

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

Resumo: Os objetivos deste trabalho foram a investigação de processos de diagênese e a busca da comprovação do diagnóstico de origem de hidrocarbonetos nos sedimentos. Foram encontrados marcadores moleculares hopanos, característicos de ambiente imaturo, em processos de transformação diagenética nos sedimentos do rio Solimões e lagos no trecho Coari-Manaus, enquanto que nos sedimentos da área industrial, a presença da série completa de hopanos maturados confirmam a presença antropogênica. A diagênese precoce, no trecho Coari-Manaus, foi confirmada com a identificação dos marcadores biogênicos (triterpenoides e ésteres de ácidos graxos), produzidos durante a transformação da matéria orgânica. A grande contribuição destes marcadores biogênicos foi indicada, em parte, de origem da combustão de biomassa pela emissão direta de material vegetal durante as queimadas.

Palavras-chave: hopano, biogênico, diagênese, combustão de biomassa.

4.1. Introdução

O objetivo deste trabalho foi caracterizar alguns marcadores geoquímicos em sedimento de lagos e rios na Amazônia Central, os quais podem ser utilizados para identificação de fontes de material orgânico para este ambiente.

Os marcadores geoquímicos, também chamados de marcadores ambientais, podem ser divididos em três categorias: os marcadores biogênicos contemporâneos que, em geral, são produzidos por microorganismos, plantas e animais e sofrem degradação no ambiente; os marcadores antropogênicos que são introduzidos no ambiente pelo homem; e os marcadores de petróleo produzidos durante processos de formação do óleo (maturação da matéria orgânica sedimentar). Por exemplo, a série homóloga de marcadores moleculares hopanos (m/z 191) completamente maturados

são usados para diagnóstico da contaminação petrogênica no ambiente (Eganhouse et al, 1988, Peter et al, 2004, Aboul-Kassim & Simoneit, 2001).

A utilização de hopanos para indicação de aporte petrogênico é decorrente da sua estabilidade estrutural que confere resistência à degradação. O esqueleto do composto precursor de hopano (Figura 4.1) é originado da membrana de bactérias procariontes. Estes marcadores moleculares estão presentes em sedimentos recentes, antigos e em petróleo. A presença de hopanos com a estereoquímica nas posições 17, 21 e 22, idênticas às do bacteriohopanotetrol ($17\beta(H)21\beta(H)$, $22R$) é indicativo de material de origem exclusivamente diagenética. Por outro lado a presença da série estendida de hopanos C_{27} a C_{35} com estereoquímica $17\alpha(H)21\beta(H)$ e $17\beta(H)21\alpha(H)$, $22R/S$, é indicativa de origem petrogênica. O aumento da maturidade produz uma mistura de isômeros S e R, em equilíbrio numa proporção de 3:2 (Marckenzie, 1984; Simoneit, 2005).

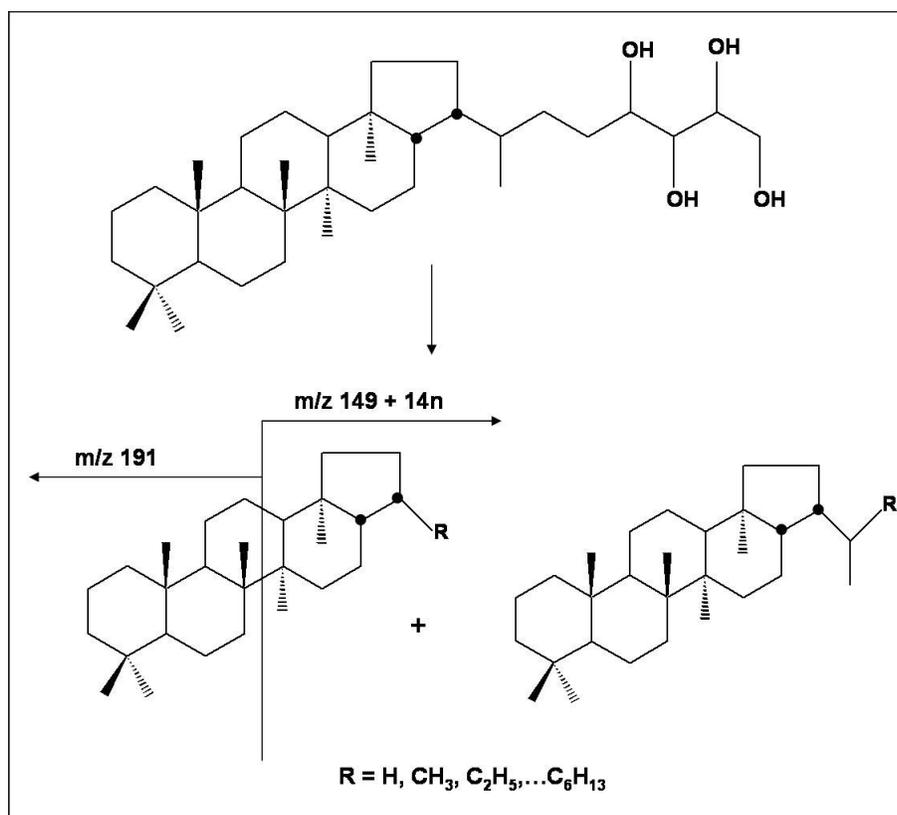


Figura 4.1: Estrutura de precursor Bacteriohopanotetrol.

Os marcadores moleculares derivados de triterpenoides pentacíclicos são, geralmente, encontrados em material sedimentar. Em alguns caso, compostos mono, di, tri, tetra e pentaaromáticos, são formados a partir de precursores tipo α -amirina, β -

amirina e lupeol (Figura 4.2). Alguns processos de formação são sugeridos na literatura para a formação dos compostos derivados dos precursores naturais. Por exemplo, durante a transformação da matéria orgânica podem ocorrer transformações químicas que envolvem: simplificação de estrutura por redução de grupo funcional, quando contendo oxigênio; reações de hidrogenação de dupla ligação carbono-carbono; ou processos de aromatização. Estas transformações da matéria orgânica, em geral, ocorrem por atividade microbiana (Wolf, 1989; Simoneit, 2005; Bouloubassi and Saliot, 1993).

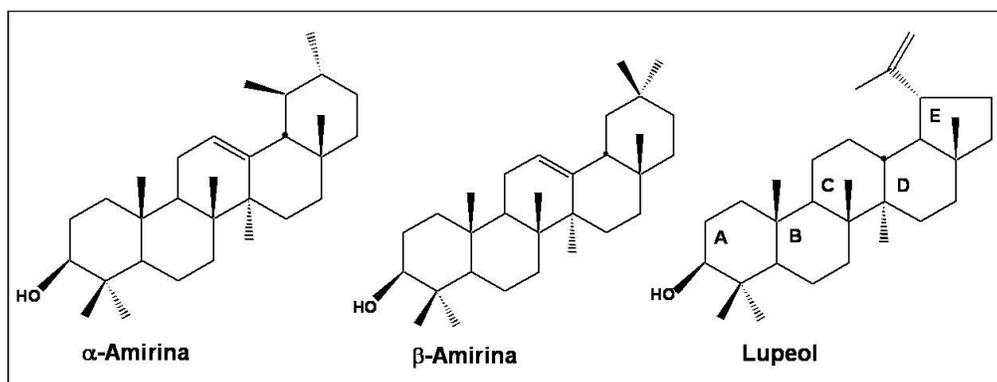


Figura 4.2: Estrutura de precursores biológicos.

Neste capítulo, buscou-se identificar marcadores petrogênicos como os triterpanos tricíclicos e pentacíclicos como os hopanos e marcadores biogênicos característicos de vegetal superiores derivados de triterpenoides. O estudo envolveu tanto amostras da área industrial de Manaus, como também do trecho Coari-Manaus. Esta avaliação não só possibilita a investigação de processos diagenéticos nos sedimentos do rio Solimões e lagos associados na Amazônia Central, como também permite sustentar as hipóteses de fontes de hidrocarbonetos, diagnosticadas nos Capítulos 2 e 3 para as amostras do trecho Coari-Manaus.

4.2. Área de estudo

A investigação de hopanos e marcadores biogênicos foi realizada em todas as amostras de sedimento do trecho Coari-Manaus e da área industrial de Manaus. Para demonstração do estudo foram utilizadas algumas amostras representando a distribuição de sedimento superficial do trecho Coari-Manaus no rio Solimões (4SII) e em lago (7LII), e no perfil de sedimento de lago (2L1B e 2L7B). A avaliação de marcadores moleculares apresentada a seguir (4.4.1) é semelhante para todas as

outras amostras de sedimento no trecho Coari-Manaus. Assim como, o mesmo comportamento de distribuição de marcadores moleculares se repete para as amostras da área industrial de Manaus, apresentados pelas amostras (IND2 e IND5). A localização das estações das amostras utilizadas na representação de resultados podem ser observadas na Figura 2.1 do Capítulo 2, onde está descrita a área de estudo.

4.3. Métodos Experimentais

Os procedimentos de amostragens e métodos de análise estão descritos no Capítulo 2 e 3. A análise instrumental para identificação de marcados geoquímicos está citada abaixo.

4.3.1 Identificação de hopanos (m/z 191)

Foram realizadas, na fração de hidrocarbonetos saturados, análises qualitativas de identificação de hopanos, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). As identificações foram baseadas no espectro de massas e no tempo de retenção relativo, e por comparação com informações da literatura. Utilizou-se um espectrômetro tipo quadrupolo, marca Themofinngan modelo DSQ, acoplado a um cromatógrafo, modelo GC Ultra. Foi utilizada uma coluna capilar DB5msMSD (30 m x 0,25 mm, 0,25 μ m). As condições de análise instrumental foram as seguintes:

- Injeção no modo splitless à 250°C;
- Gás carreador: hélio a 1 mL min^{-1} ;
- Interface à 290°C;
- Fonte de íons à 200°C;
- Ionização por impacto eletrônico à 70 eV;
- Análise full scan de 50 – 550 u.m.a.;
- Programação de temperatura da coluna: 50 °C inicial, permanecendo por 1 min, para então atingir 80 °C a 50 °C min^{-1} , permanecendo por 1 min. Segunda elevação da temperatura até de 285 °C a 6 °C min^{-1} , permanecendo em isoterma por 15 min.

4.3.2 Identificação de marcadores moleculares aromáticos

Além das análises quantitativas individuais dos HPA, foram realizadas análises qualitativas para investigação de marcadores geoquímicos aromáticos característicos

de fontes naturais, em algumas amostras do trecho Coari-Manaus. Estas análises foram realizadas por CG-EM com obtenção do espectro de massas na faixa de 55 a 450 daltons, utilizando-se um equipamento tipo íon trap nas mesmas condições para a análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais descritos no Capítulo 2.

4.4. Resultados e discussão

4.4.1. Marcadores moleculares petrogênicos

Nos Capítulos 2 e 3, foi mostrado que algumas amostras apresentaram razões diagnósticas indicativas de contaminação petrogênica. Este resultado foi testado investigando-se a presença de hopanos.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostrados os cromatogramas de íons m/z 191, característicos das famílias dos triterpanos tricíclicos e pentacíclicos (hopanos) de 4 amostras, sendo duas da área industrial de Manaus (Figura 4.3) e duas do trecho Coari-Manaus, uma amostra de sedimento do rio Solimões (4SII) e outra de sedimento de lago (7LII) (Figura 4.4).

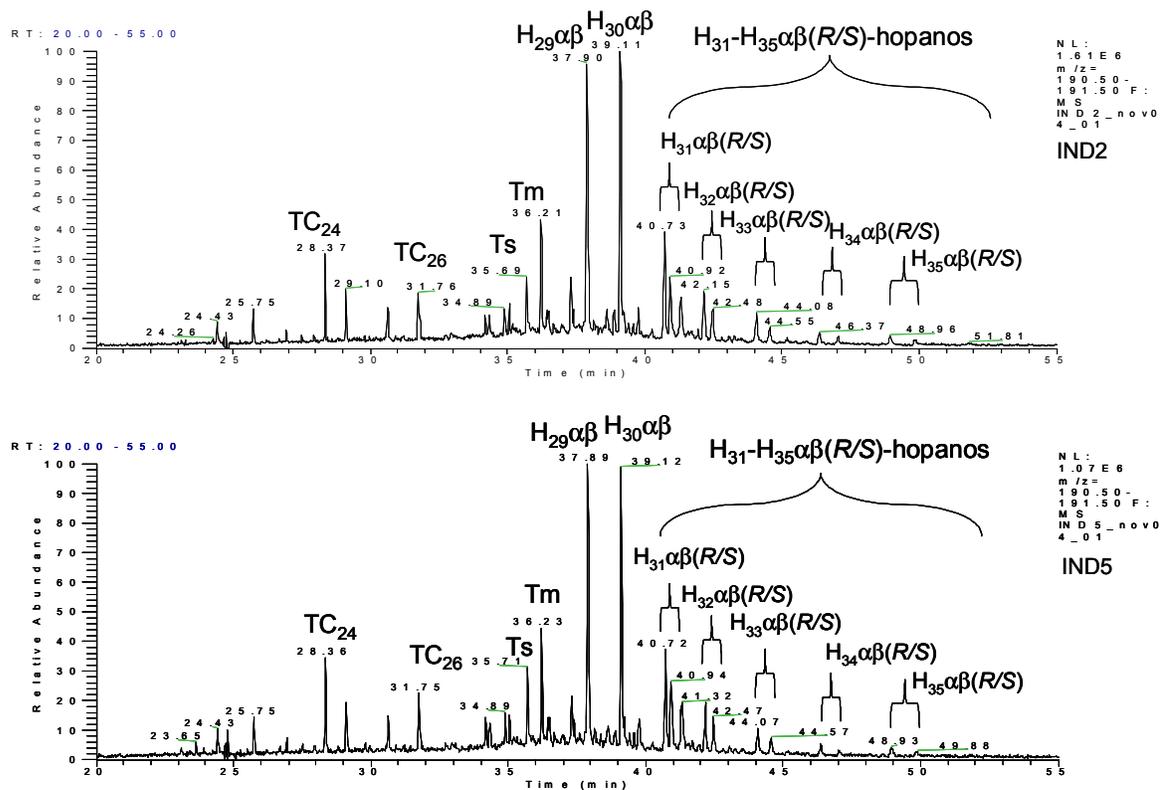


Figura 4.3: Série de biomarcadores hopanos completamente maturados e recentes em sedimento superficial da área industrial, representados pelas amostras IND2 e IND5.

Nas amostras da área industrial é possível identificar a presença da série homóloga de hopanos $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ e $22R/S$ para os isômeros de C_{31} a C_{35} átomos de carbonos, indicativa de origem petrogênica. Por outro lado, pode-se dizer que nas amostras do trecho Coari-Manaus (Figura 4.4) os hopanos presentes são típicos de origem diagenética, com a presença de isômeros $17\beta(H)21\beta(H)$ como por exemplo o $C_{31}\beta\beta$ $22R$ (representado na figura como $H_{31}\beta\beta$). Observa-se também a presença de isômeros insaturados, provavelmente pertencentes à família de hopanos, porem espectro de massa não permite precisar a posição da insaturação. Os isômeros $17\alpha(H)21\beta(H)$, se presentes estão em concentrações no mínimo abaixo do limite de quantificação de 16 ng g^{-1} determinado por Farias (2006), no mesmo equipamento aqui usado.

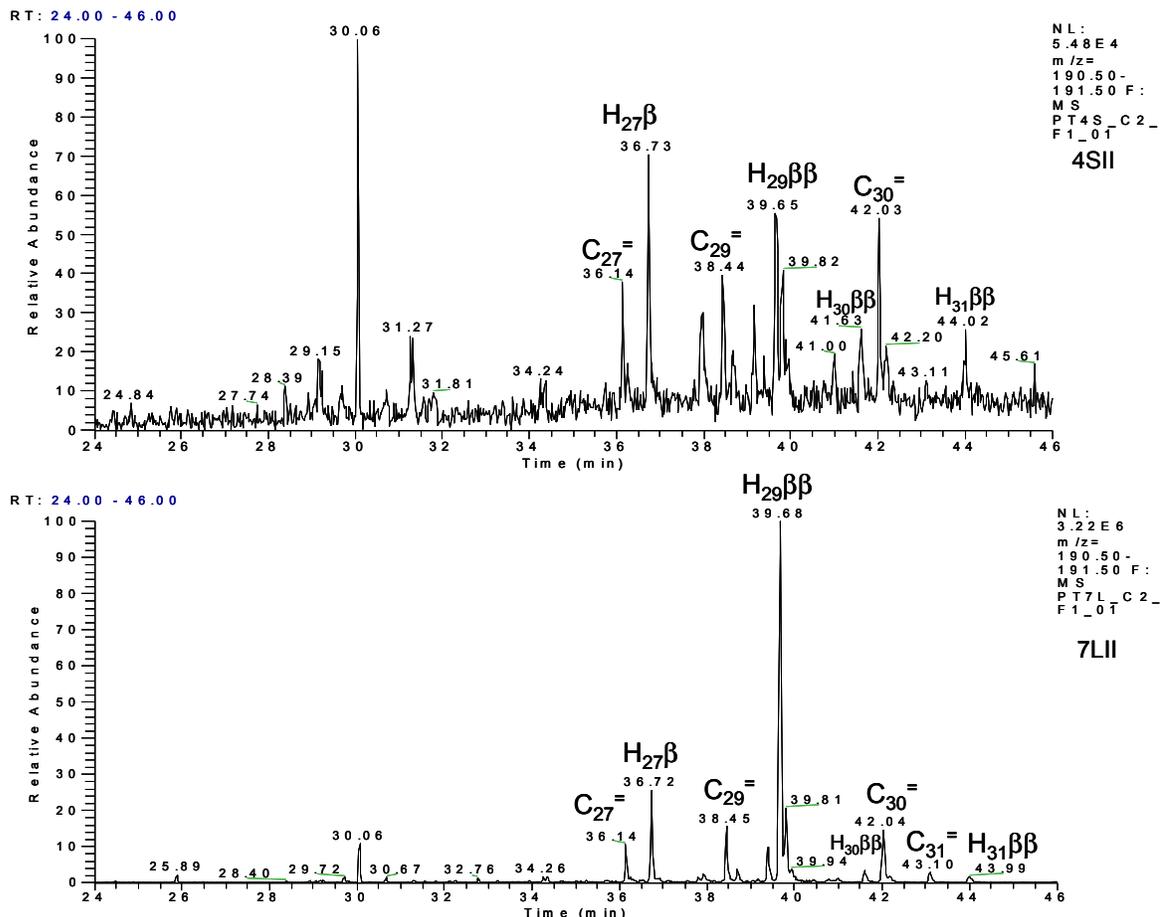


Figura 4.4: Série de compostos insaturados ($C_{27}^=$, $C_{29}^=$, $C_{30}^=$ e $C_{31}^=$) e marcadores hopanos recentes ($H_{27}\beta$, $H_{29}\beta\beta$, $H_{30}\beta\beta$, $H_{31}\beta\beta$), em sedimento superficial do trecho Coari-Manaus, representados pelas amostras 4SII e 7LII.

Essa investigação foi realizada também nas amostras de perfil de sedimento do Lago Preto (2LB), porque conforme apresentado no Capítulo 3, encontrou-se distribuição de HPA alquilados característica de influência petrogênica ou de processos diagenéticos recentes. Os hopanos identificados nas amostras ao longo deste perfil, aparecem no exemplo da Figura 4.5, correspondente à amostra de sedimento dos primeiros 5 cm de profundidade e da camada de 60 cm. Estes compostos pertencem à mesma série de compostos insaturados e recentes que aparecem no sedimento superficial (Figura 4.4).

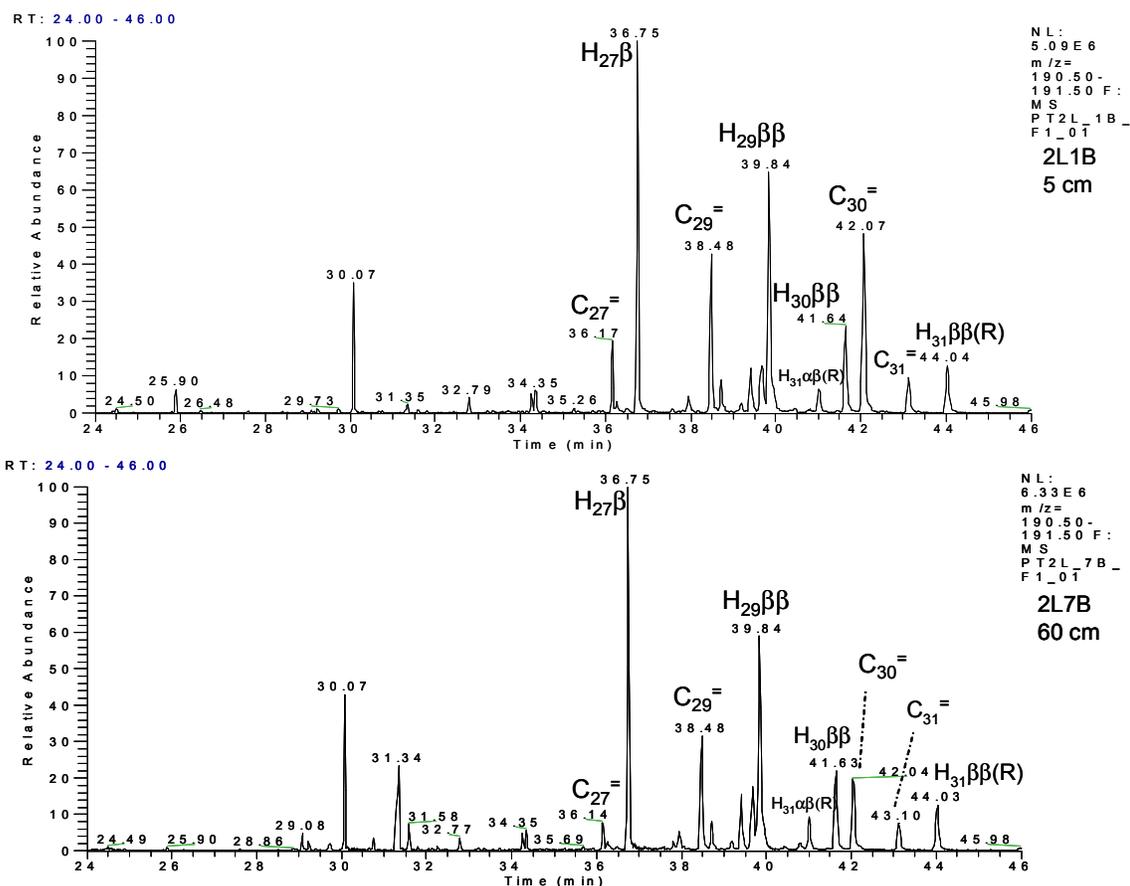


Figura 4.5: Cromatogramas íons hopanos 191 ao longo do perfil 2LB.

O pico no tempo de retenção ~30,07 min, observado em todas as amostras analisadas, corresponde, provavelmente, à presença de um sesquiterpeno bicíclico, $C_{16}H_{30}$, cujo íon básico do EM é m/z 123, provavelmente de um fragmento $C_9H_{15}^+$. Estes compostos são originados de degradação microbiana de precursores de origem biogênica (Philp et al, 1981, Elias et al, 1996). Estes marcadores moleculares são

derivados de compostos de alto peso molecular como os policadinanos, presentes em resinas e óleos essenciais de plantas terrestres. Sesquiterpenoides são abundantes em extratos de *Copaifera multijuga*, popularmente chamada de Copaíba, árvore comum na Amazônia, que contém resina oleogênica apresentando atividade antiinflamatória (Stashenko, et al., 1995; Lunardi, 2002).

Os sesquiterpenoides são precursores de compostos aromáticos, comumente encontrados em sedimentos e no petróleo (Hostettler et al. 1989; Alam & Person, 1990; Elias et al, 1996).

4.4.2. Marcadores moleculares aromáticos

As amostras de sedimento do trecho Coari-Manaus mostram intensa contribuição de compostos aromáticos oriundos de precursores naturais triterpenos pentacíclicos (α -amirina, β -amirina e lupeol). Observa-se na Figura 4.6, exemplos de compostos tetracíclicos e pentacíclicos terpenóides (Anexo V).

Os marcadores geoquímicos, identificados neste trabalho são formados nas etapas de degradação de seus precursores, o que pode ocorrer através de diferentes mecanismos (Figura 4.7). Estes mecanismos incluem: processos de oxidação, que levam à formação até do tetrametilpiceno pentaaromático, e processo de aquecimento e oxidação com a quebra do anel A, podendo formar até trimetilcriseno tetraaromático, mecanismo que ocorre, geralmente, mediado pela ação microbiana (Bouloubassi and Saliot, 1993; Abas et al. 1995; Wolf, 1989; Budzinsk et al., 1997; Simoneit, 2005).

Os compostos foram identificados por comparação do espectro de massa obtido com o espectro de massa destes compostos publicados na literatura, e pela observação da ordem de eluição (Anexo V com espectros de massa de compostos identificados). A identificação desses compostos possibilita verificar intensa contribuição da floresta no sedimento de fundo dos corpos d'água ao longo do trecho Coari-Manaus. Porém, a presença destes compostos nas amostras de sedimentos pode, também, provir, em certo grau, dos processos de combustão de biomassa em larga escala na Amazônia. Por exemplo, Abas et al, (1995) identificou os mesmos marcadores moleculares, derivados do precursor amirina, em fumaça de queimadas na Amazônia.

Na Figura 4.6 é mostrado o perfil cromatográfico da fração aromática, em amostra de sedimento do rio Solimões (3SI) e de lago (6LI). Em geral, o grupo de

compostos aromáticos, de origem natural nos sedimentos de lagos gerou picos mais intensos do que nos sedimentos de rio, embora observe-se a presença dos mesmos marcadores moleculares em ambas as amostras.

A presença nas amostras de tetracrisenos triaromáticos sustenta a hipótese diagenética para ocorrência dos tetraaromáticos com produção de metil e dimetil crisenos (C_1 e C_2 Cri). Isto mostra um exemplo do mascaramento pelo produto natural durante a diagênese na análise dos HPA indicativos de fonte petrogênica. O que pode ser observado, em amostras de sedimentos do trecho Coari-Manaus, quando calculados os índices de diagnósticos de origem ou na distribuição individual de HPA (Capítulos 2 e 3). Os compostos que contribuem para o diagnóstico de aporte petrogênico (apontados em algumas amostras) são na verdade, originados principalmente de processos naturais durante a diagenese recente, e não de alguma fonte de origem fóssil.

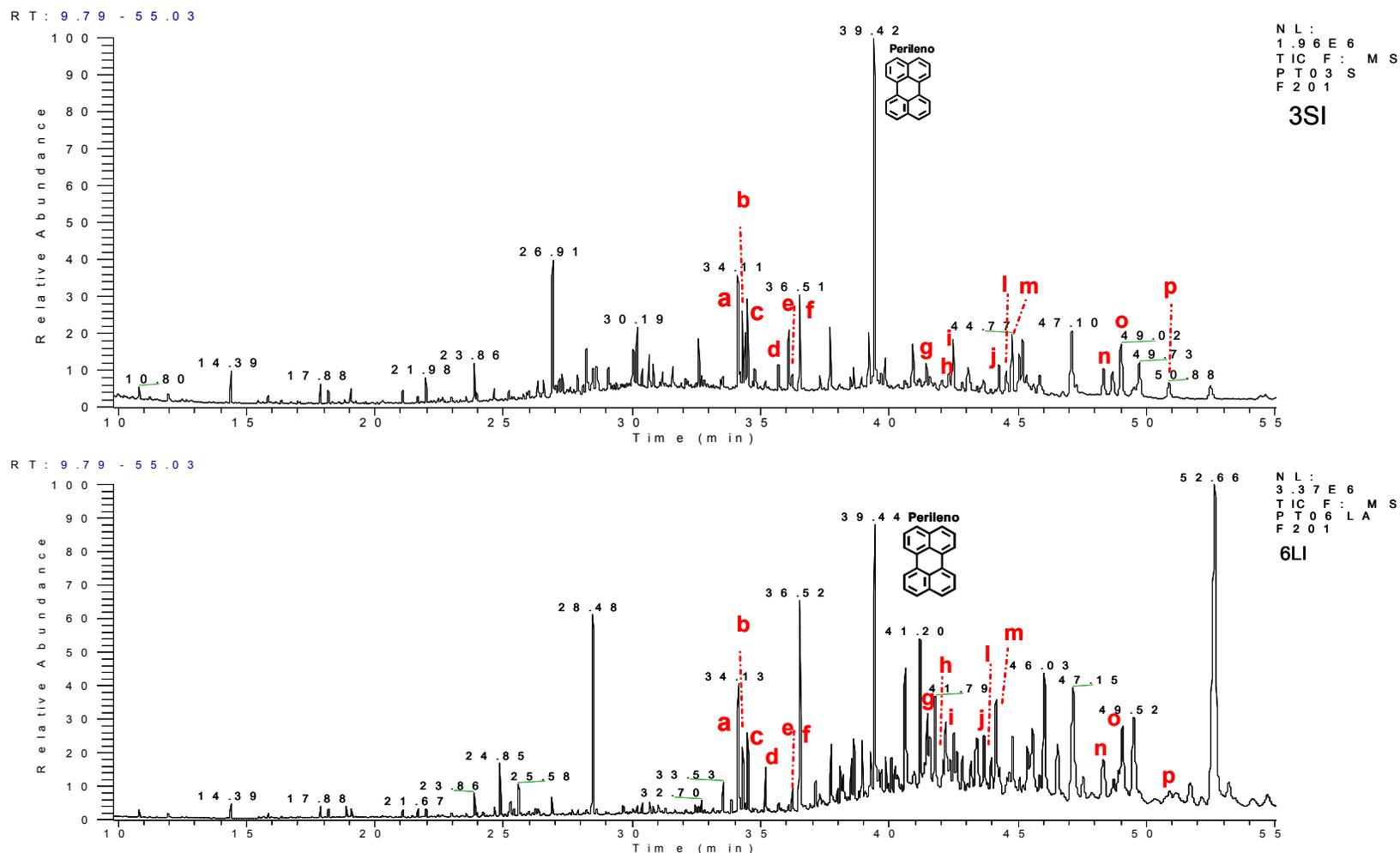


Figura 4.6: Cromatograma de íons com identificação de marcadores moleculares em amostra do rio Solimões (3SI) e lago (6LI) com: tetrametilcrisenos diaromáticos (a-b); trimetilcrisenos triaromáticos (d-e); lupa di e tri aromáticos triperpenóides tetracíclicos (c e f); dinorursa, dinoroleano e dinorlupa monoaromático (g-i); tetrametilpicenos triaromáticos (l-m); trimetilpicenos tetraaromáticos (n-o); e lupa tri e tetraaromáticos triterpenóides pentacíclicos (j e p).

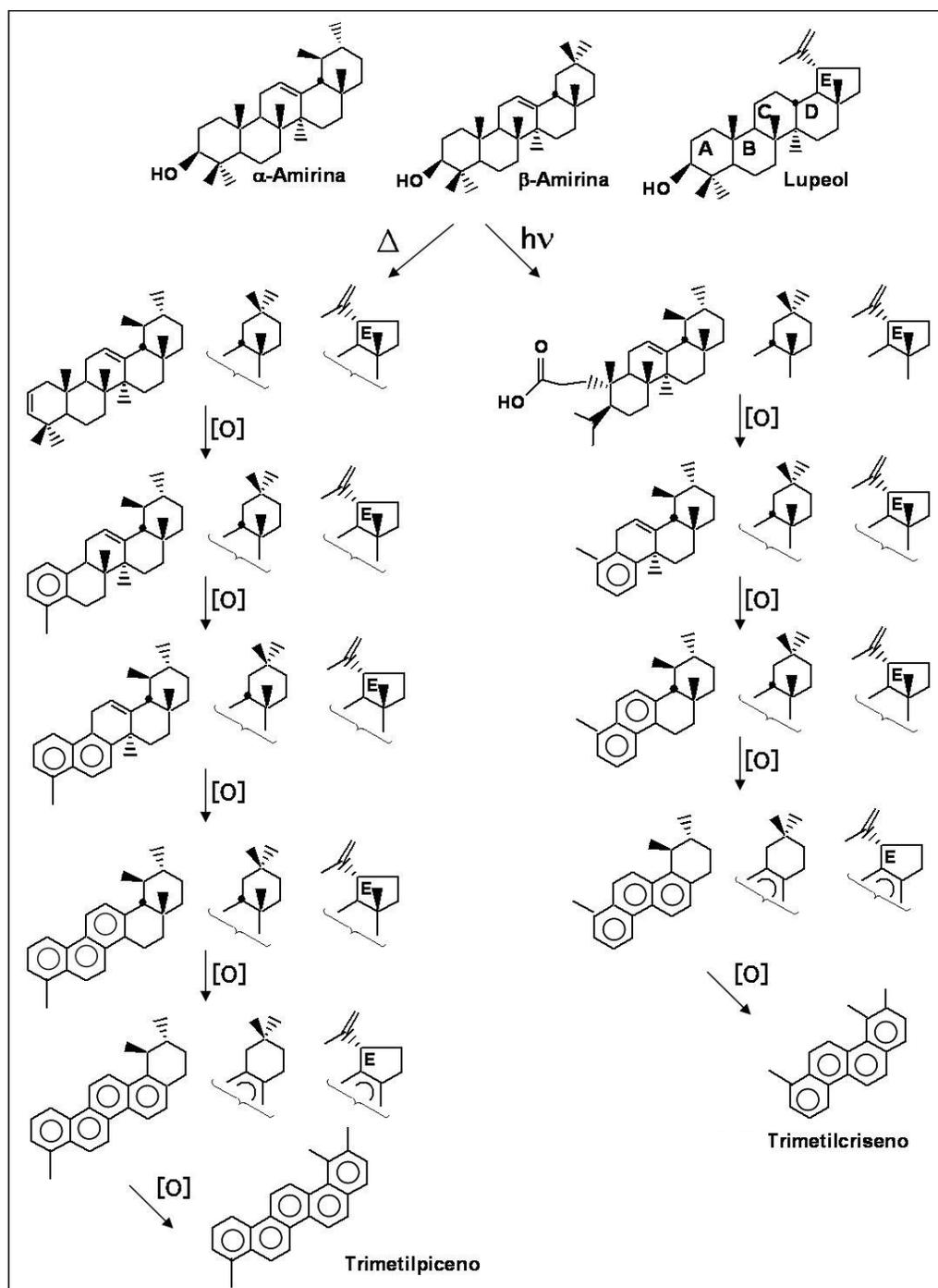


Figura 4.7: Esquema de etapas de transformações de precursores em derivados piceno e criseno (Adaptado de Bouloubassi & Saliot, 1993 e Simoneit, 2005).

Um outro exemplo de mascaramento da análise de HPA alquilados pode ser citado em relação aos naftalenos, pois foram identificados marcadores moleculares derivados de precursores sesquiterpenos bicíclicos que sofrem aromatização levando a formação de diaromáticos (Elias et al, 1996).

van Aarssen et al. (1992) demonstram que policadinanos são precursores do processo de aromatização acarretando na formação de C₂-naftalenos. Conforme já citado, foi identificada na fração de hidrocarbonetos saturados a presença de sesquiterpenos bicíclicos. Alguns destes bicíclicos podem apresentar o esqueleto estrutural do cadaleno que é um composto diaromático correspondente ao C₅-naftaleno, o qual foi encontrado na fração aromática, na maioria das amostras da coleta I. A Figura 4.8 mostra a identificação de sesquiterpenos como o cadaleno de m/z 198 (C₁₅H₁₈), o calamaleno e o 5,6,7,8-tetrahidrocadaleno, isômeros com m/z 202 (C₁₅H₂₂), na amostra do sedimento do Lago Preto na coleta I (2LI).

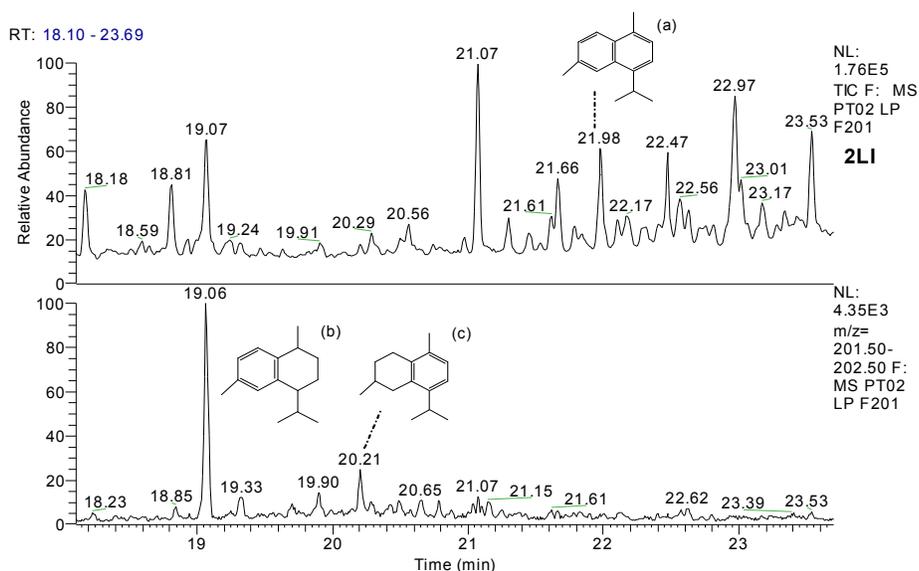


Figura 4.8: Cromatograma de íons parcial contendo: (a) cadaleno, (b) calamaleno e (c) 5,6,7,8-tetrahidrocadaleno em sedimento de 2LI.

Elias et al. (1996) realizaram trabalho de identificação de vários sesquiterpenos em água, na foz do rio Amazonas, demonstrando o aporte continental de marcadores biogênicos lançados no Oceano Atlântico. Os autores discutem a proposta da degradação de sesquiterpenos cadinanos indicando a formação de composto diaromático a partir de processos de oxidação no ambiente amazônico.

A identificação dos marcadores moleculares biogênicos mostra a influência da transformação da matéria orgânica no diagnóstico de origem dos hidrocarbonetos aromáticos, que também podem estar presentes no petróleo, o que pode mascarar o resultado da aplicação de alguns índices de diagnóstico que envolvem, principalmente, HPA alquilados para a área de estudo.

4.4.2. Ésteres

Grande parte da composição do material de origem natural, observada nos cromatogramas das amostras de sedimento no trecho Coari-Manaus (ver Capítulo 2, Figuras 2.7 e 2.8) é constituída por ésteres de ácidos e álcoois de cadeia longa e ésteres terpênico.

Estes ésteres são um dos principais componentes de ceras epicuticulares de folhas de árvores na Amazônia. Pereira et al., (2002) e Siqueira et al., (2003) identificaram ésteres em amostras de folhas de andiroba (*Carapa Guianensis* – *Meliaceae*), castanheira (*Bertholletia excelsia* – *Lecythidaceae*), cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* – *Sterculiaceae*), marupá (*Simaruba amara* – *Simaroubaceae*) e da seringueira (*Hevea brasiliensis* – *Euphorbiaceae*).

Siqueira et al., (2003) identificou ésteres dos ácidos, hexadecanóico (C_{16}) (m/z 285), octadecanóico (C_{18}) (m/z 313), eicosanóico (C_{20}) (m/z 341) e o tetraeicosanóico (C_{24}) (m/z 369). As folhas de marupá apresentaram série homóloga mais extensa, iniciada pelo éster do álcool tetradecanol (C_{14}), se estendendo até o tetratriacontanol (C_{34}). Os autores, também, identificaram nas plantas estudadas, ésteres terpênicos com destaque para as amirinas esterificadas com o ácido hexadecanóico (C_{16}) (Figura 4.9) e, sugerem os ésteres de triterpenois como marcadores moleculares de combustão de biomassa em amostras de aerossóis. Elias et al, 1999 mostraram a caracterização de classes de compostos orgânicos em fumaças emitidas pela combustão de plantas da Amazônia, mostrando a presença dos ésteres terpênicos, assim como os hidrocarbonetos alifáticos com predominância de número ímpar de carbono, os quais podem estar presentes na fumaça pela emissão direta de material vegetal durante a queimada.

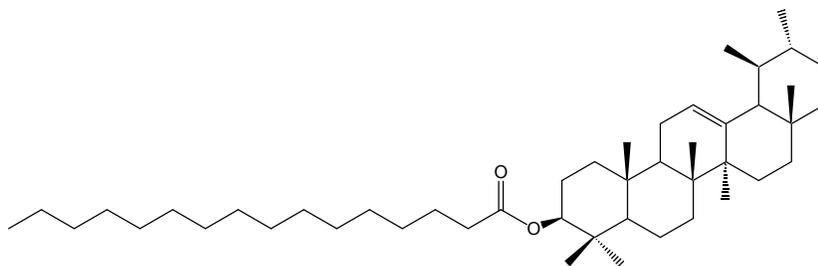


Figura 4.9: Estrutura do palmitato de α -amirina, triterpeno esterificado de cadeia longa.

Neste trabalho, foi encontrada a série homóloga de ésteres ácidos com cadeia mais curta se estendendo do didecanóico (C_{12}) até o octadecanóico (C_{18}), demonstrados na Figura 4.10 pelas fragmentações correspondentes a m/z 200,

214, 228, 242, 256, 270 e 284, para a amostra do sedimento do Lago Pretro (2L3A). Observa-se a predominância de série homóloga par. A identificação destes ésteres no espectro de massas pode ser realizada pelo pico base, característico do íon formado, relativo à massa do ácido, mais uma unidade de massa ($m/z M_{ac} + 1$). O mecanismo de formação dos fragmentos pode ser observado na Figura 4.11, que mostra a formação do didecanóico e seu espectro de massas.

RT: 30.00 - 65.00

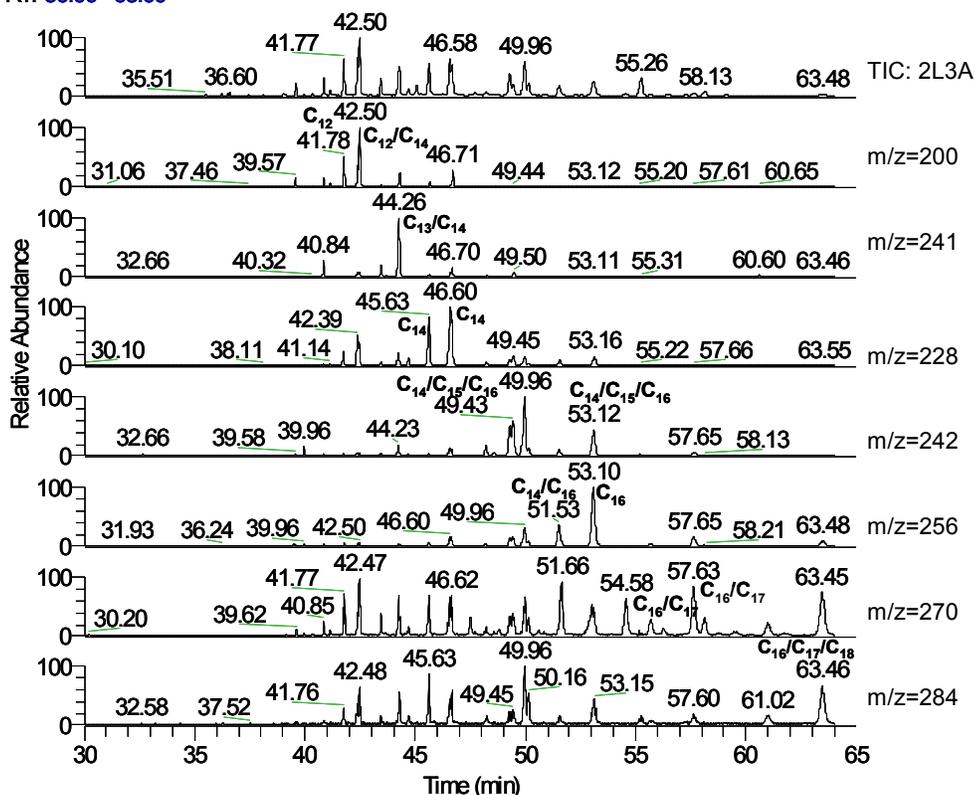


Figura 4.10: Cromatograma total de íons da amostras 2L3A com presença de série homóloga de ésteres de ácidos graxos e cromatograma dos íons m/z 200 (didecanóico, C_{12}), 214 (tridecanóico, C_{13}), 228 (tetradecanóico, C_{14}), 242 (pentadecanóico, C_{15}), 256 (hexadecanóico, C_{16}), 270 (heptadecanóico, C_{17}) e 284 (octadecanóico, C_{18}).

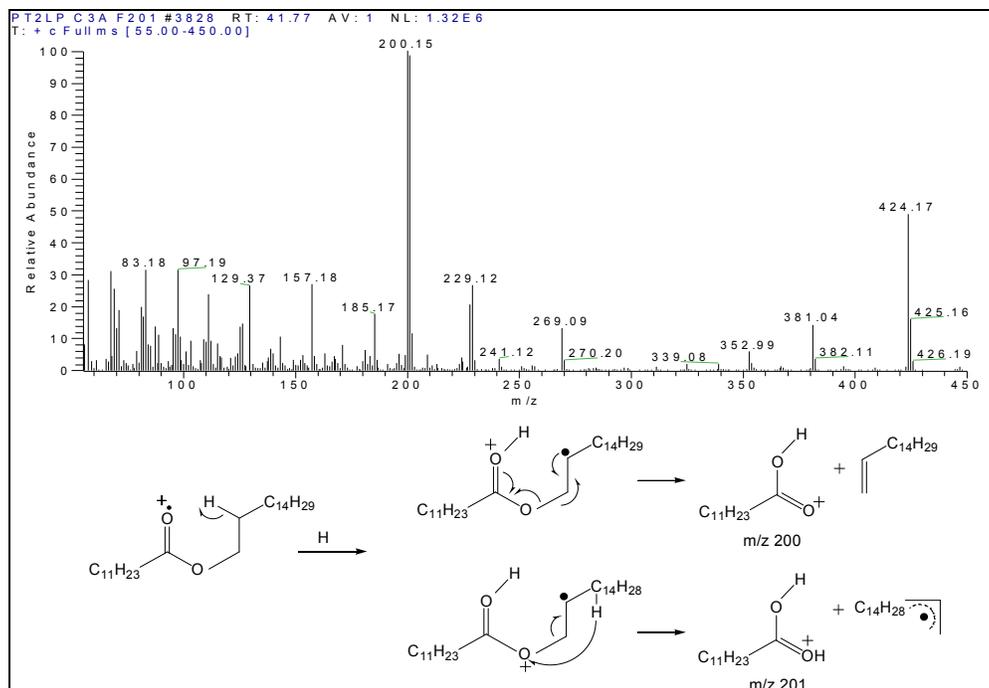


Figura 4.11: Espectro de massa de ésteres didecanóico (C₁₂) e mecanismo de formação com íons característicos (m/z 200 e 201).

Os compostos citados foram encontrados na fração aromática, em virtude da baixa polaridade destes compostos, durante o procedimento de fracionamento e *clean-up* ajustado para respectivas análises de n-alcenos (F1) e HPA (F2). Como os métodos de análise não foram otimizados para a análise de ésteres graxos, não foi possível avaliar a massa molecular dos ésteres graxos dos ácidos penta, hexa, hepta e octadecanóicos aqui identificados, pois a varredura de massa utilizada foi de 50 a 450 u.m.a.. Esta condição é adequada para a análise de HPA e os ésteres graxos aparecem como interferentes durante a identificação dos HPA por estarem em grande quantidade.

Siqueira et al., (2003), descrevem a ocorrência de co-eluição de ésteres diferentes, mas com mesma massa molecular, eluição próxima de todos os isômeros, proporcionando o alargamento dos picos. Esta feição foi muitas vezes observados nos cromatogramas das amostras de sedimento do trecho Coari-Manaus evidenciando a grande contribuição destes compostos naturais. Tais compostos podem ocorrer devido à presença de material vegetal preservado no sedimento. Portanto devido sua marcada presença nas amostras de sedimento, foi feita uma avaliação prévia da presença de ésteres.

4.5. Conclusão

O trabalho de investigação de marcadores moleculares nas amostras de sedimentos foi bastante eficiente para determinar suas origens nos diferentes ambientes.

Foi feita a identificação inequívoca da série homóloga de hopanos maturados ($17\alpha(H)21\beta(H)$ e $22R/S$) característicos de material petrogênico, mostra a presença evidente de contaminação antropogênica nas amostras da área industrial de Manaus. O contrário pôde ser visualizado pelos marcadores hopanos nos sedimentos de rio e lagos no trecho Coari-Manaus que foram, predominantemente, derivados da atividade diagenética, sobre precursores sintetizados por plantas terrestres vasculares, com a presença de isômeros insaturados ($17\beta(H)21\beta(H)$ e o $C_{31}\beta\beta$ $22R$). Foi, ainda, observada a presença significativa de bicíclicos sesquiterpenos cadinanos ($C_{15}H_{26}$ e $C_{22}H_{30}$), também derivados da diagênese de compostos biogênicos.

Encontrou-se marcadores moleculares aromáticos que são produzidos durante a ocorrência de diagênese precoce da matéria orgânica. Os quais foram os tricíclicos terpenos, como os tetrahidrocrisenos e os tetrahidropicenos poliaromáticos, e os diaromáticos cadaleno, calamaleno e 5,6,7,8-tetrahidrocadaleno, também identificados. A formação destes compostos aromáticos é derivada de precursores presentes em plantas terrestres, com isso sugere a possibilidade do mascaramento do diagnóstico de origem de HPA, como observado na distribuição de HPA alquilados nos perfis de sedimento de lagos, mostrados no Capítulo 3. Portanto, embora haja distribuição de HPA alquilados característica de contaminação petrogênica, a origem dos alquilados é biogênica.

Foram identificados ésteres de ácidos de cadeia longa de $n-C_{12}$ a $n-C_{18}$, os quais estão presentes na composição de lipídeos no sedimento, com a origem de plantas terrestres.

Foi feita a indicação dos marcadores moleculares biogênicos como traçadores de combustão de biomassa das queimadas na Amazônia, uma vez que tricíclicos terpenos foram identificados neste trabalho e são comumente encontrados em estudos de fuligens de combustão destas queimadas. Portanto são indicados como marcadores diferenciais para o diagnóstico de aporte pirogênico.