de anel, limitando a presença de grupos alquilados.²⁰ Os principais HPAs presentes no petróleo bruto são o naftaleno e seus homólogos alquilados, podendo apresentar ainda o fenantreno e homólogos alquilados e o antraceno.

Os HPAs de origem petrogênica são introduzidos no meio ambiente aquático de rios e lagos principalmente através da liberação de efluentes industriais e derramamento acidental de petróleo e produtos derivados em regiões altamente industrializadas e urbanizadas.²¹

Técnicas utilizadas para diferenciar HPAs de fontes pirogênicas e petrogênicas incluem a determinação da quantidade relativa da massa molecular destes compostos. HPAs originários de fontes petrogênicas são identificados pela presença de massas moleculares predominantemente menores do que HPAs de fontes pirogênicas e alta proporção de compostos alquilados.¹⁹ Adicionalmente, os índices moleculares têm sido desenvolvidos, baseados em considerações termodinâmicas e observações empíricas, a fim de identificar as fontes de contaminação dos HPAs no meio ambiente aquático.

1.3.2.3. Identificação das Fontes de Contaminação dos HPAs

Razões moleculares baseados na concentração de alguns HPAs são propostos para distinguir as fontes de contaminação petrogênica e pirogênica nos sedimentos.^{14,22,30,35}

A razão entre o fenantreno e o seu isômero antraceno pode ser utilizado para distinguir as fontes de contaminação da matéria orgânica. O fenantreno é o isômero termodinamicamente mais estável que o antraceno, portanto, a razão fenantreno/antraceno é dependente da temperatura. Processos envolvendo altas

temperaturas de combustão (800 a 1000 K) leva a valores baixos (entre 4 a 10) para a razão fenantreno/antraceno. Ao contrário, a baixa temperatura de maturação da matéria orgânica durante a formação do petróleo (50 a 373 K) conduz a valores elevados para a razão fenantreno/antraceno encontrados no óleo bruto.^{35,36} Portanto, a concentração do fenantreno é muito superior ao antraceno em sedimentos contaminados por petróleo e derivados (fontes petrogênicas). Isto permite distinguir as duas fontes de contaminação: fontes petrogênicas (razão fenantreno/antraceno >15) e fontes pirogênicas (razão fenantreno/antraceno <10). Entretanto, valores limiares para esta razão não são precisos e considerações simultâneas de vários índices são necessárias. Considerações semelhantes podem ser aplicadas para a razão fluoranteno/pireno. Valores maiores que 1 são relacionados a origem pirogênica devido queima de combustíveis fósseis, enquanto que valores menores que 1 são associados a origem petrogênica.^{22,35}

A relação entre a razão do metilfenantreno e o fenantreno também pode ser utilizado para avaliar a origem da contaminação nos sedimentos. A alta temperatura de queima de combustíveis fósseis produzem HPAs através de reações de condensação ou fusão de anéis, limitando a presença de grupos alquilados.²⁰ Portanto, considera-se que valores para a razão metilfenantreno/fenantreno menores que 1 indicam a predominância de fontes pirogênicas, enquanto valores maiores que 1 indicam a contribuição de fontes petrogênicas.^{20,35}

1.3.3. Esteróis

Os esteróis são compostos biomarcadores que pertencem à classe dos triterpanóides tetracíclicos sendo muito utilizados como indicadores da fonte da matéria orgânica em sedimentos.³⁷ Esses compostos cíclicos possuem um grupo hidroxila na posição três, portanto apresentam propriedades químicas semelhante aos álcoois. Em alguns casos, o grupo hidroxila pode ser substituído pelo grupo cetônico, levando à formação das estanonas. Portanto, os esteróis são compostos que constituem de anéis alifáticos na sua estrutura, podendo apresentar cadeia carbônica lateral na posição C₁₇ e grupos metila nas posições C₁₀ e C₁₃. A Figura 4 mostra a estrutura geral de uma molécula de esterol.

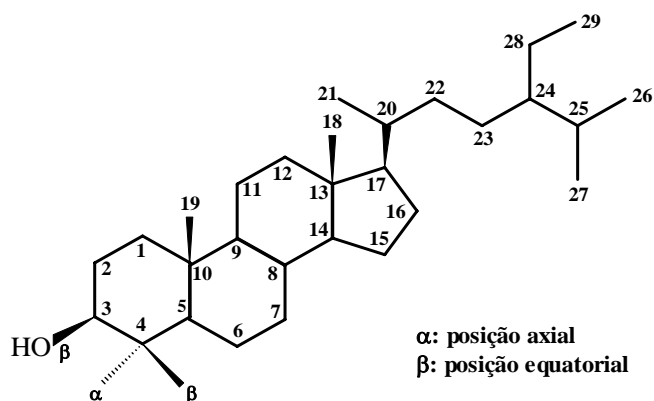


Figura 4. Estrutura geral de uma molécula de esterol

Esteróis que possuem sistema de anéis totalmente saturados são denominados de estanois; quando estes compostos apresentarem insaturação no sistema de anéis, são denominados de estenois.

A presença ou ausência da insaturação no sistema de anéis, o comprimento da cadeia carbônica alifática na posição C₁₇ e a estereoquímica dos substituintes são responsáveis por diversos tipos de esteróis (Figura 5).¹ A diversidade estrutural dos esteróis e seus derivados fornecem informações importantes para identificar as fontes e alterações diagenéticas desses compostos nos sedimentos.

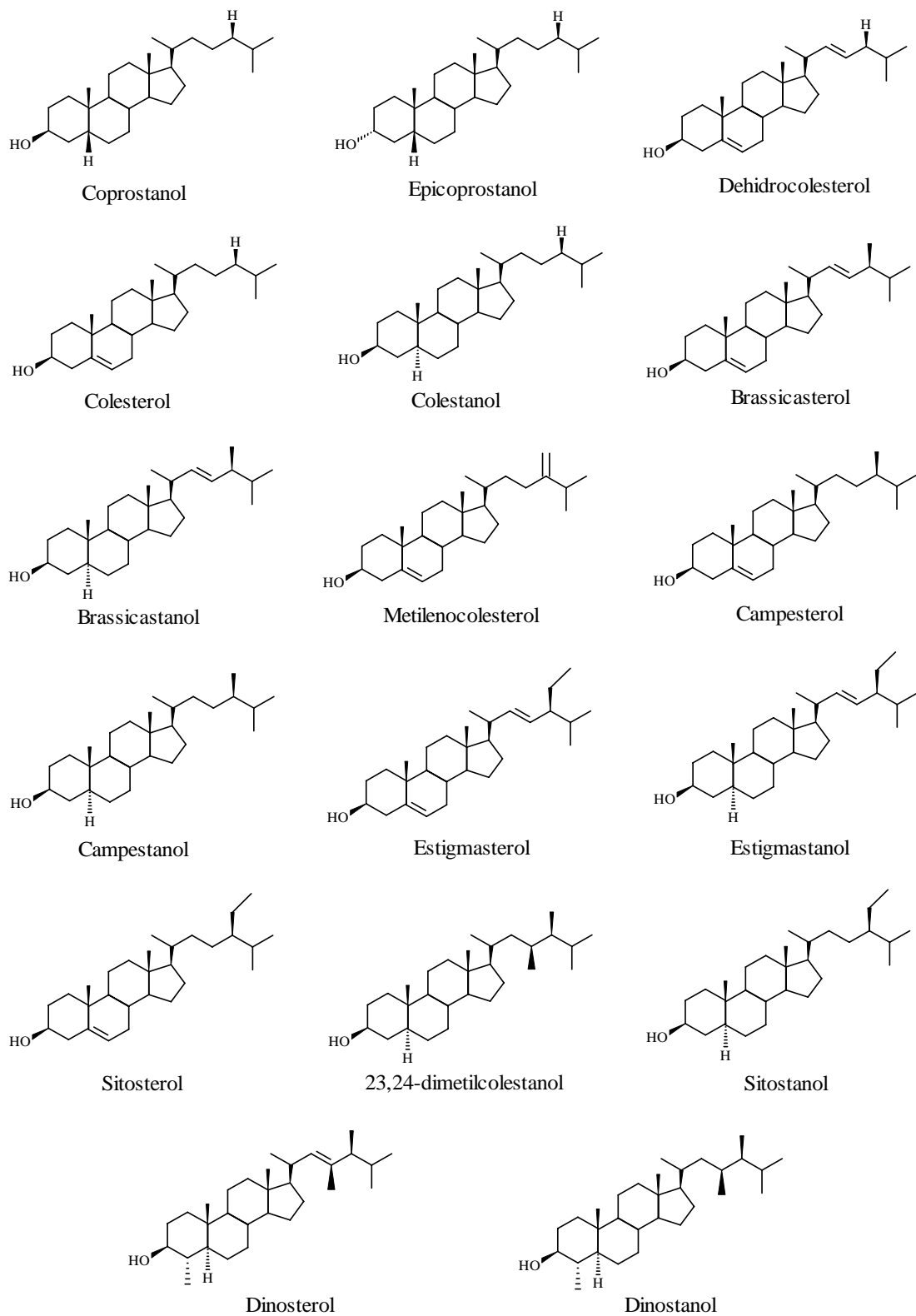


Figura 5. Estrutura dos esteróis encontrados em sedimentos

1.3.3.1. Biossíntese dos Estenóis

A formação dos estenóis resulta da oxidação enzimática do esqualeno ($C_{30}H_{50}$), precursor biológico de vários terpanóides, seguido da ciclização do 2,3-epóxido esqualeno. O esqualeno é um hidrocarboneto poliinsaturado e freqüentemente ocorre em tecidos vegetais e animais.⁵ A Figura 6 mostra a biossíntese de estenóis a partir do precursor esqualeno.

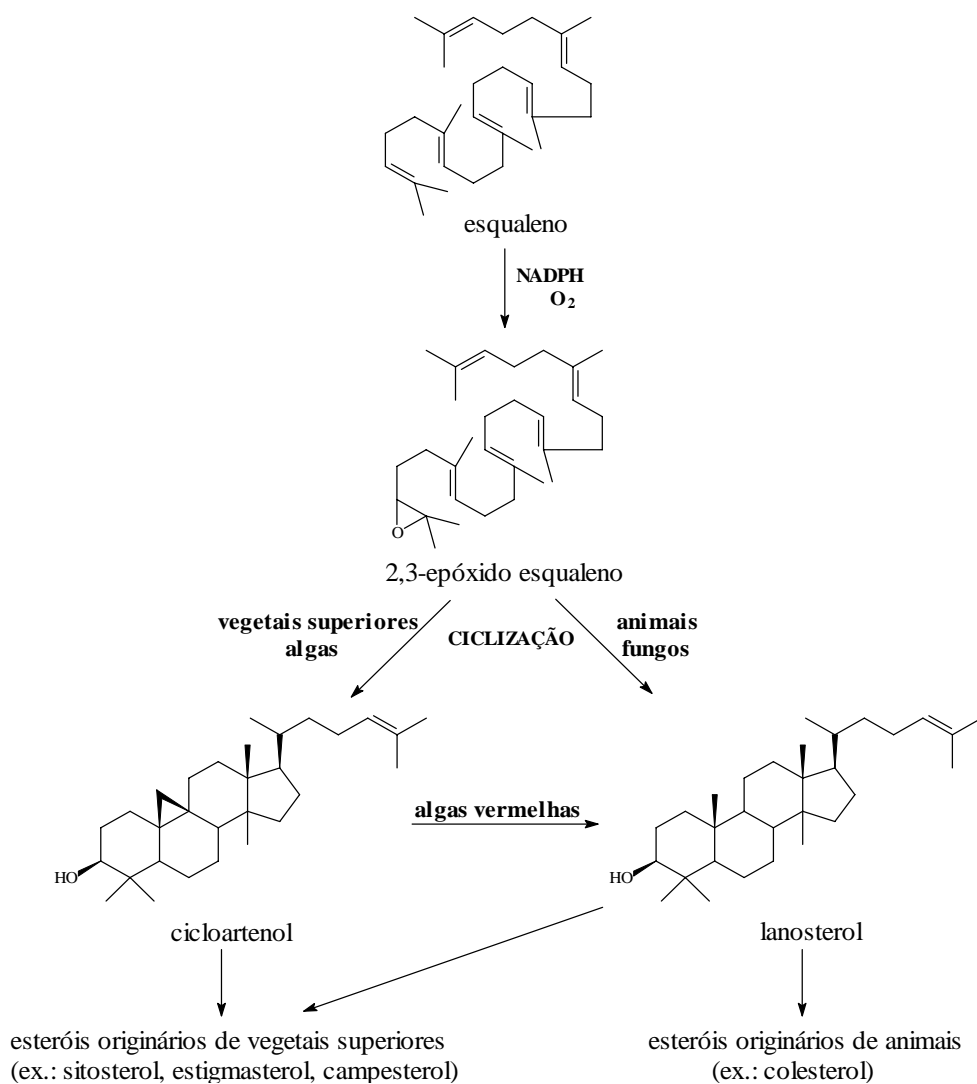


Figura 6. Biossíntese dos estenóis a partir do precursor esqualeno

Animais e fungos ciclizam o composto 2,3-epóxido esqualeno para lanosterol como primeiro intermediário cíclico na biossíntese de estenóis, enquanto vegetais superiores, microalgas e muitos protozoários convertem o mesmo substrato para o cicloartenol.³⁷ A reação de oxidação enzimática e a descarboxilação converte o lanosterol (C₃₀) para o colesterol (C₂₇), precursor de todos os esteróis de origem animal. A maioria do colesterol originário de animais e plantas é encontrada nas membranas celulares e nas lipoproteínas (meio de transporte de lipídios hidrofóbico nos organismos). Esteróis são raros nas bactérias onde sua limitada ocorrência pode ser devido à ingestão destes compostos.⁵

A Tabela II relaciona a nomenclatura usual e a recomendada pela IUPAC para os esteróis de importância geoquímica frequentemente encontrados nos sedimentos aquáticos.

Tabela II. Nomenclatura dos esteróis encontrados em sedimentos

Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	Nº de Carbonos	Massa molecular (g/mol)
Epicoprostanol	5 β -colest-3 α -ol	27	388
Coprostanol	5 β -colest-3 β -ol	27	388
Dehidrocolesterol	Colesta-5,22-dien-3 β -ol	27	384
Colesterol	Colest-5-en-3 β -ol	27	386
Colestanol	5 α -colest-3 β -ol	27	388
Brassicasterol	24-metilcolest-5,22-dien-3 β -ol	28	398
Brassicastanol	24-metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	28	400
24-metilenocolesterol	24-metilcolest-5,24(28)-dien-3 β -ol	28	398
Campesterol	24-metilcolest-5-en-3 β -ol	28	400
Campestanol	24-metil-5 α -colest-3 β -ol	28	402
Estigmasterol	24-etilcolest-5,22-dien-3 β -ol	29	412
Estigmastanol	24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	29	414
Sitosterol	24-etilcolest-5-en-3 β -ol	29	414
23,24-dimetilcolestanol	23,24-dimetil-5 α -colest-3 β -ol	29	416
Sitostanol	24-etil-5 α -colest-3 β -ol	29	416
Dinosterol	4,23,24-trimetil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	30	428
Dinostanol	4,23,24-trimetil-5 α -colest-3 β -ol	30	430

Os esteróis tendem a serem incorporados aos sedimentos devido à agregação com os compostos orgânicos coloidais presentes no ambiente aquático. Sob condições anóxicas, a concentração destes compostos nos sedimentos se mantém constante e qualquer diminuição da concentração pode ser atribuída ao transporte físico da matéria orgânica.³⁸

Esteróis são muito utilizados como biomarcadores para distinguir contribuições de diferentes fontes (biogênica e antropogênica) da matéria orgânica nos sedimentos aquáticos. Entre as fontes biogênicas destacam-se: contribuição aquática, como fitoplâncton, zooplâncton, macroalgas e dinoflagelados; contribuição terrestre, como vegetais terrestres ou vasculares. As fontes antropogênicas são responsáveis pela contaminação nos sedimentos devido ao lançamento de efluentes urbanos e esgoto doméstico no ambiente aquático.

1.3.3.2. Biossíntese dos Estanóis

Devido a fatores como a especificidade na biossíntese e estabilidade em sedimentos recentes, os esteróis são muito utilizados como traçadores da matéria orgânica em sedimentos aquáticos. A estabilidade dos esteróis pode ser utilizada para definir as fontes autóctonas e alóctonas da matéria orgânica e identificar os processos biológicos que ocorrem em um determinado ambiente.³⁹

Os estanois podem ser encontrados nos sedimentos devido à biotransformação mediada por microorganismos dos estanois. A Figura 7 mostra o esquema da formação dos 5 β - e 5 α -estanois no ambiente natural e no intestino de animais a partir de seus precursores estanois.

Estudos recentes têm demonstrado que a conversão do colesterol para coprostanol procede via oxidação da hidroxila na posição C₃, envolvendo uma série de intermediários estanois como: colest-5-en-3-ona, colest-4-en-3-ona e 5 β -colestan-3-ona (Figura 7).⁴⁰ A redução é microbiologicamente mediada por bactérias existentes no intestino de mamíferos, resultado da biohidrogenação da dupla ligação da Δ^5 -estanona formando

5 β (H) estanona como produto majoritário sobre os estereoisômeros 5 α (H) estanona, sob condições anaeróbias.⁴¹

Os 5 β -estanóis, como o coprostanol, são geralmente formados como produtos de redução do colesterol e os seus congêneres de massa molécula elevada: campesterol, sitosterol e estigmasterol, no trato intestinal de muitos animais mamíferos.⁴²

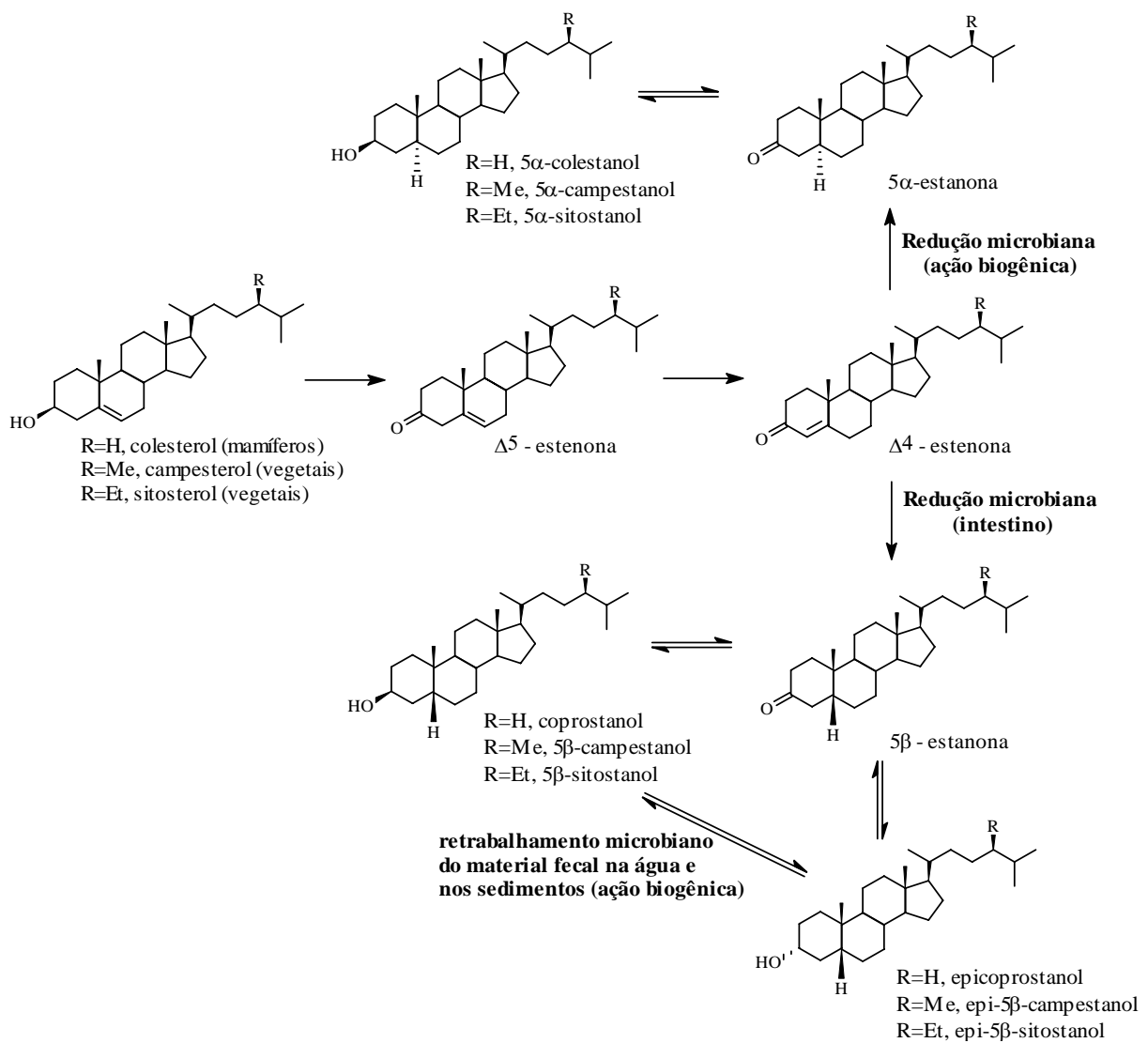


Figura 7. Formação dos 5 β -e 5 α -estanóis no ambiente natural e no intestino de animais a partir de seus precursores estenóis

Aparentemente pequenas mudanças na orientação do átomo de hidrogênio na posição C₅ e do grupo hidroxila na posição C₃ resultam em diferentes compostos, os quais podem ser utilizados como biomarcadores (Figura 7). A configuração 5 α -colestanol representa o isômero termodinamicamente mais estável, enquanto que o 5 β -coprostanol e o 5 β -epicoprostanol são produzidos somente através da mediação da bactéria anaeróbia. Isto mostra um perfil distinto do esterol oriundo de fezes humanas. Esta bactéria hidrogena preferencialmente Δ^5 esteróis em seu estanois 5 β (H) e 3 β (OH) correspondentes. A estereoquímica dos possíveis isômeros nas posições C₅ e C₃ no estanol são os mesmos precursores do colesterol ou de esteróis comuns em vegetais superiores, como o estigmasterol e sitosterol.⁴²

1.3.3.3. Origem Biogênica dos Esteróis

A composição dos esteróis pode ser utilizada para distinguir contribuições aquáticas e terrestres na matéria orgânica nos sedimentos.

A Tabela III relaciona vários esteróis encontrados em sedimentos com suas respectivas fontes de origem.⁴³

Tabela III. Relação dos esteróis com suas respectivas fontes de origem

Origem	Esteróis
Fitoplâncton (diatomáceas)	Colesterol, colestanol, demosterol, brassicasterol, 24-metilenocolesterol, 24-metilenocolestanol, dimetildehidrocolestanol (C ₂₇ e C ₂₈)
Zooplâncton	Dehidrocolesterol, dehidrocolestanol, 24-nordehidrocolesterol, 24-nordehidrocolestanol, colesterol, colestanol, ocelosterol
Dinoflagelados	Dinosterol, dehidrodinosterol, 4-metilcolesterol, dimetildehidrocolesterol, colesterol, colestanol
Macroalgas	Fucoesterol, fucostanol, isofucoesterol, isofucostanol, colesterol, colestanol
Vegetais Superiores	Sitosterol, sitostanol, campesterol, campestanol, estigmasterol, estigmastanol, C ₃₀ Δ^5 esteratrienol

Geralmente, a distribuição dos esteróis de cadeia C₂₉ em sedimentos lacustres apresenta como componentes principais o sitosterol e o estigmasterol, na qual são os maiores constituintes de vegetais superiores.⁴⁴ As presenças do campesterol e o campestanol nos sedimentos também indicam a contribuição de vegetais superiores.

Organismos aquáticos, como fitoplâncton, zooplâncton, dinoflagelados e as macroalgas, também contribuem significativamente na distribuição dos esteróis de cadeia C₂₇ e C₂₈ nos sedimentos. O fitoplâncton contribui com a produção do colesterol, brassicasterol e o 24-metilenocolesterol nos sedimentos aquáticos. O zooplâncton também é caracterizado pela distribuição dos esteróis C₂₇ e C₂₈ nos sedimentos, particularmente o colesterol e o dehidrocolesterol, respectivamente.^{43,44}

A presença do colesterol nos sedimentos indica a contribuição não específica do ambiente aquático para matéria orgânica, pois este esterol é encontrado em vários organismos deste meio, como o fitoplâncton, zooplâncton, dinoflagelados e macroalgas (Tabela III). Entretanto, o dinosterol (C₃₀) fornece uma grande especificidade da fonte, pois é sintetizado apenas pelos dinoflagelados.¹

Os compostos 5 α (H)-estanóis apresentam concentrações muito reduzidas nos organismos vivos e sua presença em sedimentos é principalmente devido à redução microbiana dos estenóis. Isto reflete a transformação diagenética recente nos sedimentos estudados.^{2,45,46}

Esteróis indicadores de poluição por esgoto, como o coprostanol, epicoprostanol e o etilcoprostanol, também podem ser encontrados nos sedimentos devido à biodegradação do colesterol.

1.3.3.4. Esteróis Indicadores de Contaminação por Esgoto

Esteróis têm sido utilizados como marcadores moleculares para indicar e discriminar fontes de contaminação por esgoto em vários compartimentos ambientais, como a água e sedimentos, devido a sua especificidade.⁴⁷ Entre os esteróis mais citados em estudos de determinação do impacto de esgotos estão o coprostanol e o

epicoprostanol, pois não são naturais dos sedimentos aquáticos, sendo denominados esteróis fecais.⁴⁸

A descarga de efluentes em sistemas estuarinos semi-fechados, onde o processo de diluição é muito restrito e as condições anaeróbias frequentemente prevalecem, podem ocasionar a acumulação de contaminantes persistentes nos sedimentos, como os esteróis fecais, dependendo da sua associação com a coluna d'água.^{49,50}

A natureza hidrofóbica do coprostanol resulta na associação preferencial com o material particulado sedimentário. A concentração do coprostanol nos sedimentos se mantém constante sob condições anóxicas onde qualquer diminuição pode ser atribuída ao transporte físico da matéria orgânica.^{38,40,51} Estudos mais recentes mostram que o coprostanol não sofre degradação significativa em sedimentos anóxicos por um período de 450 dias a 15°C.⁵² Devido ao coprostanol ser o maior 5β-estanol presente nas fezes humanas, constituindo cerca de 60% do total de esteróis, este esteroide é o principal componente de interesse em estudos de poluição de esgoto doméstico.^{40,42,51} Além disso, esteróis em fezes humanas mostram um perfil de distribuição consideravelmente diferente das fezes excretadas por outros animais e de esteróis constituintes de vegetais. Portanto, a impressão digital dos esteróis fecais, juntamente com outros esteróis estruturalmente relacionados, pode fornecer particularmente informações úteis sobre a identificação e o histórico da fonte fecal da poluição ambiental.^{42,53,54} Entretanto, quando o material fecal é lançado no meio ambiente, o coprostanol é misturado e diluído com os esteróis de origem biogênica oriundos de algas, vegetais vasculares entre outros, tornando complexa a avaliação do ambiente deposicional.³⁹

Embora os esteróis fecais sofram degradação em condições aeróbicas na coluna d'água, a degradação destes compostos é muito limitada quando incorporados nos sedimentos. Assim, a deposição do material particulado de origem fecal nos sedimentos impede a remoção completa dos esteróis fecais nestes ambientes contaminados. Pequenas quantidades relativas do coprostanol (<10 ng.g⁻¹) têm sido encontradas em sedimentos anaeróbicos não contaminados por poluição fecal, um fenômeno causado pela hidrogenação *in situ* do colesterol.^{41,42,46,55,56} Portanto, a hidrogenação do colesterol em ambientes sedimentários oxigenados favorece a formação de 5α(H) estanois, como o colestanol, enquanto que 5β(H) estanois, como o coprostanol, são favorecidos em

sedimentos anóxicos (Figura 7). Alguns pesquisadores consideram que concentrações maiores que 500 ng.g^{-1} de coprostanol encontrados nos sedimentos são um indicativo de poluição significativa de esgoto.^{53,56}

A ocorrência natural do 5α -colestanol em ambientes naturais, livres de contaminação, é termodinamicamente mais estável que seu isômero coprostanol. Entretanto, pequenas quantidades de 5β -esteróis podem ser encontradas em sedimentos anaeróbios não contaminados por poluição fecal, mas sua contribuição relativa para o perfil total dos esteróis é geralmente menor que 1 ou 2 % do total de esteróis.⁴² Portanto, a presença do 5β -coprostanol em amostras de águas e sedimentos pode ser considerada uma indicação inequívoca de alguma espécie de contaminação por esgoto ou efluentes urbanos.

O epicoprostanol (5β -colestano- 3α -ol), epímero do coprostanol, é formado durante o tratamento de águas residuais e esgoto. Entretanto, a presença do epicoprostanol nos sedimentos indica que esgoto foi parcialmente tratado ou recebeu um tratamento primário insuficiente antes de ser descartado, ocasionando a contaminação do meio ambiente.⁵¹ Esgoto não tratado é a fonte primária do coprostanol, e sua determinação é uma medida efetiva do grau de contaminação do esgoto não tratado, que possibilita a investigação da dispersão da contaminação por longos períodos.³⁹

Bactérias coliformes têm sido usadas como indicadoras da poluição por esgoto por várias décadas. Entretanto, o método sofre algumas contradições, como a rápida biodegradação no ambiente aquático e, conseqüentemente, flutuações momentâneas no número de bactérias.⁵⁷ Além disso, a contaminação fecal da descarga de esgoto pode não ser diferenciada da contaminação de fezes de outros animais somente por contagem de bactérias coliformes.^{42,52}

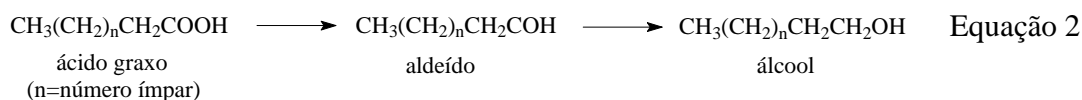
Esteróis fecais têm sido utilizados como método alternativo aos indicadores microbiológicos para determinação da contaminação por esgoto em ambientes aquáticos. Coprostanol apresenta grandes vantagens em relação às técnicas microbiológicas clássicas, como a utilização de bactérias coliformes, na determinação de contaminação por esgoto no ambiente aquático. Algumas vantagens da utilização de esteróis fecais como indicadores são: a especificidade na identificação da fonte de contaminação, resistência relativa a alterações microbianas e ao longo tempo de residência no ambiente

aquático do coprostanol.^{51,52} Embora o coprostanol tenha sido utilizado por vários pesquisadores para avaliar a contaminação por esgoto, não existem níveis específicos para definir a contaminação excessiva.⁵⁶ Portanto, a fonte de origem do coprostanol poderá ser investigada juntamente com informações adicionais disponíveis, como a contagem de coliformes fecais presentes no meio ambiente.⁵²

1.3.4. Álcoois

A composição de álcoois em sedimentos aquáticos é derivada primária de ésteres de ácidos graxos. Em sedimentos aquáticos, os ésteres graxos são fornecidos por uma variedade de organismos, principalmente pelo zooplâncton e os vegetais terrestres.^{58,59}

Ambos os álcoois e ácidos graxos derivados de ésteres graxos, apresentam comprimento de cadeia carbônica geralmente na faixa de $n\text{-C}_{14}$ a $n\text{-C}_{34}$.⁶⁰ Estes compostos apresentam predominantemente número par de átomos de carbono na cadeia. Este fato deve-se porque a biossíntese dos álcoois, a partir dos ácidos graxos, ocorre através da reação de redução enzimática (Equação 2).⁵



Álcoois também são utilizados para avaliar a contribuição aquática e terrestre da matéria orgânica nos sedimentos.^{51,57}

O fitol (3,7,11,15-tetrametil-2-hexadecen-1-ol) é um álcool frequentemente utilizado como biomarcador do fitoplâncton.^{61,62} Este álcool é formado pela clivagem (hidrólise) do éster da cadeia lateral da clorofila-a (Figura 8). O fitol é geralmente o álcool mais abundante no extrato lipídico submetido à saponificação.¹ Concentrações elevadas deste biomarcador nos sedimentos indicam a alta produtividade de microalgas, principalmente do fitoplâncton, no meio aquático.^{51,61,62}

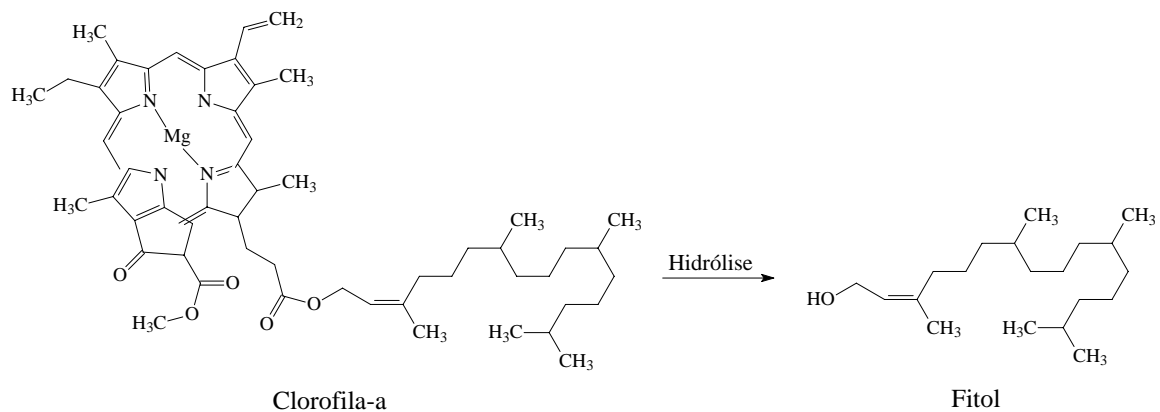


Figura 8. Formação do fitol através da reação de hidrólise da clorofila-a

Álcoois lineares de cadeia curta são produzidos por ambos os organismos aquáticos e terrestres. Portanto, *n*-alcanóis de cadeia curta não são biomarcadores precisos da matéria orgânica devido a sua não especificidade da fonte. A não especificidade desses *n*-alcanóis deve-se tanto a sua formação através da hidrólise de ésteres graxos (vegetais superiores) como através da hidrólise da clorofila (fitoplâncton).⁶³

Álcoois lineares de cadeia curta (*n*-C₁₆ e *n*-C₁₈) geralmente são atribuídos à produção *in situ* do zooplâncton aquático.⁵¹ Estes *n*-alcanóis são derivados de ésteres armazenados como alimentos de organismos aquáticos.^{64,65} Sedimentos de lagos eutróficos apresentam quantidades significativas de álcoois de cadeias curtas devido à elevada produção primária.¹ A origem bacteriana ou de algas também pode ser um indicativo da presença de álcoois de cadeia *n*-C₁₆ nos sedimentos aquáticos.² Os compostos de cadeia *n*-C₁₈ também podem ser atribuídos ao zooplâncton.^{65,66}

Álcoois lineares de cadeia longa (*n*-C₂₂ a *n*-C₃₀), geralmente encontrados em sedimentos recentes, são atribuídos a vegetais superiores.⁵ Esses álcoois, predominantemente os compostos *n*-C₂₂ e *n*-C₂₄, são derivados de folhas cuticulares de vegetais terrestres cuja função é reduzir a evaporação de água.⁵⁷

Para distinguir as fontes origem terrestre e aquática dos sedimentos, pode-se utilizar a razão entre *n*-alcanóis saturados de cadeia curta e os de cadeia longa (($\Sigma C_{12}-C_{20}$)/($\Sigma C_{21}-C_{28}$)). Valores para esta razão acima de 1 indicam a predominância de

organismos aquáticos nos sedimentos, enquanto que valores abaixo de 1 indicam a predominância de vegetais superiores.⁵¹

1.3.5. Ácidos Graxos

Ácidos graxos são compostos abundantes na maioria dos organismos, sendo os tipos de lipídios mais encontrados em sedimentos recentes. Esses compostos cumprem várias funções nos organismos, como componentes da membrana celular (fosfolipídios), armazenamento de energia (triglicerídios), revestimento e proteção (ésteres graxos).^{5,67} A maioria dos ácidos graxos nos organismos está presente na forma de ésteres graxos.

As fontes de ácidos graxos incluem as bactérias, microalgas, vegetais superiores e a fauna aquática (fitoplâncton e o zooplâncton). Cada um desses organismos apresenta um perfil distinto de ácido graxo.⁶⁷

A nomenclatura dos ácidos graxos é determinada de acordo com a seguinte notação: letra grega ω para localizar a posição da dupla ligação em compostos insaturados a partir do grupo carboxila, o prefixo *iso-* e *anteiso-* para indicar a posição da ramificação e *br-* para indicar a indeterminação da ramificação.⁶⁸ Os ácidos graxos poliinsaturados geralmente possuem ligas duplas conjugadas. Porém, somente a posição da primeira liga dupla é indicada, pois as outras seguem em átomos de carbono alternados. A Figura 9 ilustra exemplos da nomenclatura de alguns ácidos graxos.

Os ácidos graxos, assim como os álcoois, apresentam predominantemente número par de átomos de carbonos na cadeia devido a sua biossíntese enzimática. O comprimento da cadeia dos ácidos graxos encontrados nos sedimentos é amplamente utilizado como indicador do tipo de fonte. Entretanto, informações mais específicas sobre a origem da matéria orgânica são obtidas de acordo com o grau de insaturação e ramificação dos ácidos graxos encontrados nos sedimentos.⁵

Uma característica comum em sedimentos lacustres é a distribuição de ácidos graxos saturados e lineares na faixa de C₂₀-C₃₀ mostrando uma forte predominância de números de cadeias carbônicas pares sobre as ímpares. Em muitos sedimentos,

particularmente em ambientes lacustres, este comportamento indica a contribuição de vegetais superiores na matéria orgânica.^{67,69}

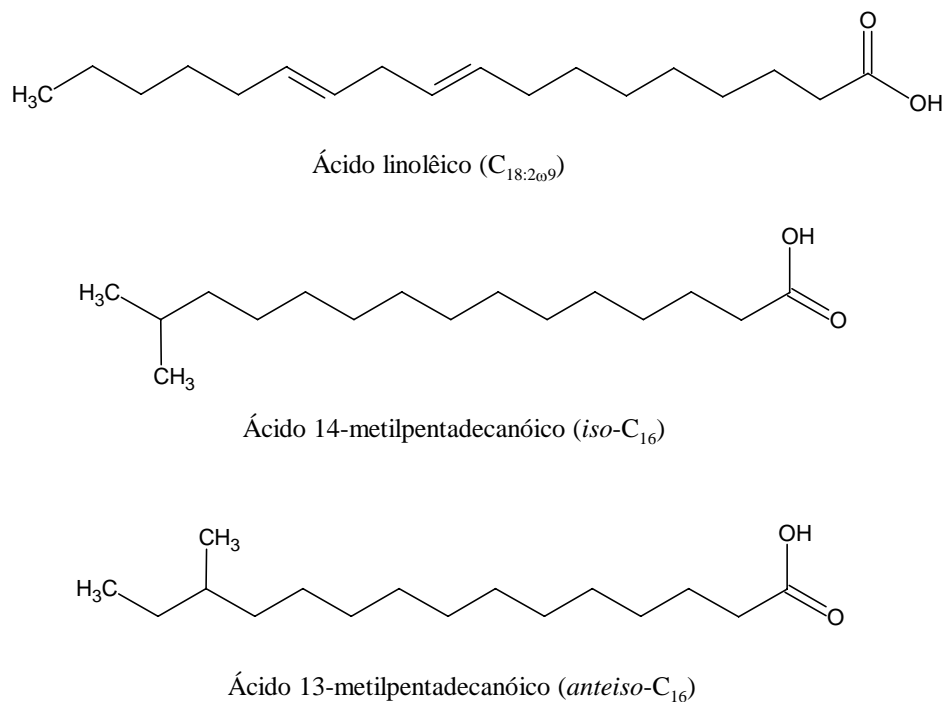


Figura 9. Nomenclatura de alguns ácidos graxos

Os ácidos graxos insaturados, principalmente *n*-C_{16:1}, *n*-C_{18:1}, e *n*-C_{20:1}, são indicadores da diagênese recente e geralmente estão presentes em todas as amostras de sedimentos recentes. Ácidos graxos com distribuição *n*-C_{14:0}, *n*-C_{16:0}, *n*-C_{16:1} são abundantes no fitoplâncton, enquanto que *n*-C_{16:0}, *n*-C_{18:1} e *n*-C_{18:0} frequentemente predominam no zooplâncton. O zooplâncton contribui, geralmente, em maior proporção com os ácidos graxos saturados *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ em relação ao fitoplâncton.^{2,10,70}

Assim como o zooplâncton, diatomáceas também são ricas em ácidos graxos com distribuição *n*-C_{14:0}, *n*-C_{16:0} e *n*-C_{16:1}, mas apresentam baixa composição em homólogos *n*-C₁₈. Ao contrário, ácidos *n*-C_{18:1}, *n*-C_{18:2}, *n*-C_{18:3}, *n*-C_{18:4} predominam em dinoflagelados e algas de água doce.⁷¹

Embora os ácidos graxos sejam os biomarcadores mais abundantes nos organismos, eles tendem a degradar rapidamente na coluna d'água.^{51,72} A resistência

desses compostos a degradação diagenética é fortemente influenciada pelo grau de insaturação.⁷³ Portanto, longas cadeias de ácidos graxos saturados são mais estáveis em relação aos homólogos insaturados da mesma série, apresentando, assim, menor suscetibilidade a degradação bacteriana.^{67,74}

Ácidos graxos ramificados com número de cadeia carbônica ímpar (*iso*- e *anteiso*-C₁₃-C₁₇) estão geralmente presentes em inúmeras bactérias.⁶⁹ O fato de serem geralmente encontrados em baixas concentrações em outros organismos tornam os ácidos graxos ramificados indicadores úteis da contribuição bacteriana nos sedimentos.⁷⁵ Compostos geralmente atribuídos a fontes bacterianas (ácidos graxos ramificados *iso*- e *anteiso*- C_{15:0} e C_{17:0}, C_{17:0} e C_{18:1ω7}) são perdidos ou estão presentes em pequenas quantidades nos sedimentos devido ao processo de decomposição bacteriana que ocorre quando as partículas atravessam a coluna d' água.^{70,76,77}

Ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) com 16, 18, 20 e 22 átomos de carbonos são utilizados frequentemente como biomarcadores de organismos planctônicos. Entre os PUFAs, o ácido eicosapentaenóico (C_{20:5ω3}) predomina na maioria das espécies diatomáceas nos sedimentos, com pequenas contribuições do ácidos graxos C_{22:6ω3}, C_{16:3} e C_{16:2}.⁶⁹ Enquanto que o ácido octadecatrienóico (C_{18:3ω3}) predomina na maioria das algas verdes, os compostos com distribuição C_{20:5ω3} e C_{22:6ω3} também são os principais poliinsaturados encontrados em espécies zooplanctônicas.^{75,78}

Os PUFAs são biossintetizados a partir dos ácidos graxos saturados pela ação de enzimas.⁵ Entretanto, a concentração desses compostos nos sedimentos é geralmente baixa, pois são degradados mais rapidamente do que quaisquer outros ácidos graxos, mesmo em condições anóxicas.² Portanto, a presença dos PUFAs indica a introdução recente de algas devido a sua suscetibilidade ao processo de degradação.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi a determinação do perfil dos compostos orgânicos hidrocarbonetos alifáticos (*n*-alcanos e isoprenóides), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, ésteres, cetonas, álcoois, esteróis e ácidos graxos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas – Rio de Janeiro (RJ) de modo a identificar as fontes de origem biogênica e antropogênica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. ÁREA DE ESTUDO

A Lagoa Rodrigo de Freitas está localizada na zona sul da cidade do Rio de Janeiro – RJ, situada nas coordenadas: 22° 57'02" de latitude Sul e 43° 11'09" de latitude Oeste. Compreende uma área de 2,2 km², aproximadamente, apresentando um perímetro de 7,5 km de extensão, alcançando 9 m de profundidade máxima.

A bacia hidrográfica da área de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas é formada basicamente pelos rios Cabeças, Macacos e Rainha. As águas desses rios são canalizadas e desembocam na lagoa através da comporta do Piraquê. A lagoa é conectada ao mar (Baía de Guanabara) através do canal do Jardim de Alah, no qual é circundado pelas praias do Leblon e Ipanema. O canal do Jardim de Alah possui 835 m de extensão e é frequentemente bloqueado por depósitos de areia. As águas da lagoa são predominantemente salobras, embora, devido ao assoreamento mais intenso do canal, a influência marinha tem diminuído através dos anos. Entretanto, um aumento no aporte de água doce proveniente dos rios Macacos e Cabeça é significativo quando ocorre o transbordamento da comporta do Piraquê devido ao excesso de chuvas na região.

Os maiores problemas que afetam a qualidade do ecossistema da Lagoa Rodrigo de Freitas são relativos à drenagem pluvial, à qualidade da água da própria lagoa, ao sistema formado pela embocadura do canal do Jardim de Alah e ao movimento da areia das praias de Ipanema e Leblon. A lagoa é circundada por uma área altamente urbanizada, o que possibilita a contaminação considerável das águas e sedimentos através dos rios Macacos e Cabeça, embora exista rede de esgoto sanitário. Também é significativa a contribuição das galerias de águas pluviais contaminadas que deságuam na lagoa.⁷⁹

A estratificação é outro problema decorrente da falta de oxigênio dissolvido devido a insuficiente circulação e renovação das águas na lagoa. Isto ocorre devido à baixa taxa de entrada da água do mar, proveniente da Baía de Guanabara, na Lagoa Rodrigo de Freitas através do canal do Jardim de Alah.

A localização da área de estudo, onde foram coletadas as amostras de sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas, é mostrado na Figura 10.

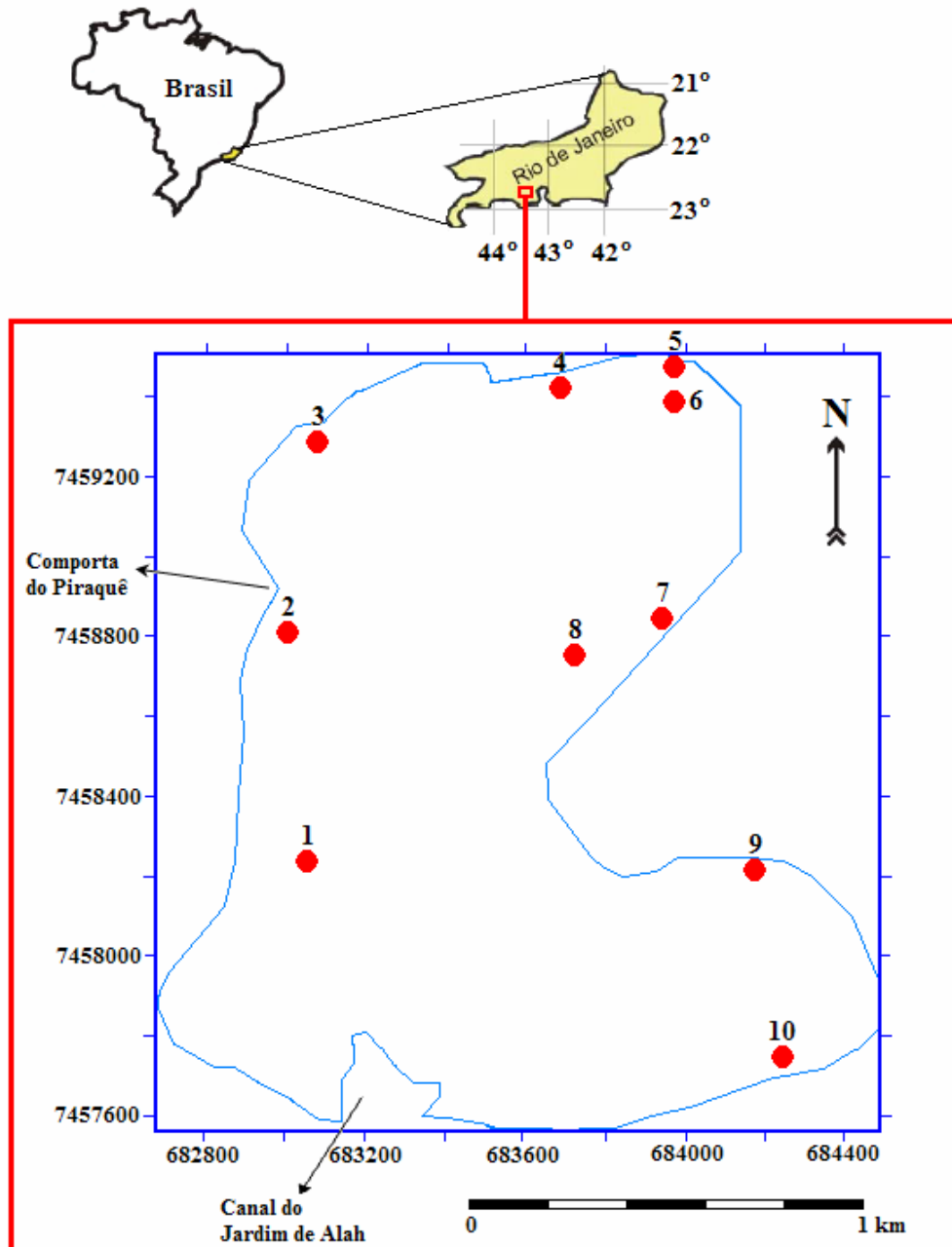


Figura 10. Mapa da área de estudo com a localização dos pontos de coleta de sedimento

3.2. AMOSTRAGEM

Amostras de sedimentos de fundo da Lagoa Rodrigo de Freitas foram coletadas utilizando um amostrador pontual de fundo Van Veen no período de Outubro de 2001.

O amostrador pontual de fundo Van Veen é um equipamento robusto constituído de duas conchas articuladas por uma dobradiça através de duas barras cruzadas presas ao cabo de aço fixo na embarcação. O sistema de trava do amostrador é acionado no momento em que o equipamento toca o fundo, coletando, deste modo, a amostra de sedimento.⁸⁰ A Figura 11 mostra uma ilustração do amostrador pontual de fundo Van Veen utilizado para coleta de amostras de sedimento.



Figura 11. Ilustração do amostrador pontual de fundo Van Veen

Foram selecionadas 10 amostras de sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas para análise dos compostos lipídicos relacionados. A Figura 10 mostra o mapa de localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento selecionados para este estudo. A localização dos pontos de coleta foi determinada através de um aparelho de GPS 12 de mão modelo Garmin. A coleta das amostras de sedimento foi realizada pelo

Departamento de Geologia do Instituto de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (DEGEO/IGEO/UFRJ). A Tabela IV mostra a posição dos pontos de coleta, a profundidade dos locais amostrados e a característica física das amostras de sedimentos coletados.

Tabela IV. Dados referentes à coleta de sedimentos na Lagoa Rodrigo de Freitas

Ponto de coleta	Posição	Profundidade (m)	Característica do Sedimento
1	S 22°58.465' W 43° 12.881'	2,5	Lama arenosa
2	S 22°58.157' W 43° 12.912'	2,2	Lama
3	S 22°57.897' W 43° 12.872'	2,5	Lama
4	S 22°57.819' W 43° 12.577'	2,0	Lama
5	S 22°57.787' W 43° 12.354'	2,0	Lama
6	S 22°57.838' W 43° 12.352'	3,0	Lama
7	S 22°58.134' W 43° 12.366'	3,0	Lama
8	S 22°58.184' W 43° 12.491'	3,5	Lama
9	S 22°58.471' W 43° 12.226'	3,0	Lama
10	S 22°58.722' W 43° 12.182'	6,0	Lama (odor forte)

Após a coleta, as amostras de sedimento foram mantidas à temperatura de – 15°C para posterior análise dos compostos orgânicos propostos.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Limpeza do Material

A análise de traços requer uma limpeza rigorosa de todo material utilizado previamente à etapa de preparação das amostras. Toda a vidraria utilizada foi lavada exaustivamente com água e detergente a fim de eliminar qualquer resíduo orgânico. Após enxágüe com água corrente, o material foi lavado com acetona comercial, e em seguida foi seco no forno mufla à temperatura de 300°C durante 2 horas, com exceção da vidraria volumétrica. O material volumétrico, após o enxágüe com *n*-hexano e diclorometano, foi seco à temperatura ambiente, sendo, posteriormente, devidamente armazenado.

3.3.2. Reagentes, Tratamento e Padrões Analíticos

A determinação de compostos orgânicos em sedimentos exige diversos cuidados em todos os passos da análise, visando evitar possíveis contaminações que possam superestimar os resultados a serem obtidos.

Em se tratando de análise de traços, os solventes necessitam apresentar um alto grau de pureza a fim de evitar possíveis contaminações nos compostos estudados. Portanto, solventes grau pesticida (Mallinckrodt Chemicals), como *n*-hexano, diclorometano, tolueno, metanol, acetato de etila, foram utilizados para a preparação das amostras.

A ativação do cobre, reagente utilizado para extrair o enxofre dos extratos de sedimentos, foi realizada tratando 5 g de cobre metálico pulverizado (Leco) com ácido clorídrico concentrado P.A. (Merck). O ácido clorídrico foi retirado e o cobre lavado, na seqüência, duas vezes com metanol P.A. (Merck), três vezes com acetona P.A. (Quimex) e finalmente com diclorometano grau pesticida. O cobre apresentou um aspecto brilhante após a sua ativação.

As impurezas presentes no hidróxido de potássio em pastilha (Merck), reagente utilizado na etapa de saponificação, foram extraídas com diclorometano grau pesticida. As impurezas apolares, presentes na água deionizada, utilizada no preparo da solução de

hidróxido de potássio 1 mol.L^{-1} , foram previamente extraídas com diclorometano grau pesticida com o auxílio de um funil de separação.

Todo material utilizado para o fracionamento dos compostos através da coluna preparativa, como lâ de vidro, sílica gel, o sulfato de sódio e a água deionizada, foram submetidos a um processo de purificação. As impurezas orgânicas na lâ de vidro e na água deionizada foram extraídas com diclorometano grau pesticida. A sílica gel 60 (0,063-0,2 mm, Merck) foi seca na estufa à temperatura de 180°C durante 12 horas. Após esse período, a sílica foi desativada adicionando 5% em peso de água deionizada, permanecendo, em seguida, em repouso no dessecador por 12 horas para posterior utilização. O sulfato de sódio anidro (Merck), utilizado para impedir que traços água contamine a coluna de sílica, foi seco em um forno mufla à temperatura de 400°C durante 12 horas.

O reagente bis(trimetilsilil-trifluoroacetamida) (BSTFA) (98+%, Acros Organics) foi utilizado para derivatizar os álcoois e os esteróis. Foi utilizado o reagente diazometano para esterificação dos ácidos graxos.

Foram utilizados os padrões interno tetracosano perdeuterado ($\text{C}_{24}\text{D}_{50}$) (98%, Cambridge Isotope Laboratories), $\text{d}_4\text{-C}_{27}\alpha\alpha\alpha(20\text{R})$ -colestano (99,9%, Chiron), linoleato de metila (99%, Sigma) e o éter octil trimetilsilícico, obtido através da reação de derivatização do 1-octanol (Riedel-de-Haën, 98%) com BSTFA, para a quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos, esteróis, ácidos graxos e álcoois, respectivamente, nas amostras de sedimento. Foram utilizados os padrões interno perdeuterados naftaleno d_8 (99%), acenafteno d_{10} (98%), fenantreno d_{10} (98%) criseno d_{12} (98%) e perileno d_{12} (98%), fornecidos por Cambridge Isotope Laboratories, para a quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus homólogos alquilados. Uma mistura de padrões dos 16 HPAs prioritários pela USEPA, fornecidos pela Supelco, foi utilizada para auxiliar na identificação dos HPAs nas amostras de sedimento. Uma amostra de diesel combustível foi utilizado para auxiliar na identificação dos HPAs alquilados.

3.4. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A fim de determinar o perfil dos compostos orgânicos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas, foi implementado um método sistemático de análise destes compostos. Este método compreendeu as seguintes etapas: secagem e extração das amostras, remoção do enxofre elementar, separação das frações neutra e ácida (saponificação), cromatografia líquida preparativa da fração neutra, derivatização dos compostos da fração neutra (álcoois e esteróis) e ácida (ácidos graxos) e análise dos compostos obtidos nas frações citadas por cromatografia a gás com detector de massas (GC-MSD). A Figura 12 apresenta o fluxograma do processo de preparação das amostras de sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.

3.4.1. Secagem e Extração com Ultra-som

Após o descongelamento, as amostras de sedimento foram transferidas para barquetes de alumínio previamente descontaminados com diclorometano, e deixadas na capela até a total evaporação da água presente na amostra.

Após a secagem das amostras de sedimento, adicionou-se uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro. Após a moagem da mistura com o auxílio de um almofariz de ágata, os analitos foram extraídos com 30 mL de uma mistura de diclorometano e metanol (2:1) de grau de pureza pesticida utilizando um banho de ultra-som (Unique, 25kHz). Cada amostra de sedimento foi extraída com esta mistura de solventes por sonificação durante 30 minutos (três vezes), transferindo o sobrenadante após cada ciclo de extração. Após a última sonificação, o sedimento foi filtrado e lavado com diclorometano. Os extratos foram unidos e concentrados a um volume de 1mL, aproximadamente, com o auxílio do rotavapor.

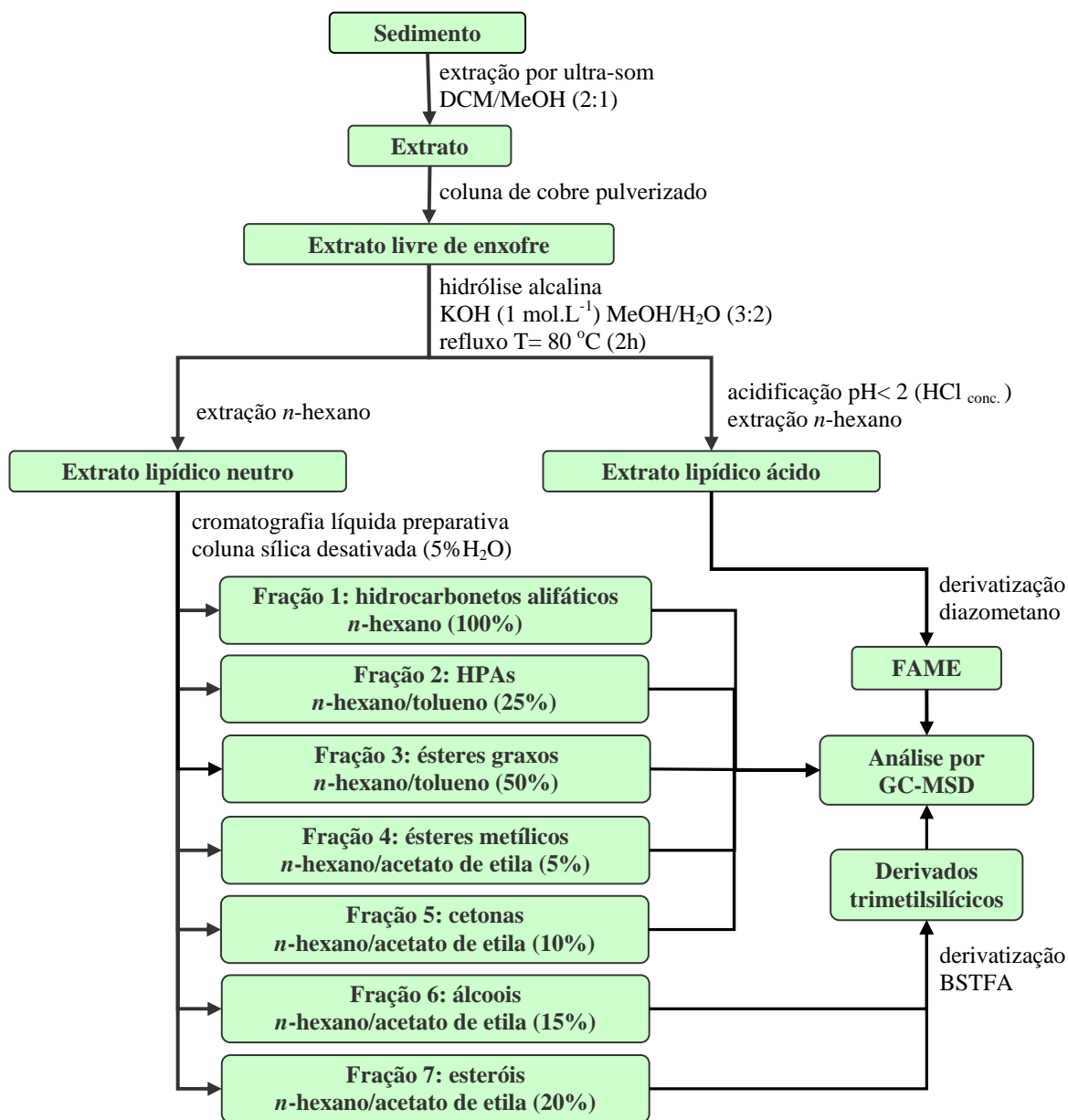


Figura 12. Fluxograma do processo de preparação das amostras de sedimentos

3.4.2. Remoção do Enxofre Elementar

Os extratos foram submetidos à passagem por uma coluna constituída de cobre metálico pulverizado previamente ativado para remover possíveis traços de enxofre presentes nas amostras de sedimento. A presença do enxofre foi detectada em algumas amostras devido ao escurecimento do cobre após a eluição do extrato na coluna com diclorometano. Após a remoção do enxofre, o volume dos extratos foi reduzido para 1 mL com o auxílio do rotavapor.

3.4.3. Saponificação (Hidrólise Alcalina)

A separação das frações neutra e ácida foi realizada através da reação de hidrólise alcalina com uma solução de hidróxido de potássio alcoólico 1mol.L^{-1} .

Os extratos, livres da presença do enxofre elementar, foram transferidos para um balão de fundo redondo de 125 mL. Ao extrato, foi adicionado 50 mL de uma solução de KOH 1mol.L^{-1} em metanol grau pesticida/água deionizada previamente extraída (3:2). O sistema foi mantido sob refluxo durante 2 horas à temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Após o término do refluxo, a solução alcalina foi transferida para um funil de separação de 125 mL. Os lipídios neutros foram extraídos da solução alcalina três vezes com 10 mL de *n*-hexano grau pesticida. A solução alcalina remanescente foi acidificada com HCl concentrado até o $\text{pH} < 2$ a fim de liberar os ácidos ionizados durante a reação de saponificação, possibilitando, assim, a extração com solvente orgânico. Os ácidos graxos foram extraídos três vezes com 10 mL de *n*-hexano grau pesticida. Foi adicionado sulfato de sódio anidro aos extratos lipídicos neutro e ácido, sendo, posteriormente, deixados em repouso por 30 minutos a fim de eliminar traços de água remanescentes. Em seguida, os extratos foram transferidos para outros balões e o volume reduzido para 1 mL com o auxílio do rotavapor.

3.4.4. Cromatografia Líquida Preparativa

Os compostos lipídicos neutros obtidos da etapa anterior foram purificados e fracionados por cromatografia líquida preparativa utilizando sílica gel como fase estacionária.

Uma suspensão constituída por 7 g de sílica gel desativada (5% água) em *n*-hexano foi adicionada a uma coluna de vidro de 1,1 cm de diâmetro interno com um reservatório de 30 mL na parte superior. Uma pequena quantidade de lã de vidro foi colocada na parte inferior da coluna a fim de impedir o escoamento da sílica. Após a acomodação da sílica no interior da coluna, foi adicionado sulfato de sódio anidro no topo a fim de evitar a interferência de traços de umidade que possam estar presentes nos extratos. O extrato lipídico neutro foi ressuspensionado em *n*-hexano grau pesticida e transferido para a coluna preparativa com o auxílio de uma pipeta Pasteur.

Os compostos lipídicos neutros foram separados em sete frações na seguinte ordem de eluição: hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, ésteres graxos, ésteres metílicos, cetonas, álcoois e esteróis. A Tabela V mostra a composição dos eluentes que foram utilizados para obtenção dos compostos lipídicos neutros.⁸¹

Tabela V: Composição dos eluentes utilizados para o fracionamento do extrato lipídico

Compostos	Frações	<i>n</i> -Hexano (mL)	Tolueno (mL)	Acetato de Etila (mL)
Hidrocarbonetos Alifáticos	F1	20		
Hidrocarbonetos Aromáticos	F2	15	5	
Ésteres graxos	F3	10	10	
Ésteres metílicos	F4	19		1
Cetonas	F5	18		2
Álcoois	F6	17		3
Esteróis	F7	16		4

O volume das frações coletadas foi reduzido a 1 mL como auxílio do rotavapor e, em seguida, os extratos foram transferidos para frascos para posterior análise por GC-MSD.

3.4.5. Derivatização

Os ácidos graxos, os álcoois e os esteróis foram derivatizados a fim de viabilizar a análise por cromatografia a gás.

Os ácidos graxos foram esterificados adicionando 500 µL aproximadamente do reagente diazometano. A derivatização dos álcoois e esteróis foi realizada adicionando 300 µL do reagente BSTFA (bis(trimetilsilil-trifluoracetamida)) nos respectivos extratos, deixando em repouso durante 45 minutos sob um leve aquecimento (40°C, aproximadamente). O volume dos extratos obtidos foi reduzido a 1 mL sob fluxo de nitrogênio para posterior análise cromatográfica por GC-MSD.

3.5. ANÁLISE POR CROMATOGRÁFIA A GÁS COM DETECTOR SELETIVO DE MASSAS (GC-MSD)

A identificação e quantificação dos compostos foram realizadas por um cromatógrafo a gás da marca Agilent, modelo 6890, equipado com injetor automático, acoplado a um detector seletivo de massas da marca Agilent, modelo 5976.

O detector seletivo de massa utilizado operou com modo de ionização da amostra por impacto eletrônico (75 eV) equipado com um analisador quadrupolo.

Uma coluna capilar de sílica fundida (30 m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme) constituída por uma fase estacionária composta de 5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano (DB-5, marca SGE) foi utilizada para separação cromatográfica dos compostos. Hélio foi utilizado como gás de arraste, com um fluxo constante de 1 mL/min na coluna. Foram injetados 1 uL dos extratos obtidos no cromatógrafo a gás, no modo sem divisão de fluxo (“splitless”).

3.5.1. Análise Cromatográfica dos Hidrocarbonetos Alifáticos, Álcoois e Ácidos Graxos

Os hidrocarbonetos alifáticos, álcoois e ácidos graxos foram identificados e quantificados por GC-MSD. As seguintes condições de análise cromatográfica foram empregadas: temperatura do injetor = 290 °C; temperatura inicial da coluna = 40 °C, isoterma por 1 min, taxa de aquecimento de 6 °C/min até a temperatura final = 290 °C e isoterma de 20 min. A análise desses compostos foi realizada no modo de aquisição de varredura total (SCAN).

A análise quantitativa dos álcoois e ácidos graxos foi realizada através do método de padronização interna. Foi utilizado o padrão interno tetracosano perdeuterado (C₂₄D₅₀) para quantificação dos hidrocarbonetos alifáticos. Os álcoois foram identificados e quantificados como derivados de éteres trimetilsilícicos, obtidos através da reação de derivatização com o reagente BSTFA. Os derivados de éteres trimetilsilícicos de álcoois foram quantificados utilizando o padrão interno éter octil trimetilsilícico. Os ácidos graxos foram quantificados como ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) utilizando o reagente linoleato de metila como padrão interno.

Os espectros de massas dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) apresentaram o íon característico referente ao rearranjo de McLafferty ($m/z = 74$) devido à presença do hidrogênio γ em relação ao grupo carbonila (Figuras 18B, 19B, 20B, 21B, 22B – Anexo).

3.5.2. Análise Cromatográfica dos Esteróis

Os esteróis foram identificados e quantificados por GC-MSD utilizando as seguintes condições de análise cromatográfica: temperatura do injetor = 290 °C; temperatura inicial da coluna = 40 °C, isoterma por 1 min, taxa de aquecimento de 6 °C/min até a temperatura final = 290 °C e isoterma de 20 min. A análise desses compostos foi realizada no modo de aquisição de varredura total (SCAN).

A análise quantitativa dos esteróis também foi realizada através do método de padronização interna. Os esteróis foram identificados e quantificados como derivados de

éteres trimetilsilílicos. Os derivados de éteres trimetilsilílicos de esteróis foram quantificados utilizando d_4 - $C_{27}\alpha\alpha\alpha(20R)$ -colestano como padrão interno. Os esteróis foram identificados através do espectro de massas característico dos derivados trimetilsilílicos correspondentes. A Tabela VI apresenta os fragmentos característicos dos derivados de éteres trimetilsilílicos dos esteróis encontrados em sedimentos.

Tabela VI. Fragmentos característicos dos derivados de éteres trimetilsilílicos dos esteróis encontrados em sedimentos

Nomenclatura usual	Nomenclatura IUPAC	m/z ^a
Epicoprostanol	5 β -colestano-3 α -ol	460(M⁺) , 370(100) , 355(35), 257(15), 215(70)
Coprostanol	5 β -colestano-3 β -ol	460(M⁺) , 370(100) , 355(40), 257(5), 215(25)
Dehidrocolesterol	Colesta-5,22-dien-3 β -ol	456(M⁺, 40) , 366(45), 327(35), 255(30), 129(60), 69(100)
Colesterol	Colest-5-en-3 β -ol	458(M⁺, 60) , 443(20), 368(95), 353(45), 329(100) , 129(90)
Colestanol	5 α -colestano-3 β -ol	460(M⁺, 80) , 445(95), 370(35), 355(50), 215(85), 75(100)
Brassicasterol	24-metilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	470(M⁺, 40) , 380(40), 341(20), 255(39), 129(45), 69(100)
Brassicastanol	24-metil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	472(M⁺, 100) , 457(20), 374(60), 345(65), 257(90), 69(95)
24-metilenocolesterol	24-metilcolesta-5,24(28)-dien-3 β -ol	470(M⁺, 45) , 386(100) , 380(65), 341(55), 296(70), 129(90)
Campesterol	24-metilcolest-5-en-3 β -ol	472(M⁺) , 457, 343, 255, 129
Campestanol	24-metil-5 α -colestano-3 β -ol	474(M⁺, 85) , 459(100) , 417(25), 384(40), 369(60), 215(80)
Estigmasterol	24-etilcolesta-5,22-dien-3 β -ol	484(M⁺) , 394, 355, 255, 213, 69
Estigmastanol	24-etil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	486(M⁺, 75) , 374(12), 353(40), 345(25), 257(60), 55(100)
Sitosterol	24-etilcolest-5-en-3 β -ol	486(M⁺) , 471, 396, 381, 357, 255, 129
23,24-dimetilcolestanol	23,24-dimetil-5 α -colestano-3 β -ol	488(M⁺) , 473, 398, 383, 257
Sitostanol	24-etil-5 α -colestano-3 β -ol	488(M⁺) , 473, 431, 398, 385, 305, 215
Dinosterol	4,23,24-trimetil-5 α -colest-22-en-3 β -ol	500(M⁺, 5) , 485(2), 388(12), 359(25), 271(25), 69(100)
Dinostanol	4,23,24-trimetil-5 α -colestano-3 β -ol	502(M⁺, 5) , 412(50), 373(60), 261(15), 229(30), 75(100)

a: corresponde ao derivado do éter trimetilsilílico do esterol correspondente

3.5.3. Análise Cromatográfica dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus homólogos alquilados por GC-MSD nos extratos de sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas foi realizada utilizando, com algumas adaptações, os procedimentos adotados pela USEPA.⁸²

O modo de aquisição de monitoramento de íons (SIM) foi utilizado para obter maior sensibilidade e menor interferência da matriz ambiental na análise dos HPAs e seus homólogos alquilados. A Tabela VII mostra os íons monitorados para determinação dos HPAs e seus homólogos alquilados através da técnica de GC-MSD.

As condições cromatográficas utilizadas para a análise dos HPAs e seus homólogos alquilados foram as seguintes: temperatura do injetor = 290 °C; temperatura inicial da coluna = 40 °C, isoterma por 1 min, taxa de aquecimento de 6 °C/min até a temperatura final = 290 °C e isoterma de 20 min.

Uma mistura padrão dos 16 HPAs prioritários pela USEPA foi utilizada para auxiliar na identificação dos HPAs encontrados nas amostras de sedimento (Figura 1A - Anexo). Uma amostra de diesel foi utilizada com a finalidade de determinar o tempo de retenção dos HPAs alquilados.

A análise quantitativa dos HPAs e homólogos alquilados foi realizada através do método de padronização interna utilizando uma mistura de padrões perdeuterados (naftaleno d₈, acenafteno d₁₀, fenantreno d₁₀, criseno d₁₂ e perileno d₁₂). O fator de resposta utilizado para a quantificação de cada HPA ou homólogo alquilado foi considerado igual ao do padrão interno do HPA perdeuterado correspondente, conforme apresentado na Tabela VII.

Tabela VII. Íons monitorados para determinação dos HPAs e seus homólogos alquilados

HPA	Íon Monitorado (m/z)	Padrão Interno
Naftaleno	128	Naftaleno d^8 (m/z=136)
Metilnaftaleno	142	Naftaleno d^8 (m/z=136)
Dimetilnaftaleno	156	Naftaleno d^8 (m/z=136)
Acenaftileno	152	Acenafteno d^{10} (m/z=162/164)
Acenafteno	154	Acenafteno d^{10} (m/z=162/164)
Trimetilnaftaleno	170	Naftaleno d^8 (m/z=136)
Fluoreno	166	Fenantreno d^{10} (m/z=188)
Tetrametilnaftaleno	184	Naftaleno d^8 (m/z=136)
Fenantreno	178	Fenantreno d^{10} (m/z=188)
Antraceno	178	Fenantreno d^{10} (m/z=188)
Metilfenantreno	192	Fenantreno d^{10} (m/z=188)
Dimetilfenantreno	206	Fenantreno d^{10} (m/z=188)
Fluoranteno	202	Criseno d^{12} (m/z=240)
Trimetilfenantreno	220	Fenantreno d^{10} (m/z=188)
Pireno	202	Criseno d^{12} (m/z=240)
Metilpireno	216	Criseno d^{12} (m/z=240)
Dimetilpireno	230	Criseno d^{12} (m/z=240)
Benzo[a]antraceno	228	Criseno d^{12} (m/z=240)
Criseno	228	Criseno d^{12} (m/z=240)
Benzo[k]fluoranteno	252	Perileno d^{12} (m/z=264)
Benzo[b]fluoranteno	252	Perileno d^{12} (m/z=264)
Benzo[a]pireno	252	Perileno d^{12} (m/z=264)
Benzo[g,h,i]perileno	276	Perileno d^{12} (m/z=264)
Dibenzo[a,h]antraceno	278	Perileno d^{12} (m/z=264)
Indeno[1,2,3-cd]pireno	276	Perileno d^{12} (m/z=264)

3.5.4. Limites de Quantificação

O limite de quantificação foi estabelecido como sendo a massa do analito que produziu um pico cromatográfico dez vezes maior do que o ruído do sistema.⁸³

Foram encontrados os limites de quantificação (LQ) de 22 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os hidrocarbonetos alifáticos, 2 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, 5 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados, 75 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os esteróis, 24 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os álcoois e 62 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para os ácidos graxos, de acordo com as condições cromatográficas utilizadas para a análise destes compostos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Os brancos realizados durante a etapa de preparação das amostras não indicaram qualquer contaminação nos extratos analisados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os compostos lipídicos ésteres e cetonas não foram encontrados nos extratos de sedimentos analisados da Lagoa Rodrigo de Freitas através da análise por GC-MSD.

As amostras de sedimento coletadas nos pontos 4 e 5 não foram submetidas a etapa de saponificação (hidrólise alcalina), portanto, não foram obtidos os extratos ácidos das respectivas amostras de sedimento. O extrato ácido da amostra de sedimento coletado no ponto 7 não foi obtido, apesar da realização da etapa de saponificação, devido a problemas durante a separação da fase ácida.

4.1. HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS

A concentração total dos hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos variou entre 17,23 a 351,03 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Tabela VIII mostra a concentração dos hidrocarbonetos alifáticos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.

A mistura complexa não resolvida (UCM) foi encontrada em todas as amostras de sedimento da Lagoa Rodrigo de Freitas, indicando a presença de resíduos de óleo bruto intemperizado e/ou degradado por microorganismos. A UCM foi evidenciada devido a elevação da linha de base nos fragmentogramas obtidos (Figura 2A - Anexo).

Em áreas consideradas não poluídas, geralmente são encontradas concentrações de hidrocarbonetos alifáticos em sedimentos menores que 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Concentrações duas ou três vezes mais altas de hidrocarbonetos alifáticos podem ser encontradas onde ocorre a introdução de *n*-alcanos derivados de vegetais superiores.^{7,14} Entretanto, concentrações do total de hidrocarbonetos alifáticos superiores a 100 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ geralmente são associados a contaminação por derramamento de petróleo e produtos derivados. Quando a concentração total de hidrocarbonetos alifáticos são menores que 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, maiores detalhes sobre a análise dos constituintes destes compostos são geralmente necessários para assegurar a magnitude da contaminação petrogênica.¹⁴

Concentrações elevadas do total de hidrocarbonetos alifáticos foram encontradas nos sedimentos dos pontos de coleta 5, 6, 7, 8 e 10, indicando a possibilidade da contaminação por derramamento de combustíveis fósseis nestes locais (Figura 13). Entretanto, a relação entre a concentração da mistura complexa não resolvida e a concentração dos hidrocarbonetos resolvidos (UCM/RES) é um critério mais conclusivo para avaliar a introdução de hidrocarbonetos de petróleo (PHCs) em sedimentos aquáticos, devido à dificuldade analítica na identificação e quantificação dos picos referentes aos compostos resolvidos localizados acima da UCM.⁷

Valores elevados para a razão UCM/RES associadas com altas concentrações do total de hidrocarbonetos alifáticos ($>100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) foram encontrados nos sedimentos dos pontos de coleta 5, 6, 7 e 8, indicando a contaminação por derramamento de combustíveis fósseis próximos a estes locais (Tabela VIII).

Tabela VIII. Concentração dos hidrocarbonetos alifáticos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Hidrocarbonetos Alifáticos	Pontos de coleta									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>n</i> -C ₁₄	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	23	< LQ	26	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₅	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	62	< LQ	45	< LQ	< LQ	144
<i>n</i> -C ₁₆	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₇	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	197	180	164	< LQ	< LQ	623
<i>n</i> -C ₁₈	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₉	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₀	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	153	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₁	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	93	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₂	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	71	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₃	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	127	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₄	< LQ	< LQ	< LQ	59	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₅	109	386	198	126	329	353	< LQ	316	247	581
<i>n</i> -C ₂₆	201	707	383	237	< LQ	< LQ	< LQ	770	588	990
<i>n</i> -C ₂₇	380	1.567	709	441	205	532	< LQ	1.478	1.217	2.704
<i>n</i> -C ₂₈	426	1.862	1.011	550	< LQ	644	< LQ	2.162	1.433	2.732
<i>n</i> -C ₂₉	439	2.279	990	611	1.162	2.487	575	2.437	1.665	4.191
<i>n</i> -C ₃₀	246	1.682	763	413	< LQ	803	< LQ	1.885	1.089	2.696
RES ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,80	8,48	4,05	2,44	2,49	5,00	0,81	9,05	6,24	14,66
UCM ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	15,43	80,53	76,64	42,85	348,54	217,52	166,73	147,09	31,91	118,11
TOTAL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	17,23	89,01	80,69	45,29	351,03	222,52	167,54	156,14	38,15	132,77
UCM/RES	8,57	9,50	18,92	17,56	139,98	43,50	205,84	16,25	5,11	8,06
CPI	1,3	1,3	1,1	1,2	-	2,9	-	1,1	1,3	1,5

UCM: Mistura Complexa não Resolvida; RES: Hidrocarbonetos alifáticos resolvidos; CPI: Índice de Preferência de Carbono (calculado conforme a equação 1); LQ: Limite de quantificação.

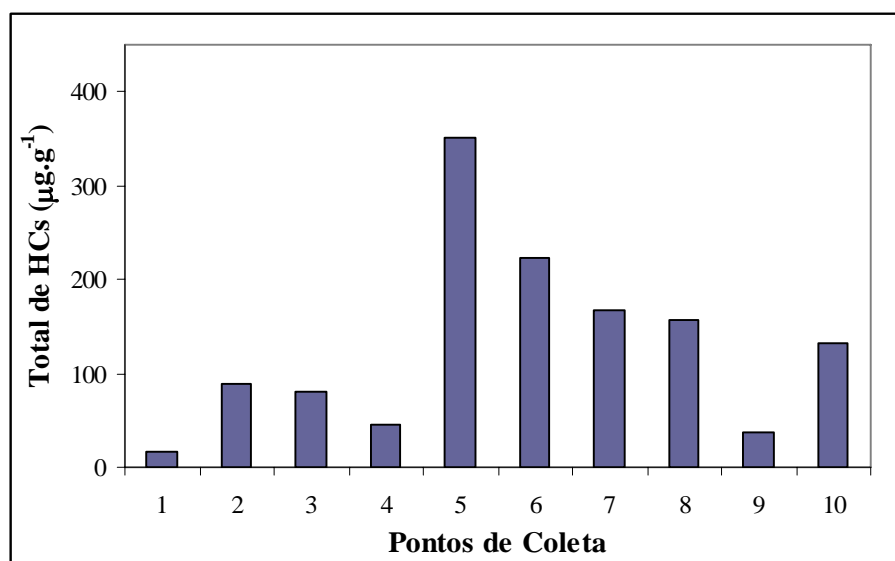


Figura 13. Gráfico da concentração total de hidrocarbonetos alifáticos (HCs) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Perfis de distribuição dos *n*-alcanos na faixa de C₁₄ a C₃₀ foram encontrados nos sedimentos analisados, apresentando a predominância do *n*-alcano C₂₉. Os perfis de distribuição dos *n*-alcanos encontrados na maioria das amostras de sedimentos caracterizou-se pela ausência de dominância par ou ímpar no número de carbonos na cadeia (Figura 2A - Anexo). Este comportamento geralmente indica a contaminação por petróleo e derivados, conforme valores encontrados para o índice de preferência de carbono (CPI≈1) na maioria das amostras de sedimento analisadas (Tabela VIII). Entretanto, cadeias longas de *n*-alcanos, originários de vegetais superiores, podem geralmente dificultar a interpretação dos fragmentogramas obtidos em regiões contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo (PHCs).⁷ Portanto, devido a presença de vegetais superiores na região de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas, a avaliação do ambiente deposicional, através dos valores de CPI obtidos, tornou-se muito complexa, pois existe a possibilidade da contaminação por hidrocarbonetos de petróleo (PHCs) nos sedimentos.

Os alcanos isoprenóides (pristano e fitano) não foram encontrados nos extratos de sedimentos analisados da Lagoa Rodrigo de Freitas.

4.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

As análises realizadas mostraram uma ampla distribuição dos HPAs nos sedimentos analisados, conforme apresentados na Tabela IX. Além dos 16 HPAs prioritários pela USEPA, foram encontrados contribuições significativas de homólogos alquilados em alguns sedimentos.

Foram encontrados valores na faixa de 405 a 11.734 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, incluindo os alquilados, para a concentração total dos HPAs nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (Figura 14). Conforme o Guia de Qualidade de Sedimentos da NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), valores de concentração de HPAs em sedimentos não devem exceder a faixa de 4.000 $\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.⁸⁴ Entretanto, concentrações acima do limite recomendado pelo NOAA foram encontradas nos pontos de coleta 3, 5, 6 e 8, indicando que estes locais sofreram contaminações crônicas devido a atividades antropogênicas relacionadas ao petróleo e derivados (Tabela IX).

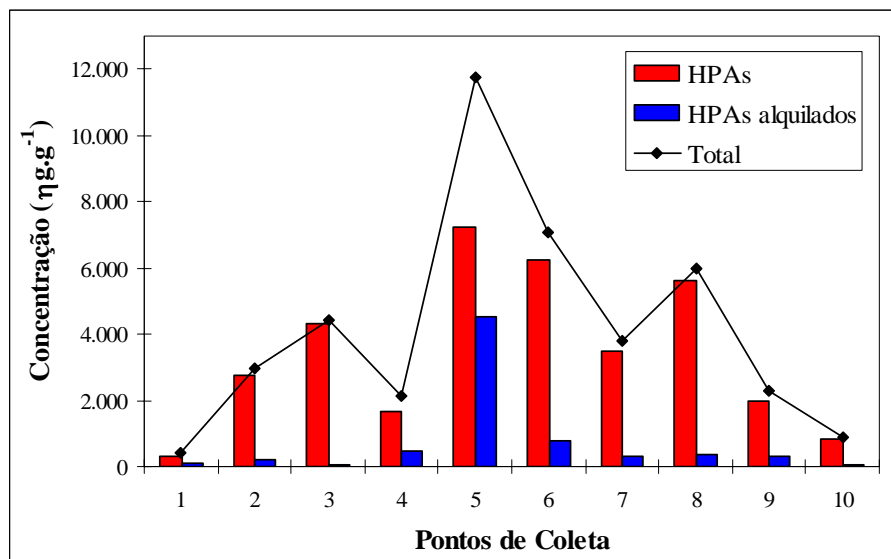


Figura 14. Gráfico da concentração dos HPAs e seus homólogos alquilados nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Tabela IX. Concentração dos HPAs ($\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

HPAs	Pontos de Coleta									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NAF	3	13	12	2	16	24	13	14	10	5
DM-NAF	56	19	14	240	885	52	188	59	71	7
ACT	< LQ	3	14	10	28	< LQ	8	24	10	4
ACE	< LQ	16	41	6	75	75	21	13	17	4
FLU	2	6	14	< LQ	12	41	12	10	10	2
FEN	25	161	288	109	339	414	235	186	173	50
ANT	< LQ	18	37	14	58	83	27	31	19	5
M-FEN	< LQ	113	< LQ	< LQ	2.070	391	< LQ	< LQ	146	26
DM-FEN	21	99	60	< LQ	1.552	202	135	< LQ	94	30
FLT	27	421	479	215	1.237	1.099	399	794	254	80
TM-FEN	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	160	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
PIR	49	413	591	213	1.201	1.075	513	970	252	91
M-PIR	8	< LQ	< LQ	241	< LQ	< LQ	< LQ	132	< LQ	8
DM-PIR	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	147	< LQ	< LQ
B[a]ANT	16	168	236	139	558	484	175	417	123	53
CRI	22	255	313	163	649	527	231	329	187	70
B[k]FLT	55	409	804	182	907	620	717	824	315	152
B[b]FLT	41	124	183	132	297	387	126	300	73	39
B[a]PIR	34	242	360	173	585	500	293	497	166	90
B[ghi]P	18	191	362	125	476	347	271	505	127	68
DB[ah]A	4	41	81	31	114	69	56	104	29	15
IND	24	262	506	150	675	502	366	612	204	93
ΣHPAs ($\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	320	2.743	4.321	1.664	7.227	6.247	3.463	5.630	1.969	821
ΣHPAs alq ($\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	85	231	74	481	4.507	805	323	338	311	71
TOTAL ($\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	405	2.974	4.395	2.145	11.734	7.052	3.786	5.968	2.280	892

NAF: naftaleno; DM-NAF: metilnaftaleno; ACT: acenaftileno; ACE: acenafteno; FLU: fluoreno; FEN: fenantreno; ANT: antraceno; M-FEN: metilfenantreno; DM-FEN: dimetilfenantreno; FLT: fluoranteno; TM-FEN: trimetilfenantreno; PIR: pireno; M-PIR: metilpireno; DM-PIR: dimetilpireno; B[a]ANT: benzo[a]antraceno; CRI: criseno; B[k]FLT: benzo[k]fluoranteno; B[b]FLT: benzo[b]fluoranteno; B[a]PIR: benzo[a]pireno; B[ghi]P: benzo[g,h,i]perileno; DB[ah]A: dibenzo[a,h]antraceno; IND: indeno[1,2,3-cd]pireno; Σ HPAs: somatório dos HPAs não alquilados; Σ HPAs alq: somatório dos HPAs alquilados; LQ: Limite de quantificação.

O perfil de distribuição dos HPAs nos sedimentos permite a identificação das possíveis fontes pirogênicas e petrogênicas de contaminação. Compostos que apresentam na sua estrutura 2 ou 3 anéis aromáticos e uma grande proporção de homólogos alquilados são atribuídos a fontes petrogênicas, associados principalmente ao derramamento de petróleo e derivados. A presença dos HPAs de massa molecular elevada (4, 5 ou 6 anéis na estrutura) e a baixa proporção de alquilados são atribuídos a fontes pirogênicas devido a queima incompleta de combustíveis fósseis.^{14,85,86}

O sedimento do ponto de coleta 3 apresentou predominância dos HPAs de massa molecular elevada (4 ou mais anéis na estrutura) e baixa proporção de homólogos alquilados (Figura 15). Este comportamento indicou a provável contaminação de HPAs de origem pirogênica devido a queima incompleta de combustíveis fósseis na região. Foram encontrados perfis semelhantes para os sedimentos dos pontos de coleta 1, 2, 4, 9 e 10.

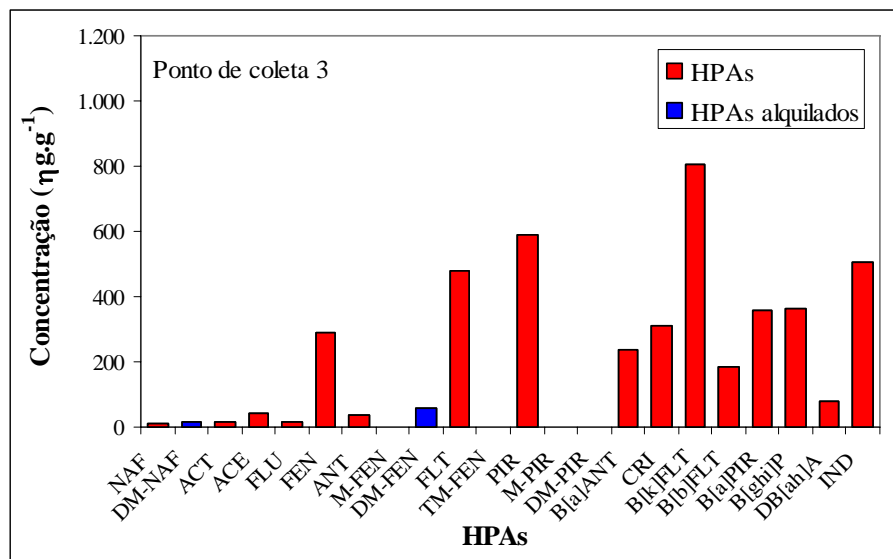


Figura 15. Gráfico da distribuição dos HPAs de fontes pirogênicas no sedimento do ponto de coleta 3 da Lagoa Rodrigo de Freitas

Já para o sedimento do ponto de coleta 5 foram constatados indícios de contaminações significativas por fontes petrogênicas, uma vez que a amostra de sedimento apresentou predominância de HPAs de baixa massa molecular (2 ou 3 anéis na

estrutura) e elevada proporção de homólogos alquilados (Figura 16). Os sedimentos coletados nos pontos 6, 7 e 8 apresentaram perfis semelhantes, indicando a presença de atividades antropogênicas relacionadas ao derramamento de combustíveis fósseis próximos a estes locais. As Figuras 3A e 4A (Anexo) apresentam os fragmentogramas obtidos para os HPAs e homólogos alquilados encontrados nos sedimentos do ponto de coleta 5.

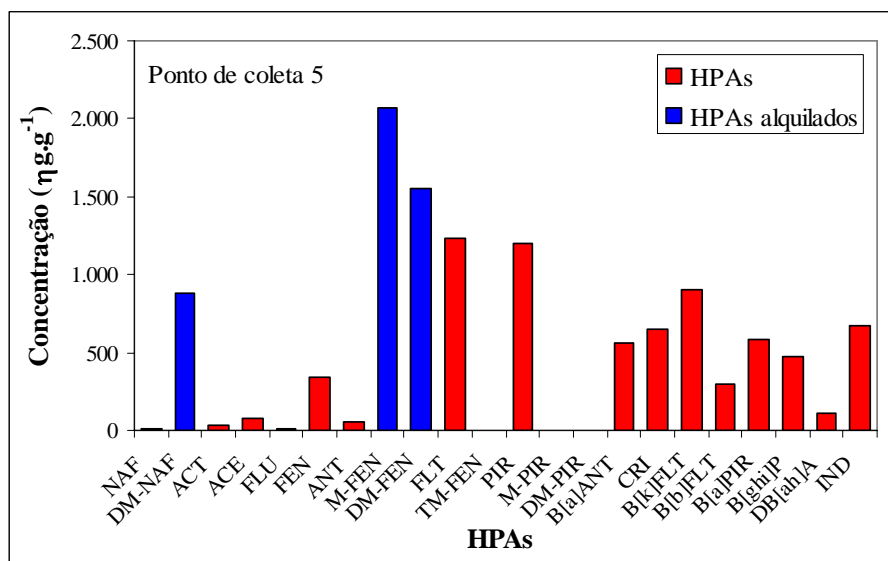


Figura 16. Gráfico da distribuição dos HPAs de fontes petrogênicas no sedimento do ponto de coleta 5 da Lagoa Rodrigo de Freitas

Para auxiliar na identificação das fontes pirogênicas e petrogênicas foram propostos razões moleculares baseados na concentração de alguns HPAs.^{14,22,30,35} A tabela X apresenta os valores característicos para algumas razões moleculares e os dados obtidos de acordo com a análise dos HPAs nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.

De acordo com a razão FEN/ANT (Tabela X), a origem pirogênica dos HPAs foi constatada em todas as amostras de sedimento, indicando a queima incompleta de combustíveis fósseis na região. A associação desses compostos com o particulado aéreo é favorecida contaminando os sedimentos aquáticos por deposição atmosférica. A contaminação de HPAs pirogênicos apresentou características não pontuais devido a longa abrangência desses compostos na área de estudo. A emissão de HPAs pirogênicos

foi ocasionado pelo intenso tráfego de veículos próximo a Lagoa Rodrigo de Freitas, típico de regiões altamente urbanizadas. A região da lagoa é caracterizada por uma densa rede viária devido ao elevado adensamento populacional, de comércio e de serviços. O fluxo de veículos na região é expressivo e compromete o desempenho do sistema viário.⁷⁹

Tabela X. Valores característicos das razões moleculares dos HPAs para os sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

	FEN/ANT	FLT/PIR	M-FEN/FEN
Origem pirogênica	< 10	> 1	< 2
Origem petrogênica	> 15	< 1	> 2
Sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas			
1	-	0,5	-
2	8,9	1,0	0,7
3	7,8	0,8	-
4	7,8	1,0	-
5	5,8	1,0	6,1
6	5,0	1,0	0,9
7	8,7	0,8	-
8	6,0	0,8	-
9	9,1	1,0	0,8
10	10	0,9	0,5

FEN/ANT: razão das concentrações fenantreno e antraceno; FLT/PIR: razão das concentrações fluoranteno e pireno; M-FEN/FEN: razão das concentrações do metilfenantreno e fenantreno.

Foram encontradas algumas limitações para utilização das razões moleculares na identificação das fontes de origem dos HPAs nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. Valores limiares para as razões moleculares são imprecisos³⁵ e nem sempre são considerados para a avaliação das fontes de contaminação, como pode ser constatado em alguns sedimentos analisados da Lagoa Rodrigo de Freitas (Tabela X). Considerações simultâneas de várias razões moleculares são necessárias para a investigação das fontes antropogênicas.^{22,35} Além disso, a composição da gasolina brasileira (mistura de 20% etanol / 80% gasolina, aproximadamente) resulta em diferentes perfis de HPAs emitidos

para a atmosfera em relação aos encontrados em outras regiões urbanas no mundo.^{87,23} No solo, o etanol proporciona o efeito da co-solvência deste com a gasolina, uma vez que aumenta a solubilidade da gasolina no solo.⁸⁸ Portanto, alguns valores para as razões moleculares encontrados para os HPAs nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas provavelmente sofreram influência do etanol na composição da gasolina.

A contribuição petrogênica foi caracterizada nos sedimentos dos pontos de coleta 5, 6, 7 e 8 devido a elevada concentração dos HPAs e seus homólogos alquilados, apesar da razão FEN/ANT não sugerir a contaminação por petróleo e produtos derivados (Tabela X). Porém, a razão FLT/PIR indicou a contribuição de HPAs de origem petrogênica nestas amostras de sedimentos. Foram encontradas menores concentrações dos HPAs alquilados nos sedimentos dos pontos de coleta 1, 3 e 10 indicando apenas a contribuição de fontes pirogênicas, embora a razão FLT/PIR não tenha confirmado este diagnóstico (Tabela X). A razão M-FEN/FEN sugeriu a contribuição petrogênica apenas no sedimento do pontos de coleta 5. Alguns valores para a razão M-FEN/FEN não foram calculados devido a não detecção do metil fenantreno em algumas amostras de sedimento (Tabela X).

Através da análise dos dados obtidos, relacionaram-se as áreas que apresentaram a incidência de contaminação petrogênica significativa (próximos aos pontos de coleta 5, 6, 7 e 8) e as áreas de contaminação predominantemente pirogênica (próximos aos pontos de coleta 1, 2, 3, 4, 9 e 10). Os sedimentos dos pontos de coleta 5 e 6 apresentaram níveis elevados de contaminação por HPAs comparáveis a regiões altamente poluídas com grandes instalações industriais e zonas portuárias (Porto de Barcelona (Mar Mediterrâneo), Espanha (8.400 ng.g^{-1}); Rio Maiyuqiao, China (7.343 ng.g^{-1}); Rio Pearl, China (7.302 ng.g^{-1}); Estuário da Lagoa dos Patos, Brasil ($11.779,9 \text{ ng.g}^{-1}$); Baía de Guanabara, Brasil (8.035 ng.g^{-1})).^{22,33,85,89,90}

Os postos de combustíveis foram classificados como estabelecimentos potencialmente poluidores de HPAs a partir da investigação das atividades antropogênicas na região de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas. Ambiental Engenharia e Consultoria constatou que alguns postos de combustíveis lançavam óleo combustível de forma irregular nas redes de águas pluviais que deságuam na Lagoa.⁷⁹ Atividades como a lavagem de automóveis, lubrificação de motores e trocas de óleo

realizadas pelos postos de combustíveis localizados próximos aos pontos de coleta 5, 6, 7 e 8 contribuíram provavelmente para a contaminação petrogênica destes sedimentos (Figura 17).

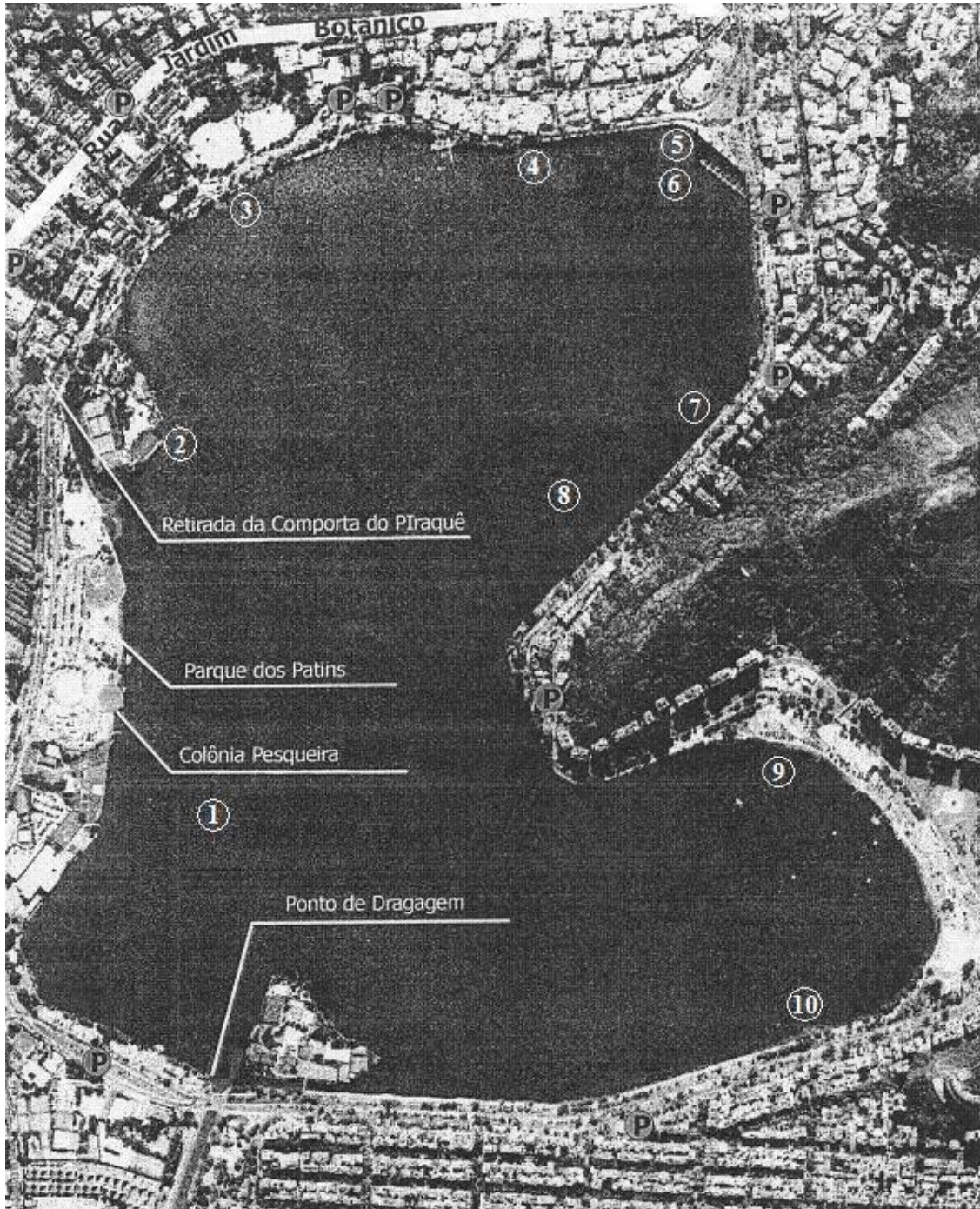


Figura 17. Mapa de localização dos pontos de coleta de sedimento e dos postos de combustíveis (P) na área de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas

4.3. ESTERÓIS

A concentração total dos esteróis nos sedimentos variou entre 5,53 a 216,47 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A Tabela XI mostra a concentração dos esteróis nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Foram encontradas concentrações elevadas do total de esteróis no ponto de coleta 10, representando a maior concentração encontrada nos sedimentos (Figura 18). Neste ponto de coleta, ocorreu uma maior preservação dos esteróis nos sedimentos analisados devido, provavelmente, a estagnação das águas nesta região.

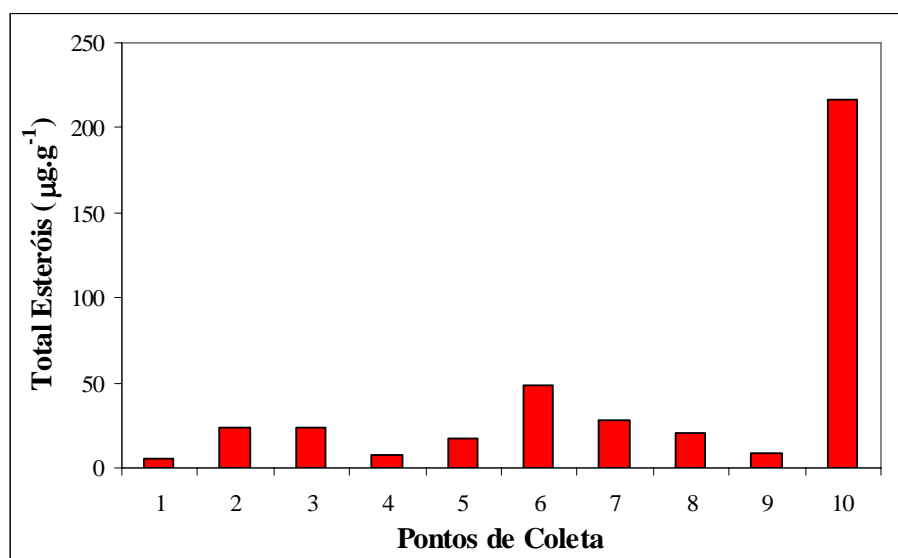


Figura 18. Gráfico da concentração dos esteróis nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Os esteróis foram classificados de acordo com a fonte de origem específica nos sedimentos. Compostos C_{27} , com exceção do coprostanol e o epicoprostanol, indicam a contribuição de organismos de origem aquática não específica, incluindo o fitoplâncton, zooplâncton e dinoflagelados. Já os esteróis C_{29} são os maiores constituintes de vegetais superiores.^{44,45} A Figura 19 mostra a distribuição dos esteróis conforme o número de carbonos presentes na estrutura.

Tabela XI. Concentração dos esteróis ($\eta\text{g.g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Esteróis	Nº C	Pontos de Coleta									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Coprostanol	27	85	168	386	< LQ	< LQ	847	529	596	76	3.981
Dehidrocolesterol	27	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	283	< LQ	80	< LQ
Colesterol	27	392	1.125	1.713	667	1.706	1.694	2.493	3.217	836	7.644
Colestanol	27	176	722	936	168	1.033	1.928	957	855	487	10.545
brassicasterol	28	206	681	684	170	796	1.194	1.161	859	320	8.714
brassicastanol	28	< LQ	323	< LQ	< LQ	446	669	306	< LQ	133	3.155
24-metilenocolesterol	28	107	< LQ	420	< LQ	< LQ	< LQ	1.108	947	135	< LQ
campesterol	28	150	815	687	125	1.018	2.133	1.033	1.063	316	12.843
campestanol	28	174	682	811	188	730	1.891	1.253	877	395	11.592
estigmasterol	29	373	2.883	2.322	660	2.885	4.721	2.667	2.184	824	34.669
estigmastanol	29	136	739	597	119	664	1.279	721	507	283	8.157
sitosterol + 23,24-dimetilcolestanol	29	2.713 ^b	5.220	4.214	1.614	4.832	13.678	4.092	3.622	1.281	26.099
sitostanol	29		2.053	1.899	1.971	1.819	5.663	2.009	2.222	896	14.435
dinosterol	30	659	3.785	4.485	1.385	641	5.687	4.906	2.000	1.135	35.697
4-metilestenol^a	30	356	2.867	3.650	487	429	6.041	3.466	1.159	610	29.754
4-metilestanol^a	30	< LQ	572	585	107	< LQ	699	638	331	123	4.254
dinostanol	30	< LQ	565	< LQ	< LQ	< LQ	643	654	410	150	4.936
TOTAL ($\mu\text{g/g}$)		5,53	23,20	23,39	7,66	17,00	48,77	28,28	20,85	8,08	216,47
% C₂₇		12	9	13	11	16	9	15	22	18	10
% C₂₉		58	47	39	57	60	52	34	41	41	39
colesterol/colestanol		2,2	1,6	1,8	4,0	1,7	0,9	2,6	3,8	1,7	0,7

a: estrutura não determinada; b: co-eluição dos compostos sitosterol, 23,24-dimetilcolestanol e sitostanol; LQ: Limite de quantificação.

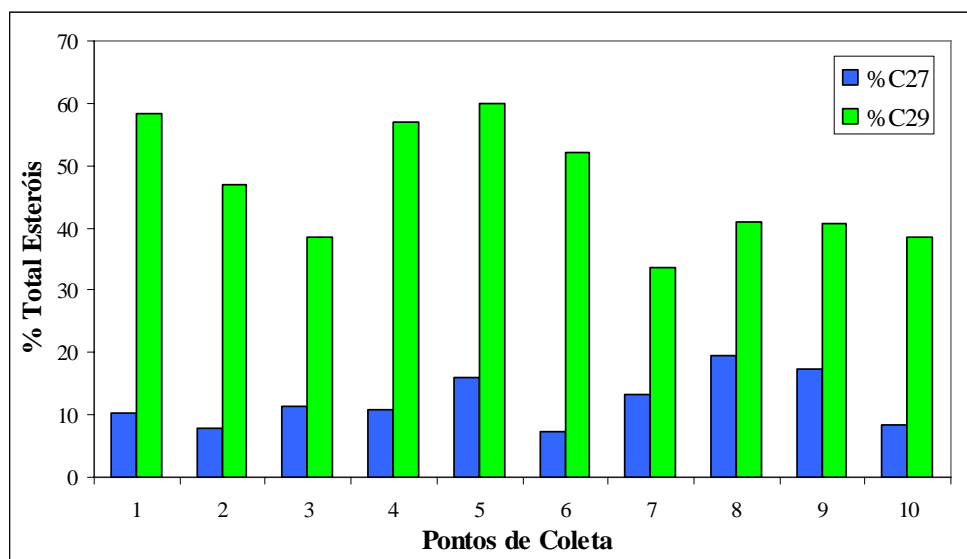


Figura 19. Distribuição dos esteróis conforme o número de carbonos

De acordo com os dados obtidos, foi observada uma predominância dos esteróis de origem terrestre em todos os sedimentos analisados da Lagoa Rodrigo de Freitas (Figura 19). Os esteróis de origem terrestre (C₂₉) contribuíram com 34 a 60 % do total dos esteróis encontrados nos sedimentos, indicando a forte influência de vegetais superiores próximas a área de estudo. Enquanto os esteróis de origem aquática (C₂₇) representaram apenas 9 a 22 % do total encontrado nos sedimentos (Tabela XI). Entre os esteróis de origem terrestre, o sitosterol e o estigmasterol predominaram em todas as amostras de sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas (Figura 5A - Anexo). O campesterol, também encontrado nos sedimentos analisados, contribuiu para o aumento na concentração de esteróis originário de vegetais superiores. A predominância da contribuição de esteróis de origem terrestre (C₂₉) em todas as amostras de sedimento foi causada pela influência da Floresta Atlântica, característico da região do Rio de Janeiro. A Floresta Atlântica contribui com uma variedade imensa de espécies vegetais para a região.

Os esteróis de origem aquática C₂₇ apresentaram abundâncias significativas nos sedimentos dos pontos de coleta 5 (16 %), 8 (22 %), 9 (18 %). Nestas amostras, o colesterol (colest-5-en-3β-ol) foi o esterol predominante. Entretanto, a presença do colesterol (C₂₇) nos sedimentos indica a contribuição não específica do ambiente aquático

para matéria orgânica, pois este esterol é encontrado em vários organismos desse meio, principalmente no fitoplâncton.^{1,43}

A composição de dinoflagelados é constituída predominantemente pelo dinosterol (4,23,24-trimetil-5 α -colest-22-en-3 β -ol).⁶⁷ A presença de dinoflagelados foi constatada devido à concentração significativa do dinosterol encontrada nos sedimentos dos pontos de coleta 2, 3, 6, 7 e 10. O dinosterol (C₃₀) fornece uma grande especificidade da fonte da matéria orgânica, pois é sintetizado apenas por algas marinhas denominadas de dinoflagelados.¹ A proliferação dos dinoflagelados é responsável por um fenômeno conhecido por maré vermelha, resultado do excesso da matéria orgânica no ambiente aquático. A introdução da matéria orgânica pode ter contribuído para a mortandade de peixes na Lagoa Rodrigo de Freitas⁷⁹ devido ao consumo exagerado de oxigênio e a produção de toxinas pelos dinoflagelados.

Os compostos 5 α (H)-estanóis apresentam concentrações muito reduzidas nos organismos vivos e sua presença em sedimentos é principalmente devido à redução microbiana dos estenóis.^{2,45,46} Entretanto, foram observadas concentrações relativas de colestanol superiores ao colesterol nos sedimentos dos pontos de coleta 6 e 10 (Figura 20). Valores para a razão colesterol/colestanol menores que 1, encontradas nos sedimentos dos pontos de coleta 6 e 10 (Tabela XI), podem indicar a transformação diagenética recente nos sedimentos devido à atividade microbiana na matéria orgânica.

4.3.1. Avaliação da Contaminação por Esgoto

A concentração do coprostanol nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas variou entre 76 a 3.981 $\eta\text{g.g}^{-1}$ (Tabela XI). Os níveis de coprostanol encontrados nos sedimentos são similares a regiões contaminadas por esgoto.^{38,39,52,56,57} Em outras regiões altamente urbanizadas, foram relatados níveis mais elevados de coprostanol devido ao lançamento direto do esgoto não tratado em rios, mares e estuários.^{47,54,59,91,92}

Alguns pesquisadores consideram que concentrações maiores que 500 $\eta\text{g.g}^{-1}$ de coprostanol encontrados nos sedimentos são um indicativo de poluição significativa de esgoto.^{53,56} Baseados nestes estudos, pode-se dizer que as áreas mais afetadas pela

poluição de esgoto não tratado na Lagoa Rodrigo de Freitas foram os pontos de coleta de amostra 6, 7, 8 e 10, devido às concentrações significativas de coprostanol encontradas nesses sedimentos (Tabela XI, Figura 20).

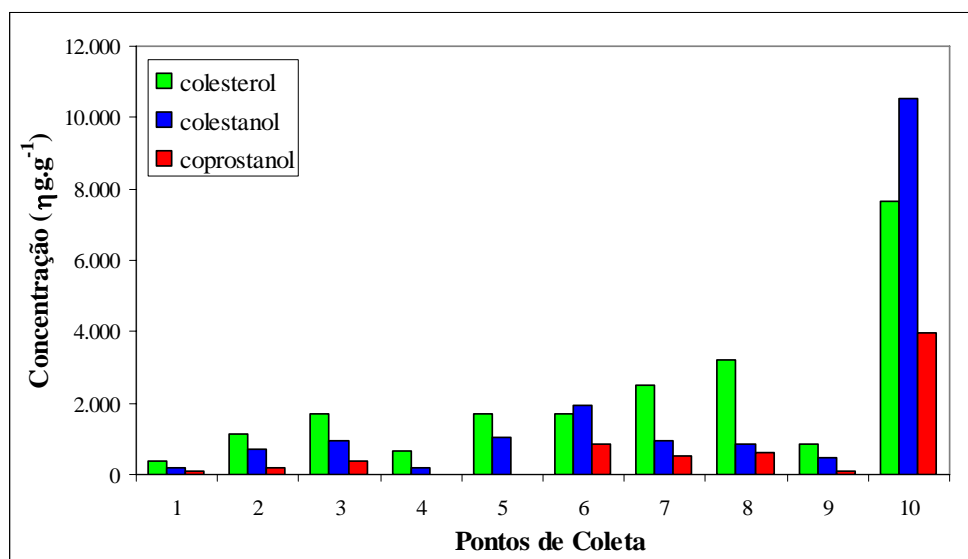


Figura 20. Gráfico da concentração do colesterol, colestanol e coprostanol nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Não foi detectada a presença do epicoprostanol nos sedimentos analisados indicando que o esgoto lançado no ambiente em estudo não recebeu nenhum tipo de tratamento prévio (Figura 5A - Anexo).

Devido à dependência do coprostanol com o tamanho de partícula e com o teor de carbono orgânico, alguns pesquisadores têm sugerido a utilização de razões entre esteróis fecais para avaliar o grau de contaminação dos sedimentos.^{41,48,91} Entretanto, não há um consenso entre os pesquisadores sobre um método preferencial de avaliação sendo necessários outros parâmetros para confirmar a poluição por esgoto no meio ambiente.⁵⁶

A utilização de esteróis marcadores de poluição por esgoto pode ser comparada com a análise tradicional de contagem de coliformes fecais para avaliar a contaminação de uma determinada região.^{52,53} Dados sobre o monitoramento bacteriológico da qualidade das águas da Lagoa Rodrigo de Freitas mostraram números elevados de coliformes fecais, atingindo valores de $1,6 \times 10^6$ NMP/100mL entre o período de 1996 a

2001.⁷⁹ Valores de coliformes fecais atingiram níveis frequentemente acima do máximo permitido pela legislação ambiental brasileira (1000 NMP/100mL)⁹³ durante período de monitoramento. A balneabilidade das praias de Ipanema e Leblon, localizadas próximas ao canal do Jardim de Alah, também permaneceu comprometida durante os períodos chuvosos devido ao aporte das águas da Lagoa Rodrigo de Freitas.⁷⁹ Ambiental Engenharia e Consultoria constatou a ocorrência de poluição de esgoto não tratado com frequência na Lagoa Rodrigo de Freitas devido a ligações clandestinas do esgoto doméstico na rede de águas pluviais. Não foram observadas áreas específicas de contaminação contínua por esgoto através das análises de coliformes fecais.⁷⁹ Entretanto, através da determinação do coprostanol nos sedimentos, foram identificados os locais que contribuíram significativamente para a contaminação por esgoto. Os sedimentos dos pontos de coleta 6, 7, 8 e 10, próximos às saídas da rede de águas pluviais para a lagoa, apresentaram concentrações significativas de coprostanol devido ao lançamento indevido de esgoto nestes locais (Figura 20). A amostra de sedimento coletada no ponto 10 apresentou maior concentração de coprostanol, indicando que o local apresenta problemas crônicos de contaminação por esgoto lançados, provavelmente, na rede de águas pluviais. A estagnação das águas nesta área contribuiu para o acúmulo do coprostanol nos sedimentos da região. Entretanto, o transporte físico da matéria orgânica nos sedimentos pode ter contribuído para a diluição dos esteróis nos outros pontos de coleta.

Coprostanol apresenta grandes vantagens em relação às técnicas microbiológicas clássicas, como a utilização de bactérias coliformes, na determinação de contaminação por esgoto no ambiente aquático. Algumas vantagens da utilização de esteróis fecais como indicadores são: a especificidade na identificação da fonte de contaminação, resistência relativa a alterações microbianas e ao longo tempo de residência do coprostanol no ambiente aquático.^{51,52}

4.4. ÁLCOOIS

A distribuição dos álcoois nos sedimentos analisados variou na faixa de C₁₂ a C₂₈, apresentando forte predominância de cadeias pares sobre as ímpares (Tabela XII). A concentração dos álcoois nos sedimentos variou entre 0,49 a 5,35 µg.g⁻¹, representando a menor concentração entre os lipídios analisados (Figura 21).

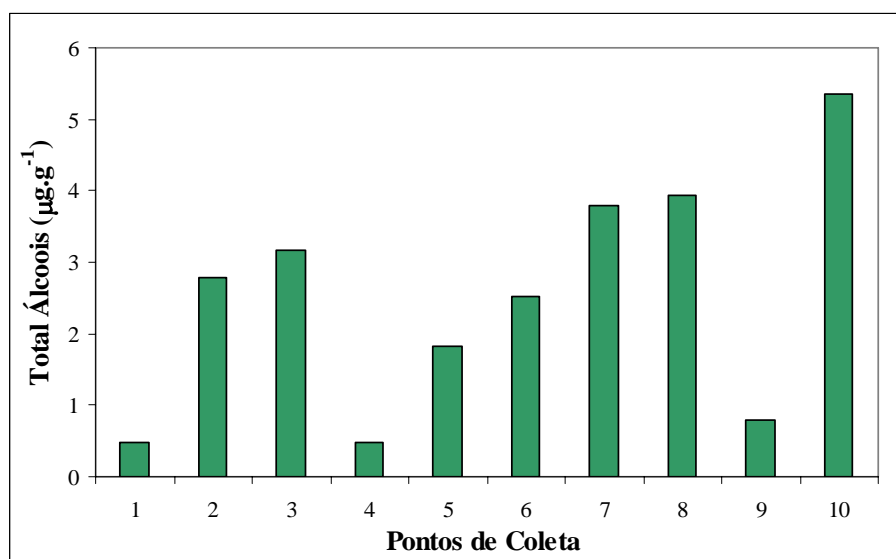


Figura 21. Gráfico da concentração dos álcoois nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

O fitol é geralmente o álcool mais abundante no extrato lipídico submetido à saponificação.¹ A reação de hidrólise alcalina (saponificação), realizada para obtenção dos ácidos graxos, ocasionou um aumento na concentração do fitol em comparação com os extratos de sedimentos que não foram submetidos à saponificação (Tabela XII). A provável extração de pigmentos clorofilados dos sedimentos, durante a etapa de preparação das amostras, pode ter contribuído para obtenção das altas concentrações do fitol nos extratos submetidos à saponificação devido à reação de hidrólise da clorofila.

Tabela XII. Concentração dos álcoois ($\eta\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Álcoois	Pontos de coleta									
	1	2	3	4 ^c	5 ^c	6	7	8	9	10
<i>n</i> -C ₁₂	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	86	92	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₃	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₄	77	220	280	< LQ	75	220	701	399	32	294
<i>n</i> -C ₁₅	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₆	191	1.239	1.800	194	597	960	1.808	873	381	1.939
<i>n</i> -C ₁₇	< LQ	52	277	< LQ	67	100	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₁₈	105	210	370	32	192	325	454	336	146	888
<i>n</i> -C ₁₉	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₀	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	70	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₁	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₂	25	201	98	< LQ	70	257	186	259	83	346
<i>n</i> -C ₂₃	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₄	30	188	100	24	132	215	119	302	35	195
<i>n</i> -C ₂₅	< LQ	93	< LQ	39	217	54	134	125	< LQ	697
<i>n</i> -C ₂₆	57	263	98	53	175	102	151	1.164	62	221
<i>n</i> -C ₂₇	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
<i>n</i> -C ₂₈	< LQ	311	155	128	301	123	157	476	61	770
TOTAL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^a	0,49	2,78	3,18	0,47	1,83	2,51	3,80	3,93	0,80	5,35
FITOL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^b	5,40	12,92	17,42	0,02	0,18	8,12	43,84	100,08	5,59	51,75
FARNESOL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^b	1,30	1,63	3,46	< LQ	< LQ	0,81	7,52	6,87	0,94	2,17
$\Sigma(\text{C}_{12}\text{-C}_{20})/(\Sigma\text{C}_{21}\text{-C}_{28})$^d	3,3	1,6	6,0	0,9	1,0	2,3	4,1	0,7	2,3	1,4

a: exceções do fitol e farnesol; b: corresponde aos extratos lipídicos submetidos à saponificação; c: extratos lipídicos não submetidos à saponificação; d: corresponde aos álcoois saturados lineares; LQ: Limite de quantificação.

Outro álcool encontrado em quantidades significativas em todos os extratos submetidos à saponificação foi o farnesol (3,7,11-trimetil-2,6,10-dodecatrien-1-ol). O farnesol é um produto da hidrólise da bacterioclorofila-e, um pigmento constituinte de bactérias verdes fotossintetizadoras de enxofre (Figura 22). Portanto, o farnesol pode ser utilizado como biomarcador deste tipo de bactéria nos sedimentos.⁹⁴ A co-ocorrência da bacterioclorofila-e juntamente com a clorofila-a nos sedimentos indica o desenvolvimento de condições anóxicas e da atividade produtiva no ambiente aquático.⁹⁵ A Figura 6A (Anexo) mostra o cromatograma parcial do fitol e farnesol na fração dos esteróis no extrato de sedimento do ponto de coleta 8 da Lagoa Rodrigo de Freitas.

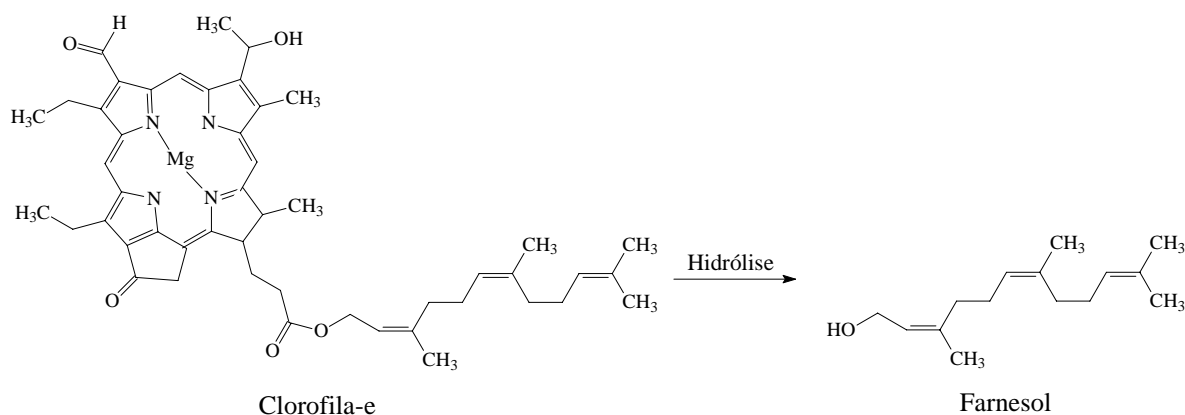


Figura 22. Formação do farnesol através da reação de hidrólise da clorofila-e

Nos sedimentos dos pontos de coleta 4 e 5 não foi detectado o farnesol, e o fitol foi encontrado em baixas concentrações, pois os extratos destes sedimentos não foram submetidos à reação de saponificação (Figura 7A - Anexo). Os pontos de coleta 7, 8 e 10 apresentaram concentrações elevadas do fitol indicando a alta produtividade de microalgas, principalmente do fitoplâncton nestes locais (Figura 8A - Anexo). O farnesol foi detectado em maiores concentrações nos sedimentos dos pontos de coleta 3, 7 e 8, sugerindo a possibilidade de anoxidade do meio em determinados períodos. A Figura 23 mostra a concentração do fitol e do farnesol nos extratos submetidos à saponificação.

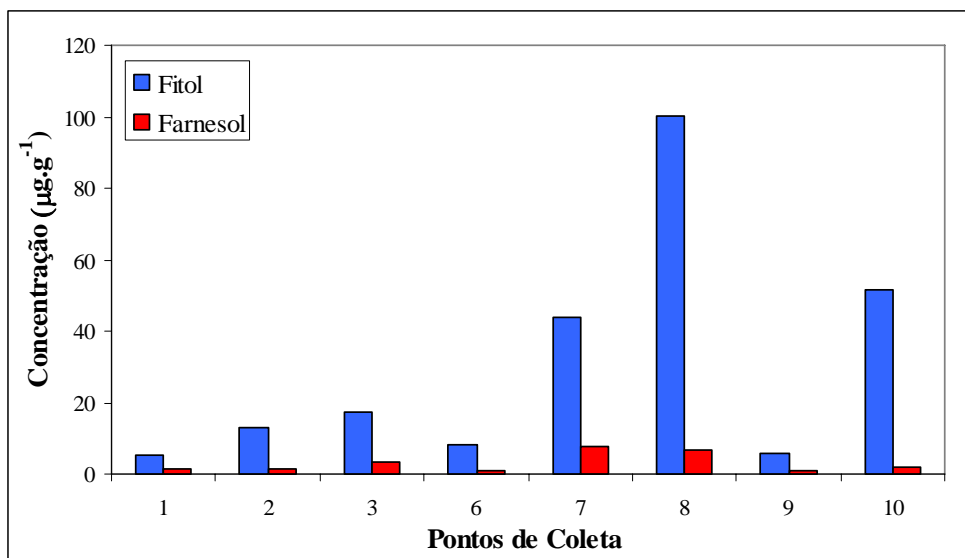


Figura 23. Gráfico da concentração do fitol e do farnesol nos extratos de sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas submetidos à saponificação

Foi utilizado a razão entre *n*-alcanóis saturados de cadeia curta e os de cadeia longa ($(\sum C_{12}-C_{20})/(\sum C_{21}-C_{28})$) para distinguir a contribuição terrestre e aquática nos sedimentos. Valores para esta razão maiores que 1 indicam a predominância de organismos aquáticos nos sedimentos, enquanto que valores menores que 1 indicam a predominância de vegetais superiores. Foram encontrados valores maiores que 1 para esta razão na maioria dos sedimentos analisados, indicando a predominância de fontes de organismos aquáticos (Tabela XII). Entretanto, os pontos de coleta 4 e 8 apresentaram valores abaixo de 1, indicando a maior contribuição de vegetais superiores nos sedimentos, já que nestes sedimentos foram encontrados *n*-alcanóis de cadeia curta *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ (Figura 24).

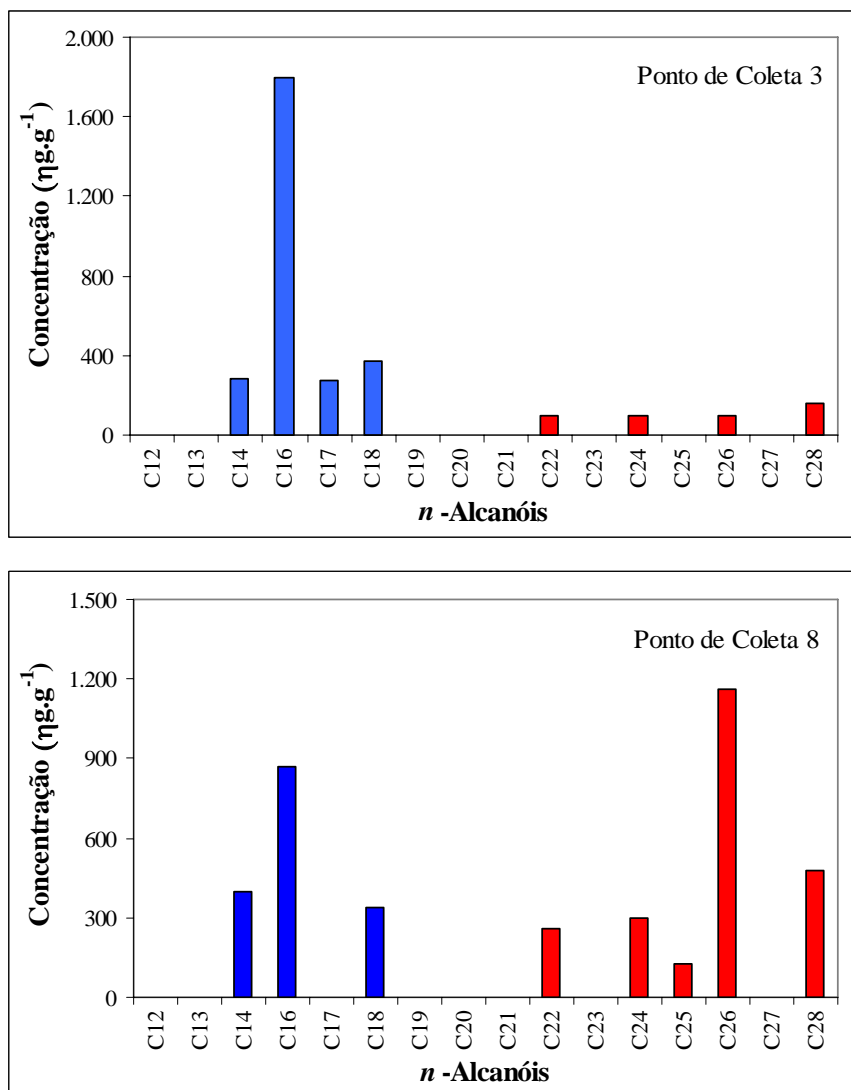


Figura 24. Gráficos da distribuição dos álcoois nos sedimentos dos pontos de coleta 3 e 8 da Lagoa Rodrigo de Freitas

A distribuição de *n*-alcanóis de cadeia curta *n*-C₁₄, *n*-C₁₆ e *n*-C₁₈ predominaram na maioria das amostras de sedimentos analisados, principalmente o álcool *n*-C₁₆ (Ponto de coleta 3, Figura 24). Esta distribuição de *n*-alcanóis saturados de cadeia curta nos sedimentos foi atribuída principalmente ao fitoplâncton e ao zooplâncton,^{51,66} embora a origem bacteriana não possa ser descartada. Os sedimentos do ponto de coleta 8 cuja origem foi atribuída a vegetais superiores, caracterizou-se pela distribuição de álcoois de cadeia longa na faixa de *n*-C₂₂ a *n*-C₃₀, principalmente pelos compostos *n*-C₂₆ e *n*-C₂₈ (Figura 24).

4.5. ÁCIDOS GRAXOS

Foram encontrados diferentes tipos de ácidos graxos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. A concentração dos ácidos graxos nos sedimentos variou entre 20,15 a 66,22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figura 25). Estes compostos apresentaram distribuição na faixa de C_8 a C_{28} nos sedimentos analisados, com forte predominância de número de carbonos pares na cadeia. Os pontos de coleta 3, 8 e 10 apresentaram as maiores concentrações de ácidos graxos nos sedimentos analisados (Tabela XIII, Figura 25).

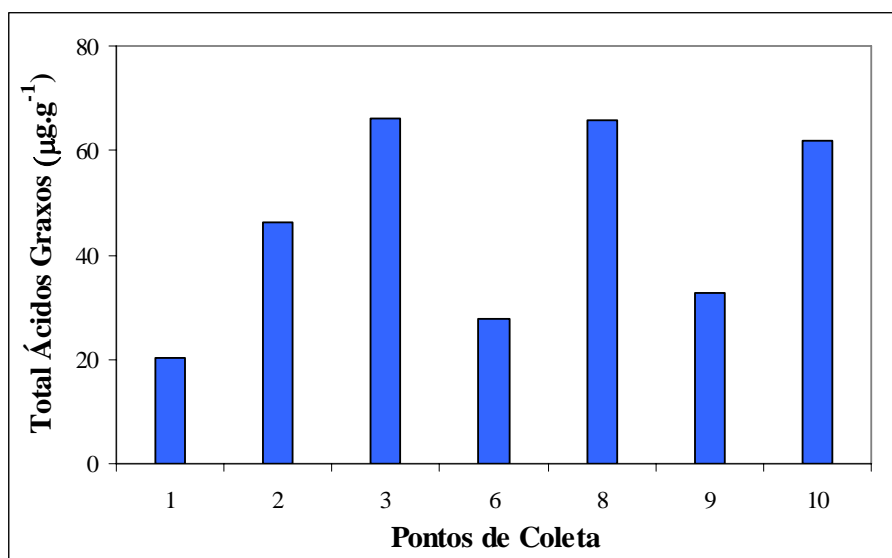


Figura 25. Gráfico da concentração dos ácidos graxos nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Os ácidos graxos saturados lineares (SFA), principalmente os compostos de cadeia $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{18}$, predominaram na composição dos sedimentos (Figura 9A - Anexo). Os ácidos lineares monoinsaturados (MUFAs) e os saturados ramificados (brFA) também apresentam contribuições significativas em algumas amostras de sedimentos.

Além dos ácidos graxos saturados lineares (SFAs), constatou-se a abundância significativa dos ácidos graxos monoinsaturados (MUFAs) nas amostras, caracterizado pelos compostos de cadeias $n\text{-C}_{16:1}$ e $n\text{-C}_{18:1}$. Esta distribuição geralmente indica a contribuição de algas, zooplâncton e bactérias nos sedimentos.^{5,44} Foi observado a predominância do ácido hexadecanóico ($n\text{-C}_{16}$) seguido dos ácidos octadecanóico ($n\text{-C}_{18}$)

e octadecênico ($n\text{-C}_{18:1}$) em todas as amostras de sedimento analisadas. Esta distribuição de ácidos graxos frequentemente indica a presença do zooplâncton no meio aquático, pois estes organismos geralmente contribuem em maior proporção com os ácidos graxos saturados $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{18}$ em relação ao fitoplâncton.^{2,10,70,71}

Tabela XIII. Concentração dos ácidos graxos ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas

Ácidos Graxos	Pontos de Coleta ^a						
	1	2	3	6	8	9	10
<i>n</i> -C ₈ a <i>n</i> -C ₁₅	1.665	3.402	6.129	2.021	5.883	2.619	5.070
<i>n</i> -C ₂₀ a <i>n</i> -C ₂₈	2.464	4.537	3.243	2.400	11.401	2.974	7.173
<i>n</i> -C ₁₆	6.316	11.370	19.010	10.023	19.878	8.130	18.621
<i>n</i> -C ₁₇	425	864	1.340	324	850	729	973
<i>n</i> -C ₁₈	4.963	7.195	10.035	3.351	9.934	6.926	10.432
<i>n</i> -C _{16:1}	< LQ	1.924	2.906	905	4.081	1.366	2.453
<i>n</i> -C _{18:1}	1.515	8.179	10.746	5.663	6.182	6.115	8.166
<i>iso</i> -C ₁₄	283	411	721	211	478	441	671
<i>iso</i> -C ₁₅	479	1.750	2.331	597	1.575	718	1.917
<i>iso</i> -C ₁₆	265	784	1.008	320	721	415	850
<i>iso</i> -C ₁₇	< LQ	560	868	192	428	195	549
<i>anteiso</i> -C ₁₅	356	1.254	1.921	533	1.015	518	1.570
<i>anteiso</i> -C ₁₇	< LQ	517	890	188	443	194	493
<i>br</i> -C ₁₆	260	1.357	3.134	373	< LQ	771	523
TOTAL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	20,15	46,05	66,22	27,78	65,79	32,62	61,98
SFAs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	15,83	27,37	39,76	18,12	47,95	21,38	42,27
MUFAs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,51	10,10	13,65	6,57	10,26	7,48	10,62
brFAs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,64	6,63	10,87	2,41	4,66	3,25	6,57
PUFAs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	1,17	1,95	1,94	0,68	2,92	0,51	2,52

a: os extratos de sedimentos dos pontos de coleta 4 e 5 não foram submetidos à saponificação, extrato ácido do sedimento do ponto de coleta 7 não foi obtido; br: posição da ramificação não determinada; SFAs: total dos ácidos graxos saturados; MUFAs: total dos ácidos graxos monoinsaturados; brFAs: total dos ácidos graxos ramificados; PUFAs: total dos ácidos graxos poliinsaturados; LQ: Limite de quantificação.

Ácidos graxos ramificados (brFAs) com número de cadeia carbônica ímpar (*iso*- e *anteiso*- C₁₃-C₁₇) estão geralmente presentes em inúmeras bactérias, possibilitando, portanto, sua utilização como marcadores bacterianos.⁶⁹ Os compostos *iso*- e *anteiso*- C₁₅ e C₁₇ predominaram entre os brFAs nos sedimentos analisados dos pontos de coleta 2, 3 e 10, indicando a intensa atividade bacteriana nestes locais (Figura 26). O fato de serem

geralmente encontrados em baixas concentrações em outros organismos torna os ácidos graxos ramificados biomarcadores úteis da contribuição bacteriana nos sedimentos.⁷⁵

Ácidos graxos poliinsaturados (PUFAs) são utilizados frequentemente como biomarcadores de organismos planctônicos.^{75,96} Entretanto, a concentração desses compostos nos sedimentos é geralmente baixa, pois são degradados mais rapidamente em relação aos compostos saturados.² Portanto, a presença dos PUFAs indicou a introdução recente destas algas nos sedimentos analisados devido a sua suscetibilidade ao processo de degradação. Os pontos de coleta 2, 3, 8 e 10 apresentaram as maiores contribuições de ácidos graxos poliinsaturados C_{16:3}, C_{16:2}, C_{20:4} e C_{20:5}, caracterizando a influência de organismos diatomáceos e zooplancônicos nestes locais (Figura 26).

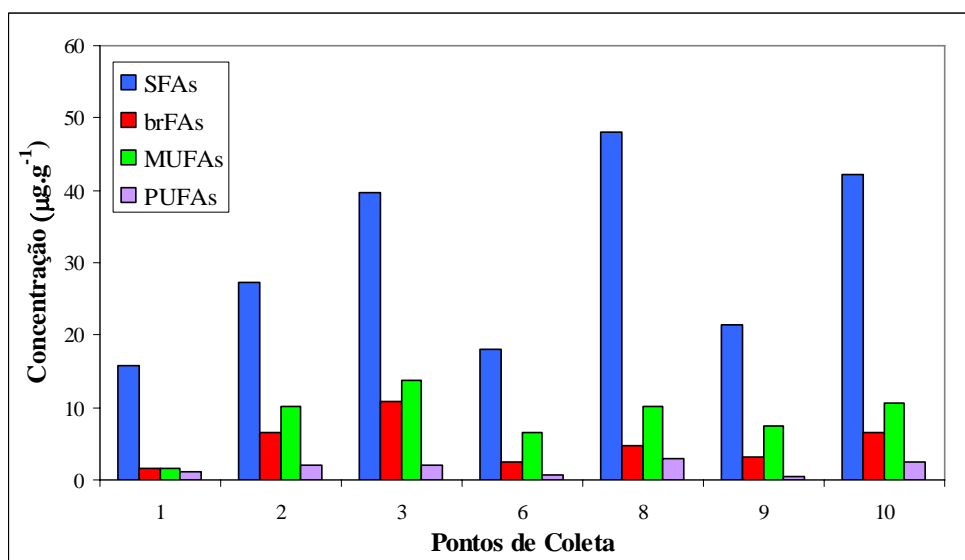


Figura 26. Gráfico da distribuição dos ácidos graxos (FAs) nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas conforme o grau de saturação e ramificação

Não foi observada uma contribuição significativa proveniente de vegetais superiores (n -C₂₂ a n -C₃₀) nos extratos ácidos analisados, embora os outros biomarcadores estudados indicassem a presença dos compostos relacionados a estes organismos nos sedimentos.

5. CONCLUSÕES

A Lagoa Rodrigo de Freitas caracterizou-se como um meio altamente eutrofizado devido à elevada produção primária. Este meio altamente complexo propiciou a proliferação de uma imensa variedade de organismos devido à característica salina das águas e a introdução de nutrientes. A introdução da matéria orgânica no ambiente em questão ocasionou, possivelmente, a diluição de alguns biomarcadores tornando complexa a interpretação do ambiente deposicional. As contribuições autóctone e alóctone foram caracterizadas em todas as amostras de sedimento refletindo na mistura dos biomarcadores biogênicos encontrados.

A contribuição autóctone nos sedimentos foi constatada em vários pontos da Lagoa Rodrigo de Freitas onde os sedimentos foram coletados. A presença do fitoplâncton no ambiente foi determinada através da identificação do fitol, componente da clorofila-a, nos extratos lipídios submetidos à reação de saponificação. O perfil de distribuição álcoois ($n\text{-C}_{14}$, $n\text{-C}_{16}$ e $n\text{-C}_{18}$) nos sedimentos confirmou a presença do fitoplâncton no ambiente estudado (Tabela XIV). O zooplâncton foi detectado no ambiente aquático devido a contribuição dos ácidos graxos de distribuição $n\text{-C}_{16}$, $n\text{-C}_{18}$ e $n\text{-C}_{18:1}$ e dos ácidos poliinsaturados nos sedimentos (Tabela XIV). Dinoflagelados foram encontrados na região caracterizados pela presença do dinosterol nos sedimentos (Tabela XIV). A proliferação dos dinoflagelados, responsável pelo fenômeno da maré vermelha, pode ter contribuído para mortandade de peixes devido ao excesso da matéria orgânica na Lagoa Rodrigo de Freitas. Os ácidos graxos foram os biomarcadores que apresentaram maior especificidade na identificação da atividade bacteriana nos sedimentos. A atividade bacteriana foi caracterizada pela presença de ácidos graxos ramificados (brFAs), principalmente os compostos *iso*- e *anteiso*- C_{15} e C_{17} , nos sedimentos (Tabela XIV).

A contribuição alóctone foi atribuída a Floresta Atlântica inserida na região de estudo. A contribuição de vegetais superiores foi observada em toda a região da Lagoa devido à detecção dos esteróis de cadeia C_{29} , principalmente pelo estigmasterol e sitosterol, e a presença de alcanos $n\text{-C}_{29}$ nos sedimentos. (Tabela XIV). O perfil de distribuição dos álcoois $n\text{-C}_{22}$ a $n\text{-C}_{28}$, encontrados em algumas amostras de sedimentos, confirmou a contribuição de vegetais superiores no ambiente aquático.

Contaminação por esgoto na Lagoa Rodrigo de Freitas foi detectada devido identificação do coprostanol nos sedimentos dos pontos de coleta 6, 7, 8 e 10. (Tabela XIV). A contaminação foi atribuída ao lançamento ilegal de esgoto não tratado na rede pluvial que deságua na lagoa, próximo aos locais de coleta de amostra. Atividades antropogênicas, típico da urbanização e industrialização, têm sido freqüente na região nos últimos anos. Alguns problemas crônicos, como a deficiência da ligação com o mar, a introdução da matéria orgânica, o lançamento ilegal de esgoto e a estagnação das águas, provocaram o aumento da eutrofização das águas da Lagoa. Em ocasiões mais drásticas, estes problemas frequentemente ocasionaram a falta de oxigenação das águas e a conseqüente mortandade de peixes. Períodos de anoxidade das águas foram constatados pela presença da bacterioclorofila-e, componente de bactérias verdes fotossintetizadoras de enxofre. Farnesol, biomarcador deste pigmento, foi detectado nos extratos dos sedimentos submetidos à reação de saponificação (Tabela XIV).

Atividades antropogênicas relacionadas ao derramamento e a queima incompleta de combustíveis fósseis foram identificados através da análise dos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nos sedimentos. Foram constatados HPAs de fontes predominantemente petrogênicas nos sedimentos dos pontos de coleta 5, 6, 7 e 8 (Tabela XIV). Os sedimentos destes pontos de coleta apresentaram elevadas concentrações de HPAs e homólogos alquilados, indicando que estes locais sofreram poluição crônica devido ao derramamento de combustíveis fósseis. Esta contaminação foi atribuída a atividades antropogênicas exercidas pelos postos de combustíveis na região de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas. A contaminação petrogênica também foi constatada nos sedimentos dos pontos de coleta 5, 6, 7 e 8 de acordo com a análise dos hidrocarbonetos alifáticos (Tabela XIV). Foram detectados HPAs de origem predominantemente pirogênica nos sedimentos dos pontos de coleta 1, 2, 3, 4, 9 e 10 (Tabela XIV). Associados a queima incompleta de combustíveis fósseis, a contaminação de HPAs de origem pirogênica nos sedimentos foi atribuída ao intenso tráfego de veículos na região de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas.

Os compostos lipídicos encontrados nos sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas foram muito úteis na avaliação do ambiente deposicional, identificando a origem biogênica e antropogênica dos eventos ocorridos no passado.

Tabela XIV. Identificação das fontes de origem biogênica e antropogênica na região de influência da Lagoa Rodrigo de Freitas

Pontos de Coleta	1	2	3	4 ^{a,b}	5 ^{a,b}	6	7 ^b	8	9	10
Contribuição Biogênica	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉) (álcoois <i>n</i> -C ₂₂ a <i>n</i> -C ₂₈)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉) (álcoois <i>n</i> -C ₂₂ a <i>n</i> -C ₂₈)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)	vegetais superiores (HCs <i>n</i> -C ₂₉) (esteróis C ₂₉)
	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈) (fitol)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈) (fitol)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈)	fitoplâncton (álcoois <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C ₁₈) (fitol)
Contribuição Antropogênica		zooplâncton (FAs <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C _{18:1}) (PUFAs)	zooplâncton (FAs <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C _{18:1}) (PUFAs)					zooplâncton (FAs <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C _{18:1}) (PUFAs)		zooplâncton (FAs <i>n</i> -C ₁₄ <i>n</i> -C ₁₆ , <i>n</i> -C _{18:1}) (PUFAs)
		dinoflagelados (dinosterol)	dinoflagelados (dinosterol)			dinoflagelados (dinosterol)	dinoflagelados (dinosterol)			dinoflagelados (dinosterol)
		bactérias (brFAs)	bactérias (brFAs) (farnesol)				bactérias (farnesol)	bactérias (farnesol)		bactérias (brFAs)
	queima de combustíveis fósseis (HPAs)	queima de combustíveis fósseis (HPAs)	queima de combustíveis fósseis (HPAs)	queima de combustíveis fósseis (HPAs)	derrame de derivados de petróleo (HPAs) (PHCs)	derrame de derivados de petróleo (HPAs) (PHCs)	derrame de derivados de petróleo (HPAs) (PHCs)	derrame de derivados de petróleo (HPAs) (PHCs)	derrame de derivados de petróleo (HPAs) (PHCs)	queima de combustíveis fósseis (HPAs)
					lançamento ilegal de esgoto (coprostanol)	lançamento ilegal de esgoto (coprostanol)	lançamento ilegal de esgoto (coprostanol)			lançamento ilegal de esgoto (coprostanol)

a: extratos lipídicos não submetidos à saponificação; b: extratos ácidos não obtidos; HCs: hidrocarbonetos alifáticos; FAs: ácidos graxos; PUFAs: ácidos graxos poliinsaturados; HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; PHCs: hidrocarbonetos de petróleo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Meyers, P.A.; Ishiwatari, R.; *The Early Diagenesis of Organic Matter in Lacustrine Sediments - Organic Geochemistry Principles and Applications*; Engel, M.H.; Macko, S.A. (Edt.); Plenum Press: New York, **1993**, p 185-209.
2. Muri, G.; Wakeham, S.G.; Pease, T.K.; Faganeli, J.; *Org. Geochem.* **2004**, 35, 1083-1093.
3. Grossi, V.; Caradec, S.; Gilbert, F.; *Mar. Chem.* **2003**, 81, 57-69.
4. Eglinton, G.; Parker, R.J.; Zhao, M.; *Mar. Geol.* **1993**, 113, 141-145.
5. Killops, S.D.; Killops, V.J.; *An Introduction to Organic Geochemistry*; John Wiley: New York, **1993**, p 265.
6. Commendatore, M.G.; Esteves, J.L.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, 48, 910-918.
7. Volkman, J.K.; Holdsworth, D.G.; Neill, G.P.; Bavor, H.J.; *Sci. Total Environ.* **1992**, 112, 203-219.
8. Tolosa, I.; Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Villeneuve, J.; Bartocci, J.; Cattini, C.; *Mar. Pollut. Bull.* **2004**, 48, 44-60.
9. Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; *Org. Geochem.* **2003**, 34, 1429-1454.
10. Volkman, J.K.; Johns, R.B.; Gillan, F.T.; Perry, G.J.; Bavor, H.J.; *Geochem. Cosmochim. Act.* **1980**, 44, 1133-1143.
11. Jeng, W.L.; Lin, S.; Kao, S.J.; *Deep-Sea Research* **2003**, 50, 1179-1201.
12. Kassim, T.A.T.A.; Simoneit, B.R.T.; *Mar. Pollut. Bull.* **1995**, 30, 63-73.
13. Colombo, J.C.; Pelletier, E.; Brochu, C.; Khalil, M.; Catoggio, J.A.; *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 888-894.
14. Readman, J.W.; Fillman, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.-P.; Cantini, C.; Mee, L.D.; *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, 44, 48-62.
15. Ou, S.; Zheng, J.; Zheng, J.; Richardson, B.; Lam, P.; *Chemosphere* **2004**, 56, 107-112.
16. Gogou, A.; Bouloubassi, I.; Stephanou, E.G.; *Mar. Chem.* **2000**, 68, 265-282.
17. Cripps, G.C.; *Antartic. Sci.* **1989**, 1, 307-312.
28. Witt, G.; *Mar. Pollut. Bull.* **1995**, 31, 237-248.
19. Soclo, H.H.; Garrigues, P.; Ewald, M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2000**, 40, 387-396.

20. Walker, S.E.; Dickhut, R.M.; Chisholm-Brause, C.; Sylva, S.; Reddy, C.M.; *Org. Geochem.* **2005**, 36, 619-632.
21. Fähnrich, K.A.; Guilbault, G.G.; Pravda, M.; *Anal. Letters* **2002**, 35(8), 1269-1300.
22. Baumard, P.; Budzinski, H.; Michon, Q.; Garrigues, P.; Burgeot, T.; Bellocq, J.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **1998**, 47, 77-90.
23. Dallarosa, J.B.; Mõnego, J.G.; Teixeira, E.C.; Stefens, J.L.; Wiegand, F.; *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 1609-1625.
24. Zhou, J.L.; Fileman, T.W.; Evans, S.; Donkin, P.; Llewellyn, C.; Readman, J.W.; Mantoura, R.F.C.; Rowland, S.J.; *Mar. Pollut. Bull.* **1998**, 36(8), 587-597.
25. Shi, Z.; Tao, S.; Pan, B.; Fan, W.; He, X.C.; Zuo, Q.; Wu, S.P.; Li, B.G.; Cao, J.; Liu, W.X.; Xu, F.L.; Wang, X.J.; Shen, W.R.; Wong, P.K.; *Environ. Pollut.* **2005**, 134, 97-111.
26. Martinez, E.; Gros, M.; Lacorte, S.; Barceló, D.; *J. Chromatogr.* **2004**, 1047, 181-188.
27. Soclo, H.H.; Garrigues, P.; Ewald, M.; *Geochem. et Cosmochim. Act.* **2000**, 45, 2267-2279.
28. Magi, E.; Bianco, R.; Ianni, C.; Di Carro, M.; *Environ. Pollut.* **2002**, 119, 91-98.
29. Rogers, H.R.; *Sci. Total Environ.* **2002**, 290, 139-155.
30. Sicre, M.A.; Marty, J.C.; Saliot, A.; Aparício, X.; Grimalt, J.; Albaiges, J.; *Atmos. Environ.* **1987**, 21(10), 2247-2259.
31. Kucklick, J.R.; Sivertsen, S.K.; Sanders, M.; Scott, G.I.; *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **1997**, 213, 13-29.
32. Kiss, G.; Gelencsér, A.; Krivácsy, Z.; Hlavay, J.; *J. Chromatogr.* **1997**, 774, 349-361.
33. Chen, B.; Xuan, X.; Zhu, L.; Wang, J.; Gao, Y.; Yang, K.; Shen, X.; Lou, B.; *Wat. Res.* **2004**, 38, 3558-3568.
34. Liu, Y.; Zhu, L.; Shen, X.; *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (4), 840-844.
35. Budzinski, H.; Jones, I.; Bellocq, J.; Piérrad, C.; Garrigues, P.; *Mar. Chem.* **1997**, 58, 85-97.
36. Gui-Peng, Y.; *Environ. Pollut.* **2000**, 108, 163-171.
37. Volkman, J.K.; *Org. Geochem.* **2005**, 32, 139-159.

38. Chan, K.H.; Lam, M.H.W.; Poon, K.F.; Yeung, H.Y.; Chiu, T.K.T.; *Wat. Res.* **1998**, *32*, 225-235.
39. Reeves, A.D.; Patton, D.; *Phys. Chem. Earth* **2001**, *26*, 753-757.
40. Bull, I.D.; Lockheart, M.J.; Elhmmali, M.M.; Roberts, D.J.; Evershed, R.P.; *Environ. Int.* **2002**, *27*, 647-654.
41. Hatcher P.G.; McGillivray, P.A.; *Environ. Sci. Technol.* **1979**, *13*, 1225-1229.
42. Leeming, R.; Ball, A.; Ashbolt, N.; Nichols, P.; *Wat. Res.* **1996**, *30*, 2893-2900.
43. Parrish, C.C.; Abrajano, T.A.; Budge, S.M.; Helleur, R.J.; Hudson, E.D.; Pulchan, K.; Ramos, C.; *Lipid and Phenolic Biomarkers in Marine Ecosystems: Analysis and Applications - The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer-Verlg, **2000**, vol. 5, part. D.
44. Volkman, J.K.; *Org. Geochem.* **1986**, *9*, 83-99.
45. Rieley, G.; Collier, R.J.; Jones, D.M.; Eglinton, G.; *Org. Geochem.* **1991**, *17*, 901-912.
46. Nishimura, M., Koyama, T.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, *41*, 379-385.
47. Peng, X.; Zhang, G.; Mai, B.; Min, Y.; Wang, Z.; *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, *45*, 295-299.
48. Venkatesan, M.I.; Kaplan, I.R.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 208-214.
49. Bayona, J.M.; Fernández, P.; Porte, C.; Tolosa, I.; Valls, M.; Albaigés, J.; *Chemosphere* **1991**, *23*, 313-326.
50. Chalaux, N.; Takada, H.; Bayona, J.M.; *Mar. Environ. Res.* **1995**, *40*, 77-92.
51. Seguel, C.G.; Mudge, S.M.; Salgado, C.; Toledo, M.; *Wat. Res.* **2001**, *35*, 4166-4174.
52. Isobe, K.O.; Tarao, M.; Zakaria, M.P.; Chiem, N.H.; Minh, L.Y.; Takada, H.; *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 4497-4507.
53. Nichols, P.D.; Leeming, R.; Rayner, M.S.; Latham, V.; *J. Chromatogr.* **1996**, *733*, 497-509.
54. Peng, X.; Zhang, G.; Mai, B.; Hu, J.; Li, K.; Wang, Z.; *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, *50*, 856-865.
55. Nishimura, M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 423-432.
56. Writer, J.H.; Leenheer, J.A.; Barber, L.B.; Amy, G.L.; Chapra, S.C.; *Wat. Res.* **1995**, *29*, 1427-1436.
57. Mudge, S.M.; Lintern, D.G.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **1999**, *48*, 27-38.

58. Fukushima, K.; Ishiwatari, R.; *Chem. Geol.* **1984**, 47, 41-56.
59. Mudge, S.M.; Norris, C.E.; *Mar. Chem.* **1997**, 57, 61-84.
60. Volkman, J.K.; Farrington, J.W.; Gagosian, R.B.; *Org. Geochem.* **1987**, 11, 463-477.
61. Ming-Yi, S.; Wakeham, S.G.; Aller, R.C.; Lee, C.; *Mar. Chem.* **1998**, 62, 157-173.
62. Volkman, J.K.; Barret, S.M.; Blackburn, S.I.; *Org. Geochem.* **1999**, 30, 307-318.
63. Parrish, C.C., 1988; *Mar. Chem.* **1988**, 23, 17-40.
64. Fernandes, M.B.; Cardoso, J.N.; Elias, V.O.; Carvalho, M.S.; *Org. Geochem.* **1999**, 30, 1075-1087.
65. Fernandes, M.B.; Sicre, M.A.; Cardoso, J.N.; Macedo, S.J.; *Sci Total Environ.* **1999**, 231, 1-16.
66. Robinson, N.; Cranwell, P.A.; Finlay, B.J.; Eglinton, G.; *Org. Geochem.* **1984**, 6, 143-152.
67. Volkman, J.K.; Barrett S.M.; Blackburn S.L.; Mansour M.P.; Sikes, E.L.; Gelin, F.; *Org. Geochem.* **1998**, 9, 83-99.
68. Keinänen, M.M.; Korhonen, L.K.; Martikainen, P.J.; Vartiainen, T.; Miettinen, I.T.; Lehtola, M.J.; Nenonen, K.; Pajunen, H.; Kontro, M.H.; *J. Chromatogr.* **2003**, 783, 443-451.
69. Bodineau, L.; Thoumelin, G.; Béghin, V.; Wartel, M.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **1998**, 47, 37-49.
70. Marchand, D.; Rontani, J.F.; Marty, J.C.; Miquel, J.C.; *Mar. Chem.* **2005**, 95, 129-147.
71. Azevedo, D.A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 97-106.
72. Marty, Y.; Quéméneur M.; Aminot, A.; Cor, L.P.; *Wat. Res.* **1996**, 5, 1127-1136.
73. Wakeham, S.G.; Canuel, E.A.; *Org. Geochem.* **1990**, 16, 703-713.
74. Kawamura, K.; Ishiwatari, R.; Yamazaki, M.; *Chem. Geol.* **1980**, 28, 31-39.
75. Thoumelin, G.; Bodineau, M.W.; *Mar. Chem.* **1997**, 58, 59-71.
76. Zegouagh, Y.; Derenne, S.; Largeau, C.; Saliot, A.; *Org. Geochem.* **2000**, 31, 375-388.
77. Wakeham, S.G.; *Deep-Sea Res.* **1995**, 42, 1749-1771.
78. Volkman, J.K.; Jeffrey, S.W.; Nichols, P.D.; Rogers, G.I.; Garland, C.D.; *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **1989**, 128, 219-240.

79. Ambiental Engenharia e Consultoria; *EIA/RIMA da Solução Integrada de Reabilitação Ambiental da Lagoa Rodrigo de Freitas, Canal do Jardim de Alah e Praias do Arpoador, Ipanema e Leblon*; FEEMA: Rio de Janeiro, **2002**, vol. 1 e 2.
80. Figueiredo, A.G.; Brehme, I.; *Braz. J. Geophys.* **2000**, 18(3), 269-280.
81. Jaffé, R.; Wolf, G.; Cabrera, A.; Carbajal, H.C.; *Geochem. Cosmochim. Acta* **1995**, 59, 4507-4522.
82. USEPA; *Method 8270C - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) - In CD: Test Method or Evaluation Solid Waste Physical/Chemical Methods*. US Environmental Protection Agency: Washington, DC, **1996**, Laboratory Manual, vol I-B.
83. Lanças, F.M.; *Validação de Métodos Cromatográficos de Análise*; Rima Editora: São Paulo, **2004**, p 46.
84. Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D.; *Environ. Managem.* **1995**, 19, 18-97.
85. Bixian, M.; Jiamo, F.; Gan, Z.; Zheng, L.; Yushun, M.; Guoying, S.; Xingmin, W.; *Appl. Geochem.* **2001**, 16, 1429-1445.
86. Tolosa, I.; Mora, S.J.; Fowler, S.W.; Villeneuve, J.P.; Bartocci, J.; Cattini, C.; *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, 50, 1619-1633.
87. Vasconcellos, P.C.; Zacarias, D.; Pires, M.A.F.; Poll, C.S.; Carvalho, L.R.F.; *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 3009-3018.
88. Corseuil, H.X.; Kaipper, B.I.A.; Fernandes, M.; *Wat. Res.* **2004**, 38, 1449-1456.
89. Medeiros, P.M.; Bicego, M.C.; Castelao, R.M.; Rosso, C.D.; Fillmann, G.; Zamboni, A.J.; *Environ. Intern.* **2005**, 31, 77-87.
90. Meniconi, M.F.G.; Gabardo, I.T.; Carneiro, M.E.R.; Barbanti, S.M.; Silva, G.C.; Massone, C.G.; *Environ. Forensics* **2002**, 3, 303-321.
91. Grimalt, J.O.; Fernández, P.; Bayona, J.M.; Albalgés, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 357-363.
92. Hughes, K.A.; Thompson, A.; *Environ. Int.* **2004**, 127, 315-321.
93. Conselho Nacional do Meio Ambiente; *Resoluções CONAMA 1984 a 1991*; Brasília, **1992**, 4^a ed., p 245.
94. Glaesert, J.; Overmann, J.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2003**, 69, 3739-3750.

95. Squier, A.H.; Hodgson, D.A.; Keely, B.J.; *Org. Geochem.* **2002**, 33, 1655-1665.
96. Zimmerman, A.R.; Canuel, E.A.; *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **2001**, 53, 319-341.

**7. ANEXOS A:
CROMATOGRAMAS E FRAGMENTOGRAMAS**

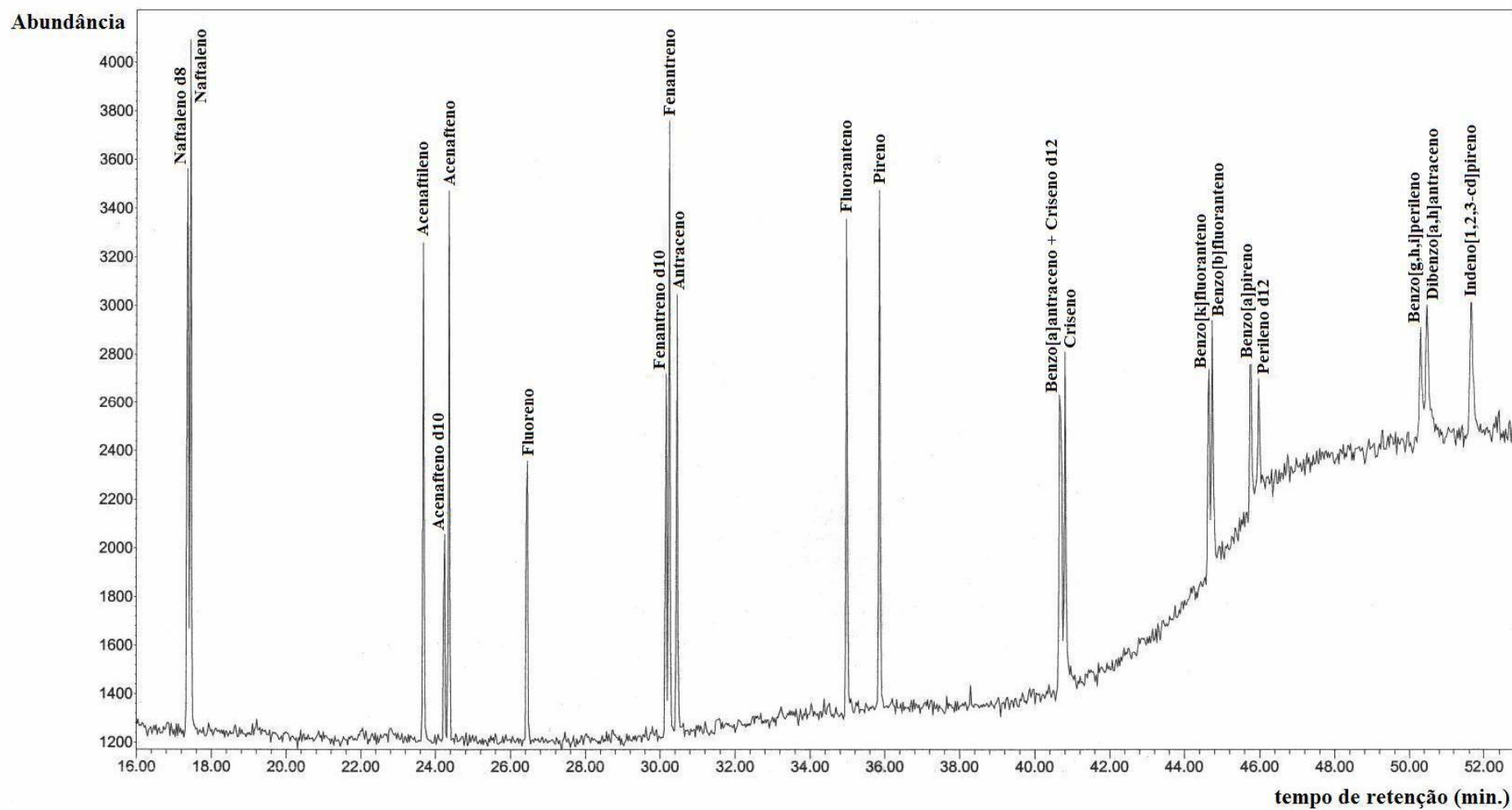


Figura 1A. Fragmentograma da mistura padrão dos 16 HPAs prioritários pela USEPA incluindo os 4 HPAs perdeuterados (padrões interno)

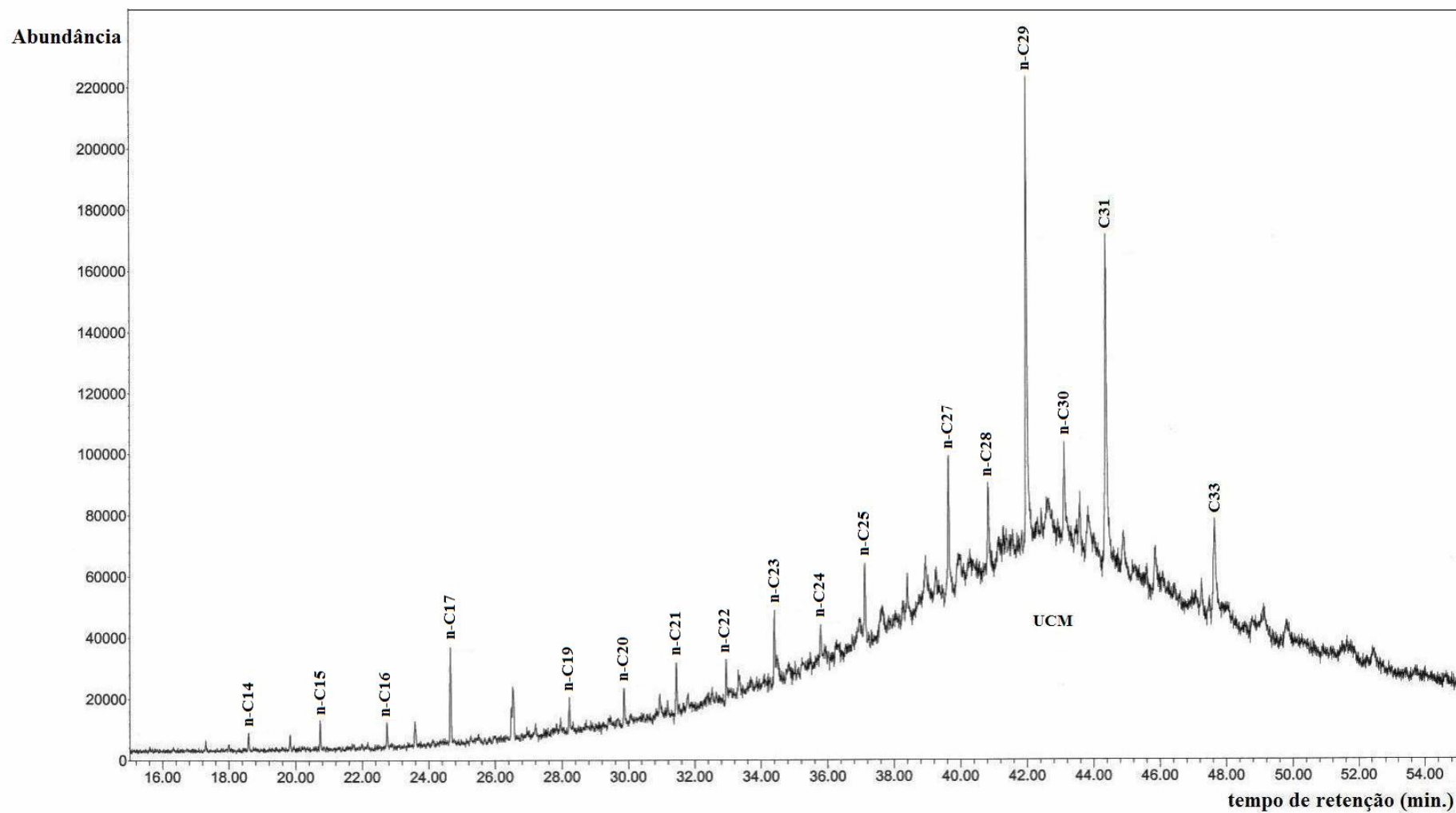


Figura 2A. Fragmentograma (m/z 57) dos hidrocarbonetos alifáticos no extrato de sedimento do ponto de coleta 5 da Lagoa Rodrigo

de Freitas

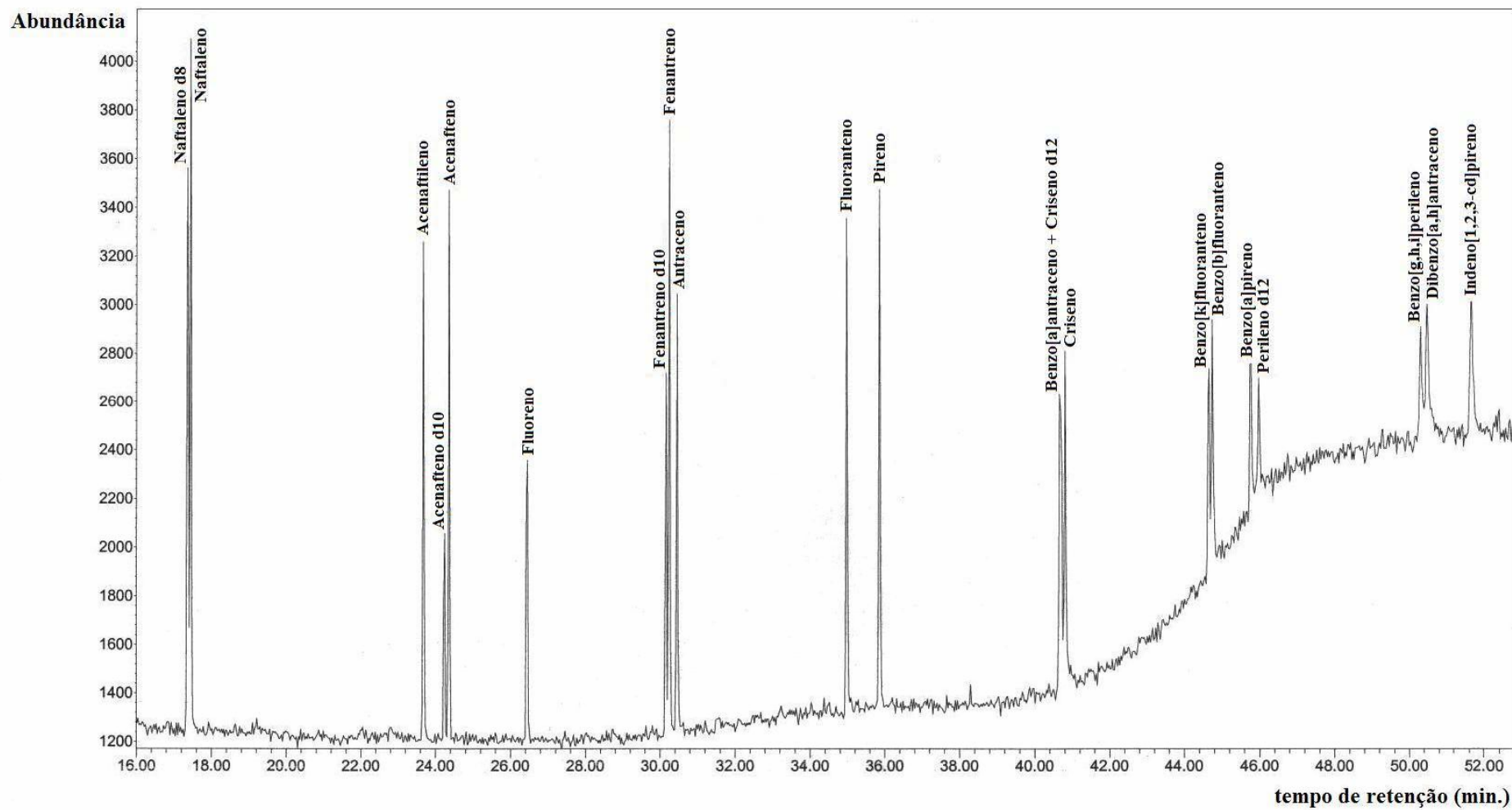


Figura 3A. Fragmentograma dos HPAs no extrato de sedimento do ponto de coleta 5 da Lagoa Rodrigo de Freitas

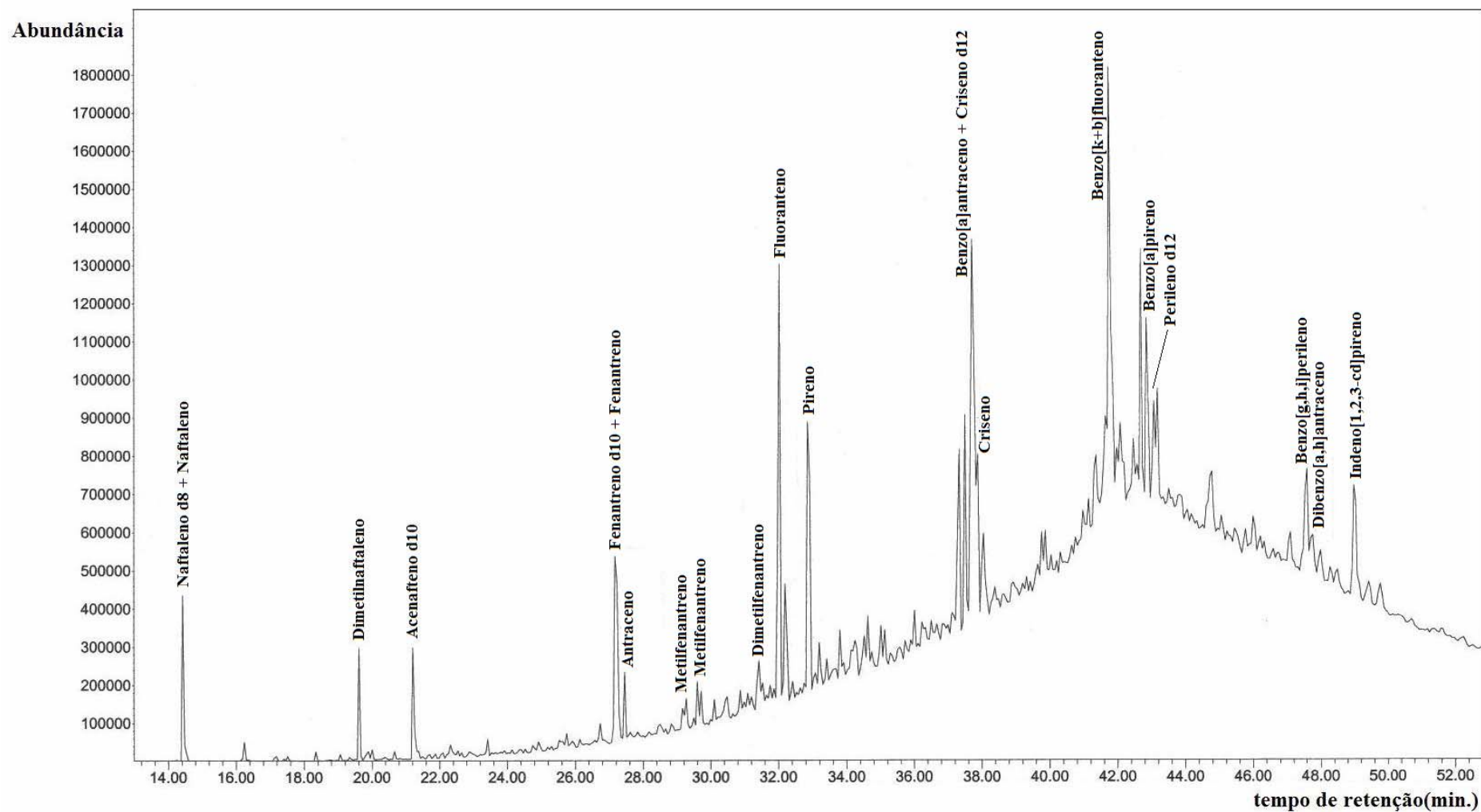


Figura 4A. Fragmentograma dos HPAs e homólogos alquilados no extrato de sedimento do ponto de coleta 5 da Lagoa Rodrigo de Freitas

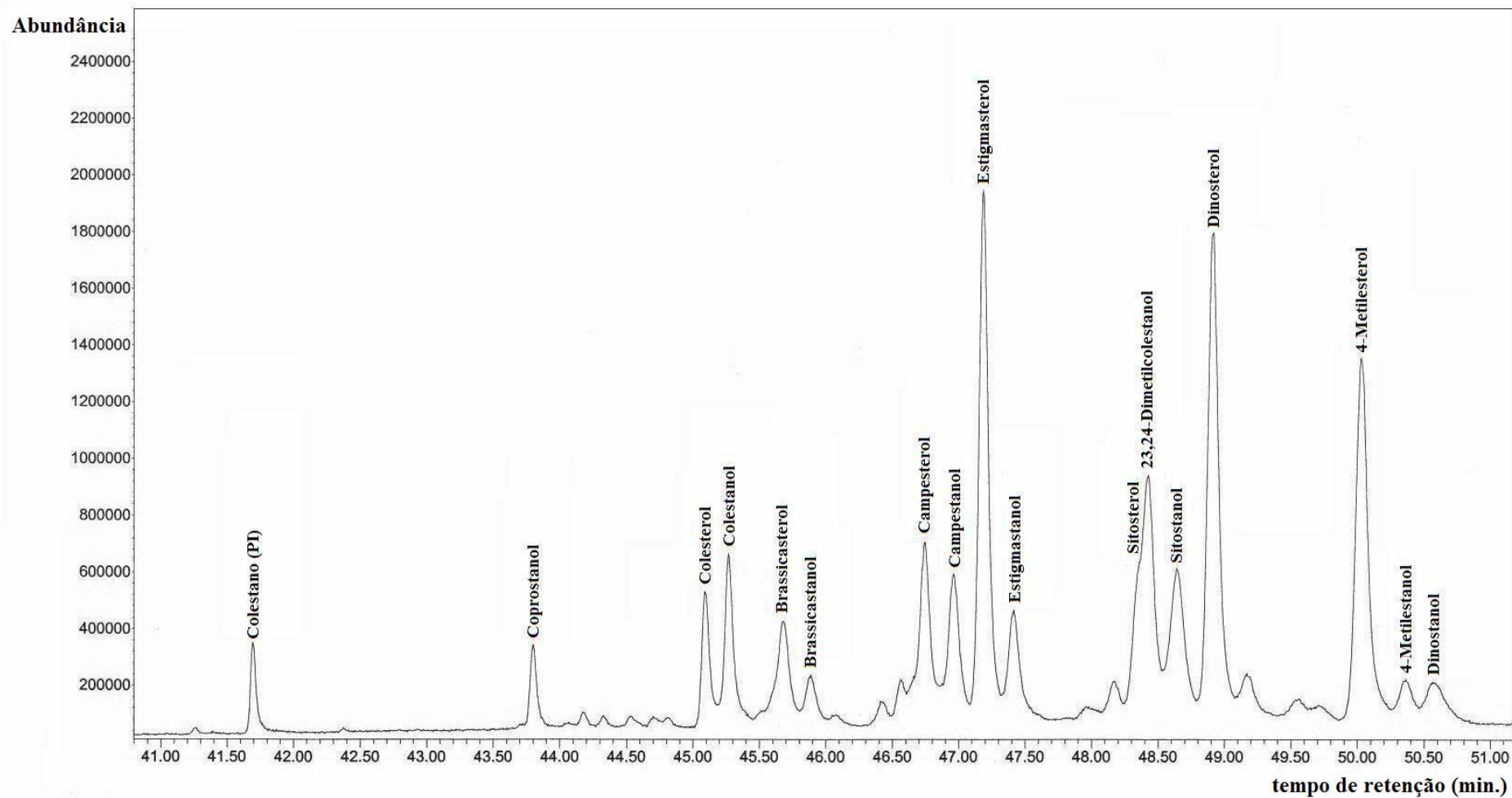


Figura 5A. Cromatograma dos esteróis no extrato de sedimento do ponto de coleta 10 da Lagoa Rodrigo de Freitas

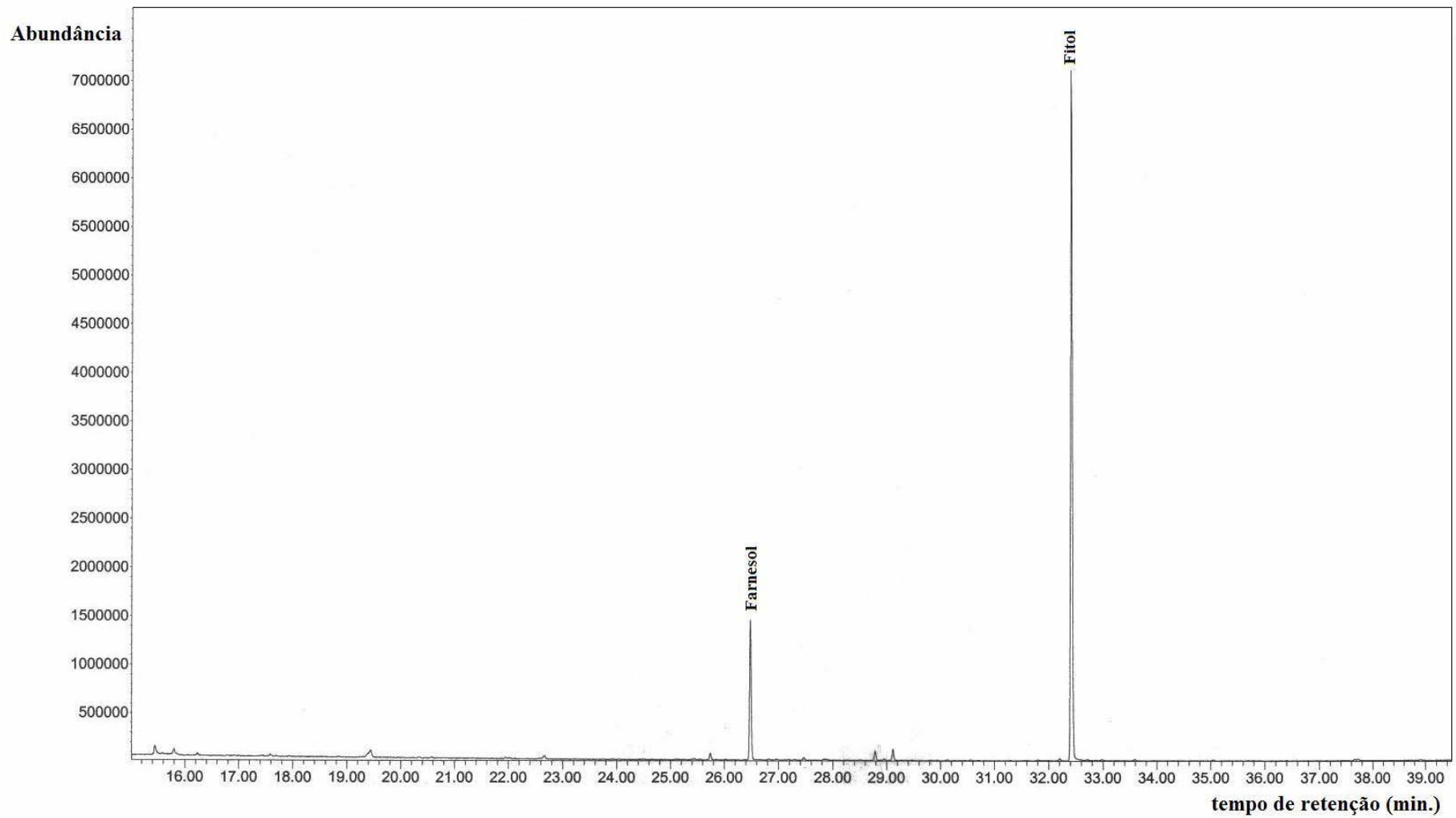


Figura 6A: Cromatograma parcial do fitol e farnesol na fração dos esteróis no extrato de sedimento do ponto de coleta 8 da Lagoa Rodrigo de Freitas

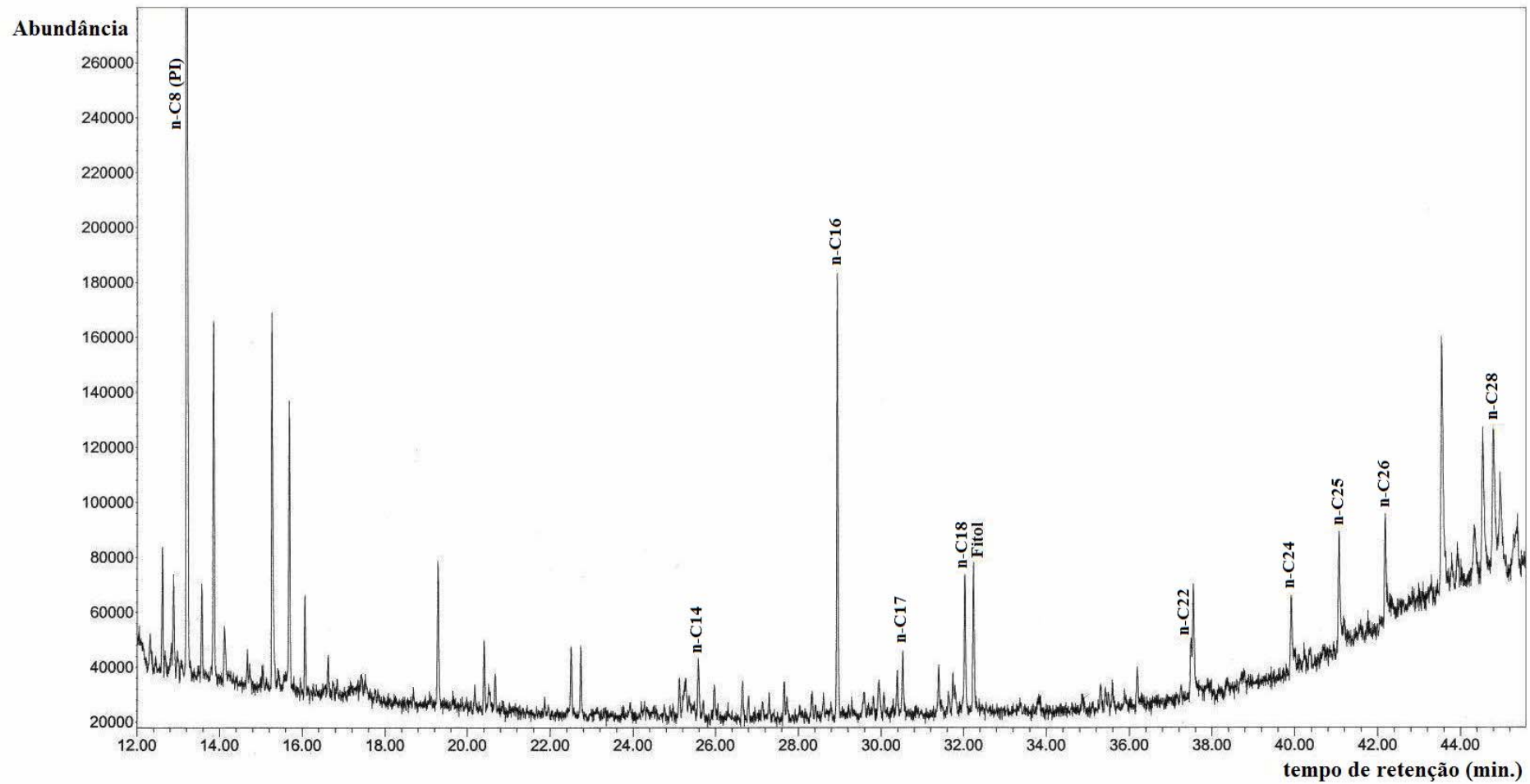


Figura 7A. Cromatograma dos álcoois no extrato de sedimento do ponto de coleta 5 da Lagoa Rodrigo de Freitas

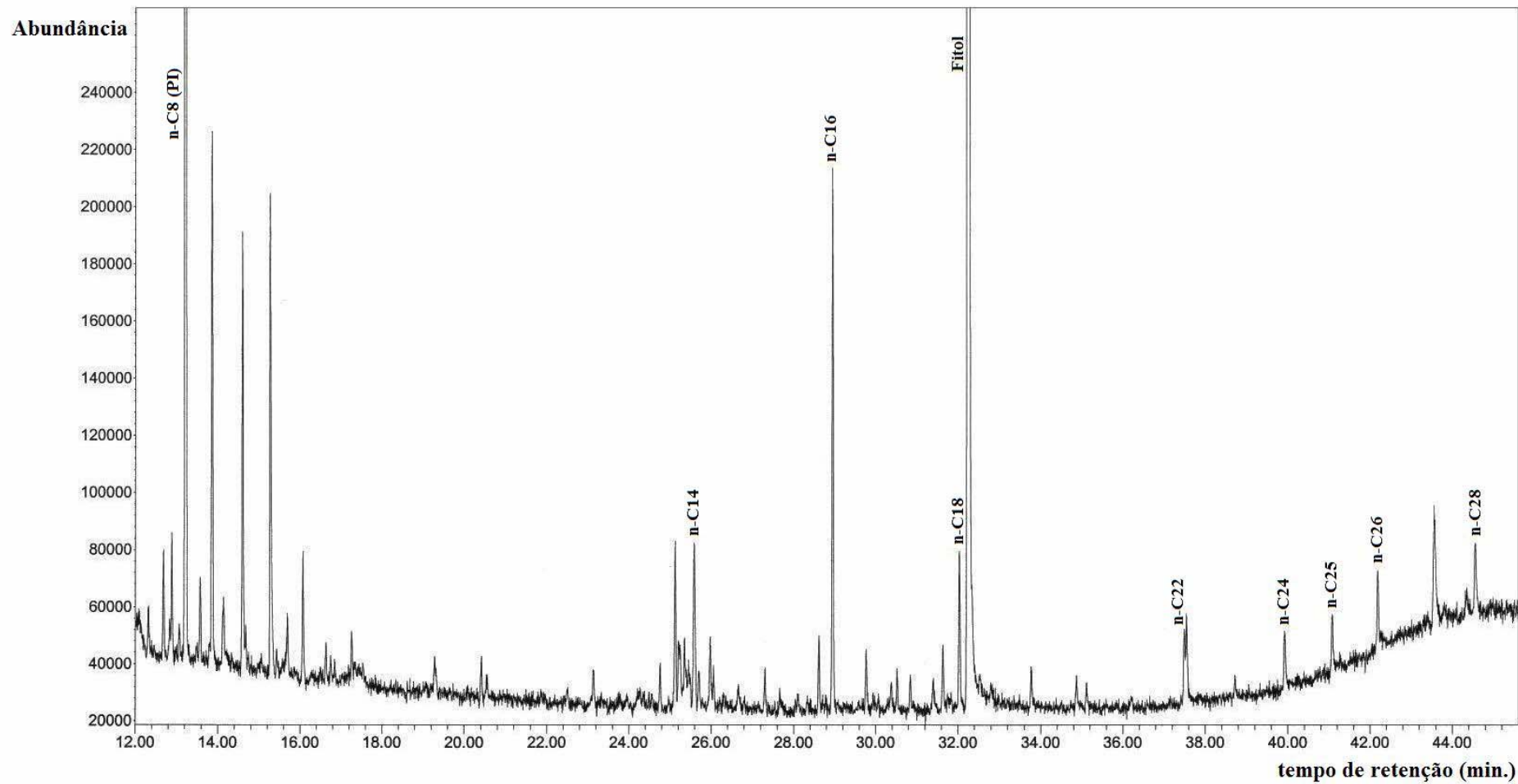


Figura 8A. Cromatograma dos álcoois no extrato de sedimento do ponto de coleta 7 da Lagoa Rodrigo de Freitas

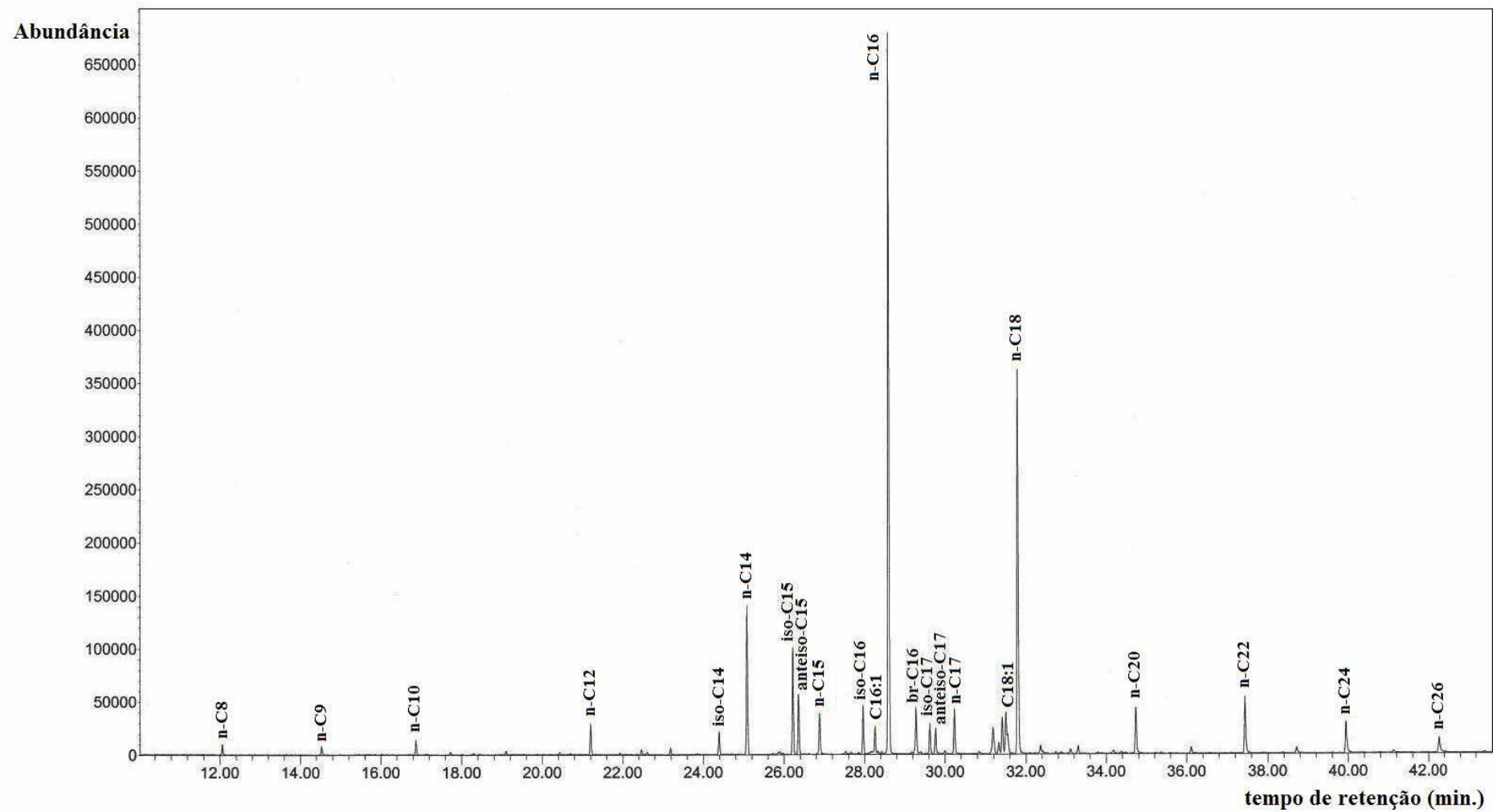


Figura 9A. Fragmentograma dos ácidos graxos (m/z 74) no extrato de sedimento do ponto de coleta 2 da Lagoa Rodrigo de Freitas

**8. ANEXOS B:
ESPECTRO DE MASSAS**

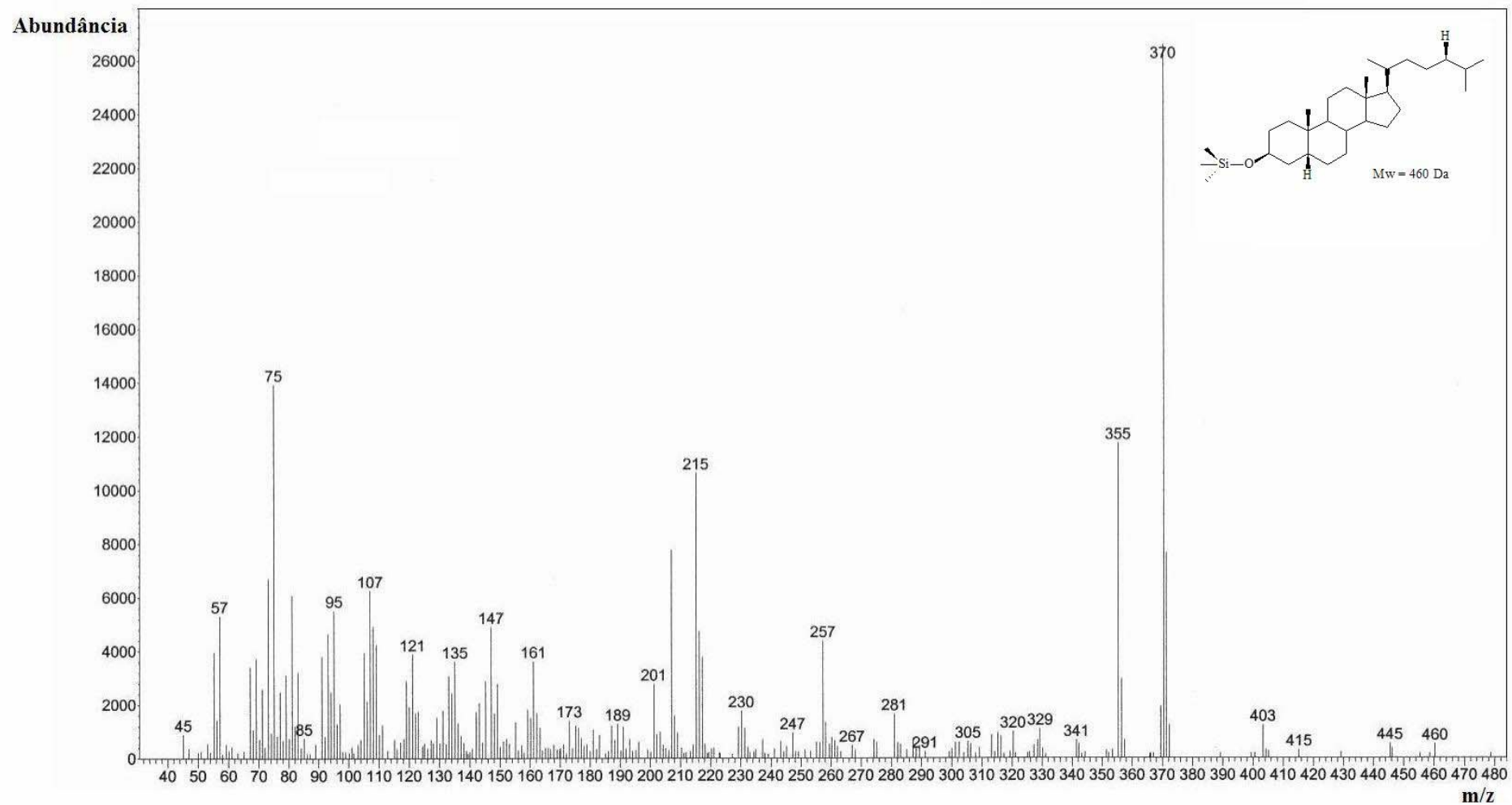


Figura 1B. Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do coprostanol

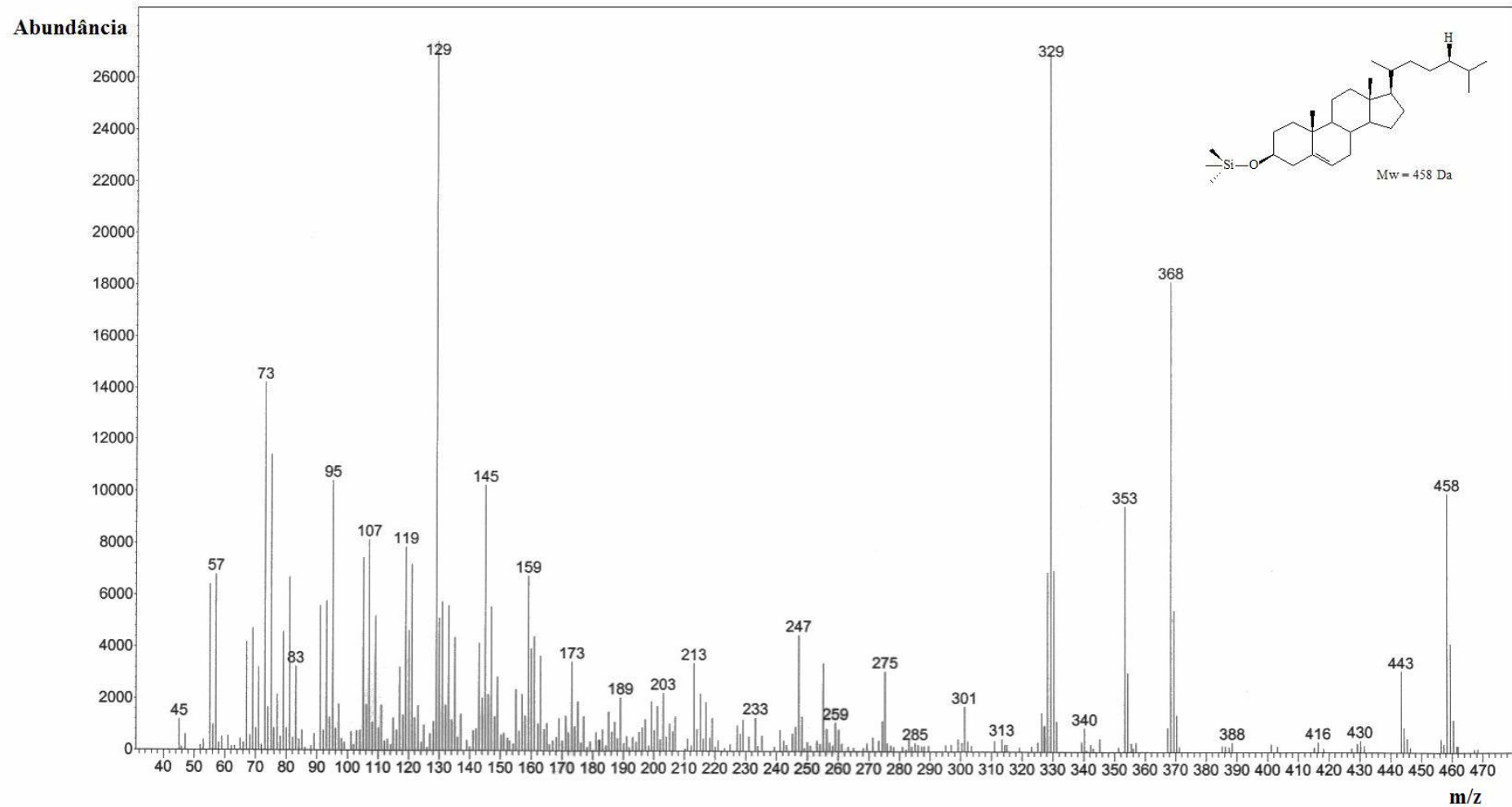


Figura 2B. Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do colesterol

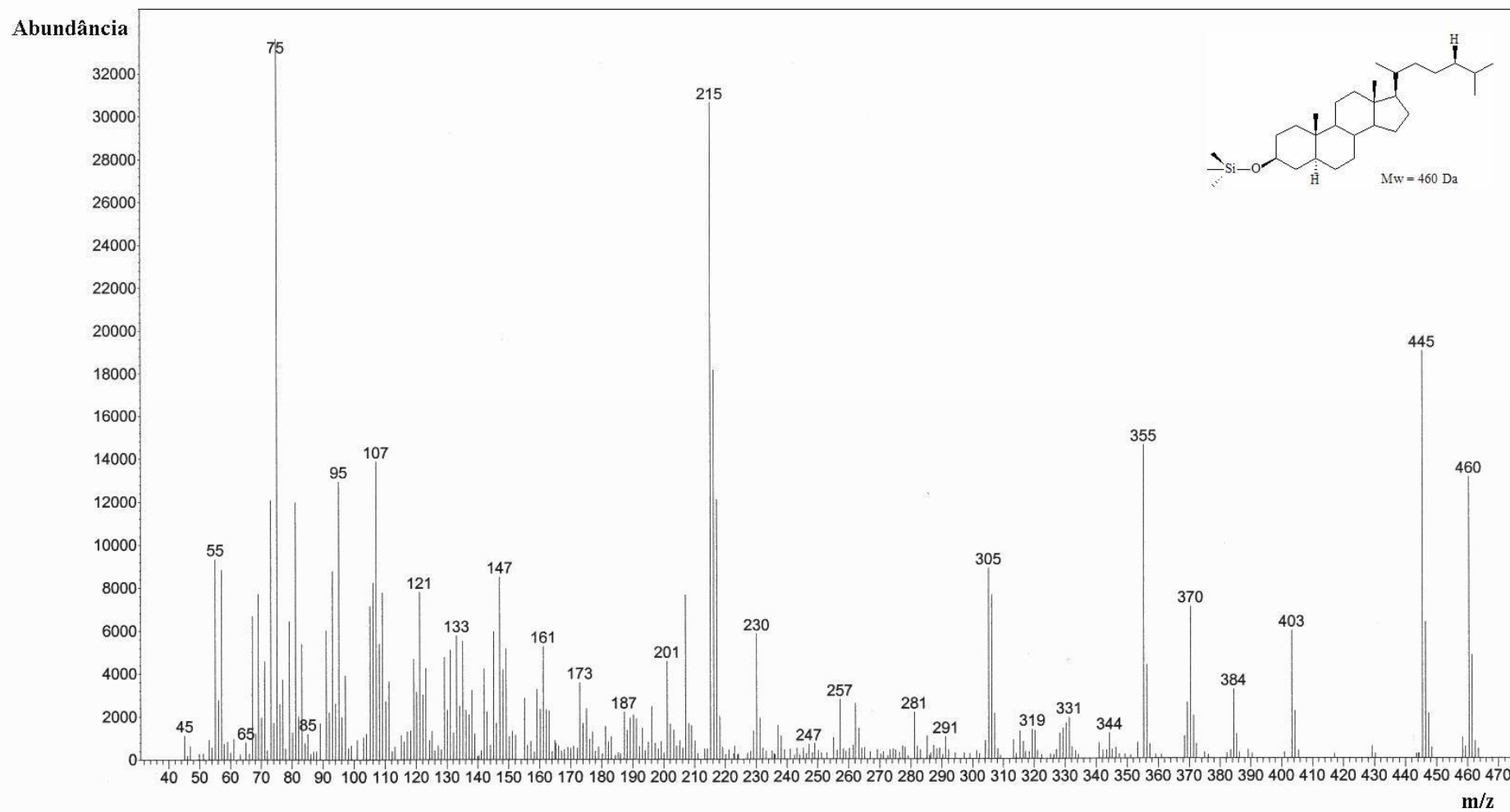


Figura 3B. Espectro de massas do derivado trimetilsilílico do colestanol

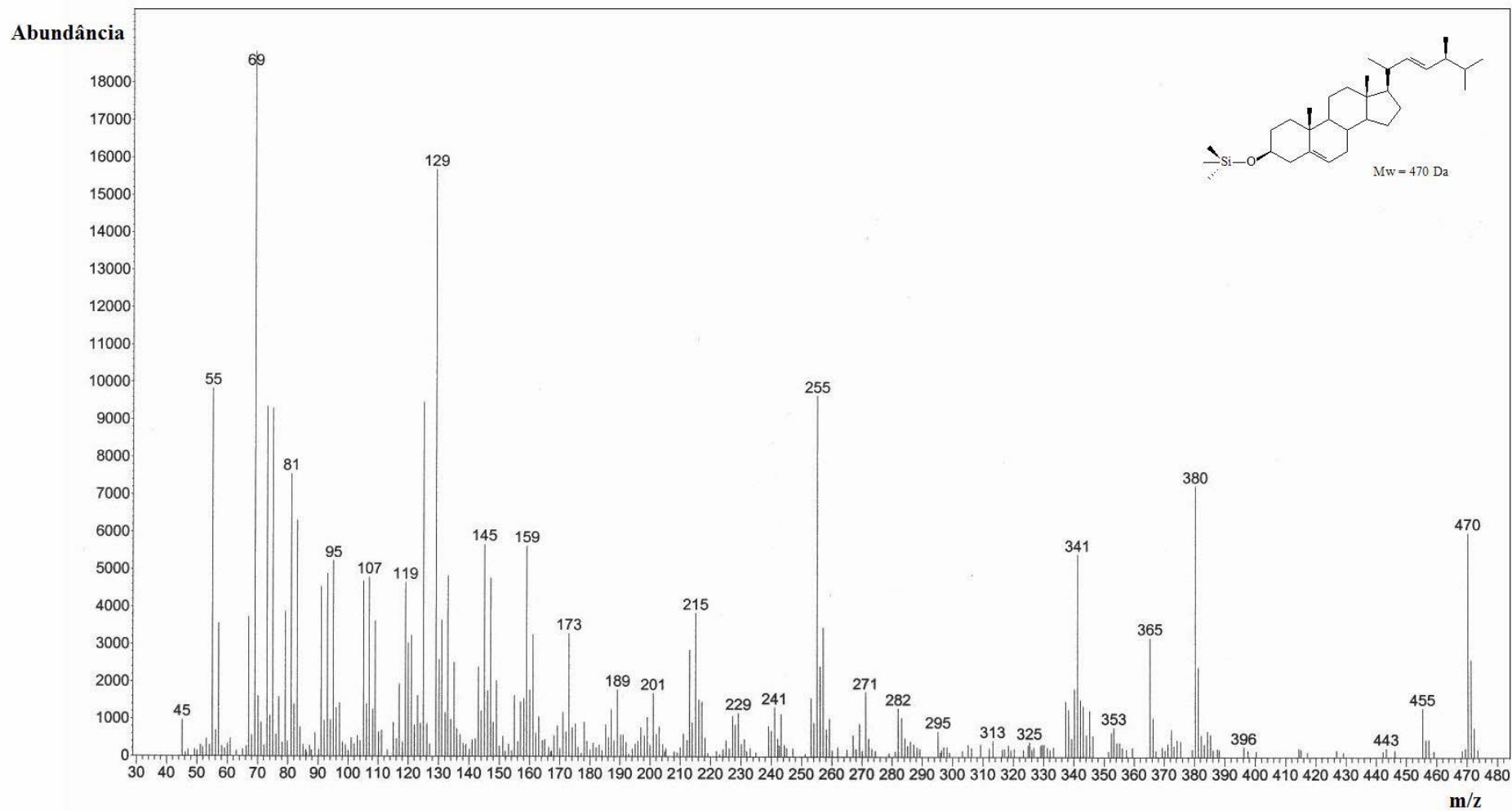


Figura 4B. Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do brassicasterol

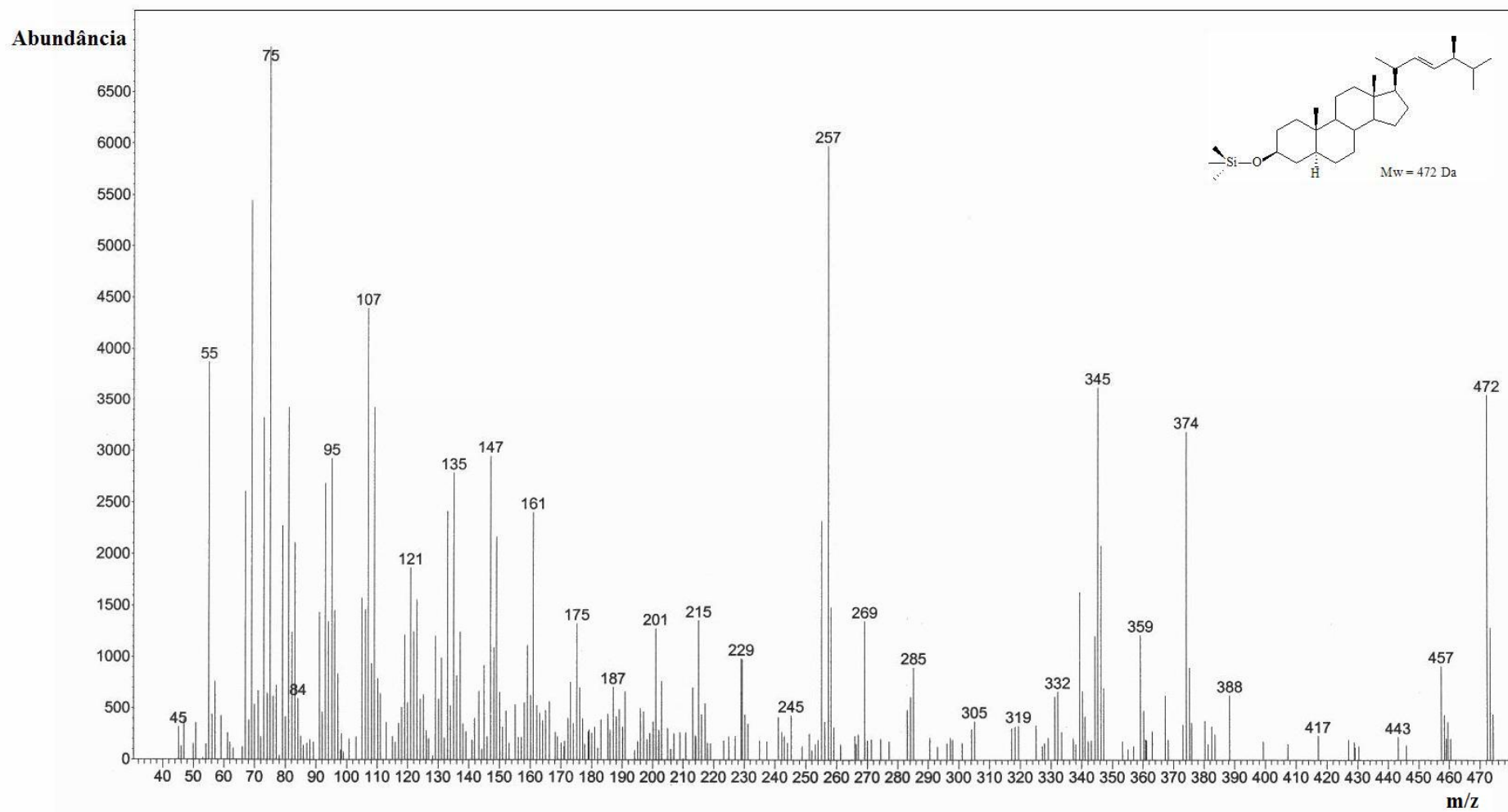


Figura 5B: Espectro de massas do derivado trimetilsilílico do brassicanol

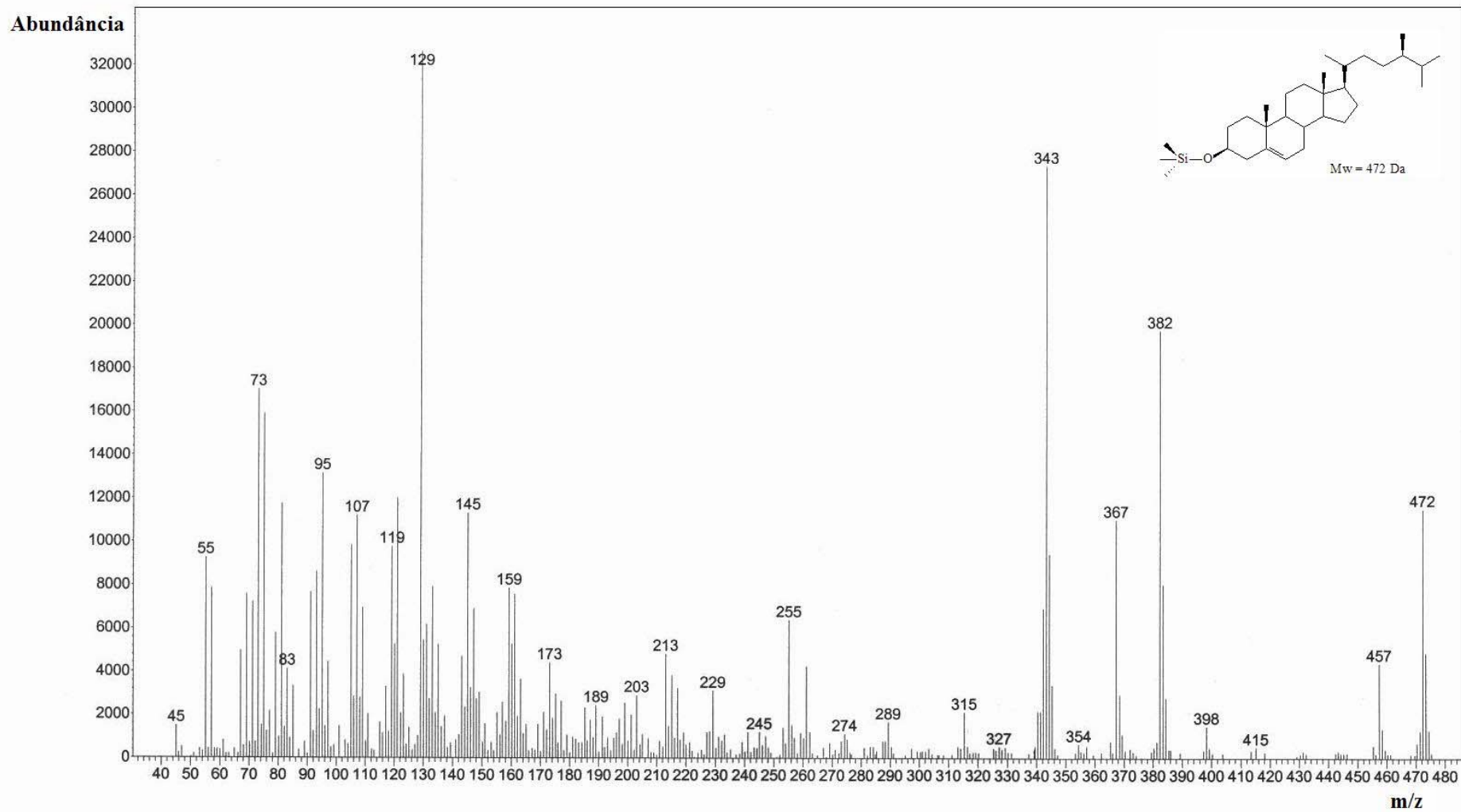


Figura 6B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do campesterol

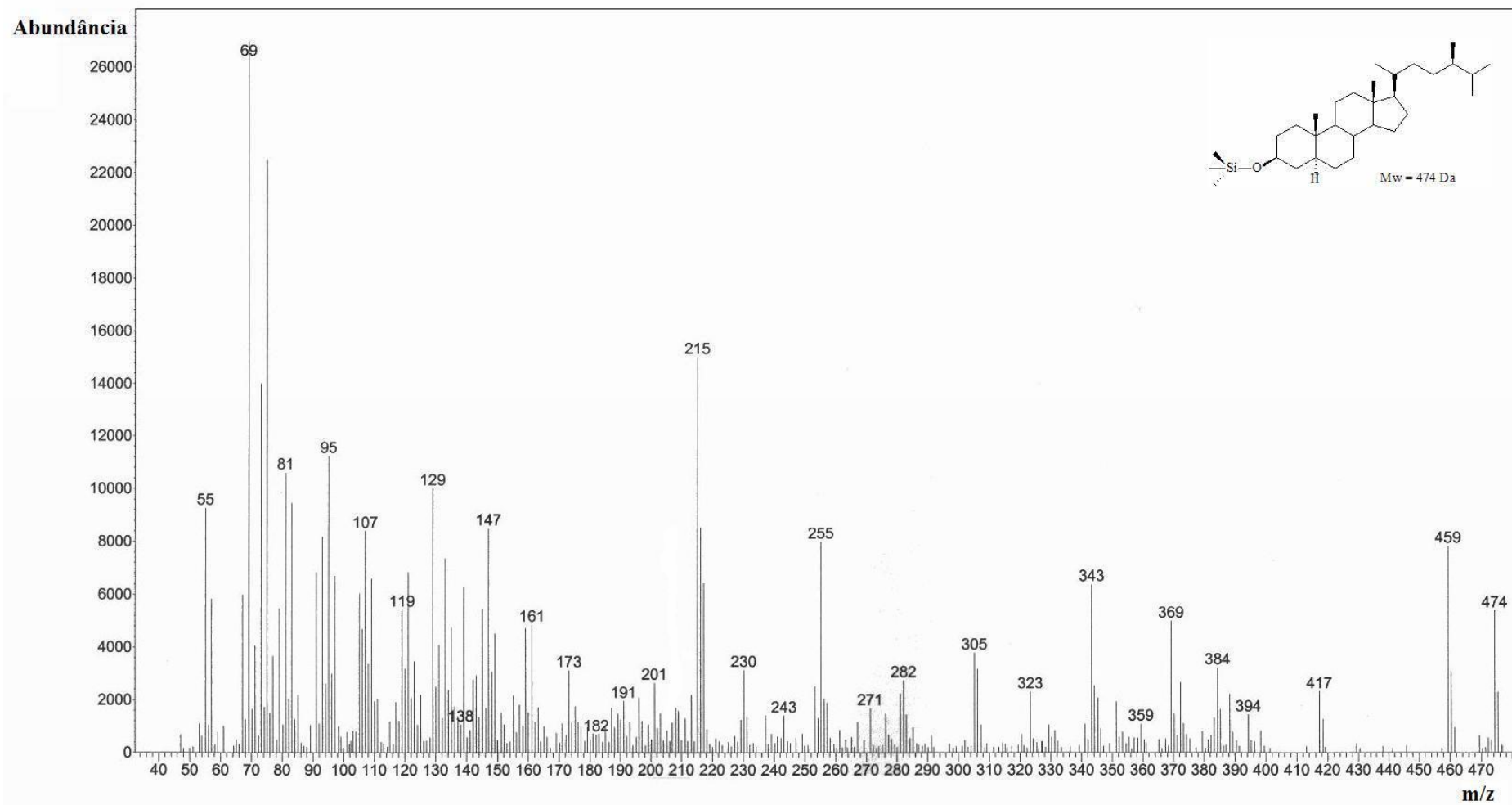


Figura 7B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do campestanol

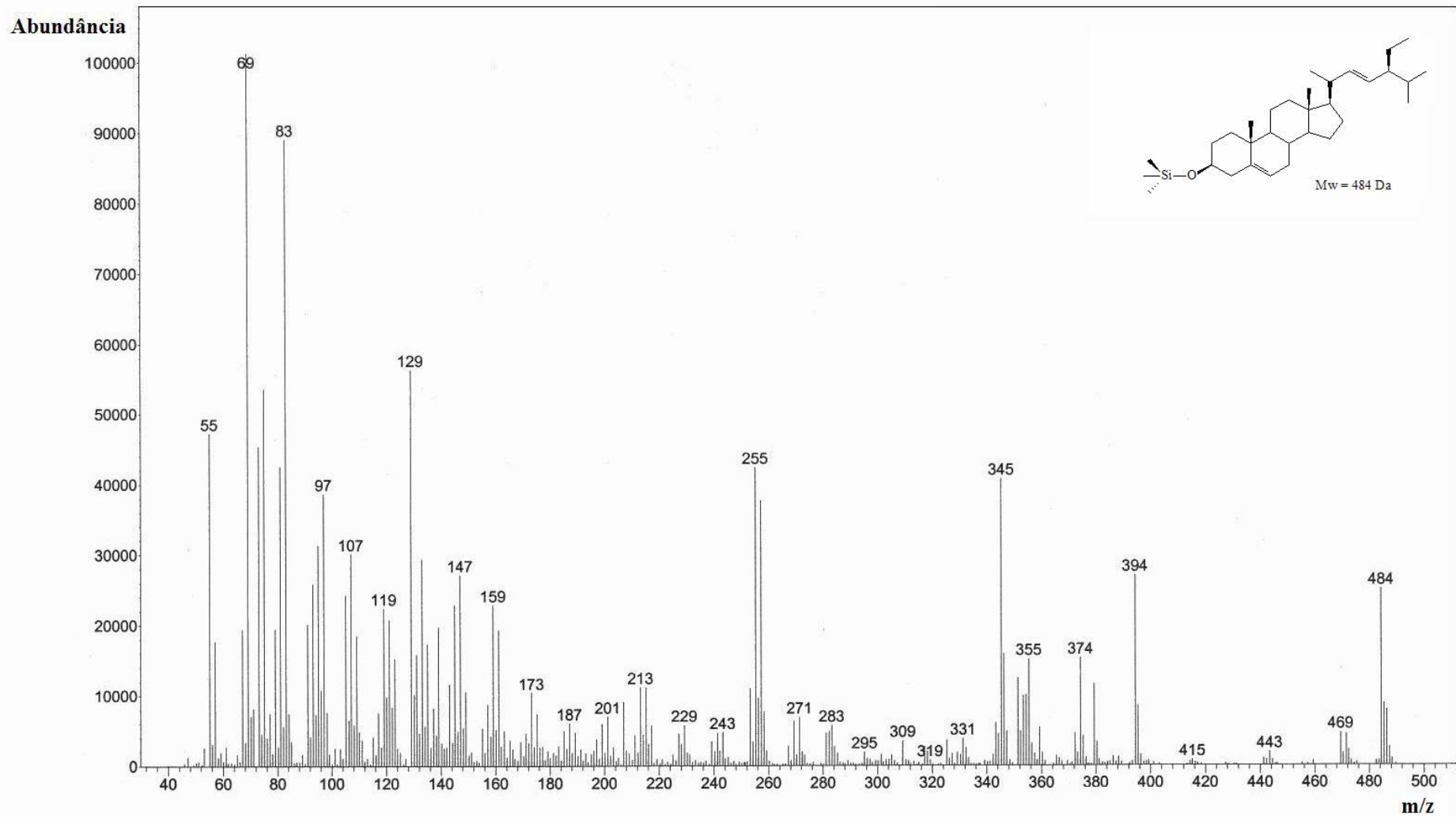


Figura 8B: Espectro de massas do derivado trimetilsilílico do estigmasterol

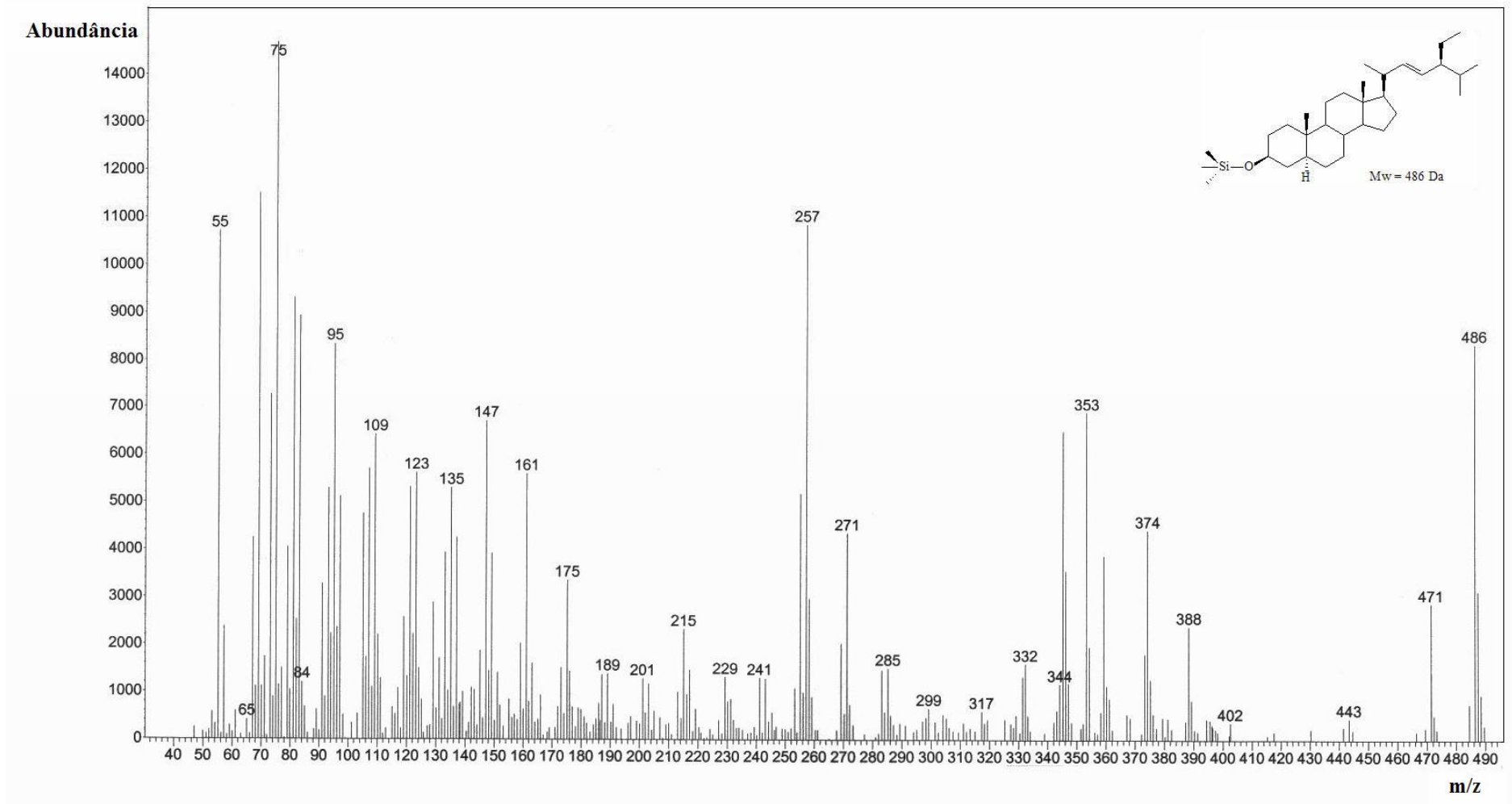


Figura 9B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do estigmasterol

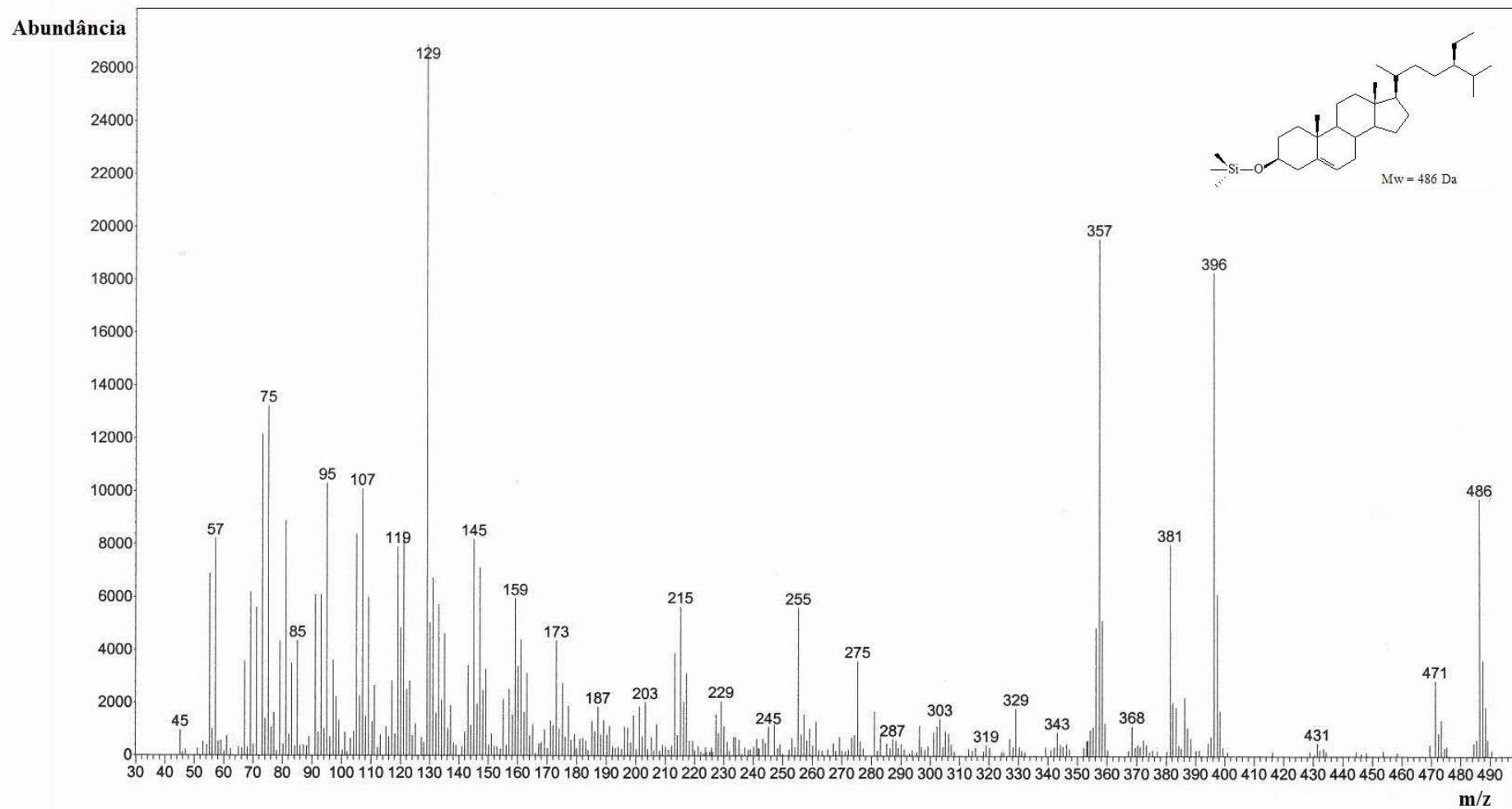


Figura 10B: Espectro de massas do derivado trimetilsilílico do sitosterol

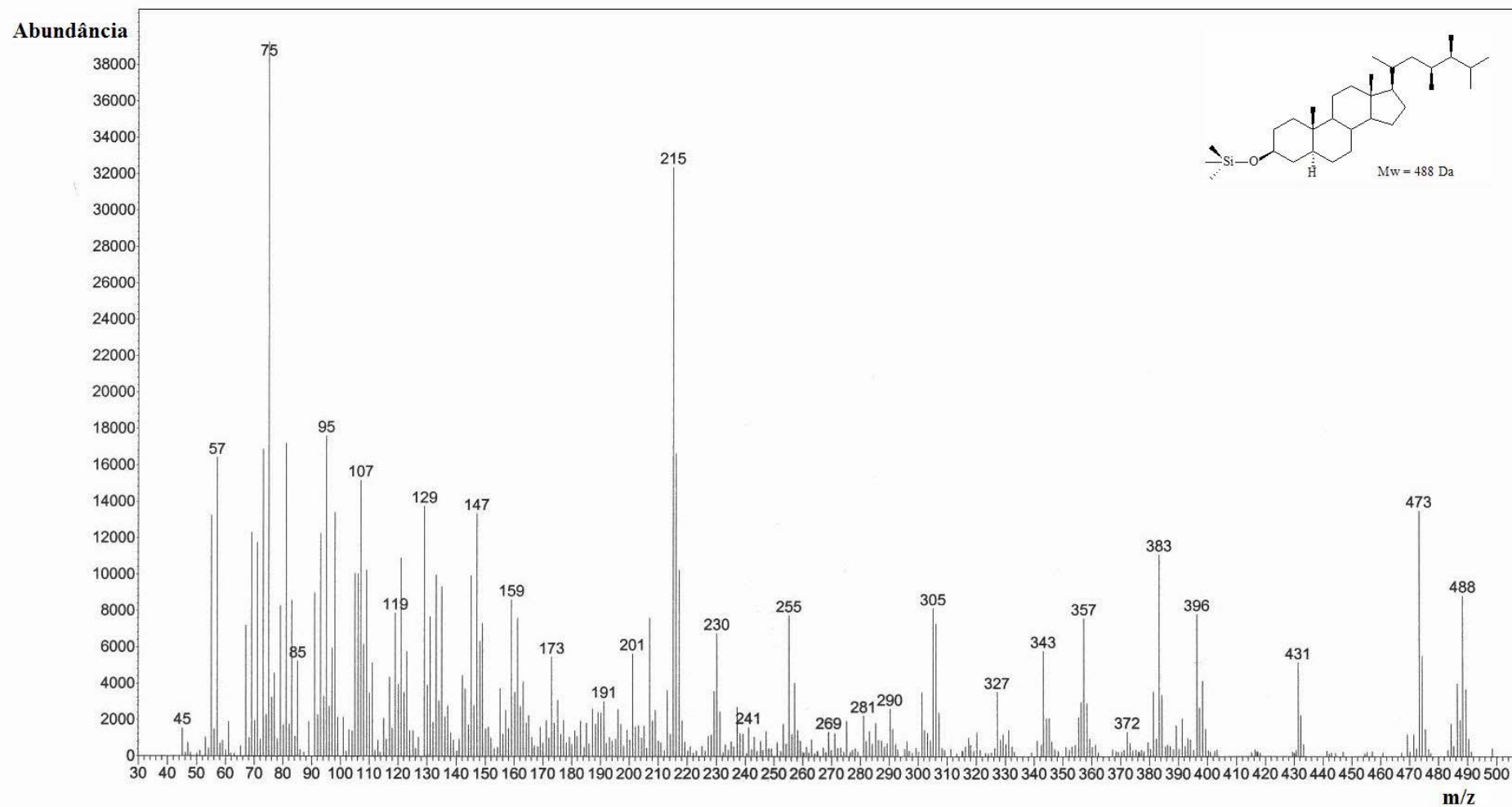


Figura 11B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do 23,24-dimetilcolestanol

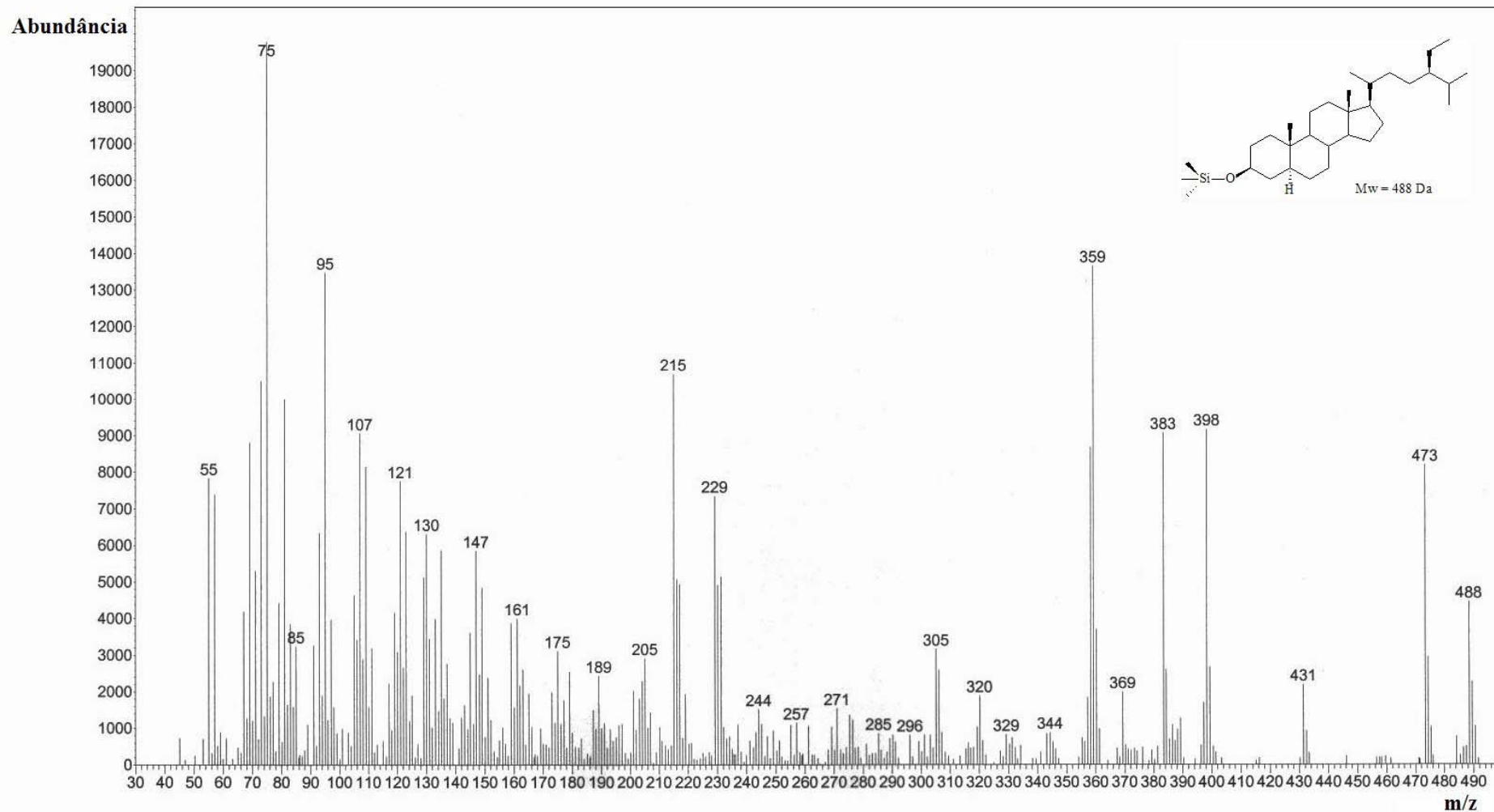


Figura 12B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do sitostanol

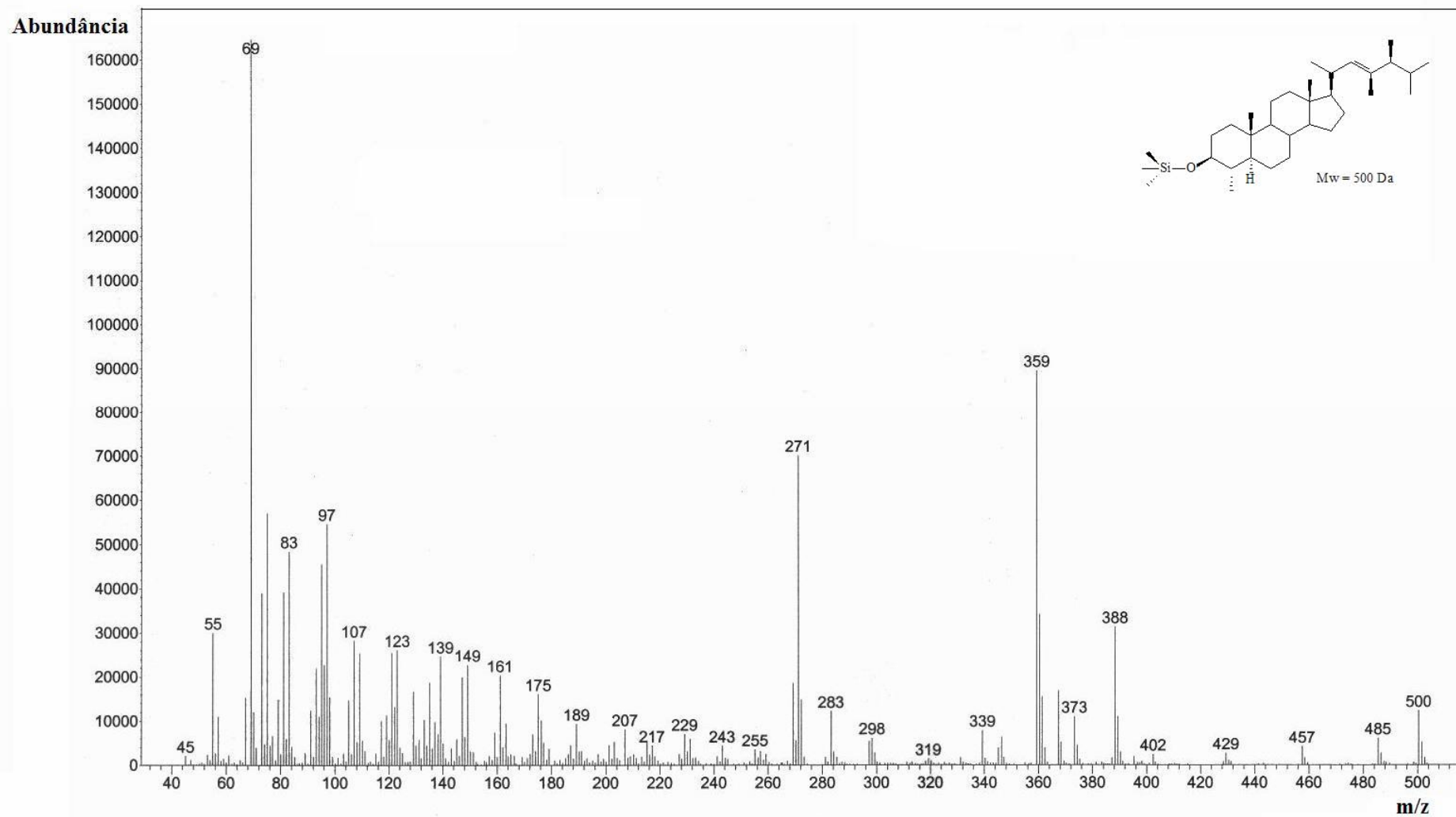


Figura 13B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do dinosterol

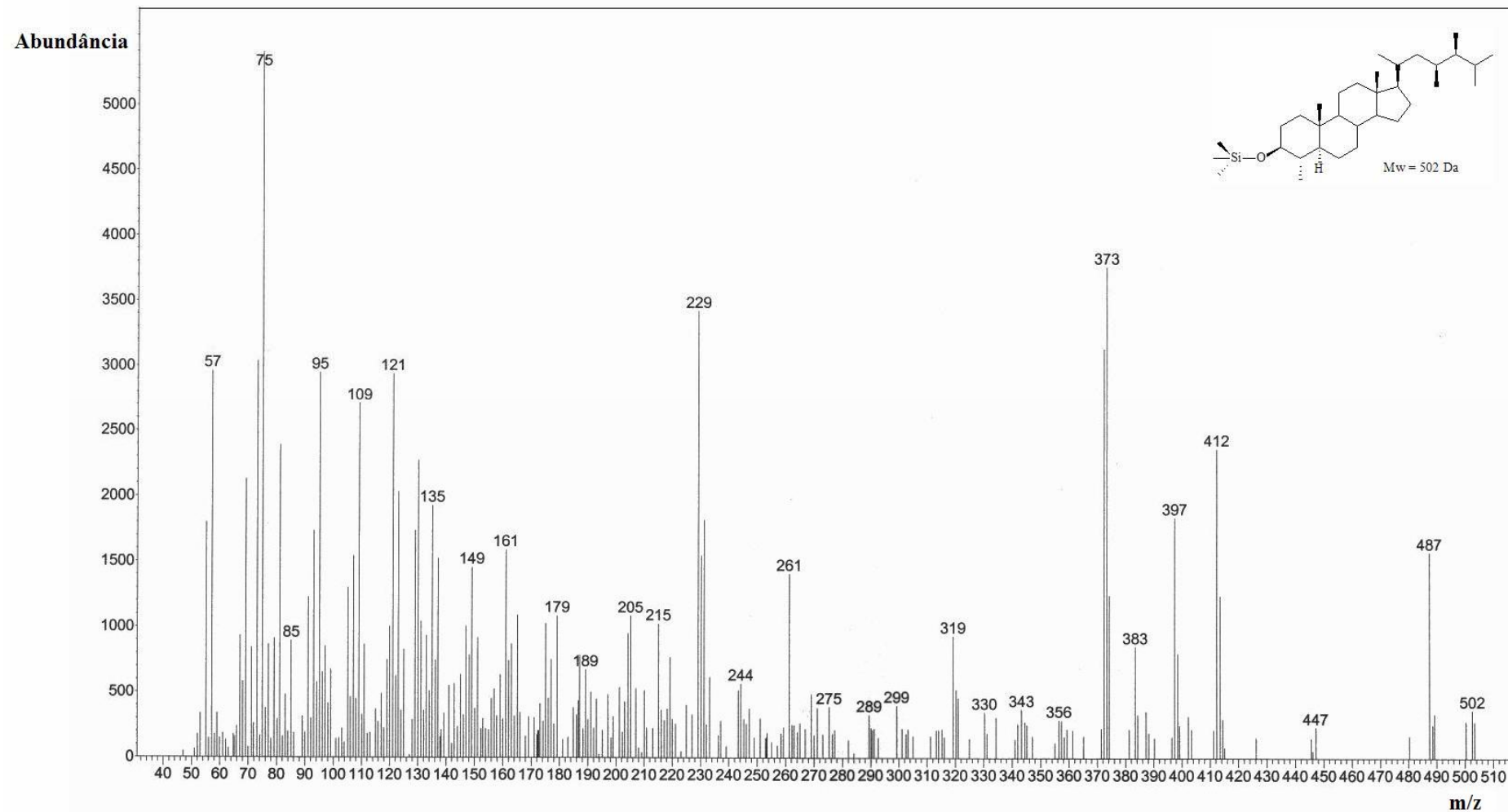


Figura 14B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do dinostanol

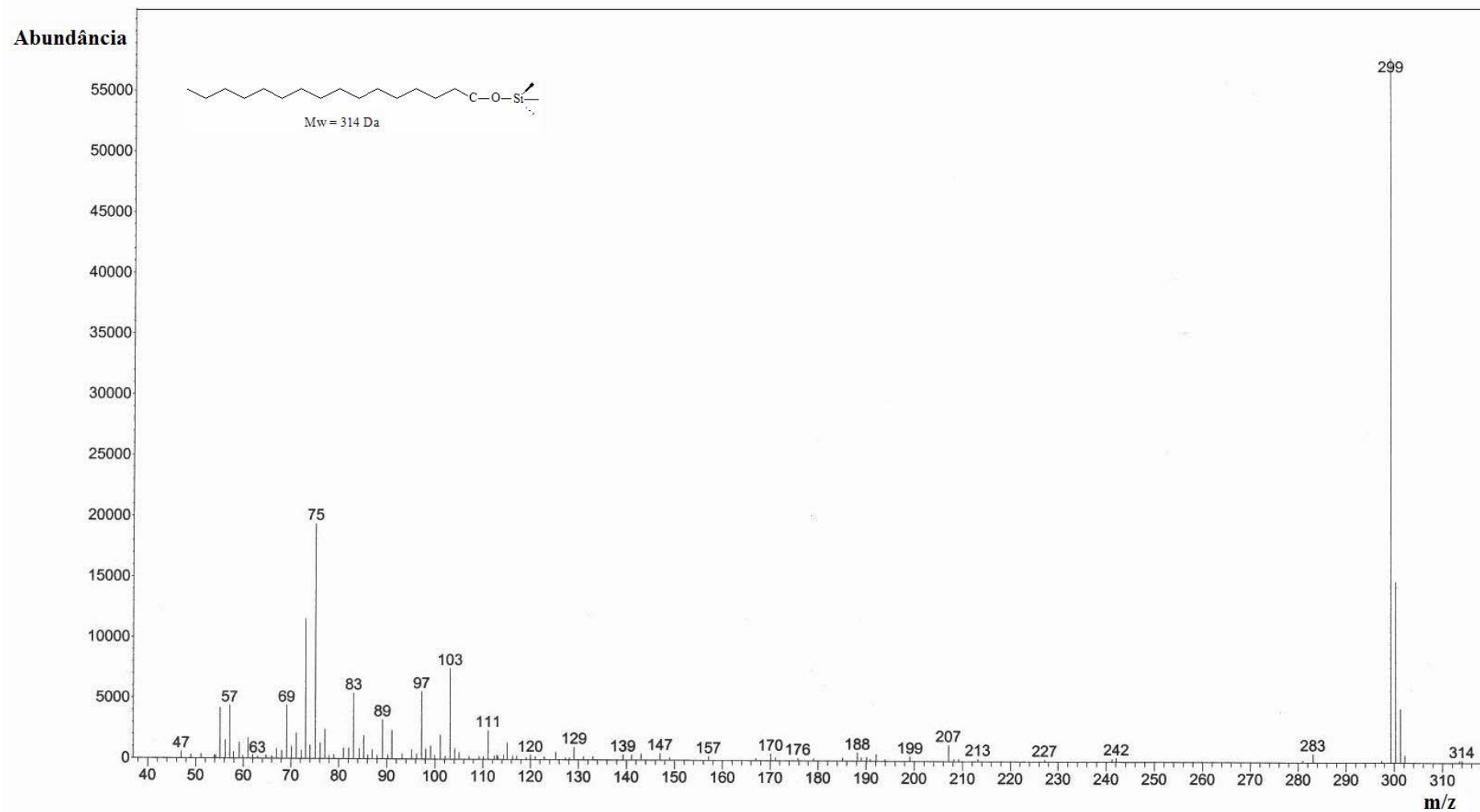


Figura 15B: Espectro de massas do derivado trimetilsilílico do hexadecanol

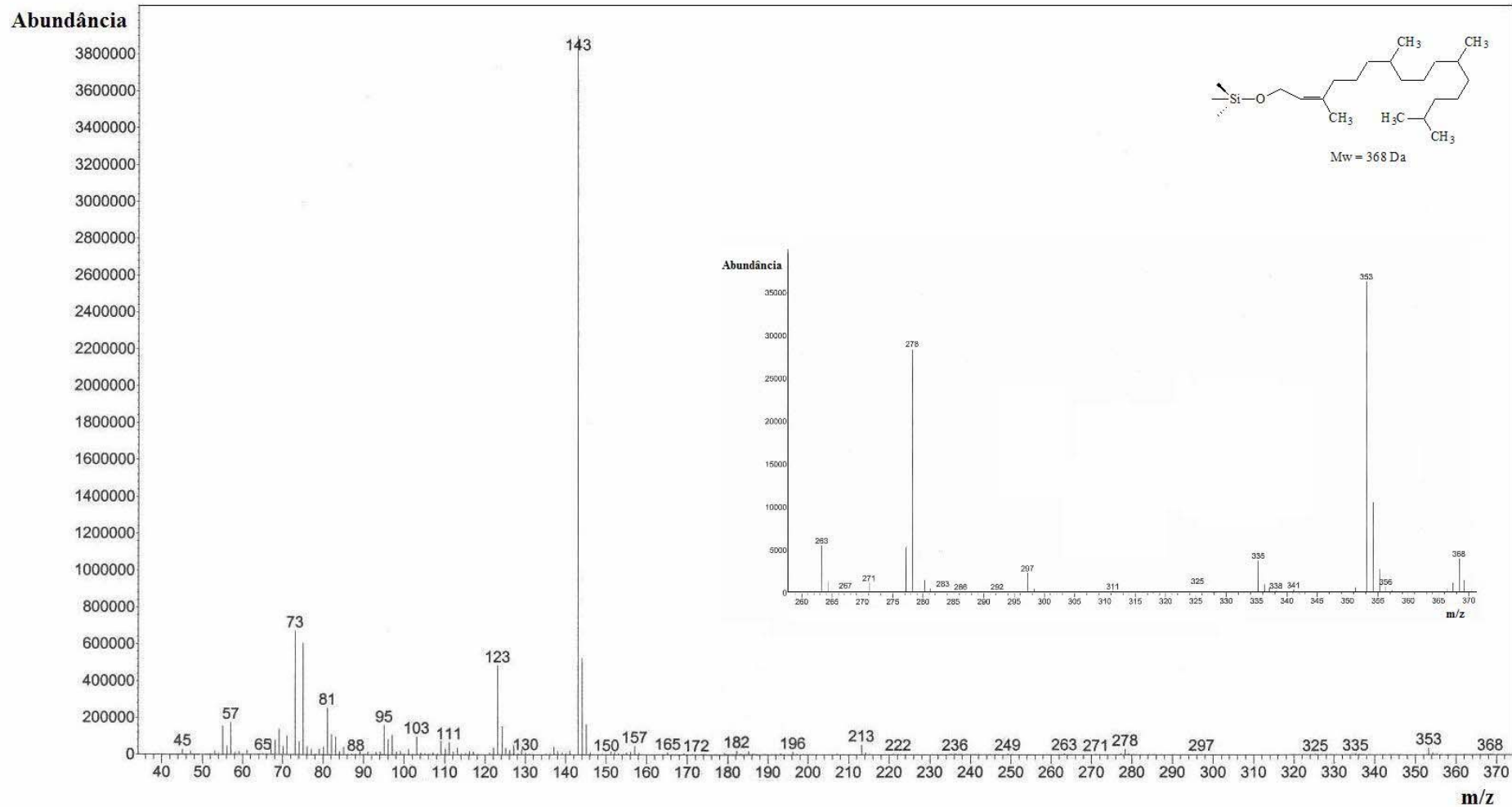


Figura 16B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do fitol

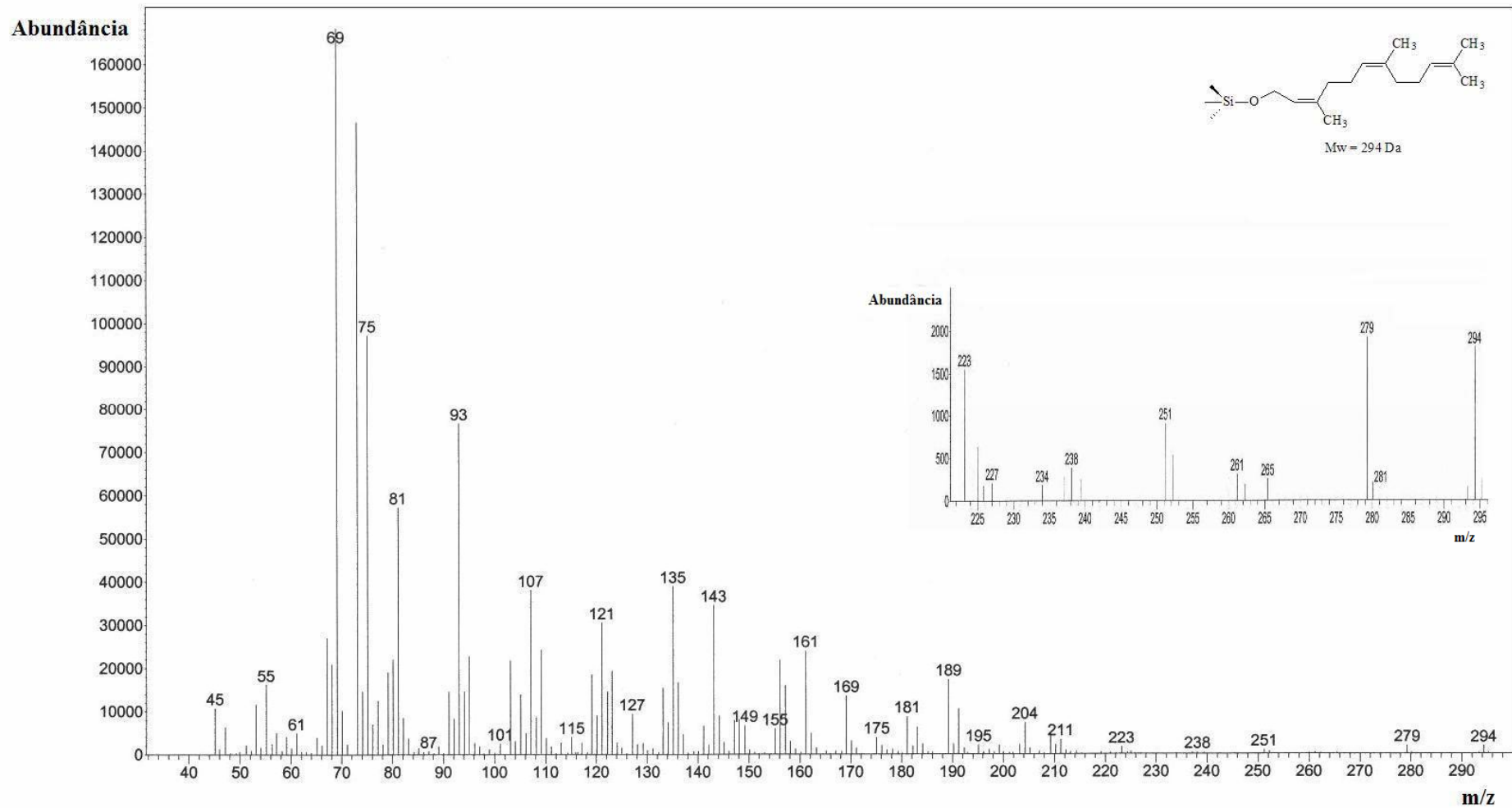


Figura 17B: Espectro de massas do derivado trimetilsilícico do farnesol

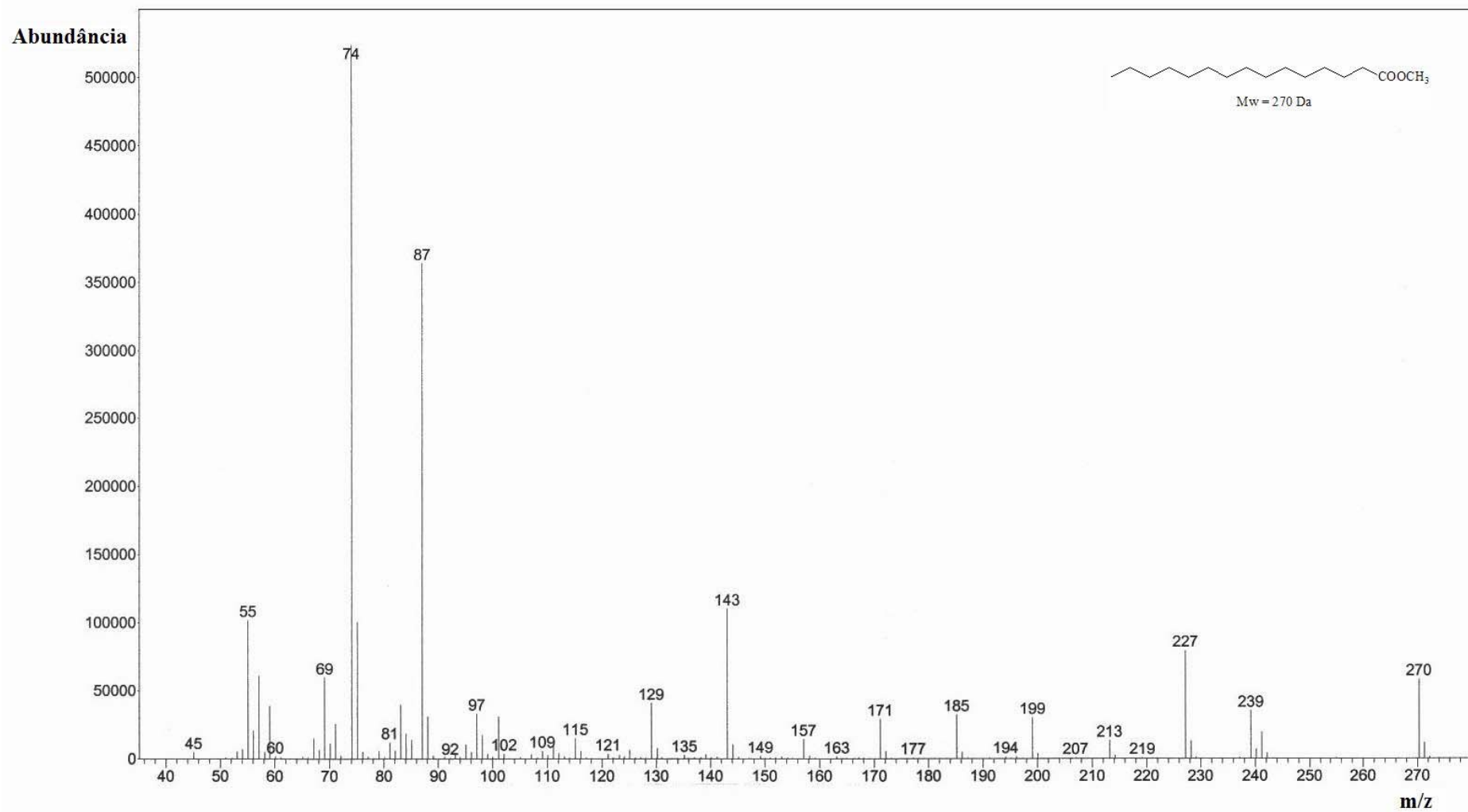


Figura 18B: Espectro de massas do hexadecanoato de metila

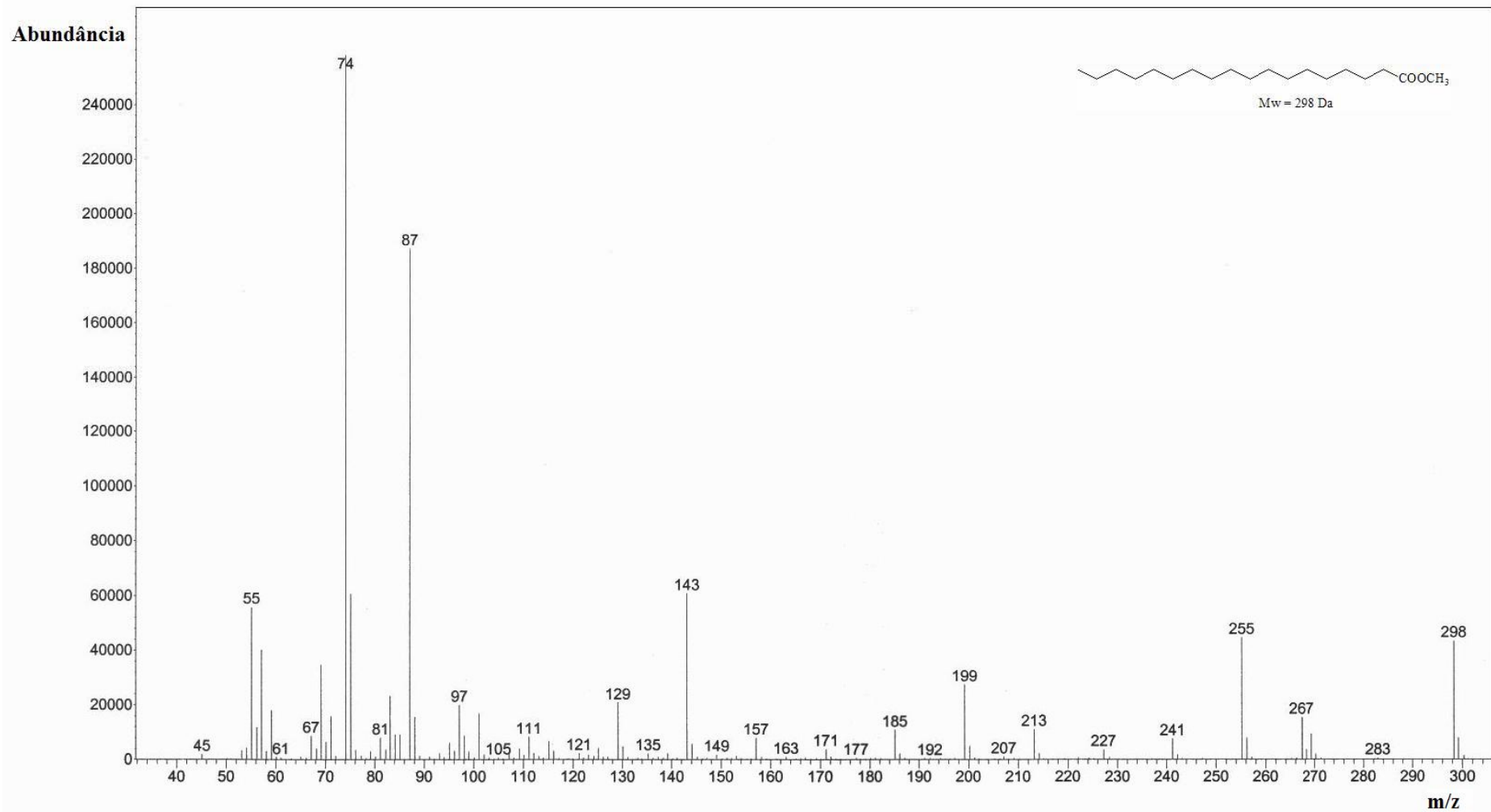


Figura 19B: Espectro de massas do octadecanoato de metila

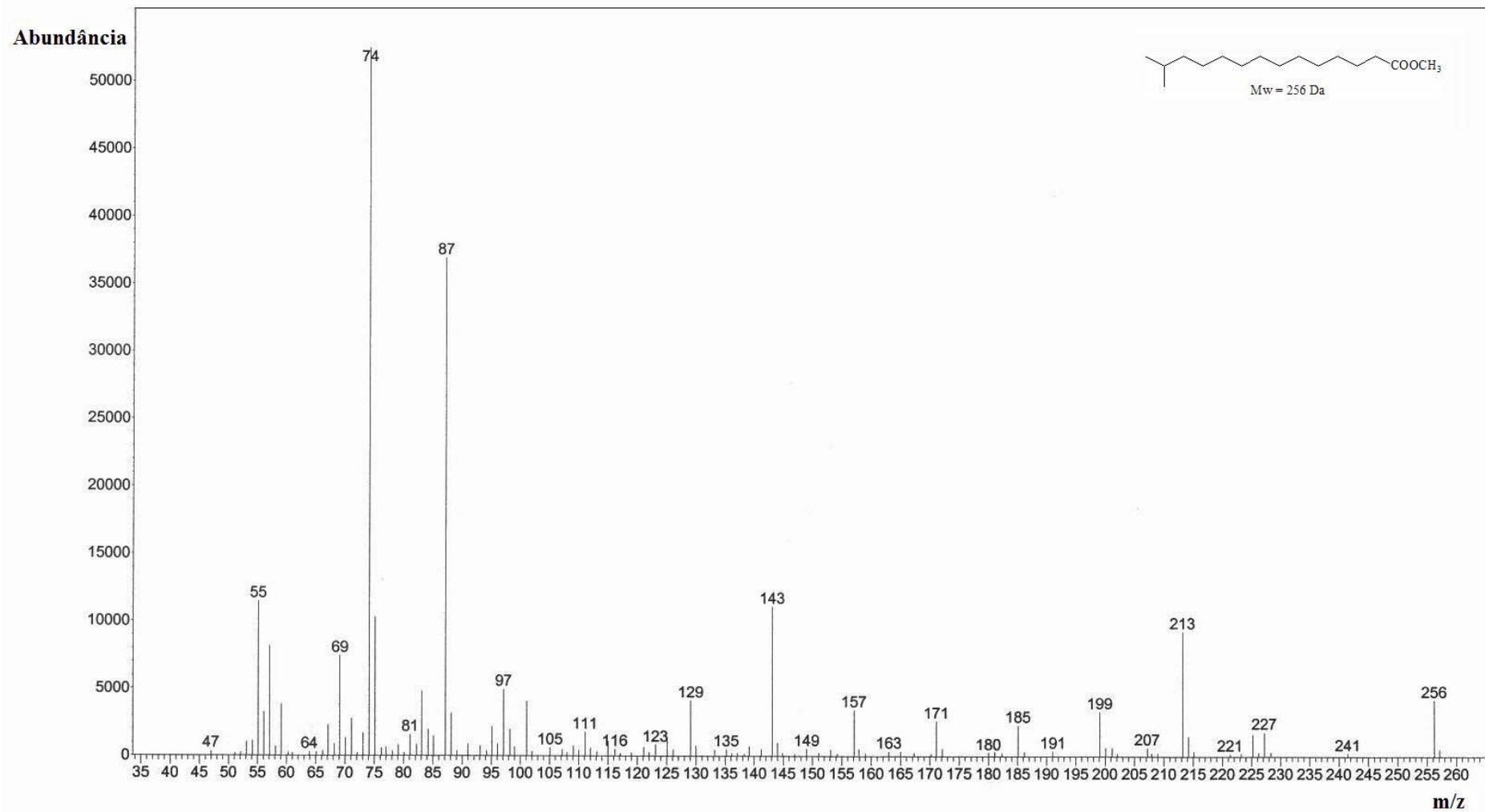


Figura 20B: Espectro de massas do 13-metil tetradecanoato de metila

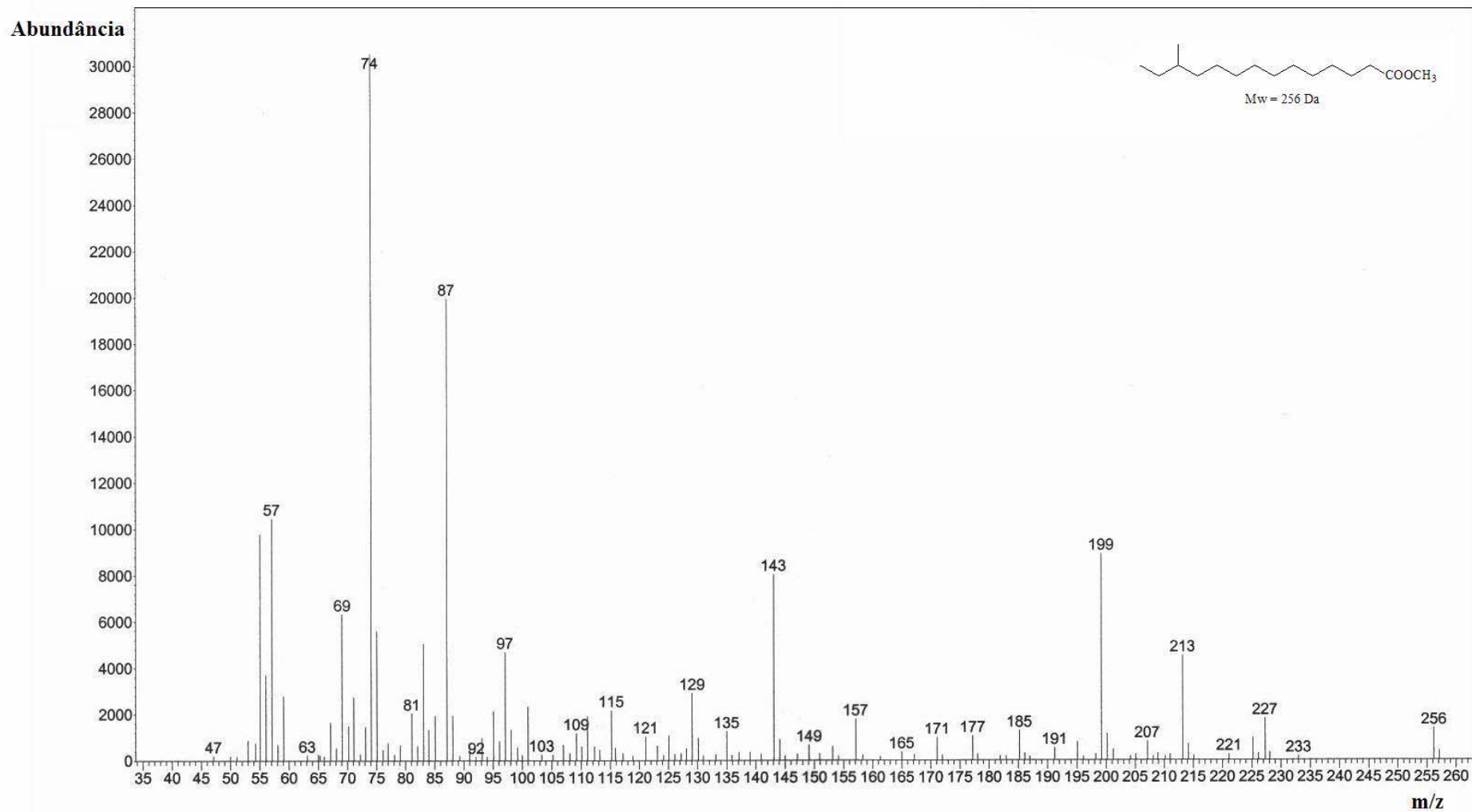


Figura 21B: Espectro de massas do 12-metil tetradecanoato de metila

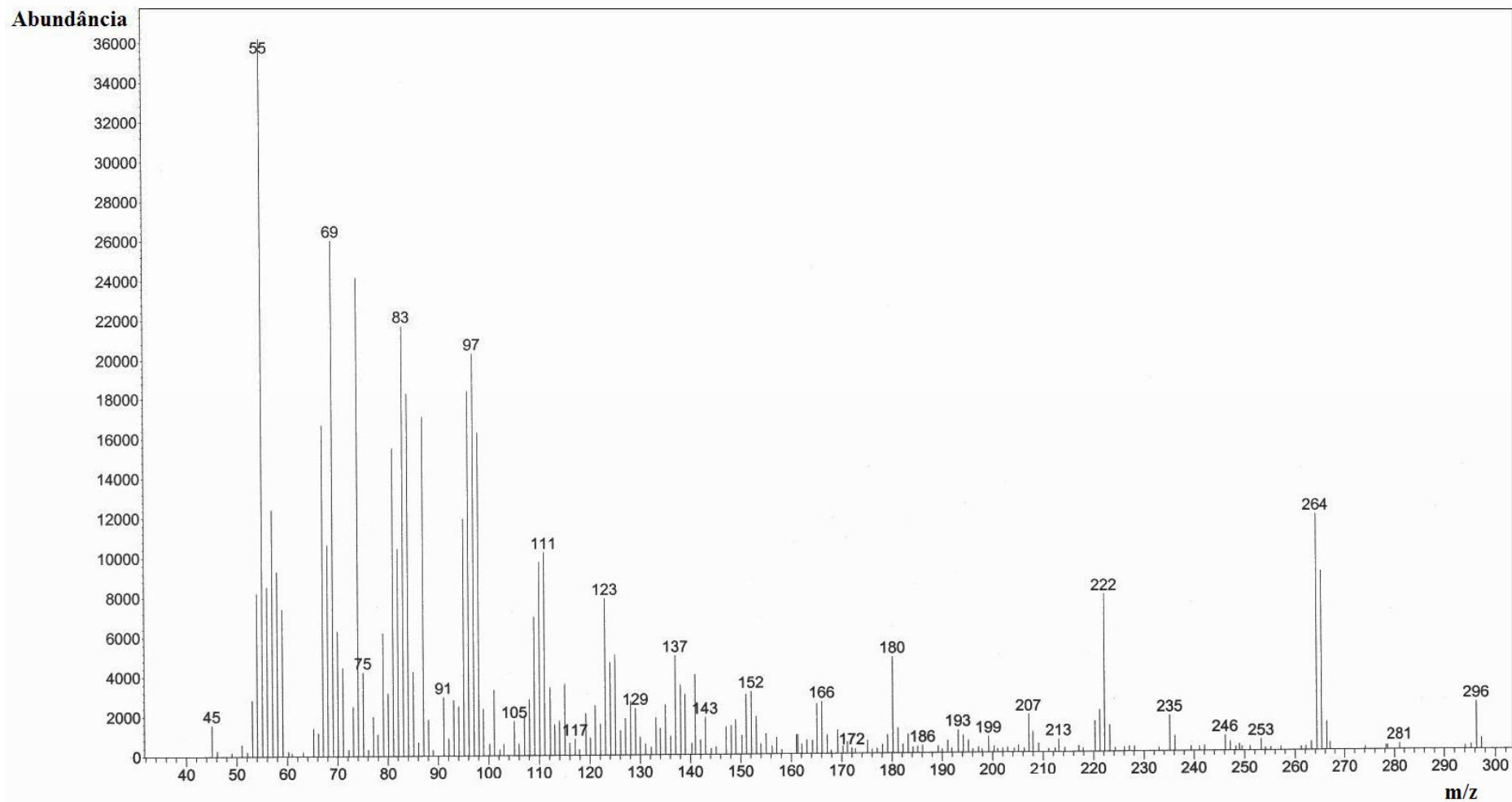


Figura 22B: Espectro de massas do octadecenoato de metila (posição da liga dupla não determinada)