

Capítulo 2: Possíveis contribuições de fontes de combustão na composição do sedimento superficial de rios e lagos no trecho Coari-Manaus

Resumo: Realizou-se investigação de hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no sedimento superficial de rios e lagos da Amazônia Central (Coari-Manaus) e em área industrial de Manaus, avaliando fontes integrantes de combustão com o uso de análises estatísticas e associações com metais-traço. Nenhuma concentração obtida, dos parâmetros analisados, ultrapassou os limites de referência (TEL e PEL) obtendo-se um máximo de $148 \mu\text{g g}^{-1}$ de hidrocarbonetos saturados e 774 ng g^{-1} de HPA, sendo o perileno como o HPA de maior contribuição (70%). O metal-traço com maior concentração foi o Zn com um máximo de $147 \mu\text{g g}^{-1}$. A partir do conjunto de dados em 15 amostras de sedimento foi possível estabelecer dados basais para integrar o banco de dados do projeto PIATAM. Apesar da grande contribuição biogênica proveniente da floresta, foi possível identificar compostos pirogênicos originados da combustão de biomassa usando índices diagnósticos. Foram observadas fontes sobrepostas de hidrocarbonetos e indicação de diagêneses recente.

Palavras-chave: hidrocarbonetos, metais, combustão de biomassa, diagênese.

2.1. Introdução

Os hidrocarbonetos, comumente encontrados no ambiente, podem ser derivados de processos naturais ou introduzidos no ambiente por atividades antropogênicas. Os grupos de compostos mais citados para avaliação ambiental são os dos hidrocarbonetos saturados e os dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

Os hidrocarbonetos saturados apresentam compostos de cadeia aberta, chamados de alifáticos, e compostos de cadeia fechada, como tri, tetra e pentaciclos terpenos. Esses compostos, quando de origem natural (biogênica), são produzidos por microorganismos em ambiente marinho e terrestre e a partir de plantas vasculares, fitoplâncton e algas. Alcanos de origem terrestre apresentam cadeia carbônica longa de maior peso molecular, com predominância de número

ímpar de carbono, destacando-se os n-alcenos n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁. Geralmente a predominância do isoprenóide pristano em relação a fitano sugere origem fitoplanctônica (Simoneit et al., 1991). Os hidrocarbonetos saturados proveniente de algas também contribuem com predominância de número ímpar de carbono com predominância de n-C₁₇, n-C₁₉ e n-C₂₁ (Bieger et al., 1997).

A presença de material petrogênico em água ou sedimento é revelada, em média, por predominância de alcanos com até 40 carbonos na cadeia. Destes, os compostos menores que n-C₁₄, em geral, são perdidos por evaporação e o restante se compõe das seguintes características: 1) maior abundância de compostos de menor peso molecular, mas sem predomínio entre compostos de número ímpar e par de carbono; 2) marcante presença de mistura complexa não resolvida (MCNR) que é constituída por centenas de hidrocarbonetos saturados, que contêm ramificações e ciclos, presentes em petróleo, e que apresenta relativa resistência à biodegradação, gerando uma MCNR monomodal (apenas uma elevação na linha de base de n-C₁₈ a n-C₃₅, produzida pela presença de degradação de óleo por bactérias) ou MCNR bimodal (contendo uma segunda elevação de n-C₁₆ a n-C₂₂, atribuída à degradação da matéria orgânica por atividade bacteriana); 3) a presença dos isoprenóides, com predominância de fitano em relação a pristano (Blumer & Sass 1972; Wang, et al., 1999; Aboul-Kassim & Simoneit, 2001).

Para diferenciar a origem dos hidrocarbonetos saturados, além das principais características, já citadas, são calculadas razões entre as concentrações dos compostos, estabelecendo-se índices diagnosticos (Colombo et al, 1989). O índice preferencial de carbono (IPC) é uma das formas adequadas de diagnosticar a origem de hidrocarbonetos, e é obtido pela razão do somatório dos n-alcenos ímpares sobre o somatório dos n-alcenos pares (Clark & Blumer, 1967). Quando há predominância de material originado de plantas terrestres, o ICP fica entre 4-7 e, quando de origem petrogênica, o ICP apresenta valor próximo de 1.

Quando os hidrocarbonetos saturados de origem biogênica ou petrogênica passam pela queima (combustão de biomassa ou de combustível fóssil), as identidades características de cada origem são encontradas em material particulado na atmosfera ou no sedimento, após deposição atmosférica (Peters et al, 2004).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), compostos com dois ou mais anéis aromáticos fundidos, são compostos de grande interesse para o controle dos níveis de concentração no ambiente, pois apresentam atividades carcinogênica e mutagênica nos organismos (USEPA, 1984).

Os HPA, assim como os hidrocarbonetos saturados, apresentam características predominantes conforme sua origem (Aboul-Kassim & Simoneit, 2001), por exemplo:

- Os HPA formados em processos de combustão incompleta da matéria orgânica natural e fóssil, em altas temperaturas, são os de fontes pirogênicas. Estes são caracterizados pela predominância de compostos não substituídos em relação aos seus homólogos alquilados, assim como pela predominância dos compostos de maior peso molecular, de 4-6 anéis aromáticos;
- Quando compostos de origem petrogênica, ou seja, quando os compostos são originados de maturação lenta da matéria orgânica, há predominância de HPA de 2-3 anéis e presença de isômeros alquilados com concentrações superiores ao do homólogo não alquilado, e cujas distribuições (C_0 , C_1 , C_2 e C_3) se apresentam segundo a forma de um sino ou de uma gaussian;
- Os HPA naturais, ou de origem diagenética, são produzidos pela degradação de precursores naturais durante a diagênese da matéria orgânica. Também há a presença do perileno como o HPA de maior intensidade. No entanto, o perileno é também produzido em processos de combustão, por isso não pode ser analisado isoladamente como critério de identificação de fonte.

Os índices de diagnóstico calculados pelas razões das concentrações de HPA são bastante utilizados para identificar a origem destes compostos no ambiente. Segundo Baumard et al. (1999), a relação do percentual de perileno sobre o Σ HPA de m/z 252 pode ser usada como índice para indicar a origem biogênica. O perileno com contribuição >10% indica fonte biogênica.

Além desse índice, existem outros, que são freqüentemente aplicados na indicação da origem pirogênica de HPA. Estes índices são: razões entre o somatório de HPA parentais (sem ramificações) de 3-6 anéis sob o somatório de 5 séries de HPA alquilados (Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq) (Wang et al., 1999); razão entre isômeros do dimetilfenantreno, encontrados em maior intensidade em queima de biomassa (1,7DMFen) e queima de combustível fóssil (2,6DMFen).; e ainda outros índices envolvendo HPA parentais e seus homólogos alquilados, como $Fl/(Fl+Pi)$, $C_0(C_0+C1)Fl/Pi$; $C_0(C_0+C1)Fen/A$ e $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$ (Yunker et al., 2002; Yan et al., 2005). Todos os índices utilizados neste trabalho estão descritos no Anexo VI.

Associações entre carbono orgânico, hidrocarbonetos e metais no sedimento podem ser utilizadas como estratégia na investigação da origem dos hidrocarbonetos, principalmente no que diz respeito ao registro de combustão.

Alguns metais apresentam-se predominantes dependendo da origem de emissão, por exemplo, o chumbo (Pb), o vanádio (V) e níquel (Ni) são encontrados com abundância em petróleo e seus derivados, os quais são lançados no ambiente atmosférico após a queima de motores a combustão. As emissões industriais também contribuem fortemente com os níveis de metais traço no ambiente. O zinco (Zn) e o cobre (Cu) são metais que predominam na composição biogênea, diferenciada pelo tamanho da partícula, de material particulado atmosférico, em estudos realizados na Amazônia (Artaxo & Hansson, 1995; Yamasoe *et al.*, 2000; Monaci *et al.* 2000; Nadal *et al.* 2004; Bosco *et al.* 2005; Brandão *et al.* 2007).

Este trabalho foi realizado em uma área de grande interesse ambiental, já que o rio Solimões tem um papel relevante na vida da região atuando com sua intensa dinâmica de deposição sedimentar (Ferreira, 1999; Moreira-Turcq, 2004) prestando importante contribuição para a agricultura da várzea local. Além disso, o curso de suas águas é uma das principais rotas de transporte para outras cidades, além de ser utilizado como meio de transporte para a indústria do petróleo na região (Rivas & Freitas, 2003). A área de principal atuação de transportes da indústria do petróleo no rio Solimões é o trecho entre as cidades Coari e Manaus, que corresponde a 400 km do rio, no qual estão presentes os sensíveis ecossistemas de várzea da Amazônia Central.

Este trabalho foi realizado dentro da área de atuação do projeto PIATAM III (Potenciais impactos e riscos ambientais da indústria do petróleo e gás no Amazonas), que é um projeto multidisciplinar de monitoramento das áreas de atuação da Petrobras. O projeto PIATAM, em geral, tem como interesse conhecer parâmetros relacionados às ciências ambientais e aos aspectos socioeconômicos das comunidades que vivem na sua área de atuação (www.piatam.ufam.edu.br; Figueira, 2005). Para o projeto é de extrema importância a ocorrência do registro dos dados ambientais para composição de série histórica.

Os objetivos deste trabalho foram estabelecer os dados basais para hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos) e metais (Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, V, Zn, Fe, Mn e Al) na região de estudo e determinar a origem desses compostos no ambiente estudado. Para tal, utilizou-se as concentrações obtidas para hidrocarbonetos saturados e aromáticos em sedimentos, índices diagnóstico e análise estatística com correlações entre hidrocarbonetos com os metais traço analisados.

2.2. Área de estudo

A área de atuação do PIATAM engloba um percurso de 400 km ao longo do rio Solimões, no trecho compreendido entre as cidades de Coari (S03'39", W63'33")

e Manaus (S03'05", W60'03") (Figura 2.1). Na cidade de Coari, existe um terminal da Petrobras que recebe óleo e gás da Unidade de Produção de Urucu da Petrobras. Ali, navios petroleiros são abastecidos e transportam óleo e gás até a cidade de Manaus, onde se localiza a Refinaria Isaac Sabbá (REMAN).

As excursões de coleta e levantamento de dados multidisciplinares do PIATAM têm duração de 10 dias, durante os períodos hidrológicos da região (enchente, cheia, vazante e seca dos rios). As coletas de sedimento superficial foram realizadas no período de cheia (junho-2005, coleta I) e períodos de seca dos rios (novembro-2005, coleta II). Durante a coleta I, no rio Solimões, os locais de amostragem variam as profundidades de 22 a 64 m, enquanto que nos lagos as profundidades de amostragem oscilaram entre 6,5 e 14 m. Na coleta II, a profundidade do rio Solimões variou de 17 – 25 m, e os lagos tiveram uma variação de 0,5 – 8 m de profundidade.

Vale ressaltar que o nível das águas no período de seca de 2005 resultou do menor índice pluviométrico dos últimos 40 anos, segundo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. O que foi um evento climático atípico na região, alterando completamente as condições visuais padrão, do normalmente observado no período da seca dos corpos d'água, resultando inclusive em uma maior mortalidade de peixes pelo baixo nível de água nos lagos (Nobre, 2005).

A partir das 9 comunidades, que são estações determinadas no PIATAM, os pontos de coleta (Tabela 2.1) de sedimento superficial foram estabelecidos em função dos pontos predeterminados pela equipe de limnologia do projeto. As estações estão assim distribuídas ao longo do trecho: 8 amostras em lagos situados próximos às regiões onde são realizadas as atividades de agricultura e pesca em cada comunidade; 5 amostras ao longo do rio Solimões, próximas a algumas comunidades; um ponto na foz do rio Purus, para monitorar a entrada deste no rio Solimões; e, uma última amostra, na foz do rio Urucu, que desemboca no lago de Coari. Nas proximidades do rio Urucu, a montante da sua foz, situa-se a Unidade de Produção de Urucu. Além das estações associadas ao projeto PIATAM, também foram coletadas uma amostra de óleo da Unidade de Produção de Urucu e cinco amostras de sedimento superficial no Igarapé do Quarenta (S03'07", W59'33"), que sofre grande influência antropogênica por atravessar a área industrial de Manaus e receber esgotos domésticos (Waichman & Borges, 2003).

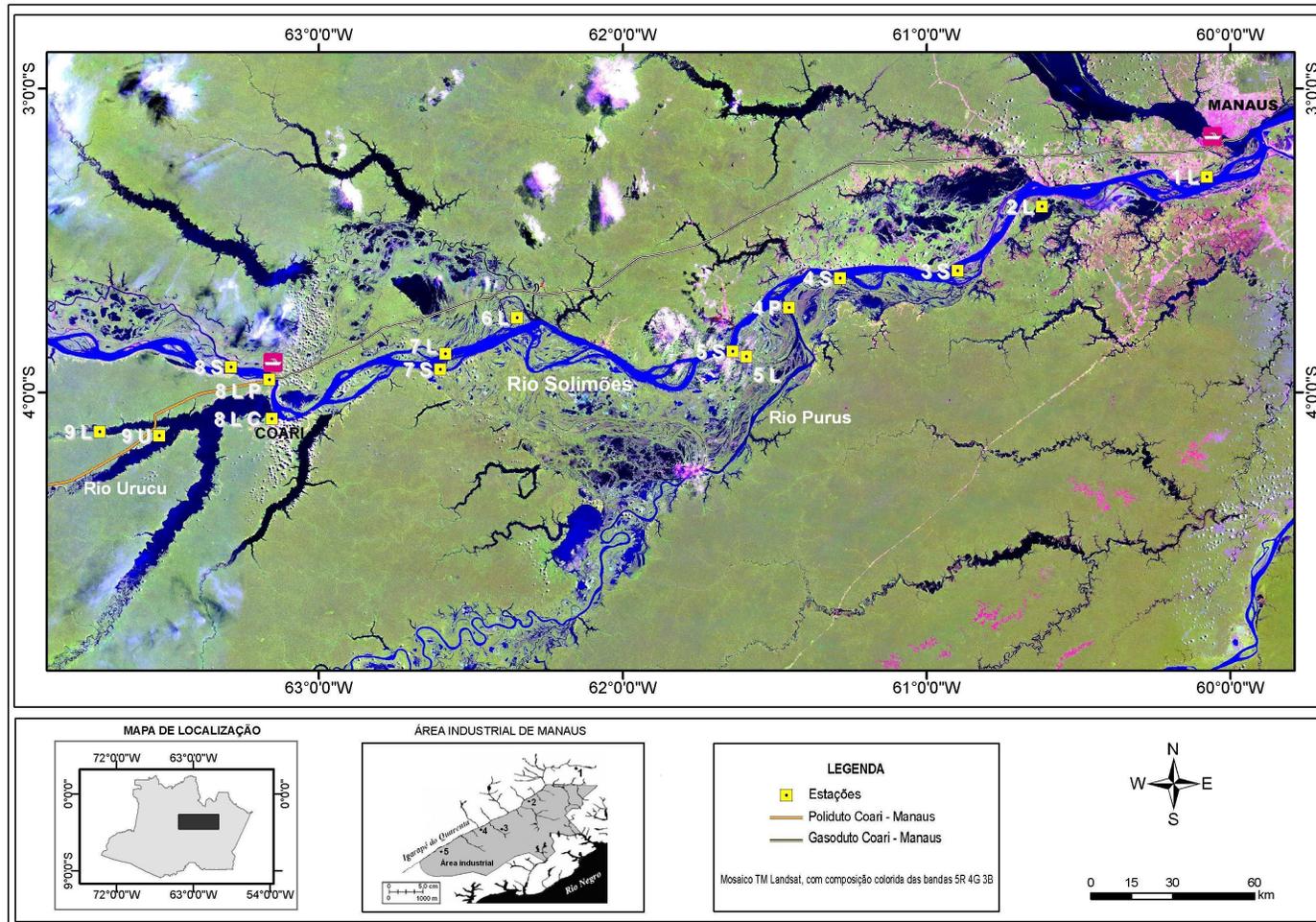


Figura 2.1: Área de estudo no rio Solimões, trecho Coari-Manaus (Fonte: imagem Landsat 5/TM, Projeto PIATAM).

Tabela 2.1: Pontos de amostragem de sedimento superficial.

Pontos Piatam e comunidades	Código* de amostras	Local de amostragem	Coordenadas	
PT1 – Sta. Luzia do Baixio	1L	Lg. do Baixio	S 03°17'25,3"	W 60°4'37,2"
PT 2 – N. Sra. das Graças	2L	Lg. Preto	S 03°21'03,9"	W 60°37'30,4"
PT 3 – N. Sra. de Nazaré	3S	Rio Solimões	S 03°38'15,6"	W 60°56'41,6"
PT 4 – Bom Jesus	4P	Rio Purus	S 03°36'35,5"	W 61°15'44,8"
	4S	Rio Solimões	S 03°42'44,7"	W 61°27'27,2"
PT 5 – Sto. Antônio	5L	Lg. Anana	S 03°54'21,8"	W 61°40'47,8"
	5S	Rio Solimões	S 03°50'48,8"	W 61°40'18,5"
PT 6 – Matrinxã	6L	Lg. do Araçá	S 03°45'17,6"	W 62°20'53,9"
PT 7 – Lauro Sodré	7L	Lg. do Maracá	S 03°50'29,9"	W 62°34'28,9"
	7S	Rio Solimões	S 03°51'17,9"	W 62°34'39,5"
PT 8 – Esperança II	8LP	Lg. do Poraquê	S 03°57'33,4"	W 63°9'48,1"
	8S	Rio Solimões	S 03°57'34,4"	W 63°8'29"
	8LC	Lg. Coari	S 03°39'29,5"	W 63°33'6"
PT 9 – Sta. Luzia do Buiçuzinho	9L	Lg. Aruã	S 04°6'7,7"	W 63°33'6"
	9U	Rio Urucu	S 04°7'17,3"	W 63°29'29,7"

Códigos com: L (referente a localização em lagos); S (referente a localização no rio Solimões); P (ponto na foz do rio Purus); U (ponto da foz do rio Urubu).

2.3. Métodos Experimentais

2.3.1 Amostragem

A amostragem de sedimento, no trecho Coari-Manaus, foi realizada em duas campanhas, junho e novembro de 2005, períodos de cheia e seca dos corpos d'água, respectivamente. Foram retirados os primeiros 5 cm de sedimento coletados com amostrador de aço inoxidável "Van Veen". As amostras foram devidamente armazenadas para cada tipo de análise: em marmitas de alumínio descontaminadas para análise de compostos orgânicos; em tubos de polipropileno para análise de metais; e em sacos plásticos para análise granulométrica. Em seguida as amostras foram congeladas em freezer a -20° C. O mesmo procedimento de amostragem foi realizado para os sedimentos superficiais da área industrial de Manaus que foram coletados em novembro de 2004.

2.3.2 Metodologia

2.3.2.1 Determinações auxiliares

Estas determinações servem para auxiliar a caracterização física e química do sedimento e a interpretação de resultados. No momento da amostragem, foram feitas medições de pH e Eh, usando eletrodo combinado para pH (medidor DIGIMED), e de platina para Eh (ORION 250A), e foram introduzidos nas amostras.

Foram realizadas análises em triplicada de carbono orgânico (C_{org}) usando de

2 a 10 mg de sedimento liofilizado, utilizando auto-analisador de carbono total Shimadzu TOC-5000^A, com módulo para amostras sólidas modelo SSM-5000A. As curvas analíticas foram feitas com soluções de concentrações conhecidas de padrão de ftalato de potássio.

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Sedimentar do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, pelo método de difração a laser com equipamento CILAS 1064. Realizou-se medição em meio líquido, após tratamento com água oxigenada para a retirada da matéria orgânica, e pirofosfato de sódio como agente dispersante.

2.3.2.2 Análise de hidrocarbonetos

Foram utilizados 20 g de sedimento liofilizado e devidamente homogeneizado. Em seguida, procedeu-se à extração dos compostos em Soxhlet, com adição dos padrões sub-rogados para controlar a eficiência do método (d-C₁₆ e d-C₃₀ para os hidrocarbonetos alifáticos e p-terfenil-d₁₄ para os HPA). A extração foi realizada em Soxhlet por 24h com mistura de 100 mL de diclorometano e 100 mL de acetona (1:1) (baseado no método EPA 3540).

Após extração e concentração do extrato, os processos de limpeza do mesmo e fracionamento foram realizados em coluna de cromatografia líquida de vidro com 1,3 cm de diâmetro interno, com 11g de sílica gel ativada, 1 g de alumina 5% desativada (p/v) e 1 g de sulfato de sódio e cobre ativado. A primeira fração contendo os compostos saturados foi eluída com 75 mL de hexano, e a segunda fração contendo os compostos aromáticos foi eluída com 55 mL de mistura (1:1) de hexano e diclorometano. A concentração dos extratos e frações foi realizada em evaporador rotativo e fluxo contínuo de nitrogênio.

2.3.2.3 Hidrocarbonetos saturados

Os hidrocarbonetos saturados recolhidos na primeira fração foram transferidos para balão volumétrico de 1,0 mL, adicionando-se o padrão interno d-C₂₄ a 2500 ng mL⁻¹. A determinação analítica se deu por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama de hidrogênio (CG-DIC), em instrumento Thermo modelo Focus GC, utilizando coluna capilar HP5 (30 m x 0,32 mm, 0,25 µm). As condições instrumentais otimizadas para análise cromatográfica foram as seguintes:

- Gás carreador hélio a 2,0 mL min⁻¹;

- Injetor a 290 °C;
- Detector a 300 °C;
- Condições de temperatura da coluna:
 - Temperatura inicial em 50 °C, permanecendo por 0,75 min para, então, atingir 80 °C a 20 °C min⁻¹, elevando-se em seguida a temperatura final de 310 °C a 6 °C min⁻¹, permanecendo em isoterma por 20 min.

Os alifáticos foram quantificados usando-se soluções de concentrações conhecidas de n-alcenos (n-C₁₂ a n-C₄₀), incluindo os isoprenóides pristano e fitano e padrões deuterados. Na análise dos n-alcenos individuais, o limite de quantificação foi de 14,5 ng g⁻¹ de sedimento seco (para 20 g de sedimento). A recuperação do padrão sub-rogado adicionado à amostra antes da etapa de extração variou de 71,8-115%. Para os hidrocarbonetos alifáticos, fez-se a quantificação através de fator de resposta relativo (*RRF*):

$$RRF = \frac{Ac}{Api} \times \frac{Cpi}{Cc}$$

Onde, *Ac* é a área do pico do analito, *Api* é a área do pico do padrão interno, *Cpi* é a concentração conhecida do padrão interno, e *Cc*, a concentração do composto analito.

2.3.2.4 Hidrocarbonetos aromáticos

Os compostos aromáticos, que são eluídos na fração 2, foram transferidos para balão volumétrico de 1,0 mL, adicionando-se os padrões internos deuterados (naftaleno-d8, acenafteno-d10, fenantreno-d10, criseno-d12 e perileno-d12), à concentração fixa de 100 ng mL⁻¹. A determinação deu-se por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) (EPA 8270D modificado) utilizando-se um instrumento de marca ThermoFinnigan modelo GC, PolaresQ do tipo *ion trap*. A coluna capilar utilizada foi uma J&W DB5msMSD (30 m x 0,25 mm, 0,25 μm). As condições instrumentais de análise foram as seguintes:

- Gás carreador hélio a 2,0 mL min⁻¹;
- Injetor a 250 °C;
- Condições de temperatura da coluna capilar:
 - programação de temperatura em 50 °C inicial, permanecendo por 5 min para, então, atingir 80 °C a 5 °C min⁻¹, elevando-se a uma temperatura final de análise de 280 °C a 6 °C min⁻¹, e permanecendo isoterma por 20

min.

- Fonte de ionização a 200 °C;
- Full scan: 55-450 u.m.a.;
- Scan time: 0,45 seg
- Energia do feixe de elétrons: 70 eV;
- Corrente de emissão: 250 A

A quantificação foi realizada utilizando-se soluções de concentrações conhecidas (5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 e 1000 ng mL⁻¹) de HPA contendo: naftaleno (N), acenaftileno (Aceft), acenafteno (Ace), fluoreno (F), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), fluorantreno (Fl), pireno (Pi), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluorantreno (BbFl), benzo(k)fluorantreno (BkFl), benzo(e)pireno (BePi), benzo(a)pireno (BaPi), indeno(1,2,3-cd)pireno (Ipi), Dibenzo(ah)antraceno (DbahA), benzo(ghi)perileno (BghiPe), perileno (Pe), dibenzotiofeno (DBT), 1 metilnaftaleno (1MN), 2 metilnaftaleno (2MN), 2,6 dimetilfenantreno (2,6DMFen) 1,7 dimetilfenantredno (1,7DMFen,) e os padrões internos deuterados. As quantificações foram baseadas na padronização interna.

Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos alquilados (C₂ naftalenos (C₂N), C₃ naftalenos (C₃N), C₄ naftalenos (C₄N), C₁ fluorenos (C₁F), C₂ fluorenos (C₂F), C₃ fluorenos (C₃F), C₁ dibenzotiofenos (C₁DBT), C₂ dibenzotiofenos (C₂DBT), C₃ dibenzotiofenos (C₃DBT), C₁ fenantrenos (C₁Fen), C₂ fenantrenos (C₂Fen), C₃ fenantrenos (C₃Fen), C₄ fenantrenos (C₄Fen), C₁ crisenos (C₁Cri), C₂ crisenos (C₂Cri)) as determinações foram realizadas com base no fator de resposta do seu composto não alquilado.

Para a fração de compostos aromáticos, obteve-se limite de quantificação de 0,25 ng g⁻¹ de sedimento seco (para 20 g de sedimento) e recuperação entre 83,9-115% do padrão sub-rogado, adicionado à amostra antes da extração.

Como parte do controle da qualidade analítica da fração aromática, foi analisado material de referência certificado de sedimento – MRC NIST 1944. A Tabela 2.3 apresenta os resultados obtidos, mostrando uma recuperação em relação aos valores esperados de 64,5 a 95,7%.

Todos os compostos aromáticos quantificados estão listados na Tabela 2.2, com suas respectivas abreviações, m/z, números de anéis aromáticos e fórmulas químicas, utilizados no decorrer deste trabalho.

Tabela 2.2: Lista de HPA e homólogos alquilados analisados.

Compostos	Código	m/z	Nº aneis	Fórmula
Naftaleno	N (C ₀)	128	2	C ₁₀ H ₈
1metilnaftaleno (1MN)	C ₁ N	142	2	C ₁₁ H ₁₀
2metilnaftaleno (2MN)				
C ₂ naftalenos	C ₂ N	156	2	C ₁₂ H ₁₂
C ₃ naftalenos	C ₃ N	170	2	C ₁₃ H ₁₄
C ₄ naftalenos	C ₄ N	184	2	C ₁₄ H ₁₆
Acenaftileno	Aceft	152	3	C ₁₂ H ₈
Acenafteno	Ace	154	3	C ₁₂ H ₁₀
Fluoreno	F (C ₀)	166	3	C ₁₃ H ₁₀
C ₁ fluorenos	C ₁ F	180	3	C ₁₄ H ₁₂
C ₂ fluorenos	C ₂ F	194	3	C ₁₅ H ₁₄
C ₃ fluorenos	C ₃ F	208	3	C ₁₆ H ₁₆
Fenatreno	Fen (C ₀)	178	3	C ₁₄ H ₁₀
C ₁ fenantrenos	C ₂ Fen	192	3	C ₁₅ H ₁₂
C ₂ fenantrenos	C ₃ Fen	206	3	C ₁₆ H ₁₄
C ₃ fenantrenos	C ₄ Fen	220	3	C ₁₇ H ₁₆
C ₄ fenantrenos	C ₄ Fen	234	3	C ₁₈ H ₁₈
1,7 dimetilfenantreno	1,7DMFen	206	3	C ₁₆ H ₁₄
2,6+3,5 dimetilfenantreno	2,6DMFen	206	3	C ₁₆ H ₁₄
Antraceno	A	178	3	C ₁₄ H ₁₀
Fluoranteno	Fl	202	4	C ₁₆ H ₁₀
Pireno	Pi (C ₀)	202	4	C ₁₆ H ₁₀
C ₁ pirenos	C ₁ Pi	216	4	C ₁₇ H ₁₂
C ₂ pirenos	C ₂ Pi	230	4	C ₁₈ H ₁₄
Benzo(a)Atraceno	BaA	228	4	C ₁₈ H ₁₂
Criseno	Cri (C ₀)	228	4	C ₁₈ H ₁₂
C ₁ crisenos	C ₁ Cri	242	4	C ₁₉ H ₁₄
C ₂ crisenos	C ₂ Cri	256	4	C ₂₀ H ₁₆
Benzo(b)fluoranteno	BbFl	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(k)fluoranteno	BkFl	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(a)pireno	BaPi	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Perileno	Pe	252	5	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pireno	lpi	276	6	C ₂₂ H ₁₂
Benzo(g,h,i)perileno	BghiPe	276	6	C ₂₂ H ₁₂
Dibenzo(a,h)antraceno	DBahA	278	5	C ₂₂ H ₁₄
Dibenzotiofeno	DBT (C ₀)	184	3	C ₁₂ H ₈ S
C ₁ dibenzotiofenos	C ₁ DBT	198	3	C ₁₃ H ₁₀ S
C ₂ dibenzotiofenos	C ₂ DBT	212	3	C ₁₄ H ₁₂ S
C ₃ dibenzotiofenos	C ₃ DBT	226	3	C ₁₅ H ₁₄ S

Tabela 2.3: Valores de concentração (ng g⁻¹) de HPA em MRC NIST 1944.

Compostos	Valor MRC esperado	Média de valores encontrado	% Rec
F	5270 ± 220	3959 ± 344	75,1
A	1770 ± 330	1316 ± 85,3	74,3
Fl	8920 ± 320	5753 ± 436	64,5
Pi	9700 ± 420	6467 ± 654	66,7
BaA	4720 ± 110	3991 ± 350	84,6
Cri	4860 ± 100	4611 ± 380	94,9
BkFl	2300 ± 200	2201 ± 219	95,7
BaPi	4300 ± 130	3137 ± 224	73,0
Pe	1170 ± 240	1049 ± 70,8	89,6
lpi	2780 ± 100	1998 ± 159	71,9

2.3.2.5 Análise de metais

Para a análise de metais (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, V, Fe, Mn e Al), utilizou-se 1 g de sedimento liofilizado, que passou pelos seguintes processos: a) lixiviação com 10 mL de ácido nítrico por 24 h; b) aquecimento em chapa a 80 °C por 2 h; c) adição de 2 mL de peróxido de hidrogênio, permanecendo na chapa aquecedora a 80 °C por mais 10 min; d) adição de 8 mL de água MILLI-Q para completar um volume de 20 mL; e) centrifugação por 5 min para separação do sobrenadante; f) diluição do sobrenadante antes da análise dos elementos.

A determinação de metais como Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e V foi realizada por ICP-MS, com a utilização de instrumento da Perkin-Elmer Sciex ELAN™ 5000^a em fluxo de argônio. Fez-se a calibração usando injeção em fluxo de padrão interno (Rh-103) e solução com concentração, conhecida com isótopos (Cd-114, Pb-208, Zn-66, Ni-60 e V-51) dos elementos de interesses. Elementos em maiores concentrações nas amostras foram determinados por ICP-OES, como Fe, Mn, Al e Cr em suas respectivas faixas espectrais, 259,939 nm, 257,610 nm, 396,153 nm e 267,716 nm (Miekeley et al., 1998 e 1996). Para o acompanhamento dos métodos de análises nos sedimentos, foram realizadas determinações em material de referência (MESS1 – Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals, Canada (1987), ver Anexo IV). Os limites de quantificação do método variaram de 0,01 a 0,08 µg g⁻¹.

2.3.2.6 Análise estatística

O conjunto de dados foi avaliado através de análises estatísticas utilizando teste de correlações de Pearson e Spearman, Kruskal-Wallis, Mann-Whitney U, análise fatorial e análise do componente principal (PCA), após normalização de Kaiser. Foi utilizado o programa Statistical 6.0.

2.4. Resultados e discussão

A discussão dos resultados para sedimento superficial está dividida em subitens, que incluem os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos e os metais traços, além de algumas características do sedimento no trecho Coari-Manaus.

A Tabela 2.4 mostra algumas características físicas e químicas do sedimento, obtidas na primeira e na segunda coleta. A composição granulométrica mostra que a fração de finos (silte e argila) predomina, com percentual médio de 99,5%. A

fração de finos contribui para um ambiente propício a ligações com compostos, tanto orgânicos como inorgânicos (Ferreira, 1999).

Os valores de pH e o potencial de oxirredução (Eh) apresentaram variação entre as duas épocas de coleta. O pH em geral, mostrou um aumento da coleta I para a coleta II, provavelmente devido ao nível baixo das águas e a processos produtivos primários. Os rios que têm origem na Cordilheira dos Andes carregam maiores teores de sais e grande quantidade de material em suspensão, constituído principalmente de óxidos, hidróxidos, quartzo (SiO_2) e caulinita ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$), os quais são abundantes na composição geoquímica dos sedimentos do rio Solimões (Sioli, 1957; Gibbs, 1967). O Eh, calculado a partir do potencial medido no sedimento, apresenta variação nas duas épocas de coletas, demonstrando um ambiente oxidativo na época de cheia e, na época de seca em algumas estações, um ambiente redutor. Essa condição não favorece a biodegradação de alguns compostos orgânicos e reduz a biodisponibilidade, por exemplo, de metais.

Tabela 2.4: Características físicas e químicas do sedimento superficial.

Estações	% Finos	Coleta I			Coleta II		
		%C _{org}	pH	Eh	%C _{org}	pH	Eh
1L	99,8	1,76	6,78	322	2,61	6,34	506
2L	97,1	15,2	6,14	376	14,4	6,46	503
3S	99,8	0,55	5,4	576	0,35	6,80	577
4P	100	0,58	6,85	532	0,79	6,94	543
4S	100	1,38	5,69	637	4,84	7,20	488
5L	100	1,35	6,08	525	1,57	7,03	-271
5S	100	0,37	5,52	715	0,47	6,42	552
6L	100	5,38	6,38	312	3,70	7,00	-238
7L	100	0,56	6,48	255	2,47	6,71	-238
7S	100	2,39	6,41	508	0,98	6,30	530
8LP**	95,9	11,8	5,48	514	-	-	-
8S*	100	-	-	-	0,81	6,99	255
8LC	100	0,53	5,35	612	0,70	7,07	-229
9L	100	1,78	5,71	502	4,85	5,54	567
9U	100	2,95	6,12	476	3,27	6,95	300

* Não amostrado na coleta 1; ** Não amostrado na coleta 2.

O teor de C_{org} no sedimento apresentou maior variação entre as estações e época de coleta, com destaque para a estação 2L, com teor de C_{org} bastante elevado. Essa estação encontra-se no lago Preto, que, por não manter qualquer ligação com o rio Solimões, acumula matéria orgânica oriunda da vegetação local, que não é removida durante a cheia, como pode acontecer nos demais locais de coleta.

Dentre os parâmetros analisados acima, apenas a análise granulométrica foi feita para as amostras da área industrial, que apresentaram uma grande variabilidade na composição granulométrica. O percentual de finos é dado a seguir: IND1 (100%), IND2 (4,6%), IND3 (4,8%), IND4 (4,6%) e IND5 (24,0%). As concentrações de todos os compostos determinados nestas amostras da área industrial foram corrigidas para o percentual da fração de finos.

4.1 Hidrocarbonetos Saturados

Os somatórios das concentrações de hidrocarbonetos saturados – incluindo n-C₁₂ – n-C₄₀, pristano e fitano – apresentaram-se nas faixas de 1,20 a 148 µg g⁻¹ na coleta I, e de 0,82 a 59,5 µg g⁻¹ na coleta II. Nas amostras da área industrial, a variação foi de 45,6 a 1060 µg g⁻¹ (as concentrações dos hidrocarbonetos saturados podem ser vistas no Anexo I e os cromatogramas de análise no Anexo VI).

A avaliação da origem dos hidrocarbonetos incluiu a aplicação de razões diagnósticas, calculadas através do uso da concentração de alguns compostos (Colombo et al., 1989). Para os hidrocarbonetos saturados, as amostras de sedimento superficial do trecho Coari-Manaus mostraram perfil cromatográfico característico da presença de material originado de plantas vasculares terrestres (Tabela 2.5), com intensa predominância de n-alcanos ímpares de n-C₂₅ a n-C₃₅, apresentando n-C₂₉ como o n-alcano de maior concentração (C_{max}), e praticamente ausência de mistura complexa não resolvida (MCNR) (Figura 2.2a e 2.2b e todos os cromatogramas no Anexo VI), ou seja, a ausência de fontes petrogênicas em biodegradação. A relação ($\leq C_{20}/\geq C_{20}$) correspondente ao somatório das concentrações de hidrocarbonetos de menor peso molecular ($\leq C_{20}$) com o somatório das concentrações de maior peso molecular ($\geq C_{21}$) resultou em valores <1, o que indica alta incidência de compostos segregados por bactérias e plantas terrestres. Essa razão indica um principal aporte de hidrocarbonetos de origem biogênica. Quando não há contaminação por petróleo e/ou fração, os n-alcanos de menor peso molecular são perdidos durante intemperismo (evaporação/biodegradação) (Aboul-Kassim & Simoneit, 2001).

Foi observado em algumas amostras a presença dos isoprenóides pristano e fitano. As razões envolvendo estes compostos devem ser usadas com cautela e em conjunto com avaliação de outros marcadores biológicos como indicador de estados oxidativos ou redutores da diagênese. O pristano e o fitano são originados da decomposição da clorofila e podem representar o aporte de algas, diatomáceas e fitoplânctons. Aparecem comumente em sedimento marinho costeiro e também,

podem indicar contaminação petrogênica, pois estão presentes em petróleo. A razão de pristano sobre fitano (Pri/Fit) favorece a avaliação da origem de hidrocarbonetos, pois o pristano é mais associado à produção fitoplanctônica, enquanto que o fitano é mais associado à presença de material petrogênio (Wang et al., 1999).

Ao contrário do que se esperava, as amostras do trecho Coari-Manaus não mostraram destaque para os isoprenóides (Tabela 2.5). O pristano não predominou na razão Pri/Fit resultando em valores baixos. A razão do n-alcano C₁₇ com o isoprenóide pristano apresentou valor mais elevado pela predominância do n-alcano, o que poderia indicar a presença de material petrogênico (Peters et al., 2004), e no entanto, é provável que esse comportamento represente a influência de algas, sendo estas em abundância no ambiente natural do trecho Coari-Manaus.

Os resultados contraditórios destas razões devem-se a influência de material biogênico proveniente de algas que se mostra presente com uma distribuição característica de n-alcenos de baixo peso molecular, com predominância de ímpares e, em geral, destaque para n-C₁₇, n-C₁₉ e n-C₂₁. Pode-se observar nos cromatogramas expostos no Anexo VI, a maior intensidade do n-C₁₇ em algumas amostras, o qual tem origem biogênica de algas e não de material petrogênico, assim como pristano e fitano presentes nas amostras.

Deve-se haver muita cautela na interpretação de resultados para os isoprenóides no trecho Coari-Manaus. A presença de hidrocarbonetos saturados de origem biogênica provenientes algas confunde na avaliação da presença de pristano, fitano e n-alcenos de origem petrogênica. Para esse estudo é adequado a realização de um maior número amostral, potencializando a ação investigativa para esses compostos.

As amostras da área industrial apresentaram resultados coerentes para os isoprenóides onde a razão C₁₇/Pri apresentou valores baixos, indicando predominância do pristano, que pode ser associado a produção de algas favorecida pelo aporte de estógos domésticos no Igarapé do Quarenta.

O índice preferencial de carbono (IPC) é a razão do somatório dos n-alcenos ímpares sobre o somatório dos n-alcenos pares, calculado pela equação (Clark e Blumer, 1967) apresentada a seguir:

$$IPC_{a \rightarrow b} = 0,5x \left[\frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_a^{b-2} \text{pares}} + \frac{\sum_{a+1}^{b-1} \text{ímpares}}{\sum_{a+2}^a \text{pares}} \right] \quad \text{Onde a e b são compostos de cadeia carbônica par.}$$

Quando os hidrocarbonetos saturados são oriundos de plantas terrestres

vasculares, o valor de IPC fica em torno de 4-7. No trecho Coari-Manaus, o IPC ficou na faixa de 2,96-14,8 (Tabela 2.5). Os valores de IPC₂₂₋₃₆ confirmam a predominância de n-alcenos ímpares nas duas coletas. Os valores muito elevados de ICP, como observado nas amostras 4P, 4S, e 5S com valores a cima de 7, podem ser explicados pela possível presença de grande quantidade de material vegetal recente. Os valores elevados de IPC₁₆₋₂₂ retratam a presença de algas.

A distribuição de n-alcenos no sedimento do trecho Coari-Manaus compara-se à de aerossóis de fumaça de queimadas de floresta, coletados na Amazônia Central, estudados por Simoneit et al. (1990) e Abas et al. (1995), nos quais se observa predominância de compostos com maior peso molecular (n-C₁₉ a n-C₃₅) e com número de carbono ímpar, mas com IPC na faixa de 1,8-3,5. Essas características podem ser indicadoras de hidrocarbonetos provenientes de combustão de biomassa na atmosfera. Esses autores demonstram n-alcenos de origem natural, presente nas folhas das árvores, mas que escapam à combustão e permanecem associados ao particulado.

Parte da composição dos hidrocarbonetos saturados no sedimento da Amazônia Central, pode apresenta um componente de combustão de biomassa, ou seja, de partículas de aerossóis das fumaças de queimadas ocorridas na Amazônia. No entanto, é difícil distinguir a origem proveniente do material particulado (queima de biomassa) da do material que entra direto no ambiente aquático proveniente da floresta.

Quando existe contaminação petrogênica, o IPC aproxima-se de 1, o que é observado nas amostras da área industrial – com exceção da estação IND1, localizada em uma das nascentes do Igarapé do Quarenta, que ainda apresenta características de ambiente natural. A ocorrência de contaminação por petróleo ou por seus derivados pode ser confirmada pela presença da série homóloga completa de marcadores hopanos, C₂₇-C₃₅, completamente maturados. Uma explanação mais detalhada sobre estes marcadores moleculares pode ser vista no Capítulo 4.

Tabela 2.5: Índices de hidrocarbonetos saturados em amostras de sedimento superficial.

Estação	C _{max}	$\frac{\leq C_{20}}{\geq C_{21}}$	Pri/Fit	C ₁₇ /Pri	IPC	IPC _{C16-C22}	IPC _{C26-C36}	C _{max}	$\frac{\leq C_{20}}{\geq C_{21}}$	Pri/Fit	C ₁₇ /Pri	IPC	IPC _{C16-C22}	IPC _{C26-C36}
1L	C ₂₉	0,04	-	-	5,24	4,86	7,19	C ₂₉	0,06	0,89	7,49	6,02	2,84	6,57
2L	C ₂₉	0,04	0,31	7,98	3,02	2,48	5,15	C ₂₉	0,15	0,96	23,4	3,99	2,72	4,21
3S	C ₃₁	0,03	-	-	4,83	1,51	8,34	C ₂₉	0,14	0,63	1,00	1,38	1,03	1,39
4P	C ₃₁	0,02	-	-	8,00	-	8,82	C ₂₉	-	0,70	-	14,8	-	14,8
4S	C ₂₉	0,02	-	-	6,42	4,54	8,84	C ₃₁	-	-	-	9,38	-	9,38
5L	C ₂₉	0,08	-	-	4,87	3,53	7,75	C ₂₉	0,13	2,00	3,64	5,13	3,47	5,36
5S	C ₂₉	-	-	-	4,69	-	7,74	C ₂₉	-	-	-	7,82	-	7,82
6L	C ₃₁	0,13	0,39	7,93	4,74	3,02	6,68	C ₂₉	0,12	0,44	8,44	5,44	7,32	5,15
7L	C ₂₉	0,09	-	-	3,91	2,79	6,31	C ₂₉	0,06	-	-	4,82	2,73	5,09
7S	C ₃₁	-	-	-	7,71	-	10,6	C ₃₁	-	-	-	2,96	-	2,94
8LP	C ₃₁	0,04	-	-	3,37	1,82	5,26	-	-	-	-	-	-	-
8S	-	-	-	-	-	-	-	C ₂₉	0,03	-	1,47	2,14	1,75	2,11
8LC	C ₂₉	-	-	-	6,19	-	8,51	C ₃₁	0,20	-	12,4	5,83	13,9	4,94
9LA	C ₃₁	0,03	1,06	2,86	4,29	4,63	5,35	C ₃₁	0,06	0,53	7,13	4,92	3,32	5,07
9U	C ₃₁	0,02	-	-	3,56	3,46	4,35	C ₃₁	0,03	-	-	4,89	3,52	4,99
IND1	C ₃₁	0,03	1,44	0,03	5,54	1,07	6,45							
IND2	C ₃₀	0,17	1,00	0,17	1,05	1,45	0,96							
IND3	C ₃₁	0,40	-	0,45	1,47	1,31	1,54							
IND4	C ₃₀	0,39	1,87	0,40	1,27	1,71	1,14							
IND5	C ₃₀	0,35	1,49	0,35	1,13	1,34	1,06							

Onde: C_{max}: n-alcano de maior concentração; $\frac{\leq C_{20}}{\geq C_{21}}$: cadeia de n-alcano de menor peso molecular com número de carbonos menor ou igual a n-C₂₀; $\frac{\leq C_{21}}{\geq C_{21}}$: cadeia de n-alcano de maior peso molecular com número de carbonos maior ou igual a n-C₂₁; Pri: pristano; Fit: fitano; IPC: índice preferencial de carbono.

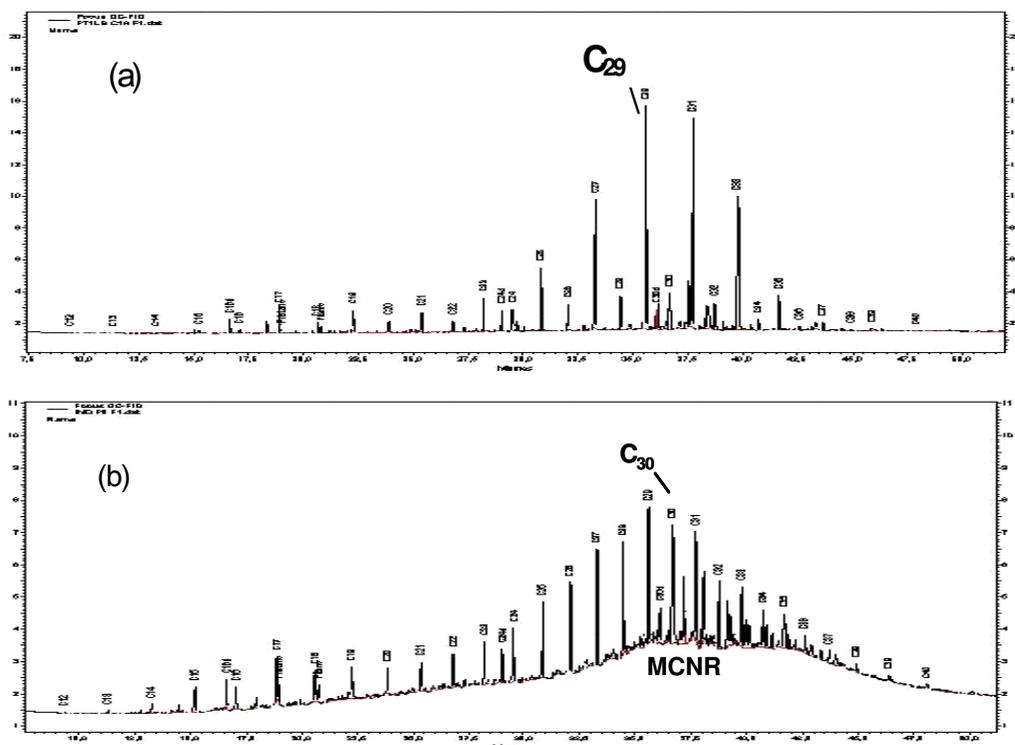


Figura 2.2: Cromatogramas: (a) trecho Coari-Manaus -1L, coleta 1 e (b) área industrial - IND2.

Nas amostras do trecho Coari-Manaus, onde os hidrocarbonetos biogênicos são predominantes. A análise de hopanos confirma a origem diagenética, uma vez que os compostos presentes são principalmente insaturados e recentes ($17\beta(H)21\beta(H)C_{22}R$). A presença de MCNR na área industrial, observada na Figura 2.2b como uma elevação da linha de base no cromatograma, é indicativa de contaminação por óleo degradado. A MCNR, nas duas coletas, está praticamente ausente em todas as amostras do trecho Coari-Manaus.

4.2 Hidrocarbonetos Aromáticos

Nas amostras da área industrial, os somatórios de HPA apresentaram-se na faixa de concentração de 132 a 4713 $ng\ g^{-1}$. Os níveis de HPA, de maior toxicidade, encontrados no trecho Coari-Manaus, foram baixos e caracterizam uma região pouco alterada em comparação com outras regiões do Brasil (Meniconi et al., 2002; Consórcio BTS, 2004). No Anexo II, podem ser encontrados os valores de concentração para todas as amostras analisadas.

Os limites de referência, segundo critérios de qualidade ambiental internacionais (Buchman, 1999) para o $\Sigma 16$ HPA, como o TEL (Threshold Effects

Level: nível abaixo do qual não se observam efeitos nocivos à comunidade biológica = 766 ng g^{-1}) e o PEL (Probable Effects Level: nível acima do qual frequentemente há efeito nocivo à comunidade biológica = $7.070,9 \text{ ng g}^{-1}$), não foram alcançados. Nas 15 amostras analisadas, o somatório dos 16 HPA prioritários da USEPA ficou entre 3,1 e $66,1 \text{ ng g}^{-1}$ na primeira coleta, e entre 1,4 e $27,4 \text{ ng g}^{-1}$ na segunda coleta, tendo apresentado grande variação entre as estações e épocas de amostragem (Figura 2.3).

Pode-se destacar as estações 2L (Lago Preto) e 8L (Lago Poraquê), que apresentaram o $\Sigma 16\text{HPA}$ relativamente mais altos, assim como os teores de carbono orgânico (Tabela 2.4). Estas, são estações de coletas que devem ser bem avaliadas, pois parecem ter um maior potencial de retenção de matéria orgânica, provavelmente pelo baixo fluxo de correntes desses lagos e/ou nenhuma conectividade com o rio Solimões durante as fases hidrológicas.

A coleta I, realizada na época de cheia, apresentou maiores concentrações dos compostos, comparada à coleta II, realizada na época de seca dos rios. Essa variação pode estar relacionada à maior carga de material em suspensão, presente na coluna d'água, e que se sedimenta no período de evaporação das águas, provocando um efeito de diluição sobre a concentração das substâncias-traço.

O teste U de Mann-Whitney foi aplicado para verificar diferenças de ΣHPA e do $\Sigma 16\text{ HPA}$ entre as amostragens. Nenhuma diferença significativa foi encontrada para as concentrações medianas do ΣHPA encontradas na primeira e na segunda amostragem, que foram iguais a 215 e 209 ng g^{-1} , respectivamente. Porém, para o $\Sigma 16\text{HPA}$, as medianas obtidas foram 15 e 6 ng g^{-1} , respectivamente, para a primeira e segunda coleta, mostrando-se significativamente diferentes ($p < 0,05$). Não há, também, nenhuma diferença significativa, na mediana sazonal, para o teor de C_{org} . Verificaram-se correlações significativas ($p < 0,05$) entre os teores de C_{org} e as concentrações do $\Sigma 16\text{HPA}$ nas duas coletas, e os coeficientes de correlação de Pearsons foram de 0,8987 e 0,7825, o que sugere ser a matéria orgânica, como um todo, um dos principais sítios de ligação para esses compostos.

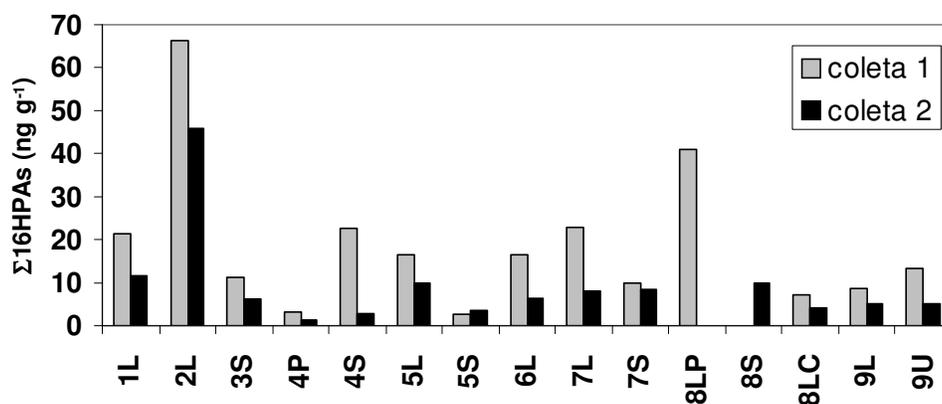


Figura 2.3: Distribuição do $\Sigma 16\text{HPA}$ nas estações na primeira e segunda coleta.

Quanto à distribuição individual dos 16 compostos aromáticos nas amostras, pode-se verificar (Figura 2.4), em geral, a predominância de Fen, Fl, Pi, Cri, BbFl e BghiPe. As concentrações de HPA de maior peso molecular, BaA, IP e BghiPe, embora, geralmente pequenas nas duas coletas, foram significativamente mais baixas no período de seca dos rios (coleta II), a não ser na 2LII (Figura 2.4b), que apresentou concentração de Fen, Pi, BbFl e BkFl elevada em relação aos outros compostos nessa segunda coleta.

O somatório das concentrações dos HPA alquilados ($4,79\text{-}133\text{ ng g}^{-1}$), no trecho Coari-Manaus, confirmou que o ambiente estudado não apresenta contaminação expressiva proveniente de queima ou petrogênica. Com uma maior série de número amostral pode ser elaborada uma proposta de indicadores de qualidade ambiental para hidrocarbonetos em sedimento no trecho Coari-Manaus. Atribuindo níveis de concentrações característicos de condição prístina indicado para a Amazônia Central.

Tolosa et al. (2004) encontraram, em áreas prístinas da Antártica concentrações de ΣHPA de $8\text{-}280\text{ ng g}^{-1}$. No entanto, Gabardo et al. (2001) e Meniconi et al. (2002) encontraram valores em torno de $91\text{-}9727\text{ ng g}^{-1}$, para um total de 20 HPA, após derrame de óleo ocorrido na baía de Guanabara, no Rio de Janeiro. Menicone et al. (2002) apresentaram valores de somatório de HPA de $1276\text{-}1593\text{ ng g}^{-1}$, nos rios Birigüi e Iguazu, em sedimento de áreas atingidas por derrame.

Dentre as 5 séries de HPA alquilados, somente C_2N , C_4Fen e o Cri mostraram diferenças significativas entre as amostragens. A distribuição desses compostos em todas as amostras é semelhante, destacando-se, em maior intensidade, o grupo dos homólogos alquilados de fenantreno (Figura 2.5). Esses resultados são bastante inferiores aos encontrados no sedimento do igarapé na área industrial

(132-7573 ng g⁻¹), demonstrando contaminação derivada da intensa carga de esgotos domésticos e industriais pela predominância de HPA alquilados, com modelo de distribuição característico de óleo degradado. A distribuição de HPA na área industrial pode ser vista na Figura 2.6.

Como esperado, os lagos apresentam os maiores níveis de concentração por ser em ambiente com baixo fluxo de água e apresentarem, predominantemente, sedimento de granulação fina. Um destaque pode ser observado nas estações 2LI (Lago Preto) e 8LPI (Lago Poraquê) – são lagos que apresentam maior acúmulo de HPA no período de cheia, assim como no período de seca, em 2LII. Não foi possível realizar coleta no período de seca em 8LP II por causa do difícil acesso ao lago Poraquê.

As concentrações no sedimento dos rios foram mais baixas no período de cheia, com exceção de 4SI (rio Solimões), que apresentou um maior acúmulo em relação aos outros pontos de coleta no rio.

Em geral, as concentrações dos HPA alquilados foram maiores do que os HPA parentais. Estes, quando em destaque, sugerem principalmente origem pirogênica. Em uma primeira avaliação, a dominância de HPA alquilados pode indicar contaminação petrogênica, caso se tratasse de uma área impactada por hidrocarbonetos de origem fóssil. No entanto, esta avaliação não é cabida para as amostras de sedimento do trecho Coari-Manaus, onde não se tem registro de acidentes ambientais envolvendo óleo ou derivados e, o transporte fluvial, ainda é incipiente se comparado à dimensão de fontes biogênicas de hidrocarbonetos na região.

Portanto, a distribuição de alquilados nestes sedimentos sugerem a origem diagenética a partir da transformação da matéria orgânica, o que será avaliado nos Capítulos seguintes.

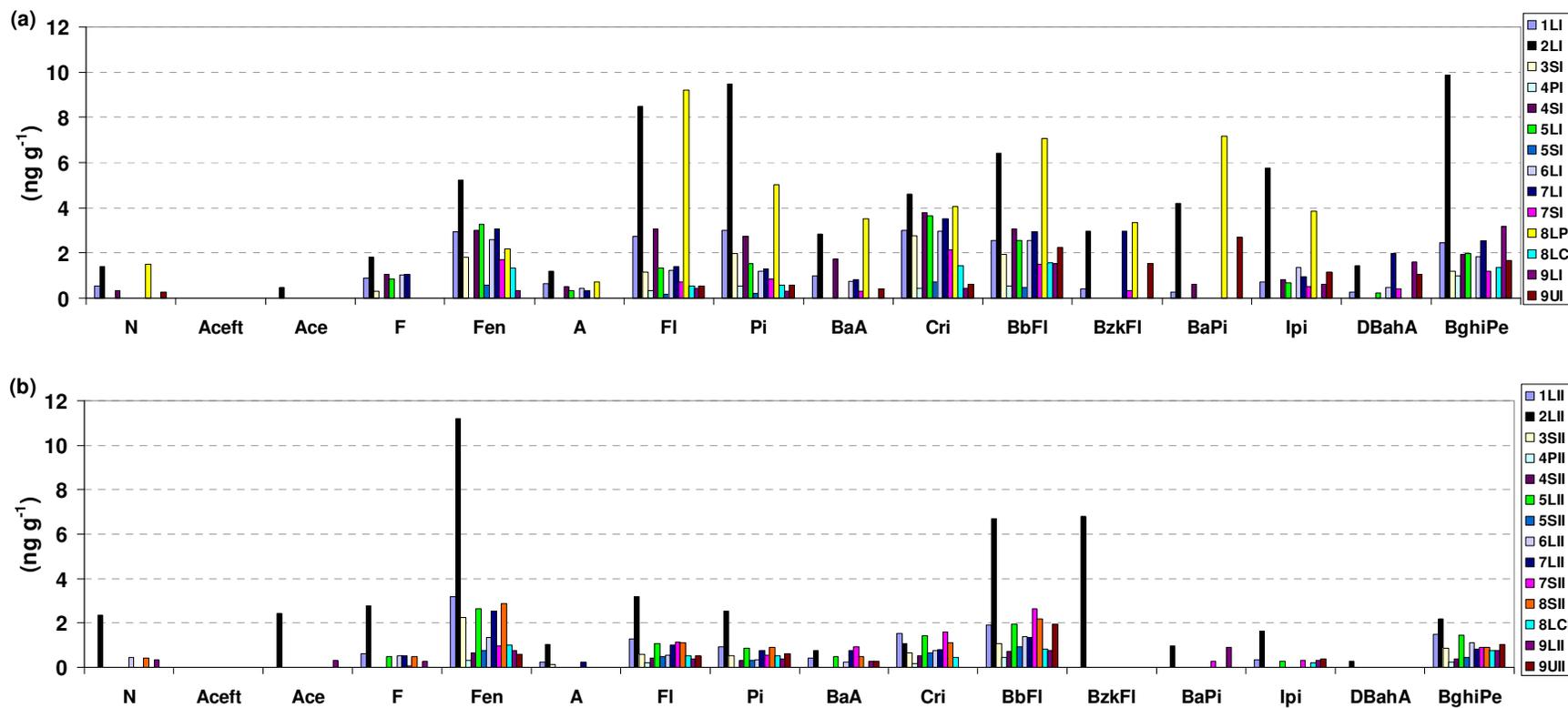


Figura 2.4: Distribuição de 16 HPA prioritários, de acordo com a EPA, na coleta I (a) e na coleta II (b).

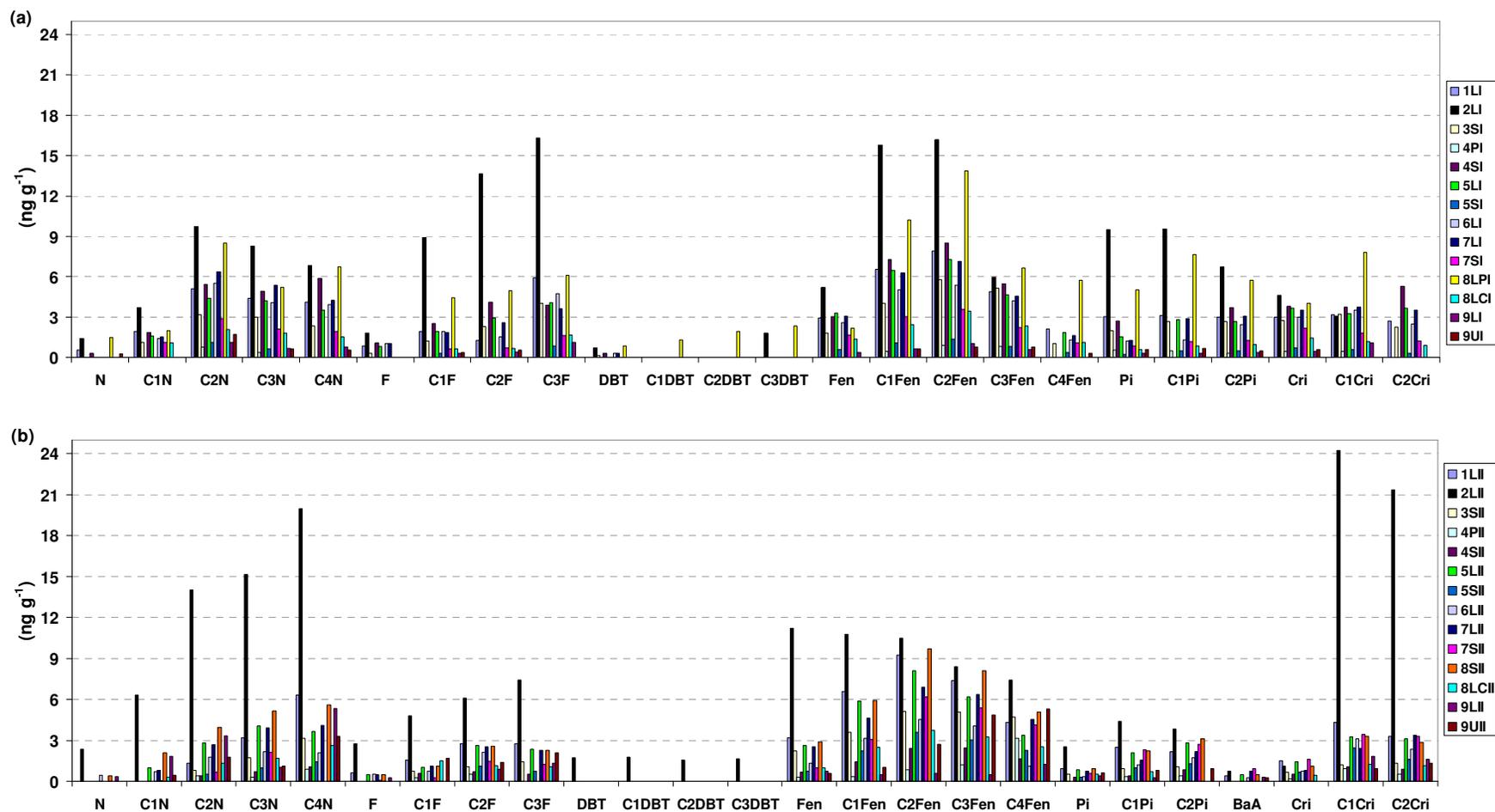


Figura 2.5: Distribuição de HPA parentais e seus isômeros alquilados na coleta I (a) e na coleta II (b).

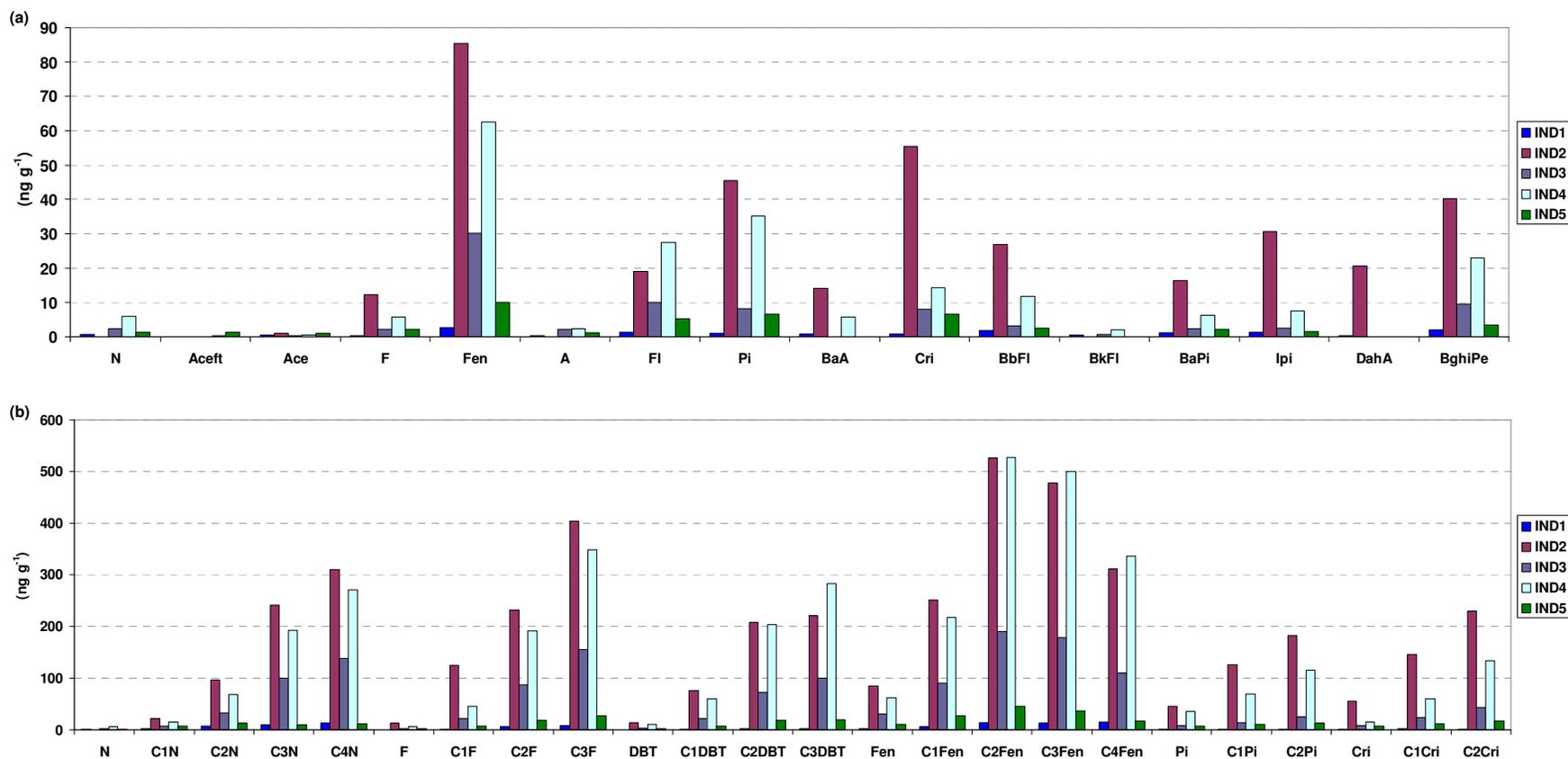


Figura 2.6: Distribuição de HPA na área industrial: (a) 16 HPA prioritário; (b) HPA parentais e seus isômeros alquilados.

2.4.1 Fontes predominantes

Em concordância com o forte aporte de hidrocarbonetos biogênicos indicado na fração dos hidrocarbonetos saturados, a fração dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta uma contribuição bastante significativa de compostos naturais, derivados de processos biogênicos, os quais chegam a dificultar a quantificação dos 16 HPA prioritários (USEPA). Nas Figuras 2.7 e 2.8, podem-se observar essas características do sedimento superficial (3SI, 9UI, 1LII e 6LII) no trecho Coari-Manaus, assim como uma parcela elevada de perileno (67,6% na coleta I e 70,3% na coleta II) em relação aos outros HPA individuais. Observa-se diferença nos tempos de retenção do perileno na coleta I e coleta II, podendo ser devido a sobrecarga de compostos pesados, que chega a influenciar na separação durante as diretas épocas de coleta, e ou a utilização de equipamentos e ou colunas capilares diretas.

Predominância semelhante de perileno (70%) foi também encontrada por Budzinsk et al. (1997) em amostra de sedimento ao norte da Amazônia. Esses autores atribuem o aporte do perileno a grandes contribuições continentais e à possível preservação de seus precursores, provavelmente presentes em material vegetal em decomposição.

O perileno é um HPA de 5 anéis e é relacionado com várias fontes. Não há uma clareza sobre a origem do perileno, pois existem trabalhos que o associam tanto a fontes biogênicas como a fontes pirogênicas (Silliman et al. 1998; Jiang et al., 2000; Silliman et al., 2001). No entanto, o perileno é bastante usado na literatura como marcador geoquímico para aporte biogênico no ambiente. Segundo Baumard e colaboradores (1998), quando a concentração do perileno for maior do que 1/10 da concentração total de HPA pentacíclicos – $C_{20}H_{12}$ de massa molecular 252 (benzo(b)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno e perileno) pode-se atribuir origem biogênica.

Outros trabalhos realizados na Amazônia sobre hidrocarbonetos na vegetação, solo e material particulado na atmosfera também relatam altas concentrações de perileno (Wilke et al., 2003). Hrauss et al. (2005) encontraram níveis mais altos de N, Fen e Pe entre os HPA analisados em ninhos de cupins, assim como em plantas e solos, da região da Amazônia Central. Os autores associaram os HPA à origem biológica, decorrente da atividade de microorganismos. O N foi o HPA predominante nos ninhos de cupins e o Pe foi o mais abundante no solo.

Muitos estudos investigam a origem e o composto precursor do perileno, o qual ainda não foi definido na literatura. Venkatesan (1988) verificou fortes relações do

perileno com organismos aquáticos indicando o precursor originado de diatomáceas. Silliman et al. (1998) encontraram relações do perileno com diferentes origens na matéria orgânica, de fontes terrestres, aquáticas e antropogênica em sedimento de lago.

Toda a intensidade do perileno apresentada nos sedimentos tanto de lago como de rio pode está relacionado com várias fontes biogênicas, bastante atuantes no cenário Amazônico como pigmentos de folhas da vegetação terrestre e aquática, além de pigmentos de insetos.

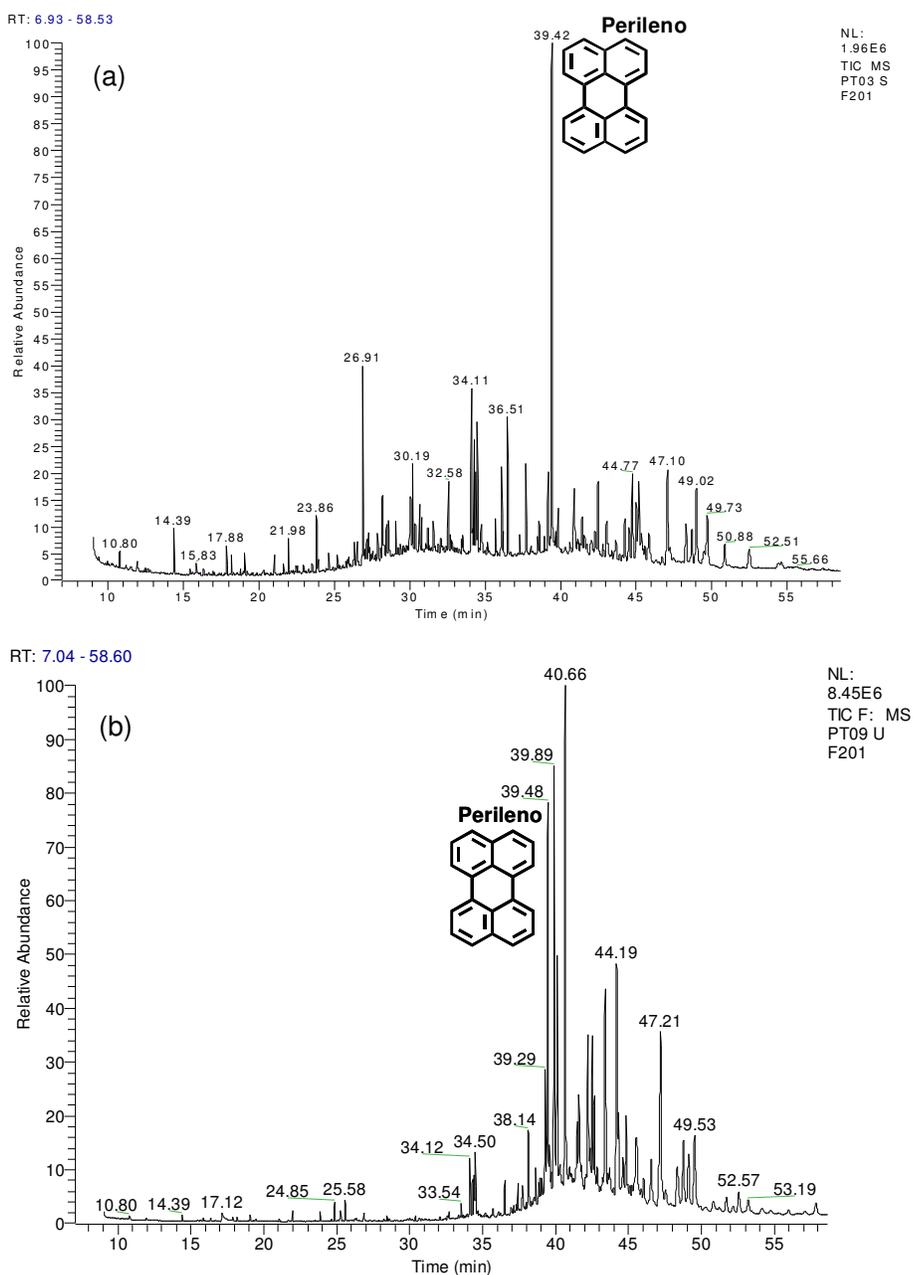


Figura 2.7: Cromatograma de ions total: (a) 3SI e (b) 9UI, coleta I.

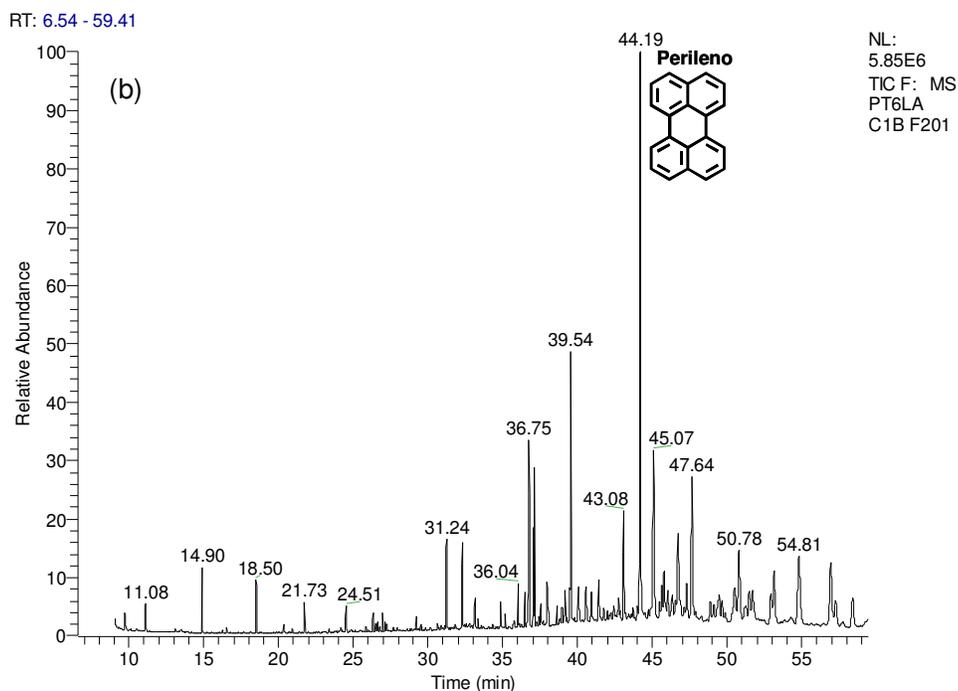
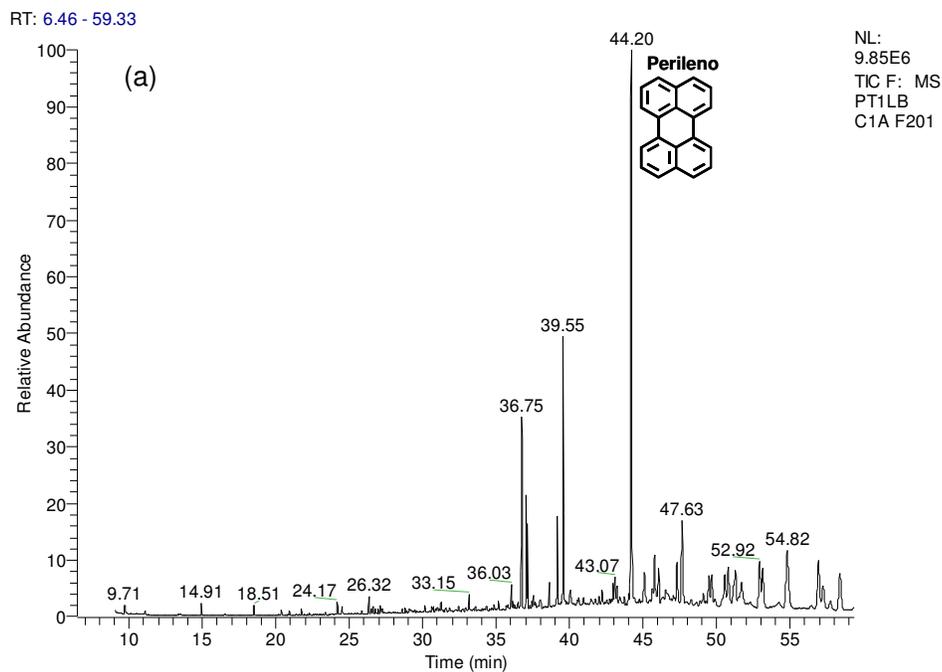


Figura 2.8: Cromatograma de ions total: (a) 1LII e (b) 6LII, coleta II.

2.4.2. Índices diagnósticos

Alguns índices, usualmente utilizados na literatura, que relacionam as concentrações de HPA, foram calculados para auxiliar na investigação da origem dos compostos aromáticos presentes no ambiente (Colombo et al., 1989; Benner et

al., 1995 ; Baumard et al., 1998; Wang et al., 1999; Soclo et al., 2000; Magi et al., 2002; Yunker et al., 2002; Yan et al., 2005). Para comparação da indicação de origem de HPA no sedimento do trecho Coari-Manaus, os índices também foram calculados para as amostras na área industrial e em uma amostra do óleo da Unidade de Produção de Urucu (OleoU). Os resultados de hidrocarbonetos do OleoU são apresentados no Anexo III.

Ainda que as concentrações dos HPA não biogênicos não sejam significativas quanto à toxicidade, é importante a investigação da origem e distribuição desses compostos no trecho Coari-Manaus para estabelecer os níveis basais e identificar processos naturais que interferem na indicação de origem de hidrocarbonetos em uma área que não é urbana, mas que abrange tráfego de embarcações entre municípios no Amazonas, rota de transporte de gás e petróleo para a Petrobrás, além da ocorrência das queimadas na floresta Amazônica. É visto na literatura que, em geral, concentrações muito pequenas de HPA são encontradas em ambientes naturais e/ou áreas remotas, mas que muitas vezes podem apresentar sobreposições de fontes de HPA (Fine et al., 2001).

A relação entre o somatório dos HPA de 3-6 anéis e o somatório das 5 séries de HPA alquilados (Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq) é usada, principalmente, para a verificação da origem pirogênica ou petrogênica dos HPA. Wang e colaboradores (1999) avaliaram as razões deste índice em aproximadamente 60 óleos, incluindo derivados de petróleo e fuligem de queima de óleo diesel. Para fuligem de queima de óleo, a razão foi $\geq 0,8$. Para óleo cru e derivados, observaram-se valores do índice abaixo de 0,05. Nas amostras do trecho Coari-Manaus, obtiveram-se valores bastante elevados (Tabela 2.6), o que indica fontes pirogênica dos HPA não diagenéticos. Em algumas estações da área industrial, como IND3, IND4 e IND5, podem-se observar valores que confirmam a presença do aporte petrogênico, em concordância com o observado na fração dos hidrocarbonetos saturados.

Essas indicações também são observadas pela razão LMW/HMW (low molecular weight/high molecular weight) , que representa a soma dos compostos parentais de menor peso molecular (Fen, A, F, Pi) sobre a soma dos compostos de maior peso molecular (BaA, Cri, BbFl, BkFl, BaPi, IPi, DbahA, BghiPe). Em geral, no trecho Coari-Manaus, obtiveram-se para esse índice valores < 1 , o qual sugere aporte pirogênico pela predominância de compostos de maior peso molecular. Estes são os principalmente encontrados em fuligem de matéria orgânica, os quais podem ser produzidos e mais estáveis a altas temperaturas (Yunker *et al.* 2002). As estações IND3, IND4, IND5, e as estações 1LII, 3SII, 7LII e 8SII (correspondentes à coleta II, no trecho Coari-Manaus) apresentaram valores do índice ≥ 1 . Quando compostos

mais leves prevalecem em relação aos mais pesados, há indicação da presença de aporte petrogênico. No entanto, para as amostras do trecho Coari-Manaus, é importante ter o cuidado na interpretação e ressaltar que os valores das concentrações de alguns dos compostos envolvidos na construção do índice LMW/HMW, apresentam níveis baixos, menores inclusive do que o limite de detecção do método. Motivo pelo qual pode influenciar no resultado, apresentado uma indicação errônea no diagnóstico. Seria adequado uma avaliação com um maior número amostral, para considerar ou não a indicação da presença de aporte petrogênico.

Tabela 2.6: Índices de diagnóstico Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq e LMW/HMW em sedimento da coleta I e II.

Estação	coleta I		Coleta II	
	Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq	LMW/HMW	Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq	LMW/HMW
1L	2,91	0,87	2,60	1,00
2L	2,82	0,64	2,13	0,88
3S	1,91	0,83	0,69	1,35
4P	25,0	0,44	12,0	0,60
4S	3,29	0,78	7,04	0,85
5L	2,83	0,72	3,73	0,82
5S	1,28	0,83	4,86	0,77
6L	2,86	0,55	6,45	0,65
7L	3,36	0,39	3,05	1,22
7S	1,57	0,51	5,35	0,40
8LP	6,89	0,59	-	-
8S	-	-	2,80	1,05
8LC	1,14	0,56	3,21	0,91
9L	5,23	0,15	7,56	0,50
9U	35,8	0,10	8,33	0,48
IND1	0,21	0,60		
IND2	0,09	0,73		
IND3	0,03	1,92		
IND4	0,04	1,80		
IND5	0,09	1,41		
OleoU	0,0049	18,8		

As principais fontes de HPA de origem antropogênica são as grandes queimadas na Floresta Amazônica e o intenso fluxo de pequenas e grandes embarcações, que navegam diariamente pelo trecho do Solimões, o qual localizam-se as estações de coleta. Essas embarcações deixam vestígios de óleo através de pequenos vazamentos dos motores ou pela queima incompleta de combustíveis.

Algumas razões utilizadas aqui envolvem os HPA parentais e alquilados de compostos isômeros. Essas razões, utilizadas em grupos, facilitam a distinção entre as diferentes fontes pirogênicas, e destas em relação às petrogênicas. Tais razões são: $(1,7/(1,7+2,6))DMFen$, $FI/(FI+Pi)$, $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$, $C_0/(C_0+C_1)Fen/A$ e $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$. Estas razões foram propostas com base em uma avaliação da

estabilidade relativa entre os compostos isômeros, na qual se utilizam métodos específicos, que levaram em conta as massas moleculares e o calor de formação relativo (Yunker et al., 2002).

Os índices calculados (Tabela 2.7) foram colocados em gráficos, dois a dois, sendo as áreas relativas às faixas dos índices identificadas nas Figuras 2.11 e 2.12. As possíveis fontes de material pirogênico são: combustão de biomassa (madeira, pasto e carvão) e combustão de petróleo e derivados.

As faixas de valores dos índices que se relacionaram a determinadas fontes foram estabelecidas por médias entre valores encontrados em áreas urbanas e remotas, em vasto estudo na literatura (Yunker et al. 2002; Magi et al. 2002; Yan et al. 2005). É importante citar que existe uma flexibilidade quanto ao limite das faixas das razões diagnósticas de origem. No entanto, é necessário que se conheça muito bem o ambiente estudado, havendo, por exemplo, um número amostral significativo para que se elabore uma adaptação dos limites dos índices de origem. Este estudo, realizado em duas amostragens em épocas sazonais diferentes, trata de uma primeira investigação de fontes de HPA nos sedimentos de lagos e rios na Amazônia Central, portanto, serão usados os limites dos índices estabelecidos na literatura.

Tabela 2.7: Índices de diagnóstico para diferentes fontes de HPA (Yunker et al., 2002).

Índices	Petróleo (óleo cru, diesel)	Combustão de petróleo (emissões de óleo combustível, motores de combustão)	Combustão	Fontes mistas (Combustão)	Combustão de biomassa (madeira, pasto, carvão)
$1,7/(1,7+2,6)DMFen$		<0,45		0,45-0,70	>0,70
$FI/(FI+Pi)$	<0,40	0,40-0,50			>0,50
$C_0/(C_0+C_1)Fen/A$		<0,50	>0,50		
$C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$	<0,50		>0,50		
$\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$		<0,50			
		$C_0/(C_0+C_1)Fen/A: (Fen+Ant)/(Fen+Ant)+C_1Fen;$			
		$C_0/(C_0+C_1)FI/Pi: (FI+Pi)/(FI+Pi)+C_1Pi;$			

O índice que utiliza os isômeros do dimetilfenantreno, $1,7/(1,7+2,6)DMFen$, é aplicado para diferenciar a predominância de hidrocarbonetos derivados da combustão de biomassa, principalmente a combustão de madeira, das emissões de combustão de petróleo (Benner et al., 1995; Yan et al., 2005).

Benner et al. (1995) realizaram estudos em resíduos de queima de madeira e material particulado em um túnel urbano e avaliaram a contribuição de isômeros

alquilados de fenantreno para diferenciar fontes de combustão de madeira e emissões veiculares. O estudo revela que o 1,7DMFen (1,7 dimetilfenantreno) é fortemente relacionado às fuligens de combustão de madeira (*araucareácea*), enquanto outros isômeros, como o 2,6DMFen, estão mais relacionados às emissões de motores veiculares (queima de combustível fóssil). Os HPA alquilados podem ser formados durante o processo de queima incompleta da madeira, a partir de resinas ácidas nela presentes, como demonstrado no esquema da Figura 2.9.

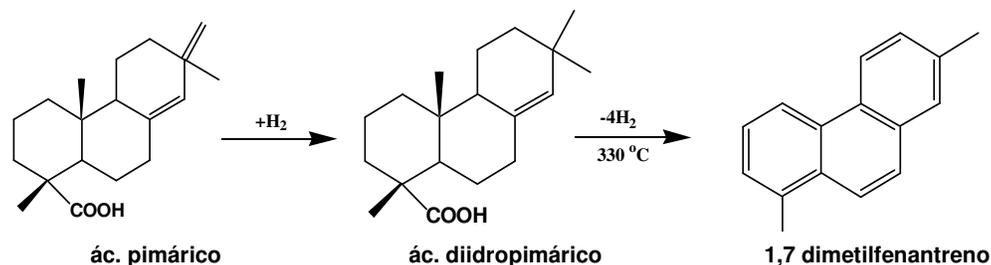


Figura 2.9: Formação de 1,7 dimetilfenantreno durante a combustão incompleta de madeiras (Benner *et al.* 1995).

A análise dos dimetilfenantrenos é realizada por CG-EM através do cromatograma do íon m/z 206, o mesmo utilizado para determinar o total de C2Fen. Na Figura 2.10, onde são apresentados alguns destes cromatogramas, é possível observar que para as amostras do trecho Coari-Manaus (2LI e 9LI), o 1,7 DMFen é muito mais abundante do que o 2,6 DMFen. O inverso é observado em uma amostra de diesel.

Este comportamento pode indicar um componente forte da origem de combustão de biomassa prevalecendo ao componente de emissões de motores de combustão interna, utilizado nas embarcações na região.

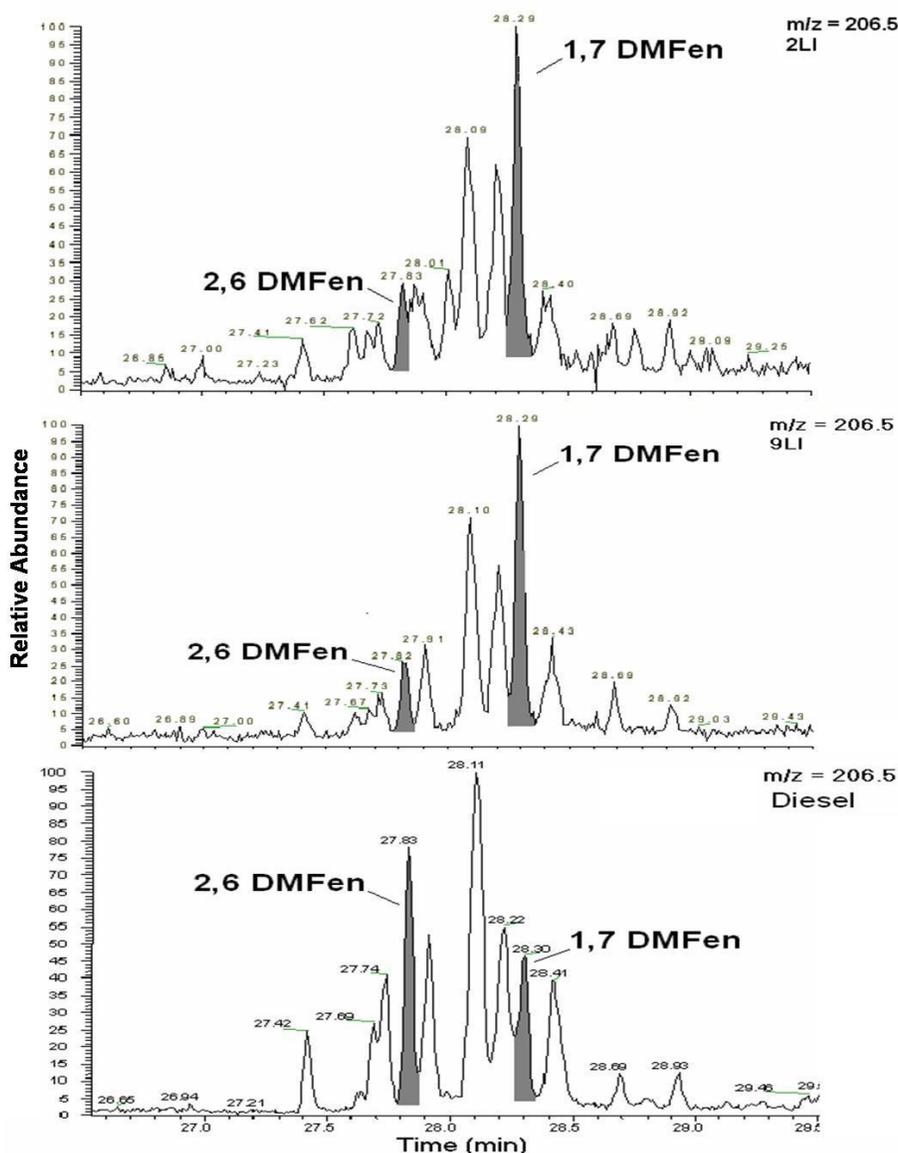


Figura 2.10: Perfil cromatográfico do C2Fen em amostras: 2LI – Lago Preto e 9LI – Lago Aruã (trecho Coari-Manaus na coleta 1), comparando com padrão de óleo diesel.

Para facilitar a visualização das indicações de principais fontes entre as amostras de sedimento, foi feita a utilização de gráficos duplos relacionando alguns índices de diagnósticos.

A Figura 2.11, mostra o índice $1,7/(1,7+2,6)$ DMFen correlacionado aos índices $FI/(FI+Pi)$ e $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$. Estes, são aplicados preferencialmente para averiguar predominância, entre as amostras, de combustão de petróleo e contaminação por petróleo ou derivados.

Valores de $1,7/(1,7+2,6)$ DMFen inferiores a 0,45 ($<0,45$) são característicos de emissões de motores de combustão interna. Os valores desse índice nas

amostras de sedimento ficaram acima de 0,45. A faixa de 0,45-0,70 indica HPA de fontes mistas, envolvendo queima de combustível fóssil e combustão de biomassa, enquanto que valores $>0,70$ são indicativos de combustão de madeira. Pode-se observar que muitas amostras do trecho Coari-Manaus apresentaram para este índice valores $\geq 0,70$, comportamento que pode representar contribuição substancial de HPA resultantes das queimadas na Amazônia nas diferentes épocas de coleta.

Na distribuição das amostras para o $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ (Figura 2.11), verifica-se o agrupamento da coleta I na faixa de fontes mistas, enquanto que todas as amostras da coleta II ficaram agrupadas preferencialmente na faixa $>0,70$ relativa a combustão de biomassa, o que se confirma na faixa $>0,5$, para o índice $FI/(FI+Pi)$ (Figura 2.11a). Esse comportamento demonstra claramente o reflexo das queimadas na Região Amazônica, durante a época de seca dos rios, pois trata-se do período de maior ocorrência de queimadas na região. É necessário citar a ocorrência do período atípico de seca intensa ocorrido em 2005, o qual pode ter influenciado significativamente os resultados desta coleta (Nepstad, 1998; Nobre, 2005; Artaxo et al., 2005).

Pode-se observar que, além do aporte de combustão de biomassa, existem resíduos de outros tipos de combustão nas amostras do trecho Coari-Manaus. Na relação do $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ com $FI/(FI+Pi)$, pode-se notar que as amostras da coleta I, que estão na faixa de fontes mistas pelo $1,7/(1,7+2,6)DMFen$, em sua maioria aparecem na faixa de combustão de biomassa pelo $FI/(FI+Pi)$. Segundo Yan et al. (2005), a combustão de biomassa leva à formação abundante de HPA de maior peso molecular (HMW), quantidade limitada de MCNR, e razões de $FI/(FI+Pi)$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ em torno de 0,55 e 0,67, respectivamente. Essas são características observadas na maioria das amostras no trecho Coari-Manaus, sobretudo no período de seca dos rios, como comentado anteriormente.

No entanto, também é notado, que existe uma variação de indicação de diagnóstico para algumas amostras de sedimento. As amostras 1LI, 2LI, 5LI, 9LI, 9UI e também as 1LII e 9LII ficaram próximas à faixa de transição entre combustão de petróleo e biomassa. Já as amostras 3SI e 4PI ficaram na linha de transição entre combustão de petróleo e contaminação por petróleo (Figura 2.11a). As amostras 1LII, 3SII, 7LII e 8SII, para as quais a razão LMW/HMW (compostos de menor peso molecular (Fen, A, F, Pi) sobre a soma dos compostos de maior peso molecular (BaA, Cri, BbFI, BkFI, BaPi, IPI, DbahA, BghiPe)) indicava aporte petrogênico, agora ficaram agrupados na faixa de combustão de biomassa. Esse comportamento de sobreposição de fontes é notado, principalmente, quando utilizado os índices que envolvem os HPA alquilado, como observado no gráfico de

$C_0(C_0+C_1)FI/Pi$ versus $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ (Figura 2.11b). Neste gráfico também foram introduzidos os índices calculados para o óleoU e as amostras da área industrial. O óleo exemplifica o aporte de petróleo e nas amostras da área industrial há contaminação petrogênica e de combustão de petróleo. A Figura 2.12, também mostra a sobreposição de fonte entre as amostras, utilizando a relação entre os índices $C_0(C_0+C_1)FI/Pi$, $C_0(C_0+C_1)Fen/A$ versus $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$.

O comportamento de variadas indicações de fontes, como a presença de indicação de combustão de biomassa, combustão de petróleo e/ou petróleo entre as amostras, pode ser resultado, por exemplo, da presença de concentrações a baixo do limite de quantificação do método para alguns HPA, influenciando no valor do índice calculado. Outro motivo deve ser a presença de HPA de origem natural que estejam influenciando no resultado. Sobretudo, em relação aos HPA alquilados, que aparecem predominantes em relação aos seus isômeros não alquilados (Figura 2.5). Mas que, na verdade, estes podem ser derivados de precursores naturais, presentes em plantas terrestres, que sofrem processos de transformação da matéria orgânica no sedimento, gerando os HPA alquilados em diagênese.

A partir dos resultados obtidos para os índices, percebe-se a necessidade de uma maior investigação quanto ao significado dos mesmos na região estudada, pois os valores obtidos parecem apontar para uma origem tanto pirogênica como petrogênica dos hidrocarbonetos. É pouco provável, porém, que uma amostra de área remota, como nas estações do trecho Coari-Manaus, onde nunca foi registrado qualquer derrame significativo de óleo cru ou óleo combustível, contenha compostos de origem petrogênica, proveniente da ação antrópica.

No gráfico de $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$ versus $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ (Figura 2.11b), as amostras 3SI e 4PI inserem-se na faixa de combustão. No entanto, a amostra 5SI e algumas amostras da coleta II (4PII, 5SII, 6LII e 7SII), que pela razão $FI/(FI+Pi)$, estavam presentes na faixa de combustão de petróleo e biomassa, pela razão $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$ estão na faixa de característica petrogênica. Para as amostras 4PI e 9UI, confirmam-se os valores elevados da razão $\Sigma outros\ 3-6anéis/\Sigma séries\ Alq$ (Tabela 2.6), pois ficaram presentes na faixa de transição do $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ para emissões de motores de combustão e $>0,5$ em $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$, correspondentes à combustão, indicando portanto, fortemente fontes pirogênicas para essas estações.

As amostras da área industrial inserem-se na faixa de fontes mistas de combustão, com IND2 preferencialmente contaminada por petróleo ou combustão de petróleo. Há exceção para IND1, que se diferencia na faixa de combustão de biomassa.

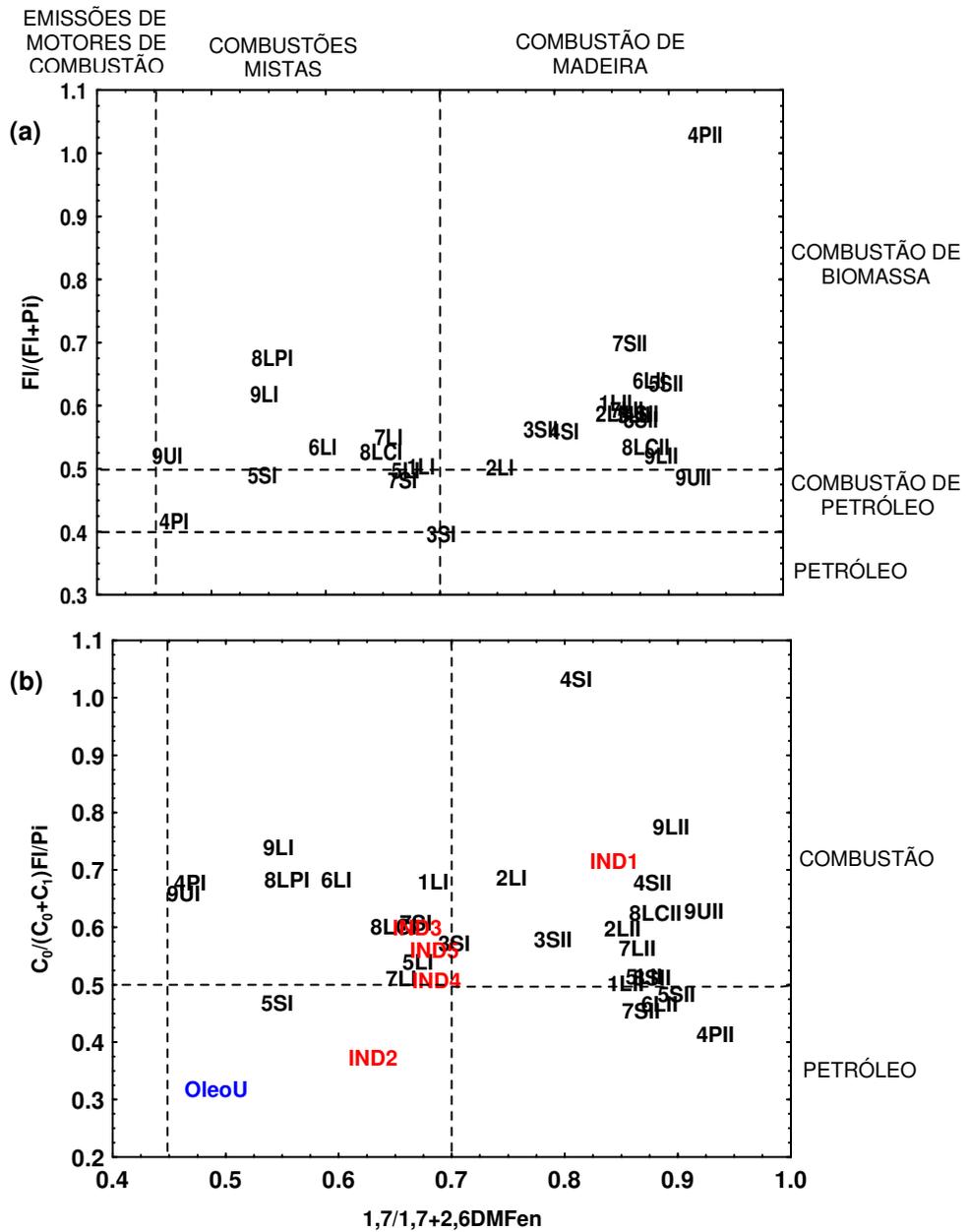


Figura 2.11: Correlações de índices de origem de HPA: (a) $FI/(FI+Pi)$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$; (b) $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$ e $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ em amostras de sedimento da coleta I e da coleta II no trecho Coari-Manaus.

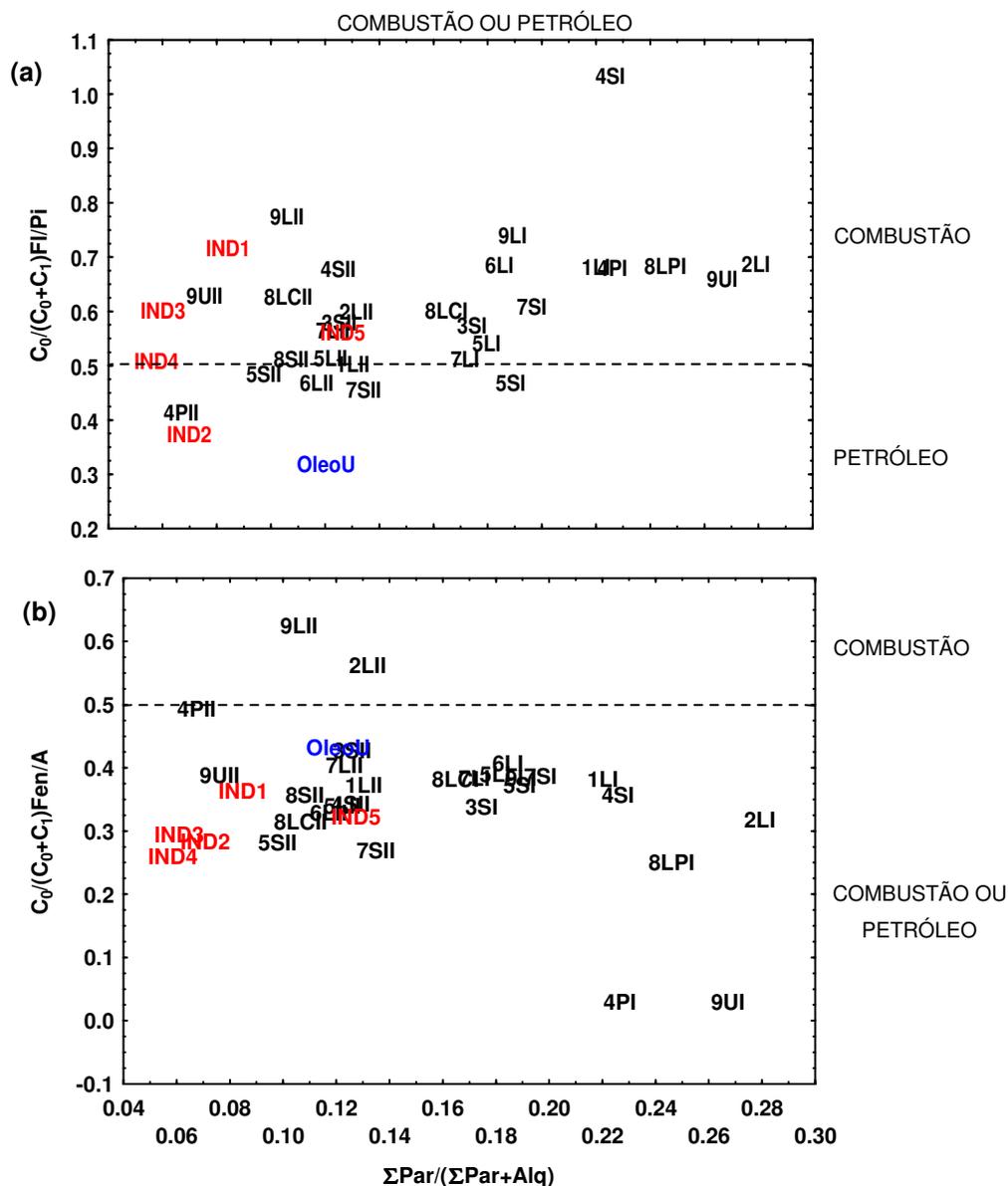


Figura 2.12: Correlação de índice de origem de HPA de $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$ com $C_0/(C_0+C_1)FI/PI$ e $C_0/(C_0+C_1)Fen/A$ em amostras de sedimento da coleta I e da coleta II no trecho Coari-Manaus.

As razões que envolvem as séries de homólogos alquilados e isômeros de HPA parentais, que apresentam alta estabilidade termodinâmica, são mais adequadas para diferenciar fontes de petróleo e combustão.

A associação dos índices $C_0/(C_0+C_1)FI/PI$ e $C_0/(C_0+C_1)Fen/A$ com $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq)$ (Figura 2.12), os quais envolvem as contribuições de HPA alquilados,

demonstra características de combustão de petróleo ou contaminação de petróleo nas amostras do trecho Coari-Manaus. As amostras de rio na coleta I (5SI), na coleta II (4PII, 5SII, 7SII) e a amostra de lago 6LII indicaram contaminação por petróleo. Yunker et al. (2002) observaram, por exemplo, que valores de $C_0/(C_0+C_1)Fen/A$ e $\Sigma Par/(\Sigma Par+Alq) < 0,50$ ocorrem quando os HPA parentais se apresentam com baixa intensidade em relação aos alquilados. Este valor foi encontrado para esses índices em amostras de material particulado e sedimentos do rio Fraser (Canadá), que recebe contaminação por emissões de veículos e combustão de produtos de petróleo, a qual é lixiviada de estradas e lançadas no corpo d'água. A amostra IND2 volta a apresentar, principalmente, indicativo de contaminação de petróleo e a IND4 está na faixa de transição entre petróleo e combustão (Figura 2.12a). No entanto, era de se esperar, para as amostras da área industrial, o aporte de combustão de petróleo.

A avaliação dos índices diagnósticos no trecho Coari-Manaus mostra contradições na indicação de origem de HPA, o que revela que nem todos os índices são adequados à aplicação na região. As razões $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ e a $FI/(FI+Pi)$ foram as que indicaram mais adequadamente as fontes antrópicas de hidrocarbonetos que são mais relevantes na região, relacionadas à combustão de biomassa. O índice do Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq indicou fortemente fontes pirogênica, entretanto, não diferencia o tipo de queima. Os demais índices aplicados, em geral, levam a um diagnóstico, de contaminação petrogênica, pouco provável na região, em função da predominância e distribuição de alquilados. Outros indicadores de origem discutidos no Capítulo 4 mostram que alguns derivam de formação natural no ambiente sedimentar.

Essa discussão em torno do diagnóstico de origem de HPA é relevante, ainda que os níveis dos compostos sejam baixos. As características de fontes de HPA no ambiente prístino devem ficar bem conhecidas, pois podem facilitar uma investigação forense na eventualidade de um derrame de óleo na região.

2.4.3. Outras investigações sobre origem pirogênica

As amostras do trecho Coari-Manaus caracterizam-se pela forte contribuição biogênica, o que pode ser observado nos perfis cromatográficos das amostras apresentadas nas Figuras 2.7 e 2.8. O perileno, de origem principalmente biogênica, também pode ser formado por processos de combustão (Silliman et al., 2001; Jiang et al., 2000). Sendo assim, é interessante investigar se uma parte da concentração do

perileno, presente nas amostras do trecho Coari-Manaus, está associada às fontes pirogênicas.

O teste não paramétrico de Spearman foi usado para buscar indicações de fonte pirogênica para o perileno, uma vez que as queimadas na floresta são freqüentes na Região Amazônica. Foram encontradas correlações significativas ($p \ll 0,05$) do Pe com BbFl, BkFl, BaPi, os quais são HPA marcadores de fontes pirogênicas, por serem compostos formados em combustão a alta temperatura. A análise fatorial também indicou forte correlação desses compostos no mesmo fator 1: 0,79 para o Fl; 0,76 para o BaA; 0,83 para BbFl; 0,66 para BkFl; 0,82 para BaPi. A associação do perileno com PAHs derivados de combustão é uma indicação de que a combustão é uma das fontes relevantes desse composto ao sedimento.

A análise fatorial foi aplicada separadamente aos grupos de "HPA com 3-6 anéis" e às 5 séries de HPA alquilados. Para os 5 séries de HPA alquilados, as variáveis foram agrupadas em quatro fatores com *eigenvalues* >1,0. No fator 1 (67% da variação) estão os C_0-C_4N , F, Fen, C_1Cri e DBT. No fator 2 (14% da variação) apareceram C_1-C_3F , C_1-C_2Fen e o Cri. Os outros 2 fatores apresentaram pouca contribuição para a variação total e agruparam C_1-C_3DBT e C_{org} (fator 3) e C_3-C_4Fen (fator 4). Os "HPA 3-6 anéis" foram distribuídos em três fatores: Fl, BaA, BbFl, BaPi, Pe, IPI, Pi e C_{org} (fator 1; 66% da variação); Ace e BkFl (fator 2; 13% da variação); DbahA e BghiPe (fator 3; 11% da variação). Os gráficos na Figura 2.13 mostram o resultado da análise de componentes principais para ambos os grupos de variáveis. Destacam-se as estações 2L (coleta I e coleta II) e 8LPI. Na primeira amostragem observaram-se maiores concentrações para Fl, BaA, BbFl, BaPi, IPI, Pi, C_{org} (componentes no fator 1) e de BkFl (componente no fator 2).

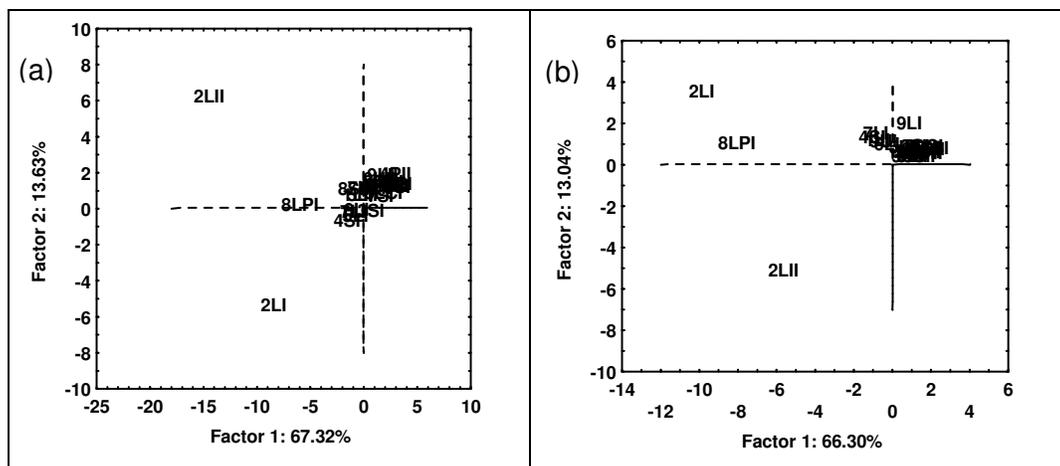


Figura 2.13: Análise de componente principal: (a) 5 séries de HPA alquilados e (b) HPA 3-6 anéis.

Sabe-se que 2LII apresenta maiores concentrações de C_{org} , BbFI, Pe, BkFI e Ace, assim como a 8LPI e 2LI mostram tendências similares e a mais elevada concentração de Pe. As estações 2L (Lago Preto) e 8L (Lago Purequê) são as estações presentes em lagos que ficam mais isolados do rio Solimões, não recebendo a influência de correntes do rio como os outros lagos recebem. Todas as estações restantes aparecem agrupadas, o que indica maior similaridades na concentração das variáveis observadas.

2.4.4. Metais

Neste trabalho, a abordagem sobre distribuição de metais é bastante pertinente para compor o quadro de variáveis na avaliação do aporte de compostos de origem pirogênica. Além da discussão em torno dos níveis de alguns metais e suas distribuições no trecho Coari-Manaus, algumas correlações em análise estatística foram testadas com os HPA, preferencialmente produzidos durante processos de combustão.

Yamasoe *et al.* (2000), em estudos sobre a composição inorgânica em partículas de aerossóis emitidos de queimadas ocorridas na região sul da Amazônia, aproximadamente a 100 km da cidade de Porto Velho (Rondônia), e em savanas ao sul de Brasília, constataram que Zn, Cu e Mn são os principais metais traços emitidos durante as queimadas. Através de cálculos específicos, a partir das concentrações encontradas, determinou-se o fluxo de emissões globais e foram encontrados cerca de 3,2, 1,4 e 1,6 Gg ano⁻¹ de Zn, Cu e Mn, respectivamente.

As concentrações dos metais analisados como Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, V e Zn ficaram abaixo dos limites de TEL e PEL estabelecidos para sedimento por Buchman (1999). No Anexo IV são dados os limites de referência e todos os resultados para as amostras de sedimento. Dentre os resultados da primeira e segunda coleta, Cd apresentou as menores concentrações, variando de 0,09 – 1,33 $\mu\text{g g}^{-1}$, e o Zn foi o elemento que mais se destaca, apresentando maiores concentrações em todas as estações de coleta (24,5 – 147 $\mu\text{g g}^{-1}$). A distribuição relativa dos metais nas estações (Figura 2.14) apresentou-se bastante semelhante nas duas coletas. No entanto, os níveis de concentração foram menores na segunda amostragem. As menores concentrações devem-se, provavelmente, a um efeito de diluição nos sedimentos, em função da precipitação de fases sólidas estimuladas pela grande evaporação de água durante a

seca. As concentrações para esses metais na área industrial ficaram entre 0,01 – 1,23 $\mu\text{g g}^{-1}$ para o Cd e entre 146 – 4478 $\mu\text{g g}^{-1}$ para Ni, sendo este o metal de maior concentração nessas amostras.

Pelo teste de Kruskal-Wallis, somente Cr (medianas : 6,46 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 12,9 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Zn (medianas: 82,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 59,9 $\mu\text{g g}^{-1}$) mostraram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre a primeira e segunda amostragem, Cu (medianas: 23,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 19,2 $\mu\text{g g}^{-1}$) e V (medianas: 32,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 24,6 $\mu\text{g g}^{-1}$) apresentaram, em geral, baixas concentrações na segunda amostragem, contudo, diferenças entre as medianas dos períodos sazonais não foram significativas.

Correlações dos metais-traços foram testadas com Fe, Mn e Al, para verificar prováveis associações com os óxidos e hidróxidos desses elementos. O Al foi o elemento que apresentou correlação significativa a $p < 0,05$, com todos os outros metais nas duas coletas, o que sugere a associação dos metais estudados na fração de hidróxido de alumínio no sedimento. Cu, Ni e V, na coleta I, também apresentaram correlação significativa com o Fe. Em geral, os oxidohidróxidos de ferro e de alumínio são fases carreadoras de metais traços para os sedimentos e esses dois elementos, usualmente, correlacionam-se entre si. No presente estudo foi encontrada boa correlação entre Al e Fe com $r = 0,79$ a $p < 0,05$ (Teste de Spearman). Correlações significativas ($p < 0,05$) foram obtidas para concentrações de Cd (0,8486), Cu (0,7224) e Pb (0,5687) com o teor de C_{org} , demonstrando que a matéria orgânica também tem um papel como sítio reacional para esses elementos.

Oliveira (2002) avaliou a distribuição de metais nas fases geoquímicas de sedimento superficial de Igarapés na área industrial de Manaus e identificou ligação, preferencialmente, de Cr e Pb com a fase residual, além dos elementos Fe e Mn. Nas fases de maior labilidade (trocável, carbonácea e matéria orgânica, óxidos e hidróxidos de Fe e Mn), foram encontradas maiores concentrações de Zn, Cu e Ni.

O teste de Spearman revelou correlações significativas ($p < 0,05$) entre o perileno e o Cd ($r = 0,83$), Pb ($r = 0,77$), Cu ($r = 0,79$) e Zn ($r = 0,73$). A associação do perileno com metais, que também podem ser produzidos na combustão, sugere que, possivelmente, parte do perileno encontrado nos sedimentos provém da combustão. Foi realizada, ainda, uma análise de correlação de Pearson para testar a possibilidade de um vetor de origem pirogênica para os metais.

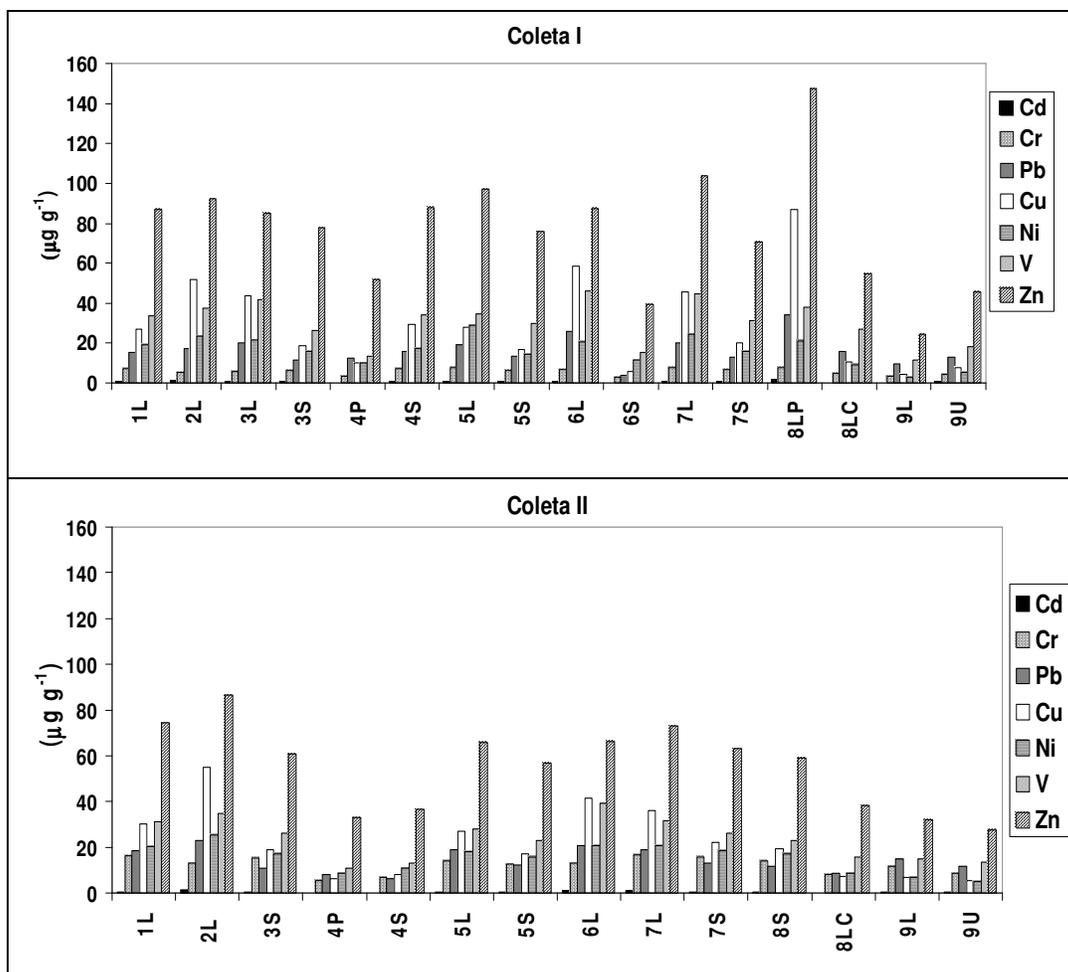


Figura 2.14: Distribuição de metais em sedimento no trecho Coari-Manaus nas duas amostragens.

Isso foi realizado utilizando-se, como marcador de combustão, a razão $1,7/(1,7+2,6)DMF_{en}$. Encontram-se correlações significativas e positivas entre esta razão e Ni ($r=0,59$) nas amostras da primeira coleta, e com Cd ($r=0,85$), Pb ($r=0,79$), Cu ($r=0,93$), Ni ($r=0,79$), V ($r=0,85$), Zn ($r=0,77$), Mn ($r=0,64$), Fe ($r=0,72$) e Al ($r=0,58$) na segunda coleta. Esta coleta ocorreu em um período de seca extrema na Região Amazônica, ocorrendo registros de deslocamento de fumaça para a área em estudo (Nobre, 2005; Andreae et al., 2004). Nestas condições, o aporte atmosférico proveniente das queimadas, e rico nas substâncias acima testadas, pode ter grande influência sobre a composição sedimentar.

2.5. Conclusão

Neste trabalho foram obtidos dados relevantes para a inferência sobre a origem dos hidrocarbonetos no sedimento superficial do rio Solimões e lagos no trecho Coari-Manaus, gerando a compilação de dados basais de hidrocarbonetos saturados e HPA e metais.

Foi facilmente observada a fonte predominante dos hidrocarbonetos, com características do aporte biogênico originado da floresta, tais como: compostos saturados, principalmente de origem de plantas terrestres com predominância dos n-alcenos ímpares $n-C_{27}$, $n-C_{29}$ e $n-C_{31}$, sem qualquer presença significativa de MCNR; os aromáticos são constituídos por compostos de origem natural e, também há grande intensidade do perileno, que se repete em todas as amostras.

Constatou-se na avaliação dos compostos não biogênicos, a forte indicação de fonte pirogênica, pois, foi observada a predominância de HPA parentais geralmente encontrados em resíduos de queima de matéria orgânica, além da própria indicação com alguns índices de diagnóstico, em destaque para a razão Σ outros 3-6anéis/ Σ séries Alq atingindo valores $\gg 0,8$.

A melhor aplicação do uso de índices diagnósticos foi com a razão $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ e a $FI/(FI+Pi)$, as quais indicam fortemente a fonte pirogênica originada pela combustão de biomassa. Nestes índices, foi observado que as amostras da coleta I parecem conter material, tanto proveniente de combustão de biomassa quanto de fontes mistas de combustão de madeira e de queima de combustível fóssil. Nas amostras da coleta II, há indicação de predominância de material originado da combustão de madeira, período este que as queimadas na Amazônia se intensificam.

Foi notado, também, a sobreposição de fontes de origem, pois, as concentrações dos HPA alquilados foram maiores das que a dos HPA parentais, além de apresentarem distribuição característica de óleo degradado ($C_0 < C_1 < C_2 < C_3 < C_4$), ou de transformação da matéria orgânica em processo de diagênese recente. Essas características indicam que o sedimento superficial no trecho Coari-Manaus apresenta composição de hidrocarbonetos de fontes sobrepostas – o que é visto no tratamento dos dados com os índices de diagnóstico.

É importante salientar que a indicação de certas amostras contendo compostos de origem petrogênica deve ser melhor avaliada, pois os diferentes índices fornecem informações contraditórias e pouco confiáveis. Deve-se salientar que HPA que

contribuem para o diagnóstico de origem petrogênica podem, na realidade, provir de processos de transformações de ocorrido na matéria orgânica presente nos sedimento.

Na busca de fontes integrantes de origem pirogênica, o aporte de HPA produzidos na combustão de biomassa é indicado pelo tratamento estatístico. Foram encontradas correlações significativas entre HPA e metais-traço geralmente encontrados em material particulado de queimadas. Foi visto que parte do perileno encontrado origina-se da combustão de biomassa. Tal verificação baseou-se na análise fatorial, que agrupou no mesmo fator o FI, BaA, BbFl, BaPi, Pe, IPI, Pi e C_{org} e nas correlações de Spearman significativas de Pe com Cd, Pb, Cu e Zn, entre outras evidências.

As amostras que mais se destacaram nesse estudo foram as das estações 2L e 8LP, Lago Preto e Lago Poraquê, respectivamente. Essas amostras apresentaram os valores mais elevados para todos do compostos analisados. Para os hidrocarbonetos não biogênicos ficou principalmente salientada a origem pirogênica.

As concentrações dos hidrocarbonetos saturados e HPA, não biogênicos, nas amostras do trecho Coari-Manaus são baixas, caracterizando uma área preservada em relação a níveis de contaminação, não ultrapassando os limites preconizados para sedimento de TEL e PEL (Buchman, 1999). Já nas amostras da área industrial, os níveis são bem mais elevados para todos os compostos analisados e a distribuição de HPA é característica de óleo degradado.

Contudo, pode-se observar que a avaliação para determinar a origem de hidrocarbonetos no sedimento da Amazônia Central (Coari-Manaus) é bastante complexa. Portanto, no caso de eventual acidente com derrame de petróleo ou derivados, é importante haver rigorosos cuidados durante interpretação de dados, pois é possível que a sobreposição de fonte de hidrocarbonetos, já existente, venham a interferir nos diagnósticos.