

Capítulo 3: Estudo geocronológico da evolução de hidrocarbonetos em testemunhos de lagos de várzea na Amazônia Central

Resumo: Em três lagos (Lago Baixio, Lago Preto e Lago Araçá) no trecho Coari-Manaus, foram amostrados perfis de sedimento para a investigação de registro de hidrocarbonetos e metais depositados ao longo do tempo na região de várzea da Amazônia Central. Para o estudo geocronológico da evolução de hidrocarbonetos nos perfis sedimentar, foi obtida a taxa de sedimentação, determinada no Lago Araçá, de $0,55 \text{ cm ano}^{-1}$. A avaliação de hidrocarbonetos saturados, HPA e metais mostrou que há forte associação destes com a combustão de biomassa. Há indicação de que parte da grande presença do perileno pode ter origem pirogênica. Esta avaliação foi realizada a partir de correlações, com HPA que são marcados antropogênicos e metais. Também foi observado, a formação de HPA alquilados através de intenso processo de diagênese precoce.

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

3.1. Introdução

O uso da análise em perfil de sedimento é adequado para avaliar a tendência histórica de aporte de contaminação e a evolução, em termos de aumento de concentração, no ambiente. Estudos em perfil de sedimento são bastante usados para a avaliação de hidrocarbonetos, principalmente, da classe dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), que permitem a investigação de fontes diferenciadas de contaminação (Hites et al. 1977; Godoy, 1998; Schneider et al. 2001, Lima, 2004).

Em estudo realizado por Lima (2004), em perfil de sedimento do rio Pettaquamscutt (Rhode Island - Kingston), foi demonstrado o aumento constante de concentrações de HPA derivados de queima de combustível fóssil, registrados nos últimos 250 anos. O período de 1950 a 1960 apresentou maiores concentrações

individuais de HPA, e houve contínuo aumento das concentrações desde de 1880, relacionado à época da Revolução Industrial.

A associação entre HPA e metais-traço no ambiente também é utilizada para indicar poluição, sobretudo em relação à combustão de biomassa e combustão de petróleo (Chatélet et al., 2004; Park & Kim 2005; Maisto et al.2006).

Esse trabalho visou à investigação do registro de hidrocarbonetos e metais depositados ao longo do tempo em sedimentos de lagos na região de várzea da Amazônia Central. Essa investigação objetivou: 1) o estudo de indicadores de contaminação proveniente de queimadas e da ocupação da região; 2) a obtenção das concentrações basais de hidrocarbonetos, principalmente os policíclicos aromáticos, assim como a investigação de sua origem.

3.2. Área de Estudo

Este estudo foi realizado em três dos oitos lagos no trecho Coari-Manaus, a saber: o Lago do Baixio (1L), o Lago Preto (2L) e o Lago Araçá (6L). Estes lagos encontram-se em destaque na Figura 3.1. A amostragem de perfil de sedimento foi realizada durante a coleta II, no período de seca (novembro 2005). As descrições da área de estudo deste trabalho podem ser vistas no Capítulo 2. A amostragem de perfil de sedimento foi realizada apenas nesses três lagos devido a dois fatores: 1) Dificil acesso aos Lagos Maracá e Poraquê – em função da época de seca e da falta de embarcações adequadas para atingir os pontos de coleta; 2) Baixa eficiência do amostrador utilizado, o qual nem sempre podia ser introduzido adequadamente no sedimento.

3.3. Métodos experimentais

3.3.1. Amostragem

Em cada um dos três lagos (Baixio, Preto e Araçá), foi realizada a retirada de dois testemunhos de sedimento (Tabela 3.1). Os dois testemunhos de cada lago são diferenciados, por ordem de coleta, pelas letras A e B: 1LA e 1LB, para o Lago do Baixio; 2LA e 2LB, para o Lago Preto; 6LA e 6LB, para o Lago Araçá. Seguem-se a esses códigos, os números das camadas.

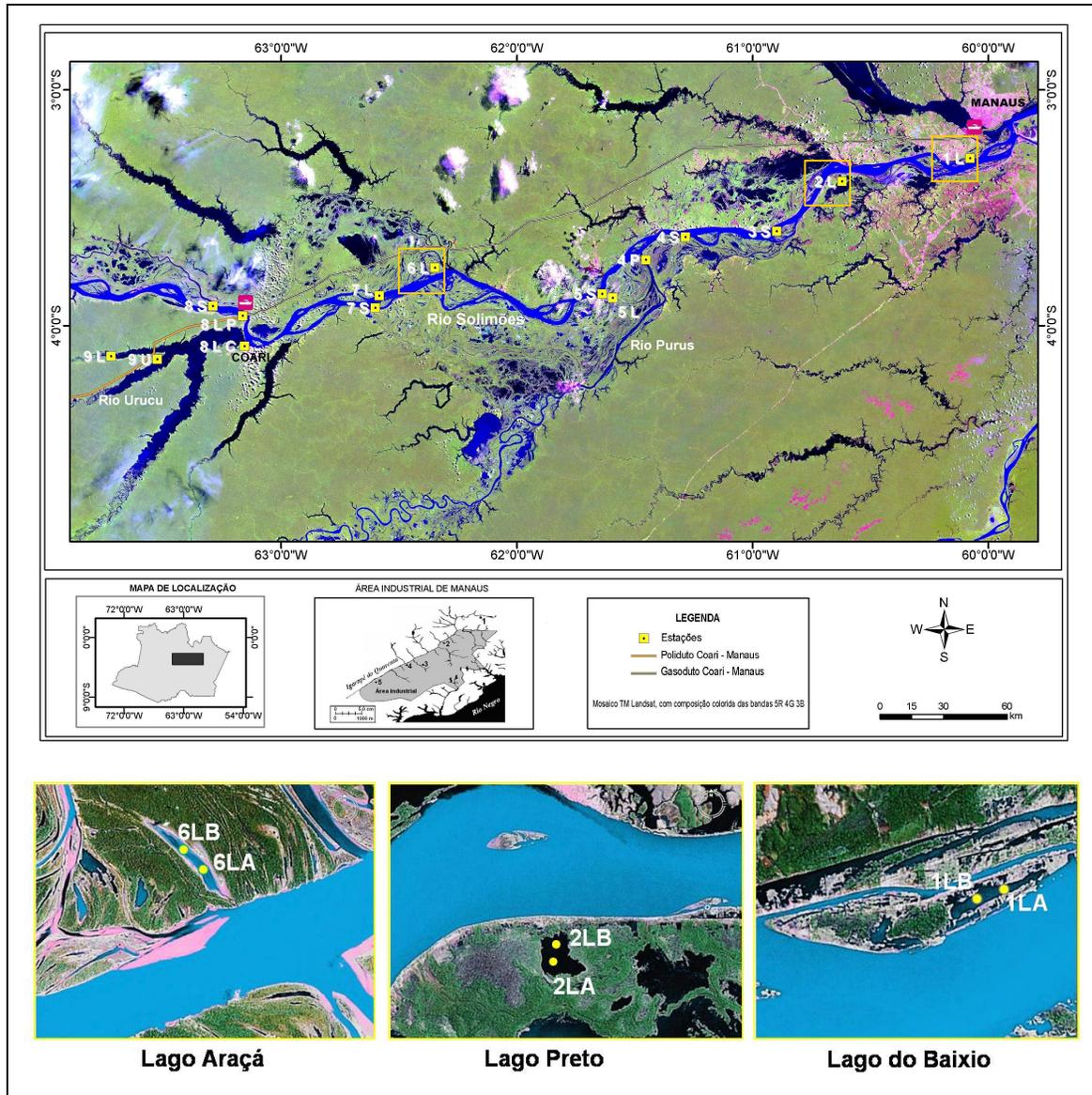


Figura 3.1: Mapa da localização dos lagos onde foram realizadas amostragens de perfil de sedimento no trecho Coari-Manaus.

Os testemunhos foram coletados de sítios que guardam entre si uma distância aproximada de 200 m. A retirada do perfil sedimentar foi realizada com o auxílio de tubos de alumínio de 7 cm de diâmetro, com encaixe de tubos de PVC para dar suporte à introdução do testemunho e sua retirada, conforme a profundidade do lago (Figura 3.2). Os lagos apresentaram uma variação na profundidade de 50 cm (Lago Preto) a 2 m (Lago Araçá).



Figura 3.2: Coleta de perfil de sedimento em lagos no trecho Coari-Manaus.

As colunas sedimentares retiradas variaram de 20 a 70 cm de profundidade. Isso ocorreu pela dificuldade de introdução do tubo no sedimento, que se apresentou bastante fluido ou lamoso aproximadamente nos 20 primeiros centímetros, seguindo-se argila-siltosa de cor branco-acinzentada, bastante compactada (tabatinga).

No laboratório, improvisado no barco-sede, logo após a amostragem, os testemunhos foram seccionados em: 1ª e 2ª camadas com 5 cm de espessura, e as demais camadas com 10 cm de espessura (Tabela 3.1). No testemunho 2LA, não houve separação dos 10 primeiros centímetros devido à fluidez do sedimento. Assim, a primeira camada foi de 10 cm de espessura.

Tabela 3.1: Descrição dos testemunhos.

Lagos	Testemunhos	Camadas	Profundidade (cm)
Baixio	1LA	1 – 7	0-5,10, 20,30,40,50,60
	1LB	1 – 8	0-5,10, 20,30,40,50,60,70
Preto	2LA	1 – 6	0-10, 20,30,40, 50, 60
	2LB	1 – 7	0-5,10, 20,30,40,50,60
Araçá	6LA	1 – 3	5,10, 20
	6LB	1 – 6	5,10, 20,30,40,50

3.3.2. Metodologia

Os procedimentos de armazenamento de amostra e ensaios para análises dos hidrocarbonetos e metais estão descritos no Capítulo 2.

3.3.3. Análise de ^{210}Pb

O teor de ^{210}Pb foi determinado após lixiviação do material seco com HBr. Utilizou-se o modelo CRS (Constante Rate of Supply), aplicável a sistemas com velocidades de sedimentação variáveis, ou o modelo CIC (Constant of Rate Supply), no caso de velocidades constantes (Godoy et al, 1998). As análises foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização de Águas na PUC-Rio – IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria).

3.4. Resultados

Os resultados para o perfil de sedimento serão discutidos com ênfase no perileno e nos HPA não biogênicos, os quais foram predominantes no sedimento superficial e para os quais há indicação de origem pirogênica, conforme abordado no Capítulo 2. Também é feita uma avaliação da distribuição de HPA alquilados ao longo do perfil de sedimento.

Primeiramente, será discutida a datação com ^{210}Pb para o estudo geocronológico no perfil sedimentar. Em seguida, será avaliada a distribuição de alguns parâmetros ao longo do perfil, tais como HPA, teor de C_{org} e Σn -alcanos e os índices diagnósticos que serão utilizados para a avaliação da origem dos HPA. Será testada a associação dos HPA de origem pirogênica com os metais-traço por análise estatística. Finalizando, será discutida a distribuição de HPA alquilados ao longo dos perfis.

Em geral, os resultados obtidos para os somatórios das concentrações de hidrocarbonetos saturados e de todos os HPA foram iguais, respectivamente, a: 3,35-39,02 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 143-384 ng g^{-1} no Lago do Baixo; 14,9-122 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 111-1110 ng g^{-1} no Lago Preto; 14,0-108 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 200-470 ng g^{-1} no Lago Araçá (todos os resultados encontram-se nos Anexos I e II – Tabelas 4 a 8). As concentrações de HPA, que são os compostos de importância toxicológica, ficaram abaixo dos limites de 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 freqüentemente há efeito nocivo à comunidade biológica = 7.070,9 ng g^{-1}) (Buchman, 1999).

Os resultados das amostras do perfil 6LA não foram considerados para a discussão do conjunto de dados, em função da existência de apenas três camadas do testemunho, bastante fluidas. Confirmou-se uma mistura das camadas, pois as concentrações foram praticamente constantes para os compostos analisados.

3.4.1. Datação com ^{210}Pb

Para avaliar a distribuição geocronológica dos compostos, realizou-se a datação com ^{210}Pb nos perfis dos lagos. O perfil 6LB foi o único que apresentou excesso de ^{210}Pb ao longo da coluna sedimentar. Foi obtida, para esse perfil, uma taxa de sedimentação de 0,55 cm ano^{-1} (Figura 3.3a), que permitiu determinar os períodos de formação do sedimento (Tabela 3.2). Os demais perfis não apresentaram resultados satisfatórios de excessos de ^{210}Pb (Figura 3.3b). Esse problema pode ter resultado, primeiramente, do fato de as camadas seccionadas terem sido muito espessas para datação, o mais adequado seriam camadas de, no máximo, 3 cm de espessura (Holynska et al. 1998). Em segundo lugar, os primeiros centímetros da coluna sedimentar, bastante fluida, não favorecem a manutenção da integridade do perfil. Portanto, utilizaram-se os resultados do perfil 6LB para a avaliação da distribuição geocronológica dos compostos. Os resultados de distribuição dos compostos nos demais perfis foram comparados com os do 6LB.

Tabela 3.2: Períodos nos sedimentos depositados no Lago Araçá (6LB).

Camadas em profundidade (cm)	Períodos pelas taxa de sedimentação (0,55 cm ano ⁻¹)
0-5	2005-1996
5-10	1996-1987
10-20	1987-1969
20-30	1969-1950
30-40	1950-1932
40-50	1932-1914
50-60	1914-1896
60-70	1896-1878

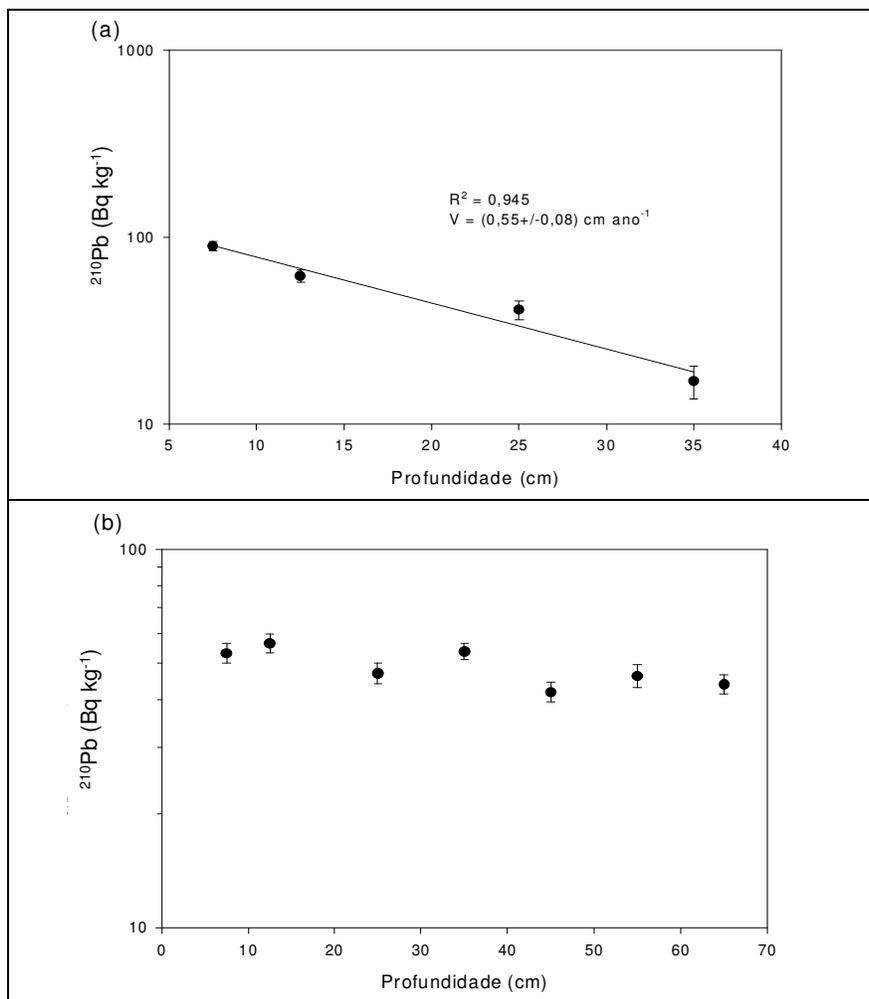


Figura 3.3: (a) Taxa de sedimentação pela análise de ²¹⁰Pb no perfil 6LB . (b) Demonstração de resultados não satisfatórios da análise de ²¹⁰Pb, no perfil 1LA.

3.4.2. Distribuição ao longo do perfil

Com o objetivo de avaliar alguma semelhança nas distribuições entre os perfis de sedimento, foram colocados em paralelo as distribuições de %C_{org}, Σn-alcanos, Pe,

Fen, FI e Pi, ao longo dos perfis (Figuras 3.4, 3.5 e 3.6). Os HPA parentais Fen, FI e Pi foram os de maior intensidade no sedimento superficial e são associados, geralmente, à origem antropogênica. O Σn -alcanos são de origem biogênica, o que foi inferido pela predominância de n-C₂₇, n-C₂₉ e n-C₃₁, característicos de vegetais superiores. A associação da concentração dos compostos ao teor de C_{org} é adequada para avaliar a relevância da matéria orgânica como fase controladora da reatividade dos mesmos. O perileno, por exemplo, que pode também resultar de fonte pirogênica, quando apresenta correlação somente com o carbono orgânico, provavelmente provém de origem natural, da produção biogênica. Quando a distribuição do perileno ao longo do tempo corresponde ao perfil dos HPA, produzidos principalmente em combustão, pode-se inferir um componente de origem antropogênica (Eadie et al., 1991 *apoud* Silliman et al., 1998; Lipiatou et al., 1996).

Na Figura 3.4, observa-se ao longo do perfil 6LB, que há intensificação na concentração dos compostos de origem antropogênica de 1950 até 1985. Após esse período, nos últimos 20 anos, ocorre uma diminuição das concentrações. Esse comportamento é semelhante para todos os parâmetros.

O Σn -alcanos da amostra de sedimento no perfil 6LB, correspondente a camada 2 e ao período de 1995-1985, não aparecem na avaliação, pois apresentou uma contaminação apenas na fração de hidrocarbonetos saturados, ocasionada provavelmente, durante os processos de análise.

O perfil 1LA do Lago do Baixio (Figura 3.5) demonstrou algumas semelhanças com o perfil 6LB (Figura 3.4), apresentando a tendência da intensificação dos compostos de origem antropogênica no sedimento mais recente. Tal intensificação surge numa camada mais profunda do que aquela no perfil 6LB. O perfil 1LB não apresentou semelhanças com o perfil 1LA coletado no mesmo lago, apesar dos patamares de concentração serem semelhantes.

Os perfis do Lago Preto (Figura 3.6) não apresentaram semelhanças com os perfis dos outros lagos e nem entre si, com exceção da tendência crescente para Σn -alcanos, e a intensificação da concentração de alguns parâmetros na profundidade de 40 cm de sedimento. Em face dessa característica, pode-se levantar a hipótese de que o Lago Preto têm uma taxa de sedimentação mais elevada do que a do 6LB (Lago Araçá), que apresenta maiores concentrações na profundidade de 10 cm.

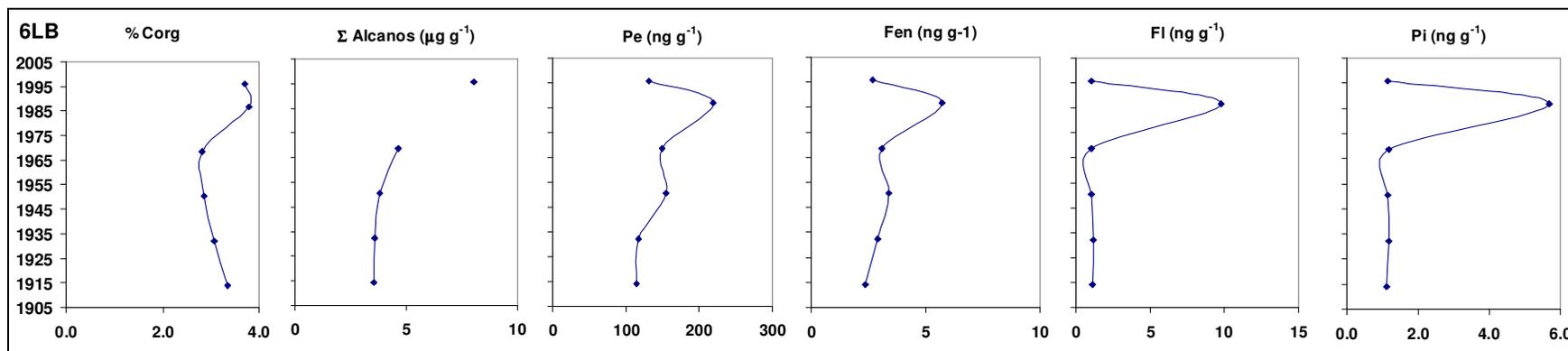


Figura 3.4: Teor de Corg, perileno e HPA de origem pirogênica ao longo dos perfis 6LB.

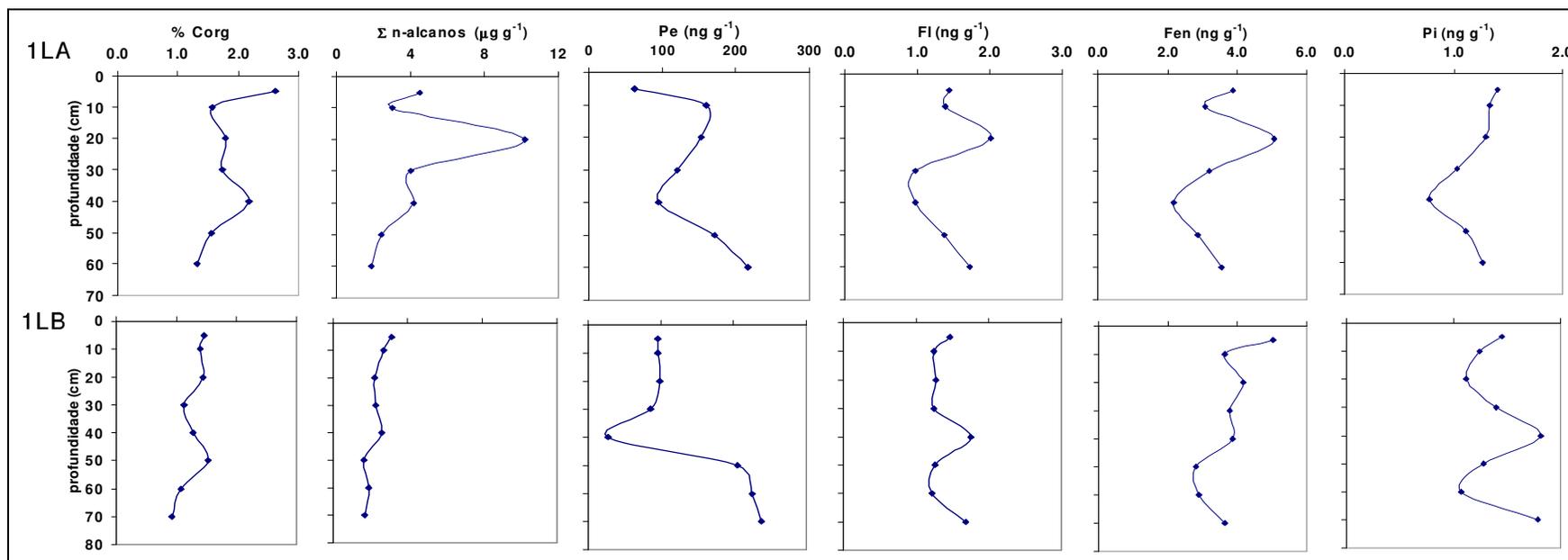


Figura 3.5: Teor de C_{org} , perileno e HPA de origem pirogênica ao longo dos perfis 1LA e 1LB.

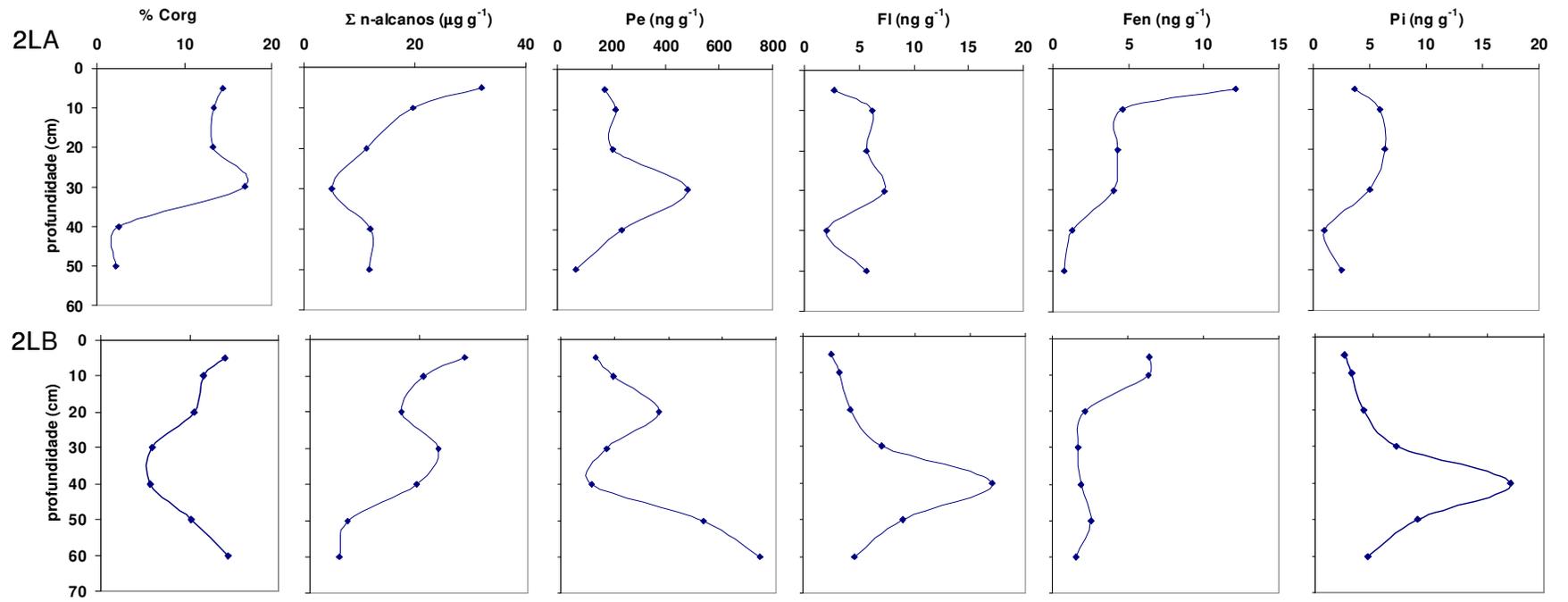


Figura 3.6: Teor de Corg, perileno e HPA de origem pirogênica ao longo dos perfis 2LA e 2LB.

3.4.3. Avaliação através de índices diagnósticos

Fez-se uma avaliação de alguns índices diagnósticos ao longo do perfil, através da utilização de: $1,7/(1,7+2,6)DMFen$, $FI/(FI+Pi)$, ICP, $Pris/Fit$, C_{17}/C_{18} .

O $1,7/(1,7+2,6)DMFen$, no perfil 6LB (Figura 3.7), apresenta diminuição do valor no período de 1985-1995, o que corresponde a um crescimento de aportes provenientes da queima de combustível fóssil ($<0,45$). Em seguida, observa-se que volta a aumentar o valor do índice, indicando uma predominância nesse período (1995-2005) do aporte de HPA de combustão de madeira ($>0,7$). Apenas o perfil 1LA (Figura 3.8) apresenta comportamento semelhante ao perfil datado para os índices $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ e, esta razão e o ICP apresentam comportamento semelhante. O perfil 1LB, assim como os perfis 2LA e 2LB (Figura 3.9), não apresentaram semelhanças satisfatórias na distribuição dos índices em relação ao perfil datado, a não ser pelos valores sempre elevados da razão $1,7/(1,7+2,6)DMFen$ presentes em todos os perfis. Fato que condiz com a origem natural do 1,7 dimetilnaftaleno que pode ser produzido durante combustão de madeira (Benner et al., 1995).

Pode-se observar, nos perfis 6LB e 1LA, que o $FI/(FI+Pi)$ apresenta variação semelhante ao $1,7/(1,7+2,6)DMFen$. O índice $FI/(FI+Pi)$, cujo valor $<0,5$ indica fontes mistas de combustão e $<0,4$ indica aporte petrogênico, demonstra entre 1965 e 1985 uma tendência que sugere queima de combustível fóssil e, posteriormente, uma mudança para contribuição substancial de combustão de biomassa. O valor do IPC, mostra a tendência da predominância dos compostos n-alcanos ímpares, do sedimento antigo para o mais recente.

Os n-alcanos ímpares de maior peso molecular originam-se da degradação de plantas terrestres vasculares. Em estudos realizados na Amazônia Central sobre a composição de produtos da combustão de biomassa, foi observado que estes compostos foram predominantes, os quais parecem ser emitidos diretamente da vegetação na fumaça, sem alteração térmica (Abas et al. 1995; Elias et al., 1999).

Os índices que usam os isoprenóides pristano e fitano ($Pris/Fit$, C_{17}/C_{18}) foram calculados apenas no perfil 6LB (Figura 3.7), pois aí estes compostos apresentaram concentrações acima dos limite de quantificação na maioria das amostras. Na Figura 8, pode-se observar que a razão Pri/Fit apresenta a tendência ao aumento, conforme aumenta a profundidade do sedimento, indicando a predominância biogênica de pristano que é o isoprenóide mais associado à produção fitoplanctônica. A razão C_{17}/C_{18}

mostra, ao longo do perfil, que o componente biogênico, n-C₁₇, proveniente de algas prevalece em camadas de sedimentos mais recentes. A razão Pris/Fit deve ser interpretada com mais cuidado, pois ambos podem indicar origem biogênica. Mas, a proporção relativa dos dois pode ser influenciada por diversos fatores.

Em uma análise histórica para a avaliação da origem pirogênica nos perfis, pode-se relacionar a queima de combustível fóssil, derivada da implantação do Pólo Industrial de Manaus, no final da década de 60 (1967), ocorrendo o auge na década de 80, quando houve expansão de sua área, o máximo histórico de produção industrial deu-se em 1990. Em seguida, houve uma diminuição na produção industrial, decorrente de mudanças econômicas nacionais pelo plano de abertura a importações (http://www.suframa.gov.br/modelozfm_hist_implantacaodi.cfm). Em paralelo, ocorre o aumento de queimadas na Região Amazônica e entre 1994 e 1999 houve um número máximo de focos de queima (<http://www.mre.gov.br/cdbrasil/itamaraty/web/port/meioamb/ecossist/queimada/amazonia/index.htm>, dados orbitais NOAA-AVHRR).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0310272/CA

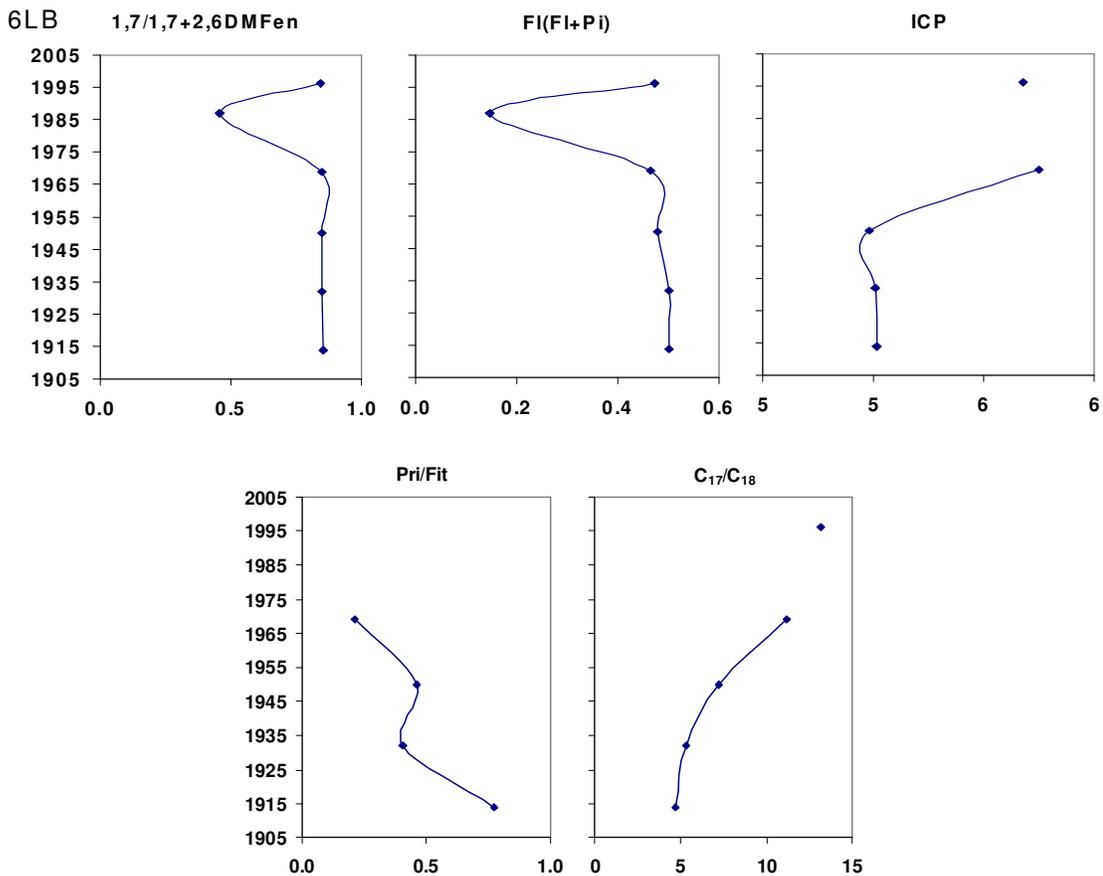


Figura 3.7: Distribuição de índices de diagnóstico ao longo dos perfis no Lago Araçá (6LB).

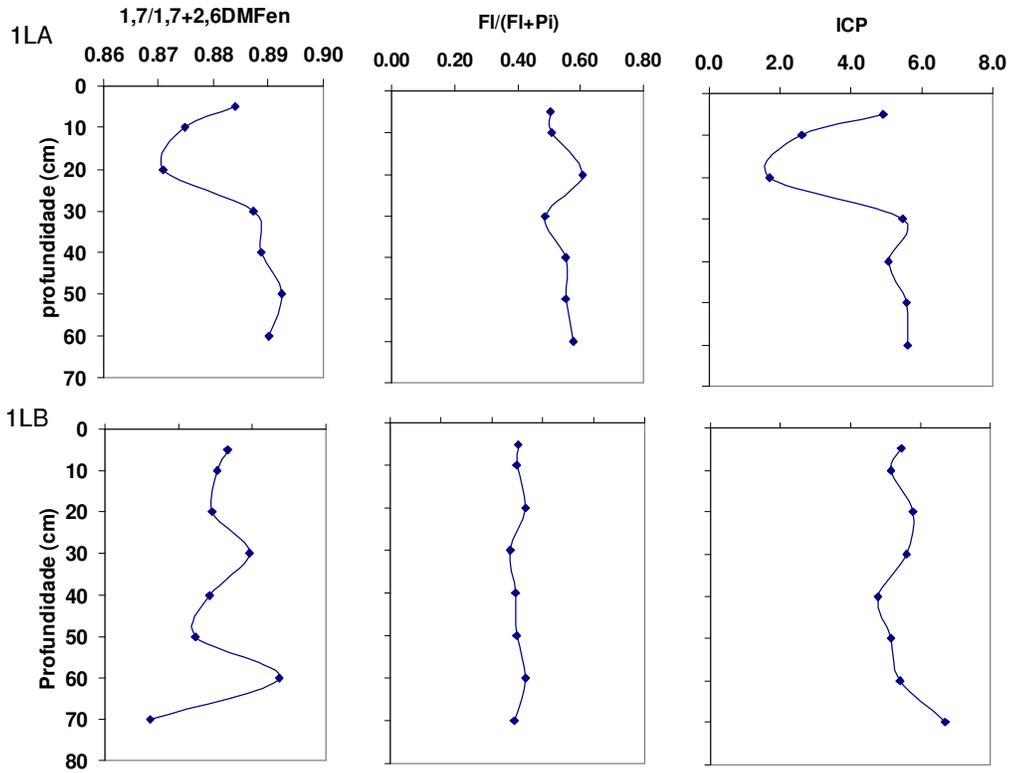


Figura 3.8: Distribuição de índices diagnóstico ao longo dos perfis no lago do Baixo (1LA e 1LB).

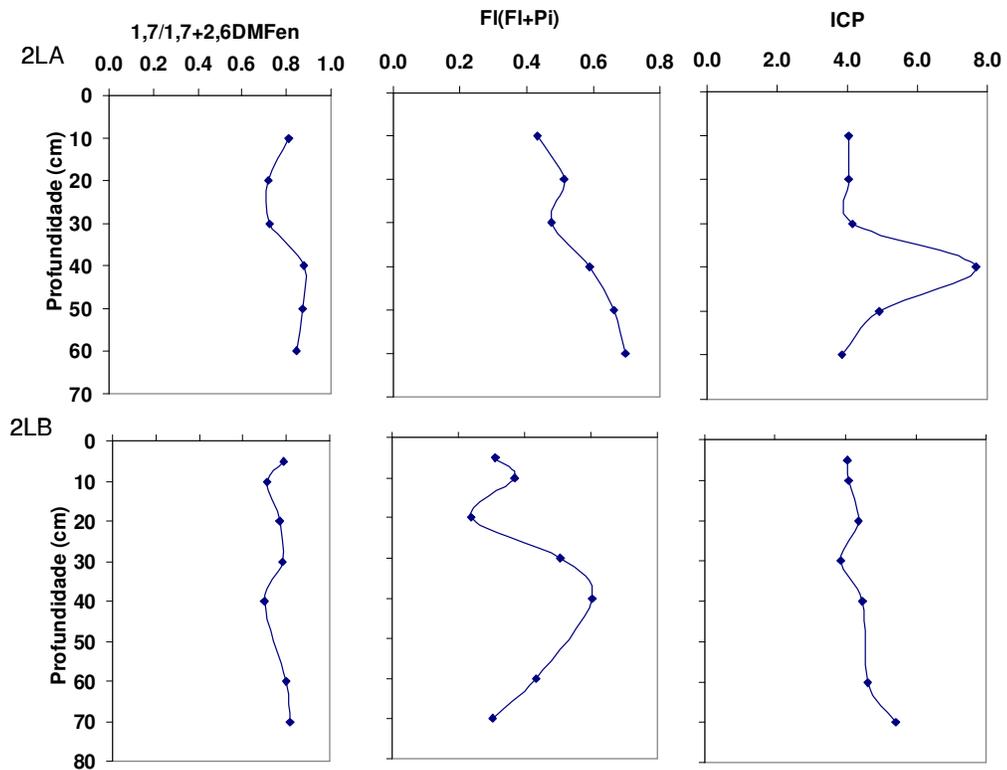


Figura 3.9: Distribuição de índices diagnóstico ao longo dos perfis no Lago Preto (2LA e 2LB).

Para melhor avaliar as origens dos HPA, realizou-se a combinação de razões diagnósticas, conforme mostra a Figura 3.10.

Todas as amostras dos perfis agruparam-se predominantemente, na faixa do índice $1,7/(1,7+2,6)DMF_{en}$ relativa à combustão de madeira.

Na relação do $1,7/(1,7+2,6)DMF_{en}$ com $FI/(FI+Pi)$ (Figura 3.10a) e $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$ (Figura 3.10b), pode-se observar que, preferencialmente, as amostras contêm HPA associados à combustão de madeira e a fontes mistas. Tem-se como exceção a amostra 6L2B, que aparece com característica preferencialmente de queima de combustível fóssil ou contaminação com petróleo. Esta é a amostra correspondente a 1995-1985, que mostrou a intensificação de compostos, geralmente, encontrados em fontes pirogênicas, citada anteriormente.

Observando a razão $FI/(FI+Pi)$, as amostras dos perfis do lago do Baixio (1LA e 1LB) aparecem agrupadas principalmente na faixa de combustão de biomassa. Quando utilizada a razão $C_0/(C_0+C_1)FI/Pi$, essas amostras aparecem agrupadas na linha de separação de faixas de combustão e petróleo. Comportamento semelhante observa-se para o agrupamento das amostras do perfil do lago Araçá (6LB). As amostras do lago Preto (2LA e 2LB) aparecem espalhadas pelas faixas dos índices, demonstrando uma maior variabilidade de origens.

A descrição desse comportamento entre as amostras dos perfis de sedimento, mostra a necessidade da avaliação e um conjunto de informações ambientais, no caso estudado, para que seja utilizado o índice adequado para aplicação na análise de diagnóstico ambiental.

Para essa região estudada, em geral, é necessário cautela quando o diagnóstico de origem indica fonte petrogênica. Isso porque não há fontes petrogênicas expressivas, e as indicações dos índices podem decorrer de uma contribuição de HPA de origem diagenética natural nesses sedimentos, como pode ser visto mais à frente, no item 3.4.5 sobre séries homólogas de isômeros alquilados, ao longo dos perfis.

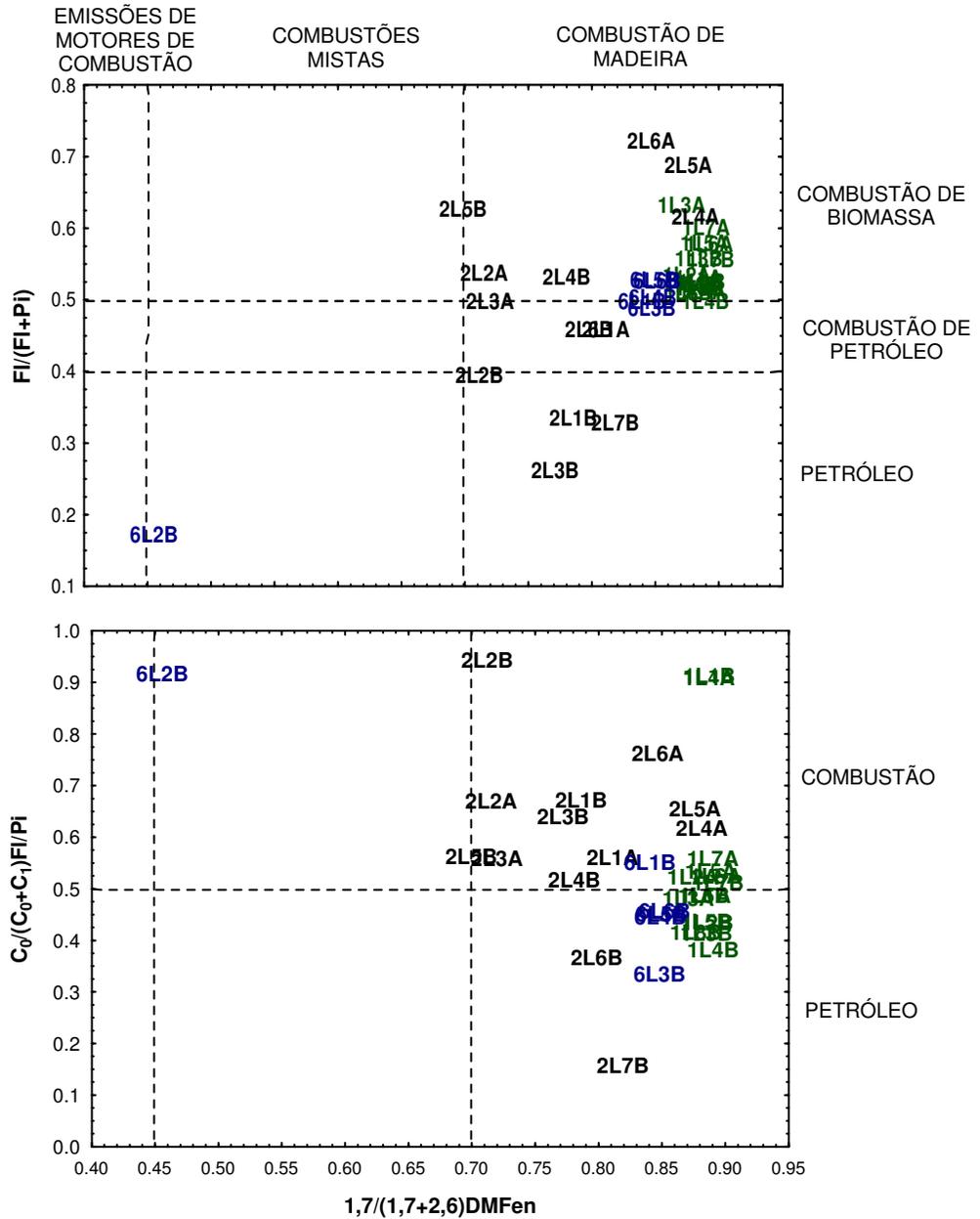


Figura 3.10: Relação de índices com amostras de todos os perfis.

3.4.4. Correlação com metais

Para um maior enriquecimento da discussão de fontes pirogênicas, foi usado o resultado de metais-traço (Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, V, Zn), determinados em um perfil de cada lago (1LA, 2LA e 6LB). Sabe-se que os metais são liberados em processos, tanto de combustão de biomassa como de combustão de petróleo (Yamassoe et al, 2000;

Park & Kim, 2005). Portanto, podem ser associados aos hidrocarbonetos em busca de mais uma forma de traçar indicações de registro de combustão no sedimento.

Na Figura 3.11, que mostra a distribuição dos metais ao longo dos perfis, observa-se o Zn e o Cu com tendência de discreto aumento nas camadas mais profundas de sedimento para as mais recentes. Esse comportamento pode ser observado para Zn nos três perfis, para o Cu nos perfis 2LA (testemunho A do Lago Preto) e no 6LB (testemunho B do Lago Araçá); e para o V no perfil 6LB. Os metais Cd, Cr, Pb e Ni apresentam distribuição constante ao longo dos perfis, indicando para estes metais a origem natural da formação geoquímica do local.

O comportamento crescente de alguns metais, como Zn, Cu e V, de sedimento antigo para o recente, pode ser indicativos de registros do crescente aumento de influências antropogênicas ao longo dos anos.

Alguns estudos sobre a composição de material particulado biogênico, emitido durante as queimadas na Floresta Amazônica, observaram dentre outros componentes inorgânicos a predominância de Zn, como um dos elementos de maior concentração neste material atmosférico (Artaxo & Hansson, 1995; Yamasoe *et al.* 2000; Artaxo *et al.* 2005). Resultado este que coincide com o encontrado no sedimento do trecho Coari-Manaus, para a predominância de Zn entre os metais analisados.

Durante investigação da associação de metais com os hidrocarbonetos foi realizado tratamento estatístico dos dados, para levantamento seguro de indicações de origem. As análises estatísticas incluíram correlações de Spearman e análise de componentes principais, após normalização dos dados, tendo sido utilizada a normalização de Kaiser.

O teste não paramétrico de Spearman foi usado para avaliar correlações entre o teor de carbono orgânico, com Σn -Alcanos, Σ HPA, Σ 16HPA e todos os metais determinados (Tabela 3.3). As correlações foram bastante significativas ($p < 0,05$), mostrando a matéria orgânica como um dos principais sítios de ligação para esses compostos, com exceção de Cr e Al, que apresentaram baixa correlação. No entanto, entre as fases carreadoras compostas de Mn, Fe e Al, foi o Al que apresentou correlações significativas ($p \ll 0,05$) com os metais-traço, apresentando coeficiente de correlação de 0,66 para Ni e de 0,99 para Cr, indicando associação com óxidos e hidróxidos de Al. O Fe e Mn apresentaram correlações significativas, no entanto, inversamente, demonstrando a não associação dos metais-traço com essas fases carreadoras.

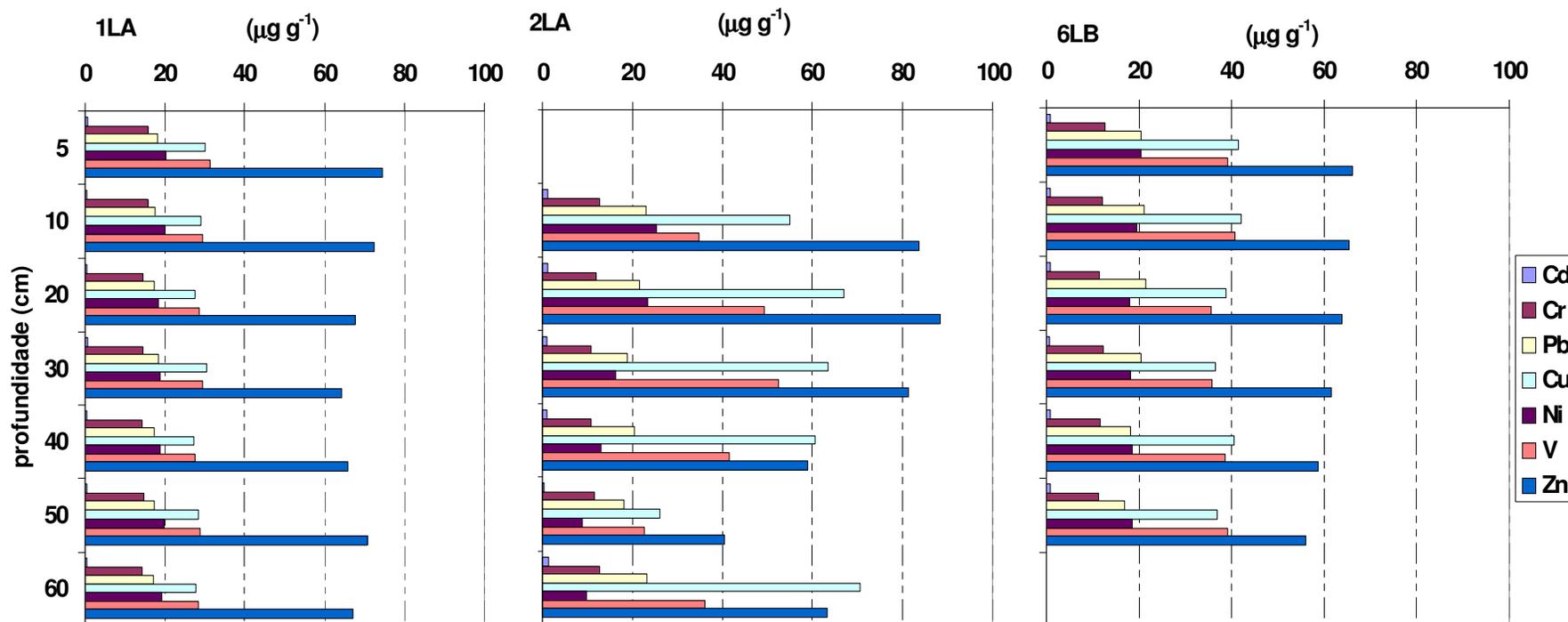


Figura 3.11: Distribuição de metais ao longo dos perfis (1LA, 2LA, 6LB).

Para uma melhor avaliação da presença de compostos de origem pirogênica, aplicou-se a análise do componente principal aos dados de: 1,7 DMFen, HPA parentais (N, Fen, A, Fl, Pi, BaA e Cri), os de maior peso molecular (Pe, BbFl, BaFl, BkFl, BaPi, Ipi, DahA e BghiPe) e os metais. Pôde-se observar que a maioria dos compostos estão fortemente agrupados no fator 1, responsável por 59,63% da variância, e no fator 2, responsável por 13,25% da variância (Figura 3.12).

Tabela 3.3: Análise de correlações com teste não paramétrico de Spearman.

	Spearman	p-level
% Corg & Σ n-Alcanos	0.828	0.000012
% Corg & Σ HPA	0.540	0.016919
% Corg & Σ 16HPA	0.700	0.000848
% Corg & Cd	0.630	0.003853
% Corg & Pb	0.682	0.001285
% Corg & Cu	0.670	0.001691
% Corg & Ni	0.495	0.031283
% Corg & V	0.665	0.001896
% Corg & Zn	0.660	0.002121
% Corg & Hg	0.733	0.000353
% Corg & Mn	-0.460	0.047708
% Corg & Fe	-0.481	0.037218

A hipótese de que há um componente pirogênico para o Pe (o composto com maior intensidade nas amostras) é coerente, pois, na análise do componente principal, há um agrupamento deste com os compostos formados em processos de combustão (1,7DMFen, BbFl, Fl, Cri, Ni, V, Zn, Cu e Cd). Em disposição inversa, observa-se o Fe e Mn.

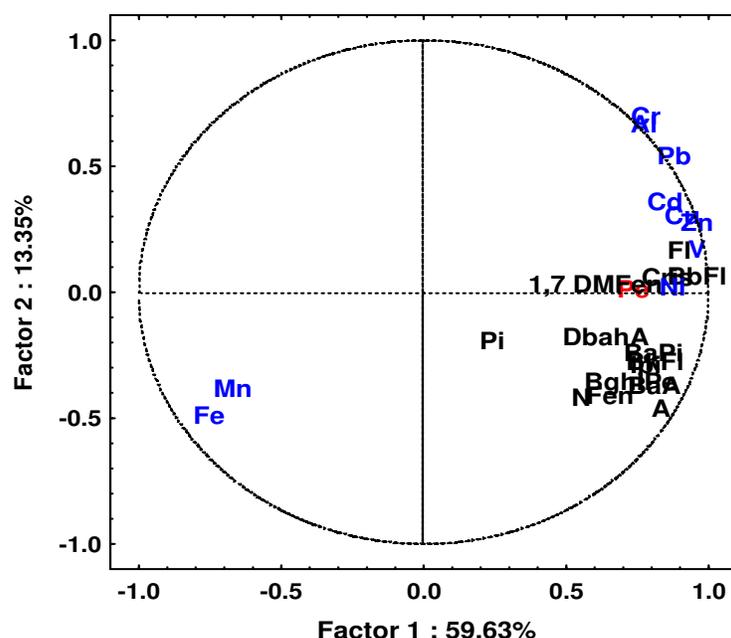


Figura 3.12: Análise do componente principal para distribuição de compostos.

Também foi aplicada a análise do componente principal para verificar o agrupamento dos perfis, utilizando todos os HPA e metais (Figura 3.13). Observa-se que há diferenças significativas entre os perfis, com agrupamentos diferenciados.

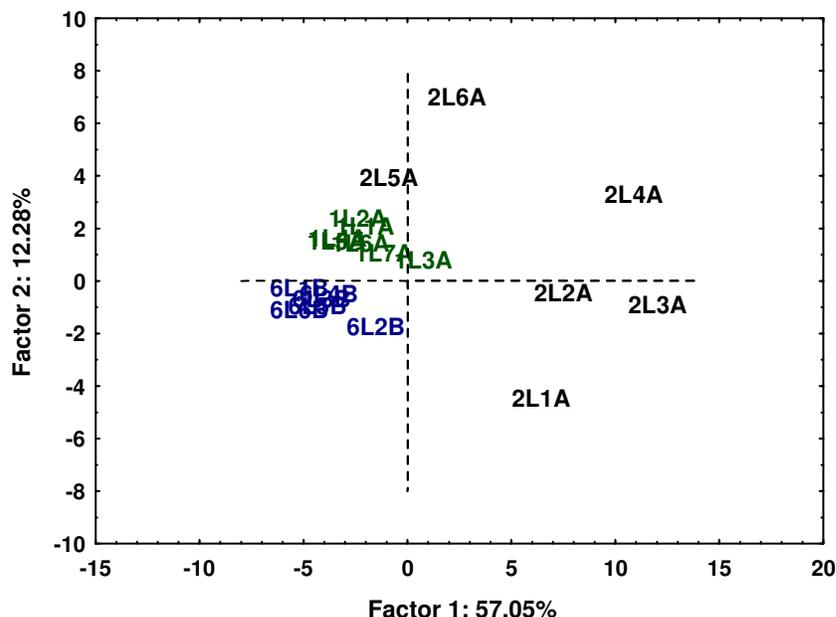


Figura 3.13: Análise do componente principal para agrupamentos dos perfis de sedimento.

As amostras do perfil 2LA, no lago Preto, apresentaram um maior espalhamento, demonstrando uma variabilidade maior dos compostos nesse perfil, além de apresentarem as maiores concentrações em relação aos dos outros dois lagos.

3.4.5. Investigação de HPA alquilados

Foi visto na avaliação de índices de diagnóstico, forte indicação da presença de fonte pirogênica, sobretudo de combustão de biomassa, tanto no sedimento superficial (Capítulo 2) como nos perfis de sedimento nos lagos. Mas, além do registro pirogênico, em algumas amostras há indicativos de contribuições de fontes mistas ou petrogênica. No entanto, é sabido que a área de estudo não apresenta histórico de contaminação com petróleo ou seus derivados. Em função disso, foi feita uma avaliação da distribuição das séries homólogas de HPA alquilados ao longo dos perfis de sedimento nos lagos.

Muitas vezes, os HPA alquilados são usados para identificação de contaminação petrogênica no ambiente. Para esta interpretação, esses compostos apresentam distribuição característica em forma de sino para contaminação recente, e em forma

de rampa ($C_0 < C_n$) para contaminação pretérita (Bence et al., 1996; Wang et al., 1999; Barakat et al., 2002). Características que não se aplicam a realidade dos sedimentos no trecho Coari-Manaus.

A avaliação da distribuição de HPA alquilados nos perfis de sedimento dos lagos, apresentou condições bastante relevantes.

O primeiro perfil que se destacou nesta avaliação foi o perfil 2LB, este do lago Preto que apresentou os maiores teores de carbono orgânico e pelo índice $FI/(FI+Pi)$, apresentava hidrocarbonetos preferencialmente provenientes de combustão de petróleo e contaminação de petróleo (Figura 3.10). O fato curioso encontrado foi que, em perfis de lagos no trecho Coari-Manaus, realmente, existe um modelo de distribuição, para alguns homólogos alquilados, semelhante aos de presença de aporte petrogênico em todos os perfis amostrados (Figuras 3.14, 3.15 e 3.16).

A avaliação do sedimento superficial no trecho Coari-Manaus (Capítulo 2) já havia indicado a predominância de alquilados e sobreposição de fontes, mas nos perfis é possível notar a tendência crescente das séries homólogas de HPA alquilados para o sedimento mais profundo, indicando a ocorrência de processos precoce de transformação da matéria orgânica. O perfil 2LB (Figura 3.14) mostra claramente essa tendência.

Primeiramente, deve-se observar que as concentrações apresentadas são bastante inferiores se comparadas a ambientes com aporte petrogênico (Meniconi *et al.* 2002). Portanto, as distribuições dos alquilados, provavelmente, decorrem de processos diagenéticos ocorridos a partir de degradação da matéria orgânica, oriunda de vegetais superiores que se acumula nos sedimentos dos rios e lagos e sofrem processos de transformação microbiana nesse ambiente, o qual apresenta altas temperaturas e é rico em matéria orgânica. Essas condições podem favorecer um processo de diagênese precoce.

Os HPA alquilados presentes no petróleo são semelhantes aos diagenéticos. O índice do Σ outros 3-6anéis/ Σ série alq (Wang *et al.*, 1999) diferencia bem a origem, exigindo valores menores que 0,05 para fontes exclusivamente petrogênicas, condição que apresentaria concentrações relativas altíssimas de HPA alquilados. A presença destes compostos de origem diagenética aparece como um complicador da interpretação. É importante lembrar que o uso da razão Σ outros 3-6anéis/ Σ série alq aplicada nas concentrações obtidas no sedimento superficial (Capítulo 2), em geral, resultou em valores indicativos de fonte pirogênica $\gg \gg 0,8$.

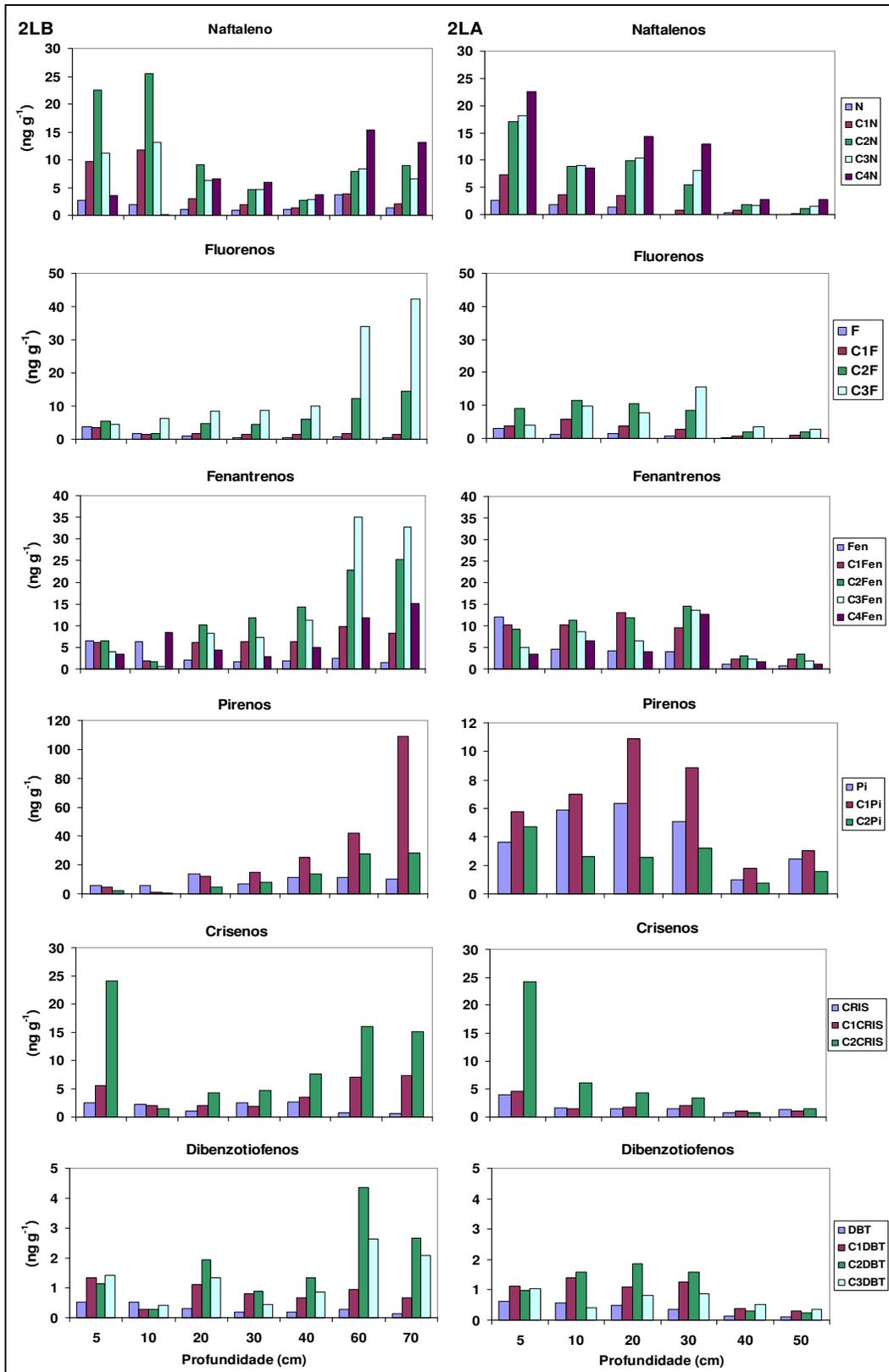


Figura 3.14: Séries de homólogos alquilados nos perfis do Lago Preto(2LB e 2LA).

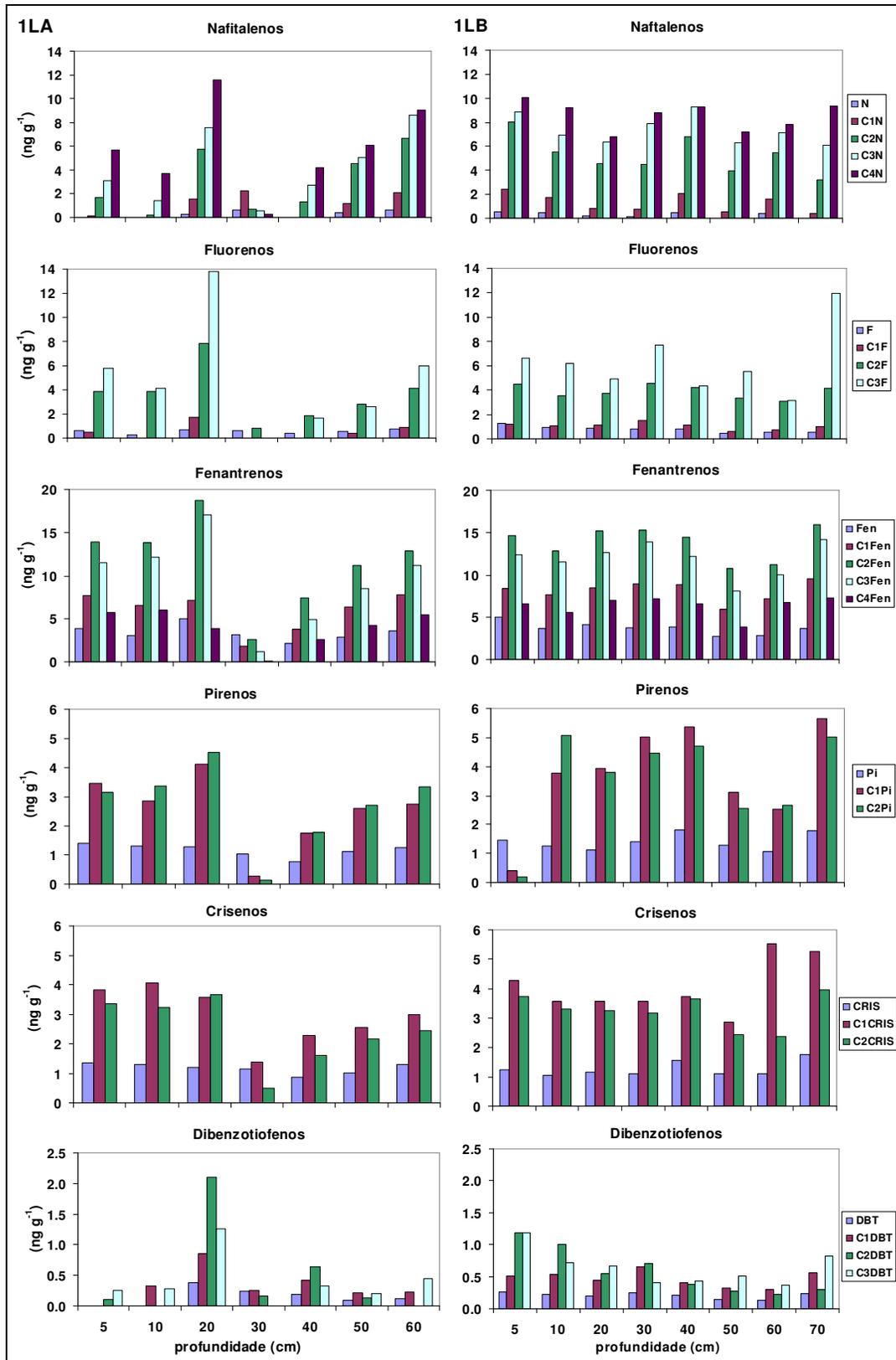


Figura 3.15: Séries de homólogos alquilados nos perfis do Lago do Baixio (1LA e 1LB).

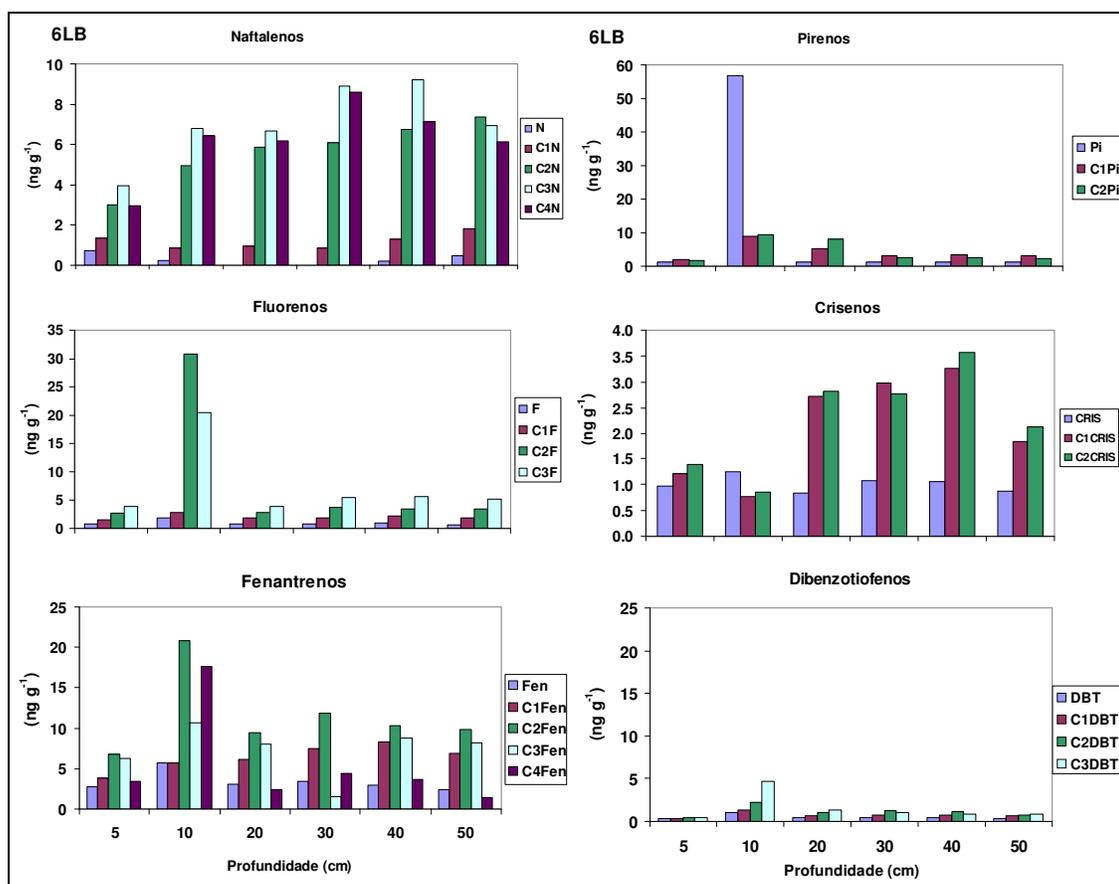


Figura 3.16: Séries de homólogos alquilados nos perfis do Lago Araçá (6LB)

As transformações da matéria orgânica podem ser visualizadas pela avaliação das intensidades relativas dos isômeros alquilados. Dependendo da origem da fonte pode ocorrer a predominância na produção de determinados isômeros alquilados.

As Figuras 3.17 e 3.18 representam a distribuição de alguns HPA alquilados em diferentes etapas do processo diagenético. Nas figuras é possível identificar variações nas intensidades dos isômeros metilfenantrenos ($C_1\text{Fen}$) e dimetilfluorenos ($C_2\text{F}$) ao longo do perfil sedimentar 2LB do lago Preto, usando as amostras de 5, 20, 40 e 60 cm de profundidade e comparando com as distribuições do ÓleoU (amostra de óleo da Unidade de Produção de Urucu) e do sedimento contaminado com fonte petrogênica da área industrial.

Pode-se observar que há distribuição semelhante de intensidades relativas entre os isômeros alquilados no óleoU (Figuras 3.17a e 3.18a) e no sedimento com contaminação petrogênica da área industrial (Figuras 3.17b e 3.18b). Enquanto que,

nas amostras do perfil de sedimento 2LB, contendo principalmente aporte diagenético, a distribuição dos isômeros alquilados é diferenciada e varia ao longo do perfil.

A importância da avaliação dos isômeros de HPA alquilados é apresentada por Budzinski e colaboradores (1995), que discutiram a distribuição de isômeros alquilados de fenantrenos como indicadores de maturidade e origem em extratos de rochas e óleo cru, e sugeriram que determinados isômeros estão associados a origem terrestre ou marinha, ou, ainda, a ambiente imaturos ou maduros.

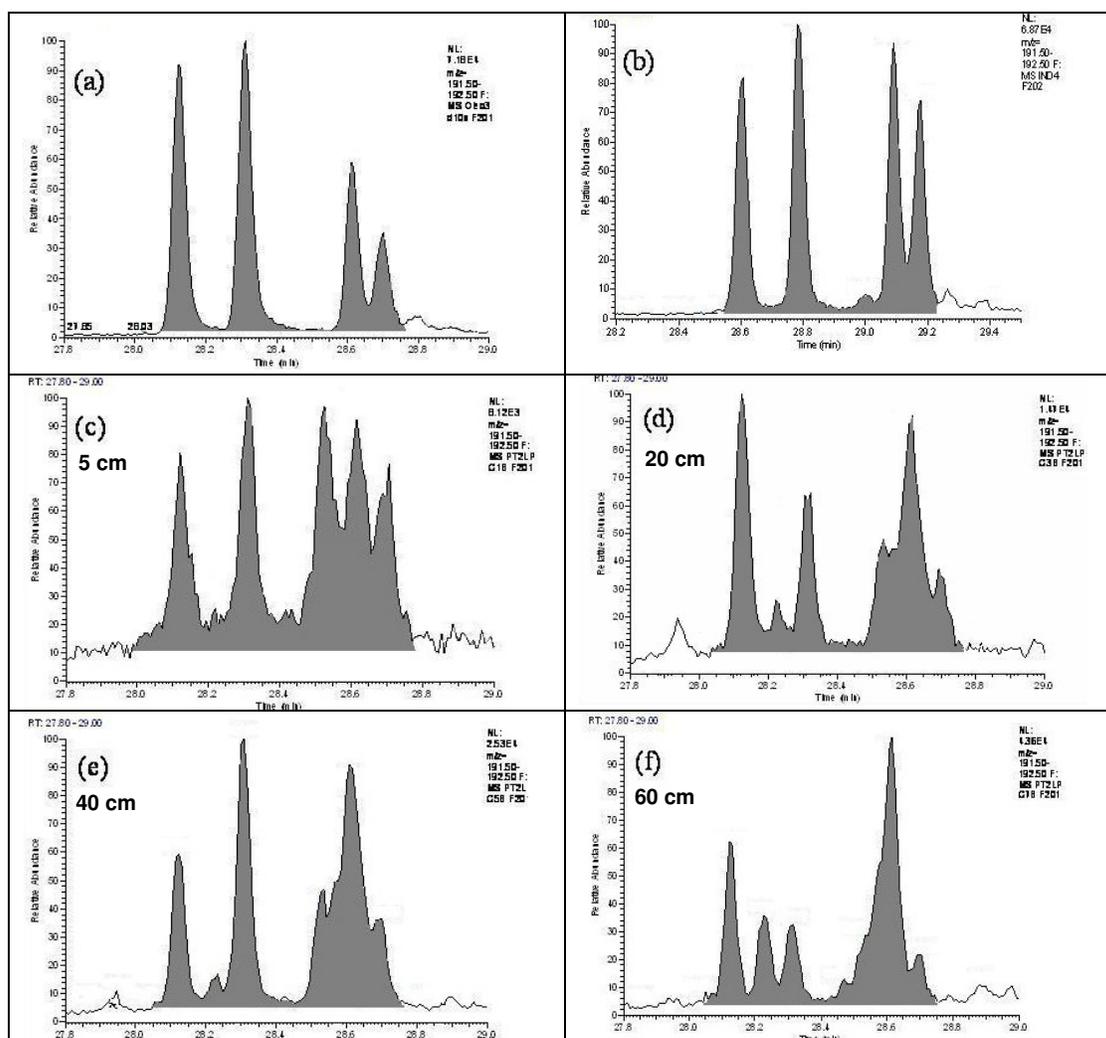


Figura 3.17: Perfil cromatográfico de C₁Fen, m/z 192 em: (a) OleoU, (b) IND4, (c – f) representação ao longo do perfil de sedimentos de 5, 20, 40, 60 cm de profundidade no Lago Preto (2LB).

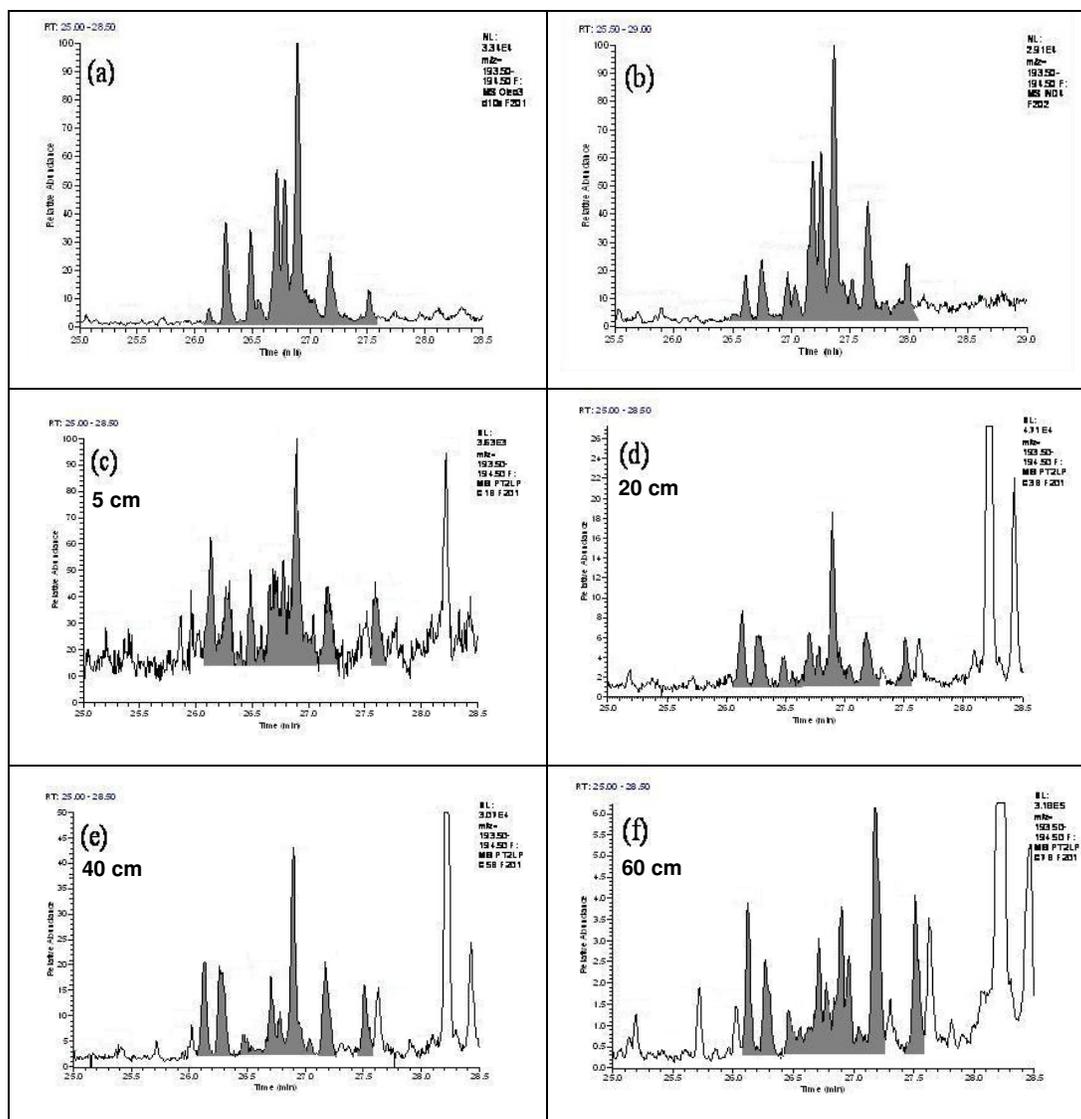


Figura 3.18: Perfil cromatográfico de C_2F , m/z 194 em: (a) OleoU, (b) IND4, (c-f) representação ao longo do perfil de sedimentos de 5, 20, 40, 60 cm de profundidade do Lago Preto (2LB).

A ausência de contaminação antropogênica por óleo nas amostras dos perfis, é comprovada em levantamento de marcadores moleculares, realizado no Capítulo 4, identificando marcadores característicos de ambiente imaturo de origem diagenética, em todas as amostras de sedimento do trecho Coari-Manaus.

3. 5. Conclusão

Durante a investigação de perfil de sedimento nos lagos, foi realizado o estudo geocronológico apenas em um perfil, que foi o do lago Araçá (6LB), para o qual a datação com ^{210}Pb revelou a taxa de sedimentação de $0,55 \text{ cm ano}^{-1}$. É provável que esses lagos apresentem pontos com taxa de sedimentação diferente, pois foi observado um comportamento diferenciado na distribuição, tanto de HPA como nos índices de diagnóstico entre os perfis 1LA e 1LB, e entre 2LA e 2LB.

Pôde-se constatar, em geral, o aumento da intensidade de contribuições antropogênicas, pela tendência a maiores concentrações de HPA em camadas de sedimentos mais recentes. Isso pôde ser observado mais claramente no perfil 6LB. O aumento da intensidade em sedimentos mais recentes também foi observado nas concentrações de metais-traço nos perfis analisados.

Pelos índices de diagnóstico $1,7/(1,7+2,6)\text{DMFen}$, $\text{FI}/(\text{F}+\text{Pi})$ houve indicação de que a combustão de biomassa é fonte de hidrocarbonetos aromáticos. Isso se confirmou através de correlações significativas em testes não paramétricos e análise do componente principal (PCA). As correlações obtidas também sugerem que uma parte do perileno no sedimento é proveniente de queimadas na Floresta Amazônica, o qual apareceu associado a HPA encontrados em fontes pirogênicas ($1,7\text{DMFen}$, BbFI , FI Cri) e aos metais Ni, V, Zn, Cu e Cd.

Além da avaliação de fontes pirogênicas, foi feita uma abordagem sobre a série de HPA alquilados ao longo dos perfis e foi identificado a tendência crescente de séries de alquilados para o sedimento mais profundo. Fato que não se deve a origem petrogênica, mas a processos precoces diagenéticos.