

Capítulo 6: Considerações finais

Este trabalho apresentou uma investigação sobre marcadores moleculares em sedimentos de rios e lagos na Amazônia Central. A área de estudo compreendeu um percurso de aproximadamente 400 km entre as cidades de Coari e Manaus, que é a área de trabalho do PIATAM – projeto relacionado a monitoramento ambiental de áreas de atuação da Petrobras. Essa região na Amazônia Central é interessante para estabelecimento de dados basais, por ser bastante preservada em relação à cobertura vegetal da floresta e outras influências antropogênicas, além de apresentar atividades de transporte e extração de petróleo. O registro de série histórica de hidrocarbonetos é ainda mais importante no caso de um eventual derramamento de óleo, o que fornecerá antecipadamente um melhor entendimento da diferenciação de fontes de hidrocarbonetos na região.

Os objetivos traçados, em geral, foram alcançados. Em todo o trabalho foram realizadas análises em 71 amostras, com determinações de teor de carbono orgânico, hidrocarbonetos saturados (34 determinações entre n-alcenos, isoprenoides, MCNR e somatórios), hidrocarbonetos aromáticos (38 HPA individuais), 10 pesticidas organoclorados, englobando 83 compostos orgânicos e 10 metais. Além das análises qualitativas de identificação de marcadores moleculares hopanos, alguns compostos de origem biogênica e PCB.

Apresenta-se um conjunto de dados significativos para introdução em banco de dados, revelando a identificação e as concentrações de marcadores moleculares em amostras atuais de sedimento na Amazônia Central. Estudo que ainda não havia sido realizado em área significativa nesta região. Portanto, será feita a introdução à Base de Dados Integrada (BDI) do Piatam.

Durante todo o trabalho foram feitas as seguintes avaliações:

- As concentrações dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos, tanto no sedimento superficial como no perfil de sedimento foram bastante inferiores se comparadas a concentrações encontradas em ambiente com aporte antropogênico, como no Igarapé do Quarenta, localizado na área industrial de Manaus.
- Foram obtidas concentrações de hidrocarbonetos saturados totais no sedimento superficial no trecho Coari-Manaus que variaram de 0,82 a 147 $\mu\text{g g}^{-1}$ e, nas amostras de perfil de sedimento dos lagos Baixio, Preto e Araçá as

concentrações variaram de 3,35 a 122 $\mu\text{g g}^{-1}$. Os somatórios de HPA apresentaram variação de concentrações no sedimento superficial de 20,9 a 774 $\mu\text{g g}^{-1}$ e nas amostras de perfil de sedimento a variação foi de 143 a 1110 ng g^{-1} . O perileno (Pe) apresentou uma média em torno de 70% em relação ao somatório de todos os HPA, portanto foi o HPA de destaque em todas as amostras, junto com o grupo de compostos aromáticos característico de aporte natural. A grande contribuição do perileno pode ser tanto de origem de material terrestre como aquático.

- Em geral, as concentrações de todos estes parâmetros analisados nas amostras de rio foram menores do que as amostras dos lagos, provavelmente pela ocorrência da lavagem do sedimento através do fluxo de corrente, própria dos rios. Entre os lagos, os que apresentaram maiores concentrações, inclusive com alto teor de C_{org} , foram os Lagos Preto e Poraquê.

- A investigação dos marcadores moleculares levou a registros de aporte pirogênico na Amazônia Central. Contudo, pôde-se observar :

- A predominância de n-alcenos ímpares de maior peso molecular e com maiores intensidades para n- C_{27} , n- C_{29} e n- C_{31} . Estes compostos são originados de degradação de plantas terrestres, e foram indicados como marcadores em estudos sobre a composição atmosférica em queimadas na Amazônia.

- Fortes associações na análise fatorial de Pe com FI, BaA, BbFI, BaPi, Pe, IPI, Pi e C_{org} , com Cd, Pb, Cu e Zn, indicando que parte do perileno presente pode ser de origem pirogênica. Pois, HPA e metais são componentes geralmente encontrados em resíduos de combustão de matéria orgânica.

- A boa aplicação do HPA alquilado 1,7 dimetilfenantreno (1,7DMFen) para o uso da indicação de combustão de biomassa. O índice 1,7/(1,7+2,6)Fen em associação com o FI/(FI+Pi) agrupou todas as amostras da coleta II com características de origem por combustão de biomassa, e que corresponde ao período de maior ocorrência de queimadas na região.

- Os demais índices diagnóstico utilizados, $C_0/(C_0+C_1)$ FI/Pi $C_0/(C_0+C_1)$ Fen/A e $\Sigma\text{Par}/(\Sigma\text{Par}+\text{Alq})$, indicaram, em geral, origem petrogênica ou por combustão de material fóssil. No entanto, a aplicação desses índices não foi considerada coerente para diagnóstico na região.

- Investigou-se a distribuição de séries homólogas de HPA alquilados nos perfis de sedimentos nos lagos que sustenta a indicação de sobreposição de fontes, pois é característica de aporte petrogênico com tendência crescente para o sedimento

mais profundo. No entanto, a origem destes HPA alquilados provavelmente decorre de transformações da matéria orgânica durante diagênese precoce.

- Foi determinada a origem dos hidrocarbonetos nos sedimentos pela investigação de marcadores moleculares hopanos e outros de característica de aporte biogênicos:

- Confirmação de que os sedimentos do trecho Coari-Manaus não apresentam hopanos que caracterizam origem petrogênica, mas sim hopanos insaturados e recentes de origem diagética ($17\beta(H)21\beta(H)$ e o $C_{31}\beta\beta 22R$). Enquanto que, os de origem petrogênica foram claramente observados pela série homóloga completa de hopanos maturados, nos sedimentos do Igarapé do Quarenta na área industrial de Manaus.

- Marcadores biogênicos aromáticos foram identificados, como os terpenoides tetracíclicos (tetrametilcrisenos diaromáticos, trimetilcrisenos triaromáticos e lupa di e triaromáticos) e terpenoides pentacíclicos (dinorursa, dinoroleano e dinorlupa monoaromático, tetrametilpícenos, tri e tetraaromáticos e lupa tri e tetraaromáticos), assim como os diaromáticos cadaleno, calamaleno e 5,6,7,8-tetrahidrocadaleno. Estes compostos são formados por processos de aromatização pela degradação de plantas terrestres durante diagênese, podendo alcançar etapa de total aromatização do precursor, levando a produção de HPA alquilados como crisenos e naftalenos. Portanto, estes marcadores moleculares biogênicos presentes nos sedimentos podem ser atuantes no mascaramento da origem de HPA alquilados.

- Os marcadores biogênicos aromáticos encontrados no sedimento, derivados de triterpenos pentacíclicos, tais como α -amirina, β -amirina e o lupeol, são indicados como marcadores de combustão de biomassa na Amazônia, os quais podem ser emitidos diretamente por material vegetal na fumaça, que sofreram combustão incompleta ou que não sofreram alteração térmica. Estes são emitidos na fumaça e podem ser encontrados em áreas remotas. No entanto, são gerados pela diagênese localmente, o que causa difíci diferenciação da origem no sedimento estudado.

- A identificação de ésteres de ácidos de cadeia longa, os quais aparecem em abundância na fração de aromáticos, agindo como interferentes na análise de HPA.

- No estudo preliminar de pesticidas organoclorados obteve-se o registro do uso passado de defensores contra os vetores da malária, com a identificação de *pp'*DDE e *pp'*DDD, o *pp'*DDT e o perfil de PCB não foram encontrados nas amostras do trecho Coari-Manaus.

- Os resultados apresentados pelas amostras da área industrial indicam a necessidade de cuidados e controles ambientais nesses locais, não só pelo fato das águas do Igarapé do Quarenta serem lançadas no Rio Negro, que é um dos principais rios usado para pesca, abastecimento de água, transporte fluvial, etc., mas também, pela população que mora nas margens desse igarapé e convive com este corpo d'água que já contém concentrações elevadas de HPA e metais.

Este trabalho mostrou que a avaliação da origem de hidrocarbonetos nos sedimentos da Amazônia Central é bastante complexa exigindo grande conhecimento do conjunto de ferramentas de análises para completa e segura interpretações de dados.

Para futuros estudos é recomendado que:

- ⇒ Haja um apanhado de dados de maior número de amostragem, para que se conheça melhor o comportamento da variação dos compostos entre os períodos de cheia e seca dos rios.
- ⇒ Haja estudos também em plantas aquáticas e em água, para que os compostos sejam associados entre os diferentes componentes do ambiente Amazônico.
- ⇒ Haja investigação mais ampla em sedimento dos lagos, sobretudo o Lago Preto e o Lago Poraquê, os quais apresentaram maiores concentrações de hidrocarbonetos, metais e teores de carbono orgânico, contemplando maior número de amostragem de testemunho.
- ⇒ Paciência na interpretação dos dados e amor pela Amazônia...