

4 CÂNION GRUSSAÍ

4.1. Área de estudo e informações de coleta

A O Cânion Grussaí está na formação Emborê, situado na plataforma continental externa, ortogonal a linha de costa. O prolongamento na direção leste, encontra com a cabeceira do cânion Almirante Câmara, objeto de estudo do próximo capítulo, sugerindo que estes estivessem interligados em épocas de nível de mar baixo (Pellizzon, 2005).

É um cânion imaturo, formado por carbonato e não têm sistemas turbidíticos associados. (Viana et al. 2003). O entalhe em “U”, característico da fase juvenil, é causado pelo sucessivo colapso das cabeceiras do cânion e resulta na formação de línguas de diamicton a jusante. (Machado et al 2004)

A amostragem de sedimento no Cânion Grussaí ocorreu em duas campanhas distintas: a campanha de Inverno ocorreu no dia 28 de Maio de 2008 e a campanha de Verão, entre os dias 7 e 11 de Fevereiro de 2009.

Em cada uma destas campanhas as amostras foram coletadas em três distintas isóbatas, denominadas: CANG7, CANG8 e CANG9.

A primeira estação, CANG7, está mais próxima a plataforma continental a uma profundidade de aproximadamente 700m. A estação CANG9 é a mais distante da linha de costa e atinge uma profundidade de aproximadamente 1.300m. Para cada isóbata, coletaram-se três amostras de sedimento por campanha, totalizando 18 amostras nas duas campanhas.

A metodologia empregada na coleta do sedimento confere com a descrita no Capítulo 3. A Tabela 4.1 a seguir, fornece informações suplementares sobre coleta.

Tabela 4.1. Informações da campanha de coleta de sedimentos para o Cânion Grussai.

Campa nha	Data	Estação	Réplica	Prof. (m)	Hora Local	Lat SAD69 (GMS)	Long SAD69 (GMS)
Inverno 2008	28/05/ 2008	CANG-7	R1	705,2	11:02	21º 56' 11,912" S	39º 57' 45,190" W
		CANG-7	R2	709,7	12:26	21º 56' 10,244" S	39º 57' 43,438" W
		CANG-7	R3	712,6	13:11	21º 56' 11,264" S	39º 57' 43,702" W
		CANG-8	R1	999,9	07:27	21º 55' 7,205" S	39º 54' 31,310" W
		CANG-8	R2	997,0	09:04	21º 55' 6,677" S	39º 54' 32,810" W
		CANG-8	R3	1002,4	10:03	21º 55' 7,367" S	39º 54' 30,554" W
		CANG-9	R1	1311,9	03:43	21º 54' 43,604" S	39º 50' 33,160" W
		CANG-9	R2	1311,9	05:00	21º 54' 42,860" S	39º 50' 34,162" W
		CANG-9	R3	1309,2	06:08	21º 54' 42,404" S	39º 50' 36,286" W
Verão 2009	07/02/ 2009	CANG-7	R1	720,0	15:45	21º 56' 11,947" S	39º 57' 45,083" W
		CANG-7	R2	720,0	16:53	21º 56' 11,947" S	39º 57' 45,285" W
		CANG-7	R3	720,0	18:34	21º 56' 12,105" S	39º 57' 45,173" W
		CANG-8	R1	998,0	21:37	21º 55' 7,158" S	39º 54' 31,381" W
		CANG-8	R2	996,9	23:30	21º 55' 7,018" S	39º 54' 31,298" W
	08/02/ 2009	CANG-8	R3	996,0	01:16	21º 55' 7,349" S	39º 54' 31,683" W
	11/02/ 2009	CANG-9	R1	1320,0	14:40	21º 54' 43,719" S	39º 50' 33,047" W
		CANG-9	R2	1320,0	17:06	21º 54' 43,730" S	39º 50' 32,932" W
		CANG-9	R3	1320,0	18:40	21º 54' 43,417" S	39º 50' 33,220" W

4.2.Hidrocarbonetos Alifáticos

Cada amostra de sedimento coletada foi analisada individualmente, de acordo com a metodologia analítica descrita no Capítulo 3, totalizando 18 análises de hidrocarbonetos alifáticos. Encontra-se no Apêndice I a tabela de dados completa com as concentrações dos n-alcenos individuais de nC12 a nC40, incluindo os isoprenóides pristano e fitano, n-alcenos totais, mistura complexa não resolvida (MCNR), total de picos resolvidos e de hidrocarbonetos saturados (picos resolvidos + MCNR).

Muitos dos hidrocarbonetos mais leves analisados exibem valores inferiores aos limites de detecção (LD) do método empregado, entre 0,003 µg g⁻¹ a 0,008 µg g⁻¹. Esses compostos, com menor peso molecular, são mais facilmente degradados em comparação com os compostos de maior massa (UNEP,1992).

As concentrações de n-alcanos, MCNR e Resolvidos são agrupadas na Figura 4.1 de acordo com a campanha de coleta (inverno e verão) e na Figura 4.2 de acordo com a isóbata coletada (CANG7, CANG8 e CANG9).

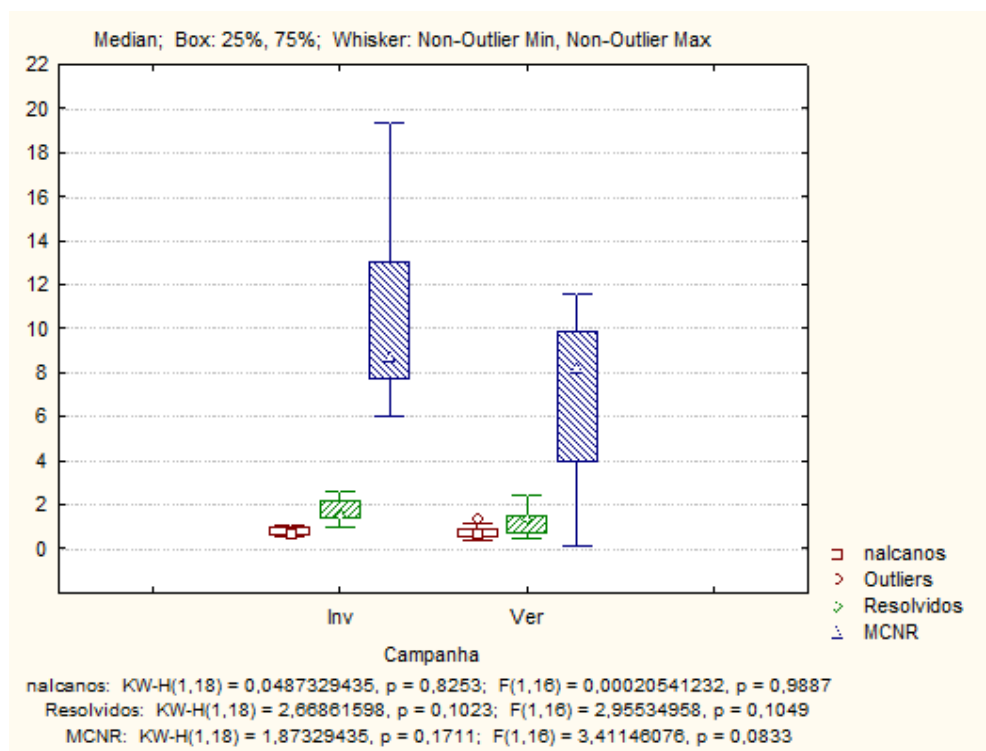


Figura 4.1. Concentração de n-alcanos, MCNR e resolvidos (µg g⁻¹) agrupados por campanha – Cânion Grussaí.

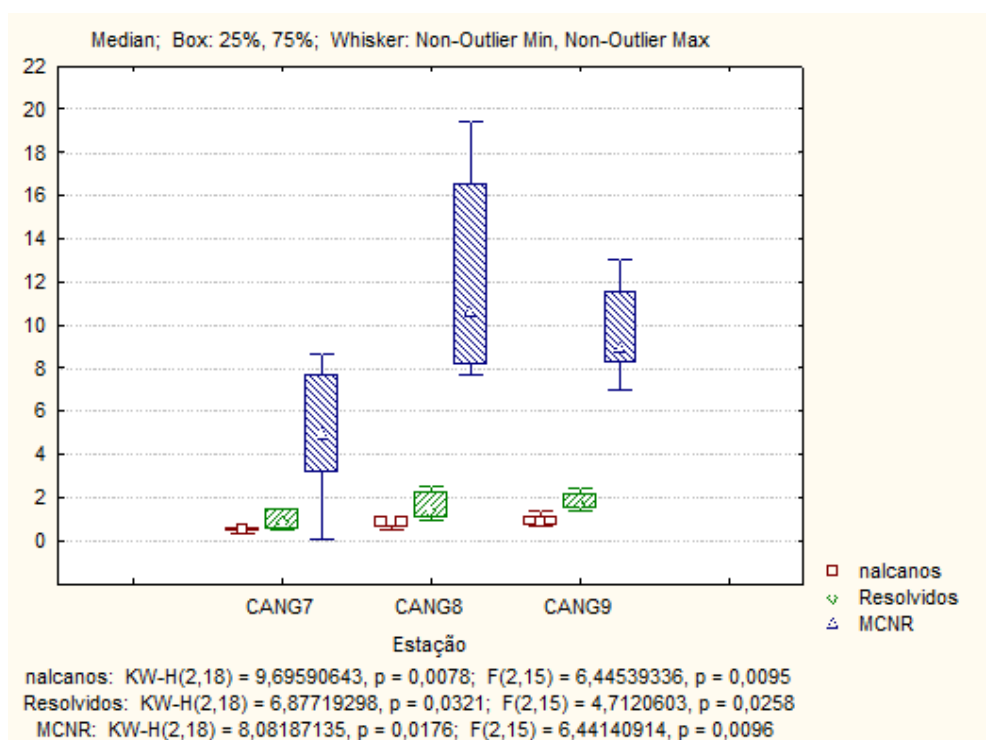


Figura 4.2. Concentração de n-alcenos, MCNR e resolvidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) agrupados por isóbata – Cânion Grussaí.

O teste p aplicado ao agrupamento por campanha, exibido na Figura 4.1, resulta em valores superiores a 0,05, indicando que a diferença entre as concentrações no agrupamento de inverno e de verão não é significativa para este intervalo de confiança.

Na campanha de inverno, a concentração de n-alcenos variou entre 0,35 e $1,17 \mu\text{g g}^{-1}$ e a de resolvidos de 0,55 a $2,56 \mu\text{g g}^{-1}$ e na campanha de verão a concentração de n-alcenos foi de 0,18 a $1,42 \mu\text{g g}^{-1}$ enquanto a de resolvidos varia entre 0,30 e $2,41 \mu\text{g g}^{-1}$. A concentração da MCNR apresentou a maior variação em ambas as campanhas, entre 1,00 e $19,39 \mu\text{g g}^{-1}$ no inverno e de 0,11 a $11,54 \mu\text{g g}^{-1}$ no verão.

Na Figura 4.2, a concentração de n-alcenos, resolvidos e MCNR foram agrupadas de acordo com as isóbatas CANG7, CANG8 e CANG9. O teste p aplicado ao Kruskal-Wallis bem como ao associado ao valor de F resultam em valores inferiores a 0,05, indicando significativa diferença entre cada isóbata do Cânion Grussaí.

A Figura 4.3, Figura 4.4 e Figura 4.5 exibem em um gráfico box-plot a variação de resultados da MCNR, n-Alcanos e hidrocarbonetos resolvidos, agrupados por campanha.

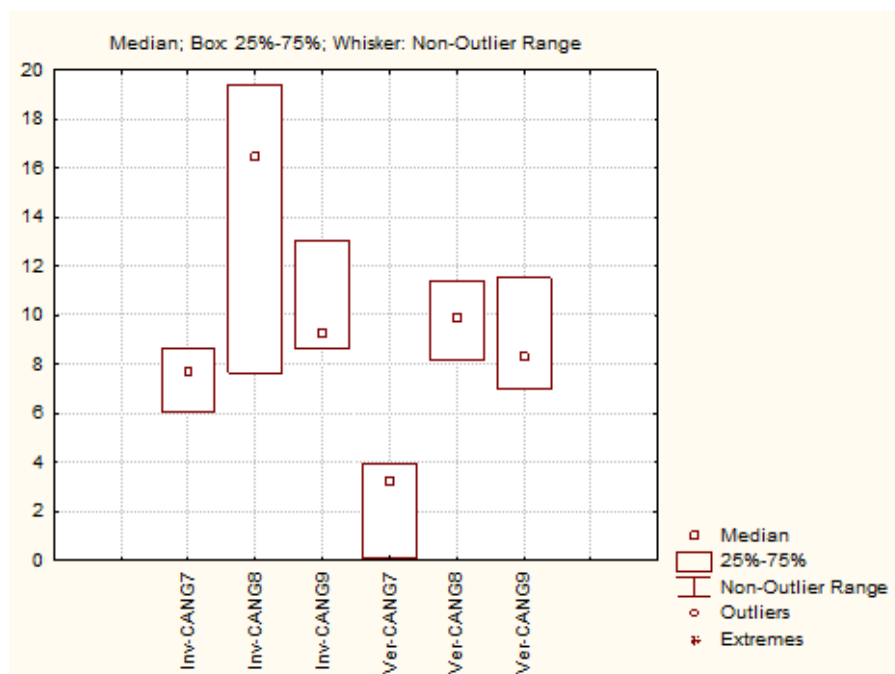


Figura 4.3. Gráfico no formato Box-plot com valores da MCNR em $\mu\text{g g}^{-1}$. Agrupamento por estação e campanha – Cânion Grussaí.

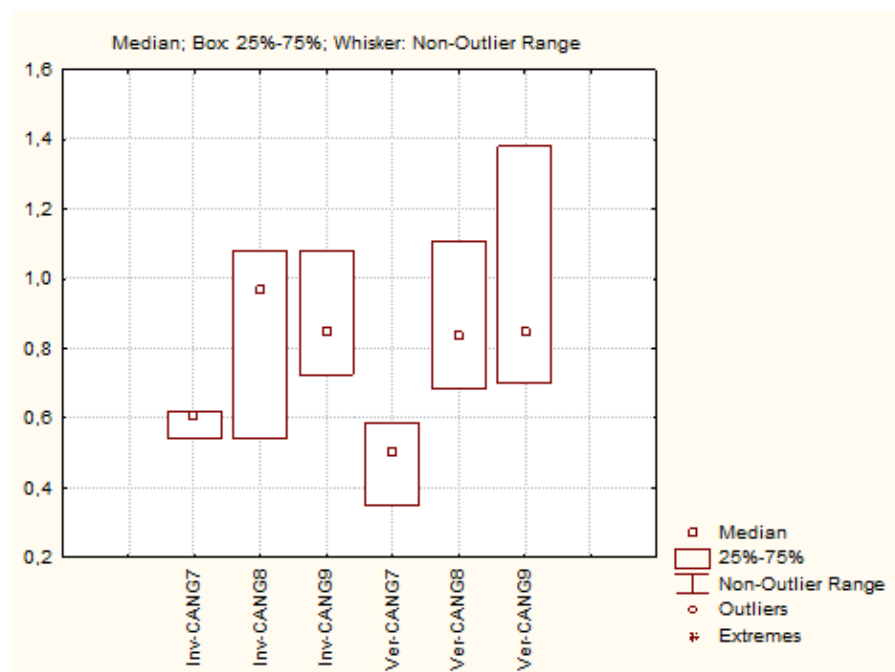


Figura 4.4. Gráfico no formato Box-plot com valores de n-Alcanos em $\mu\text{g g}^{-1}$. Agrupamento por estação e campanha – Cânion Grussaí.

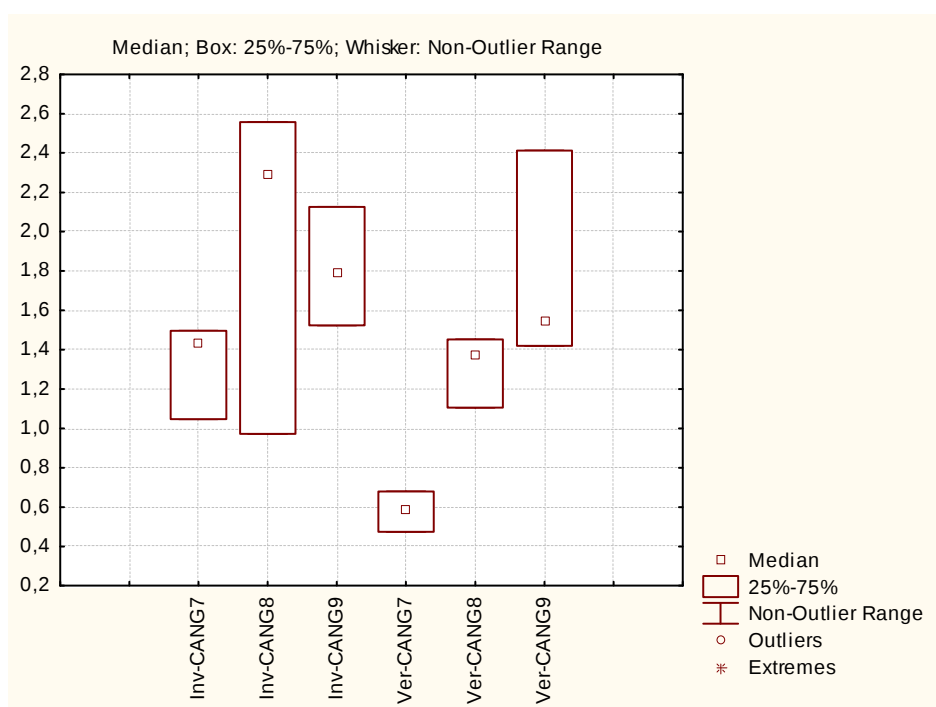


Figura 4.5. Gráfico no formato Box-plot com valores de Hidrocarbonetos Resolvidos em $\mu\text{g g}^{-1}$. Agrupamento por estação e campanha – Cânion Grussaí.

A Tabela 4.2 e Tabela 4.3 exibem as razões diagnósticas apresentados no Capítulo 2 respectivamente para a campanha de inverno e verão:

Tabela 4.2. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Grussaí – Campanha Inverno 2008.

	Inverno								
	CANG7			CANG8			CANG9		
IPC (12-34)	3,68	3,41	3,75	2,38	3,82	3,60	2,28	2,69	2,12
IPC (12-22)	2,90	-	-	0,82	-	3,84	0,90	0,93	0,63
IPC (24-34)	3,78	3,44	3,58	3,29	3,57	3,75	2,70	3,40	3,18
MCNR / n-Alc	14,29	9,75	14,24	14,17	15,25	20,02	12,06	10,88	11,94
C17 / Pist	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18 / Fit	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fit / Prist	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17 / C29	0,03	-	-	-	0,02	0,04	0,05	0,05	0,10

Valores indicados com hífen (-) representam a impedimento matemático de cálculo da razão.

Tabela 4.3. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Grussaí – Campanha Verão 2009.

	Verão								
	CANG7			CANG8			CANG9		
IPC (12-34)	3,09	2,97	4,00	2,14	2,23	1,99	1,43	2,77	1,45
IPC (12-22)	0,81	0,88	-	1,03	1,32	1,09	0,83	-	0,86
IPC (24-34)	4,64	4,57	4,00	2,83	2,86	2,39	2,37	2,92	1,98
MCNR / n-Alc	11,41	6,49	0,18	9,81	14,45	10,32	8,23	11,81	8,37
C17 / Pist	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18 / Fit	-	-	-	-	-	-	3,69	-	-
Fit / Prist	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17 / C29	0,00	0,06	0,00	0,11	0,20	0,08	0,29	0,00	0,12

Valores indicados com hífen (-) representam a impedimento matemático de cálculo da razão.

Como citado anteriormente, devido aos baixos valores dos compostos mais leves não foi possível, neste sítio de estudo, a utilização de determinadas razões para auxílio na avaliação, como é o caso dos isoprenóides pristano e fitano, de origem natural e a razão C_{17}/C_{29} .

Segundo Baker & Herson (1994), cadeias de n-alcenos na faixa de n-C10 a n-C20 apresentam maior susceptibilidade a degradação. Em regiões da Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, que possuem alta produtividade primária local Wagner (comunicação pessoal) relata baixas concentrações de n-alcenos leves como evidência da intensa degradação desses compostos em clima tropical.

4.2.1. Índice Preferencial de Carbono

O Índice Preferencial de Carbono em sua faixa mais ampla, IPC (C12-C34) indica fontes mistas de contribuição para matéria orgânica, portanto, sem a prevalência biogênica ou petrogênica.

Quando calculado por faixas, o IPC referente aos n-Alcanos mais leves, na faixa nC12 a n-C22, exibe na campanha de verão valores próximos a 1, sugerindo origem petrogênica de hidrocarbonetos ou material degradado.

O IPC (C22-C34), calculado para a faixa de n-Alcanos mais pesados, indica através dos valores superiores a 4 a prevalência de fonte biogênica em todas as amostras da estação CANG7 durante a campanha de verão. O valor de IPC(C22-C34) dentro da faixa de 4 a 7 observado na fração mais pesada de n-alcanos, mas não corroborado da pela fração mais leve do grupo, sugere que a maior contribuição biogênica de n-alcanos presente na estação CANG7-Verão se deve a vegetais superiores ao invés de organismos fitoplanctônicos.

4.2.2. Histogramas de Concentração

O histograma de concentração fornece informações adicionais de fontes de origem, onde é possível identificar feições características de determinadas fontes, A seguir, da Figura 4.6 a Figura 4.11 exibem os gráficos em tréplica para cada estação do Cãnion Grussaí.

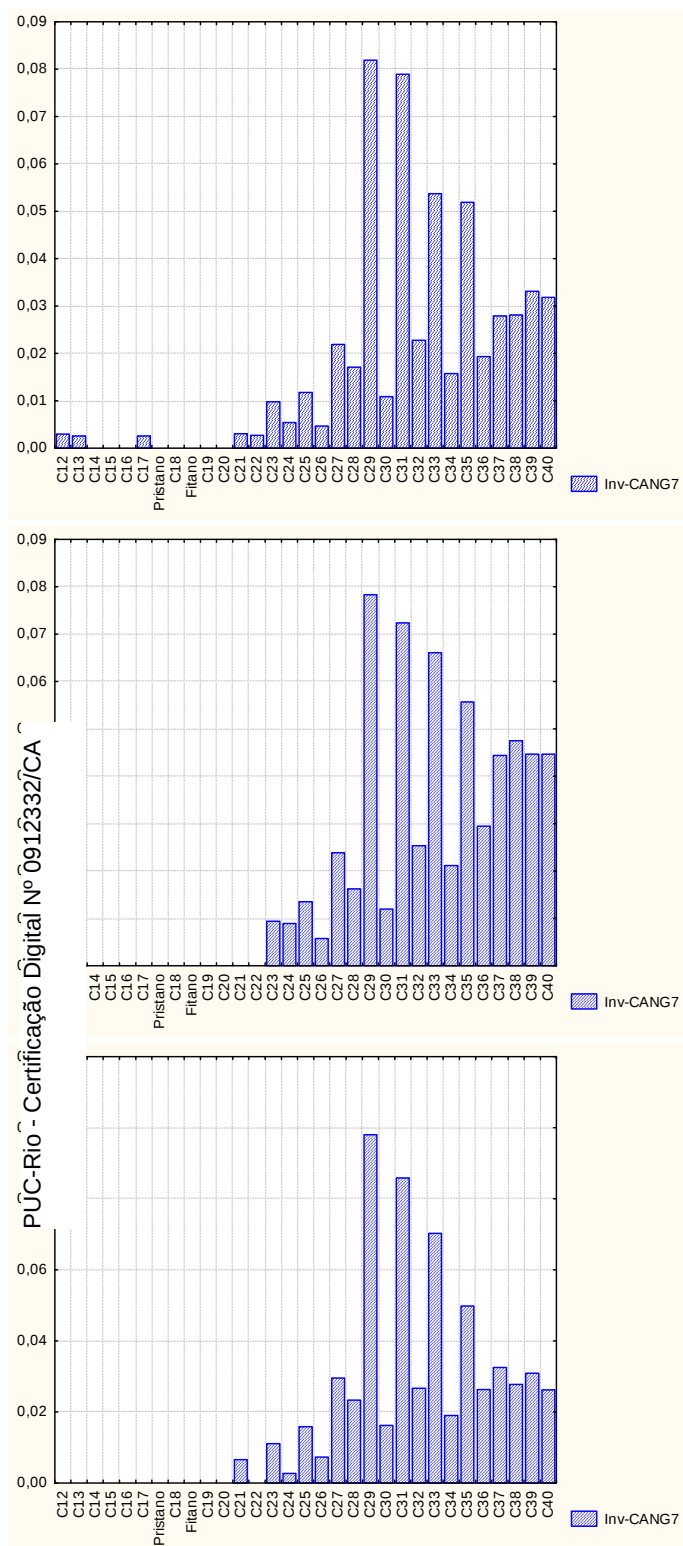


Figura 4.1. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG7, Inverno

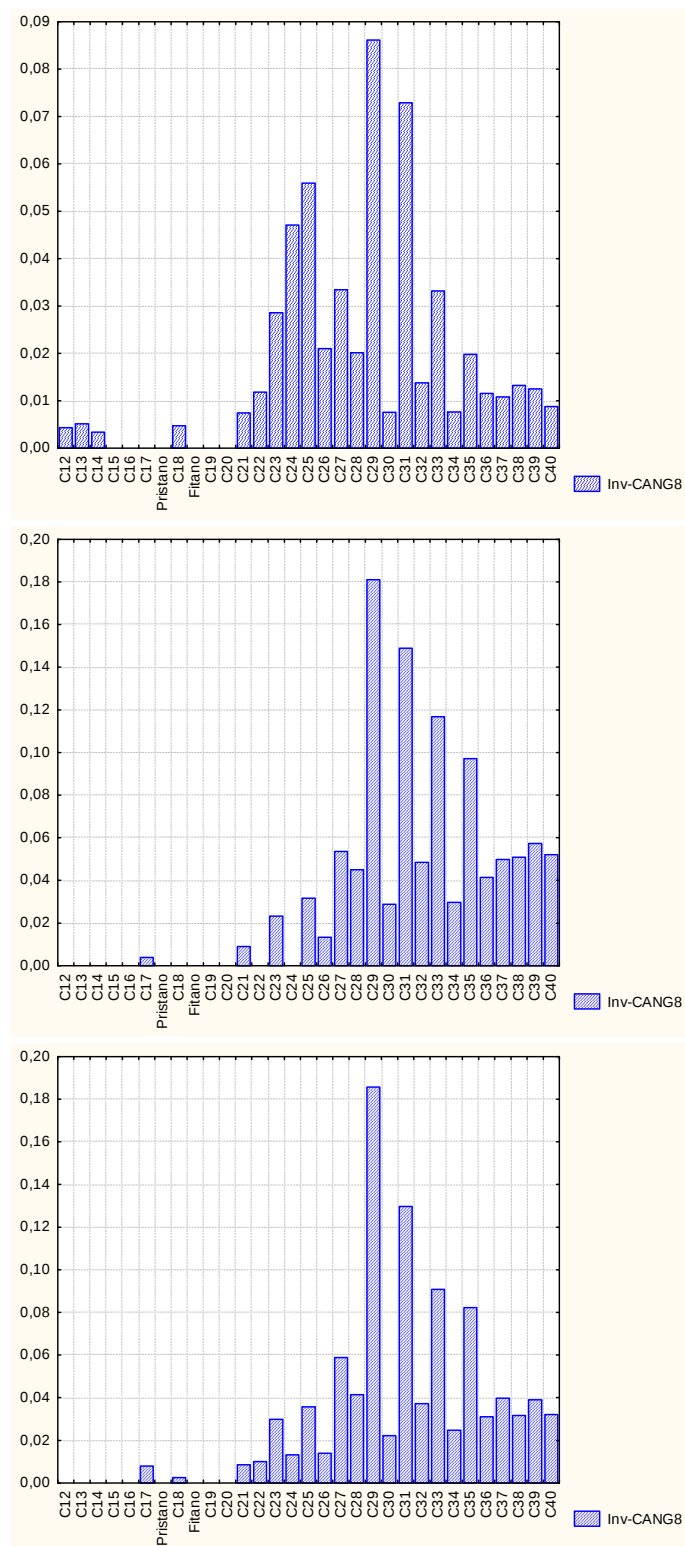


Figura 4.2. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG8, Inverno

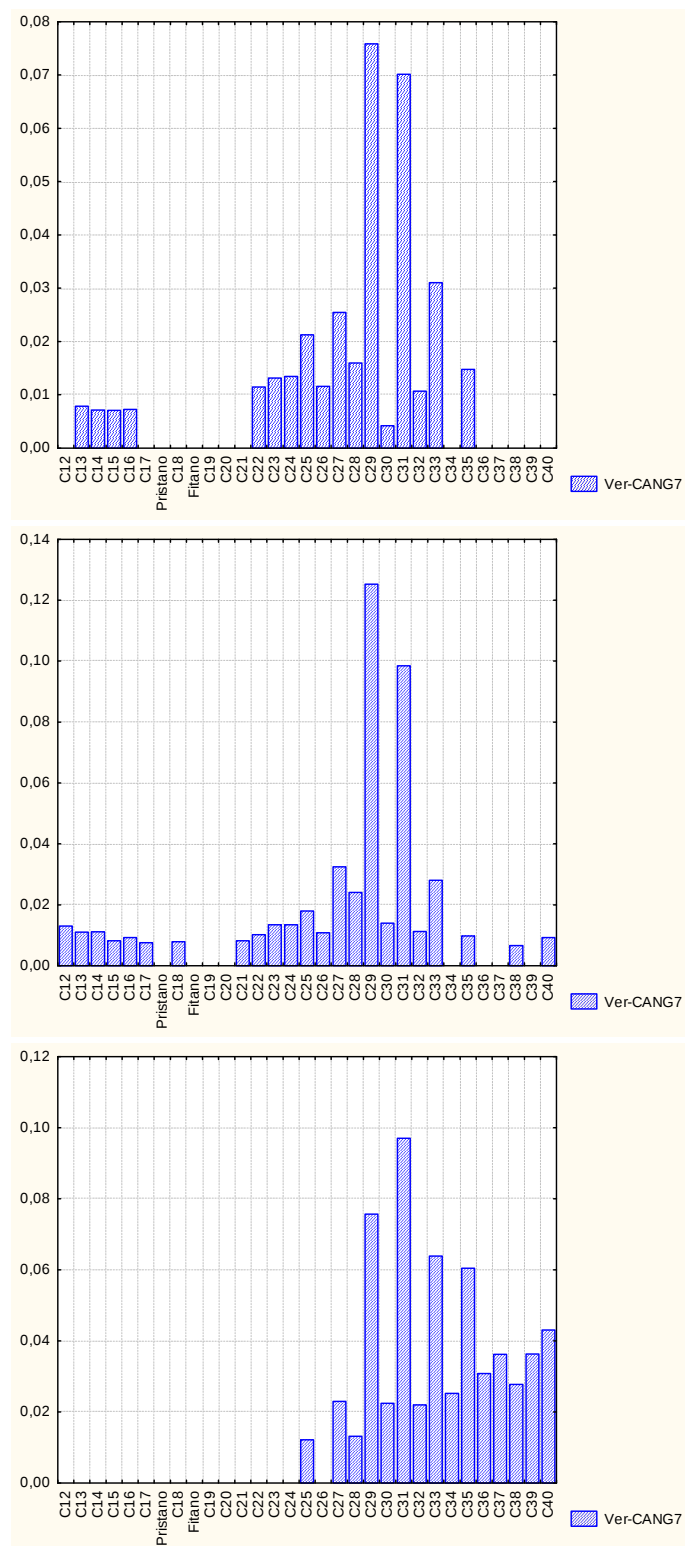
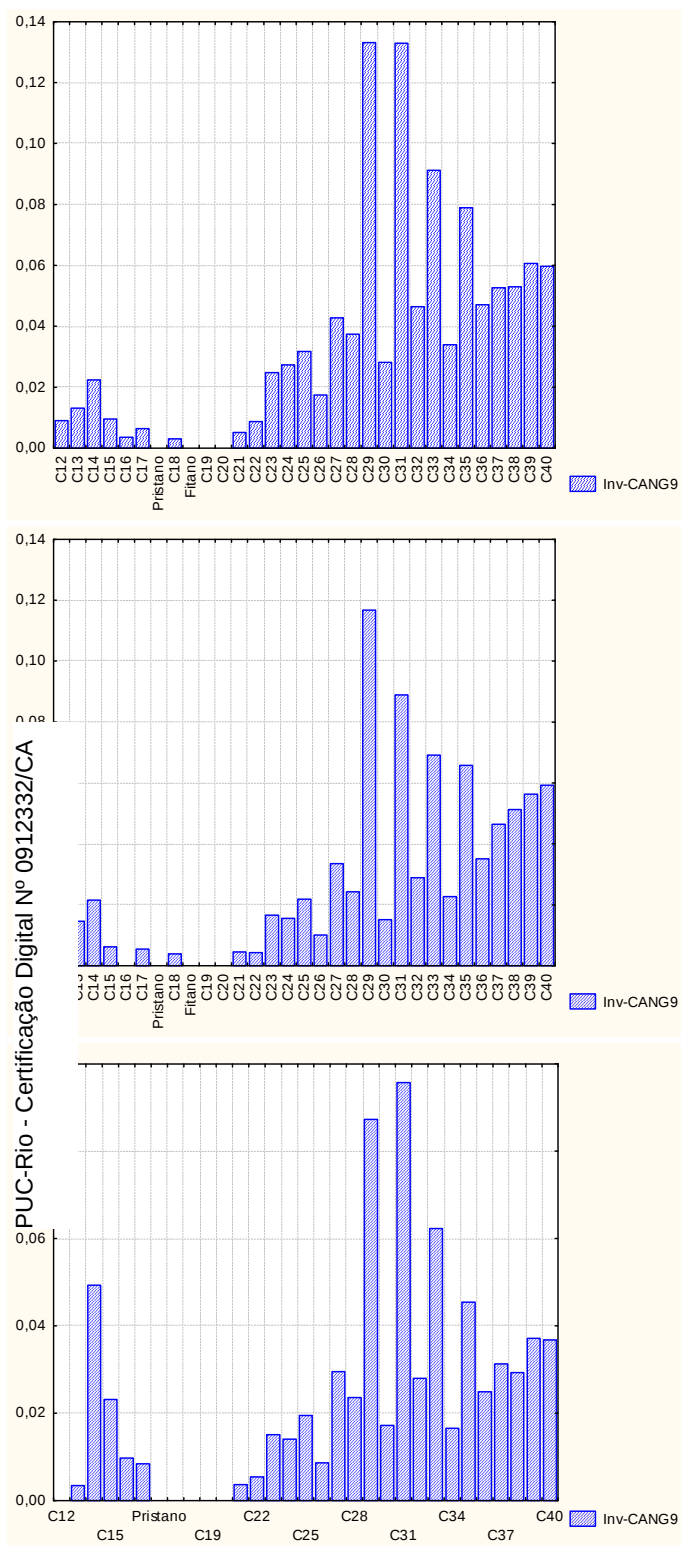


Figura 4.3. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG9, Inverno

Figura 4.4. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG7, Verão.

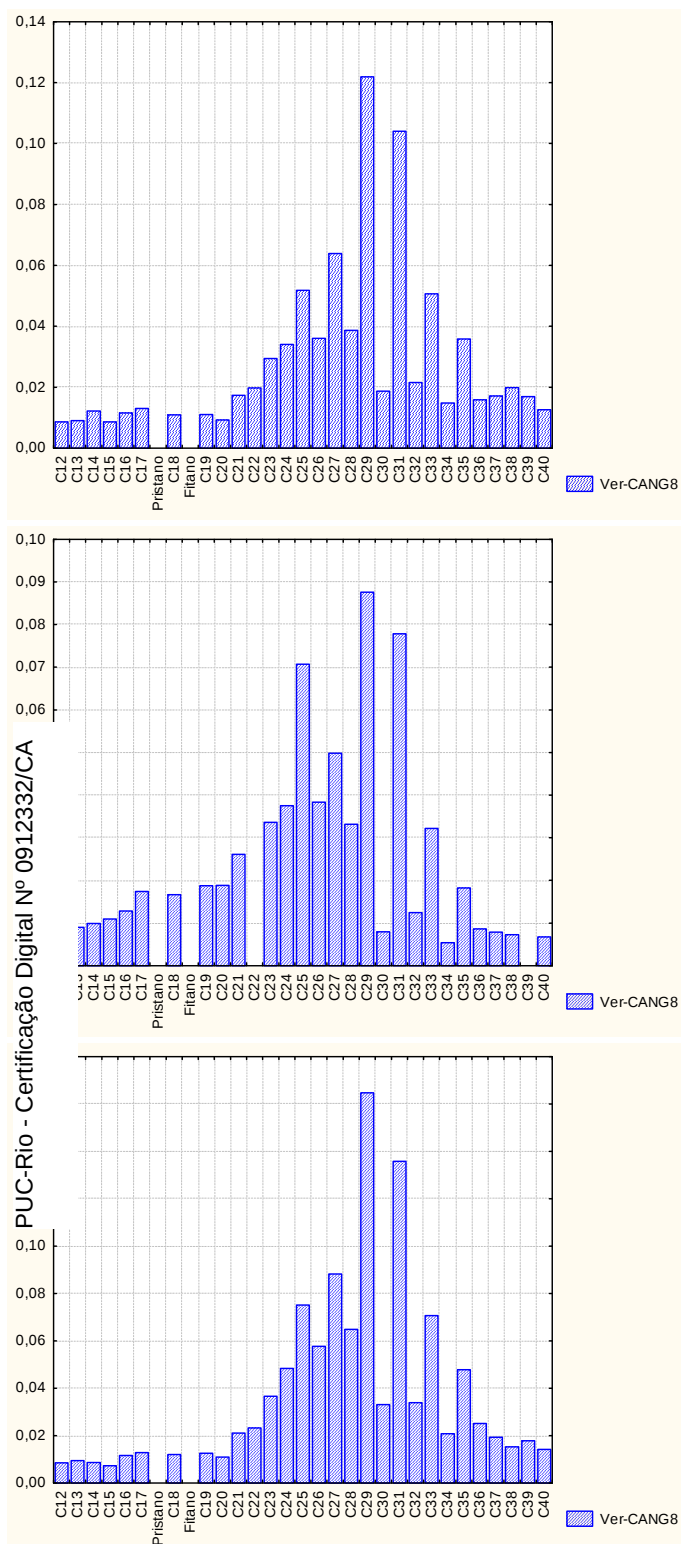


Figura 4.5. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG8, Verão.

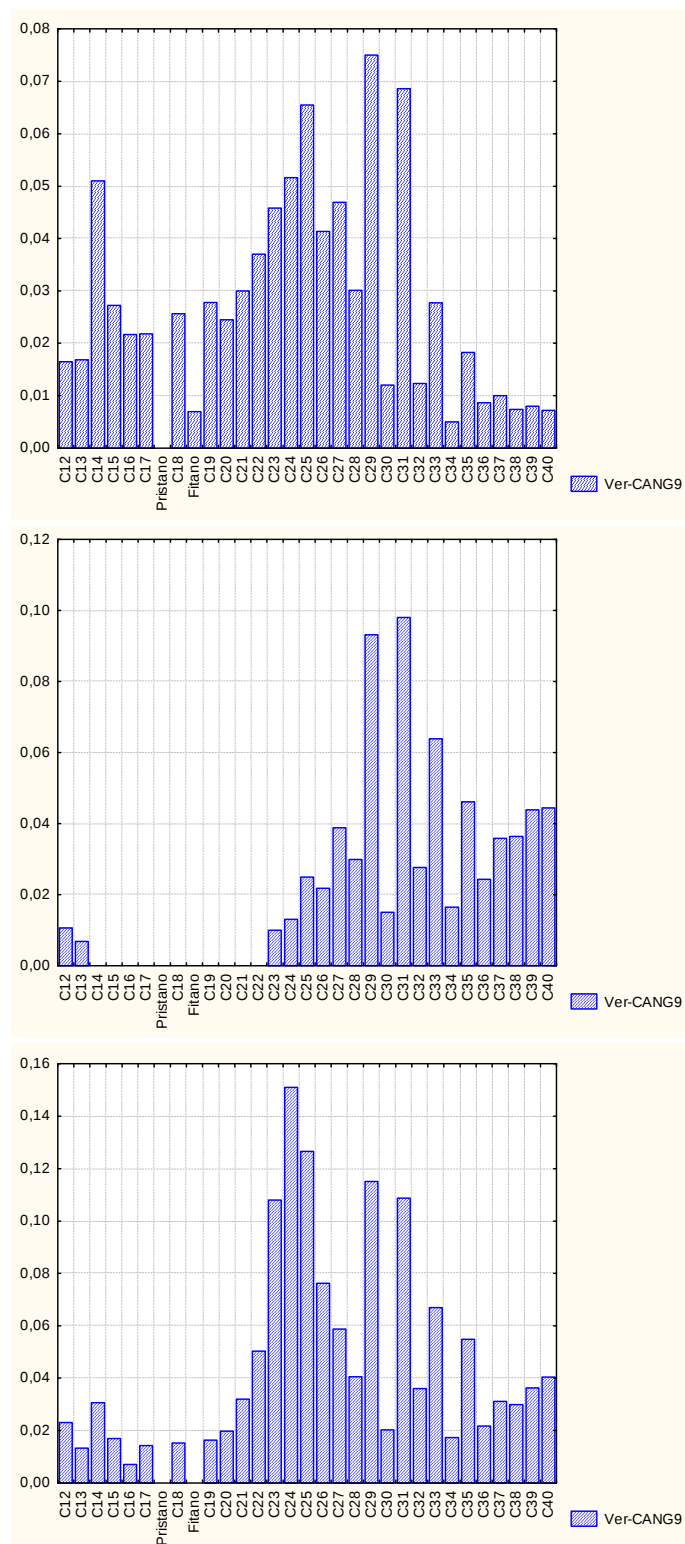


Figura 4.6. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANG9, Verão.

Através dos histogramas traçados para o Cânion Grussaí, é possível notar em uma mesma amostra feições características de distintas fontes de contribuição. A Figura 4.12 exibe um histograma com as concentrações dos compostos alifáticos analisados, destacando feições que sugerem determinadas fontes de contribuição.

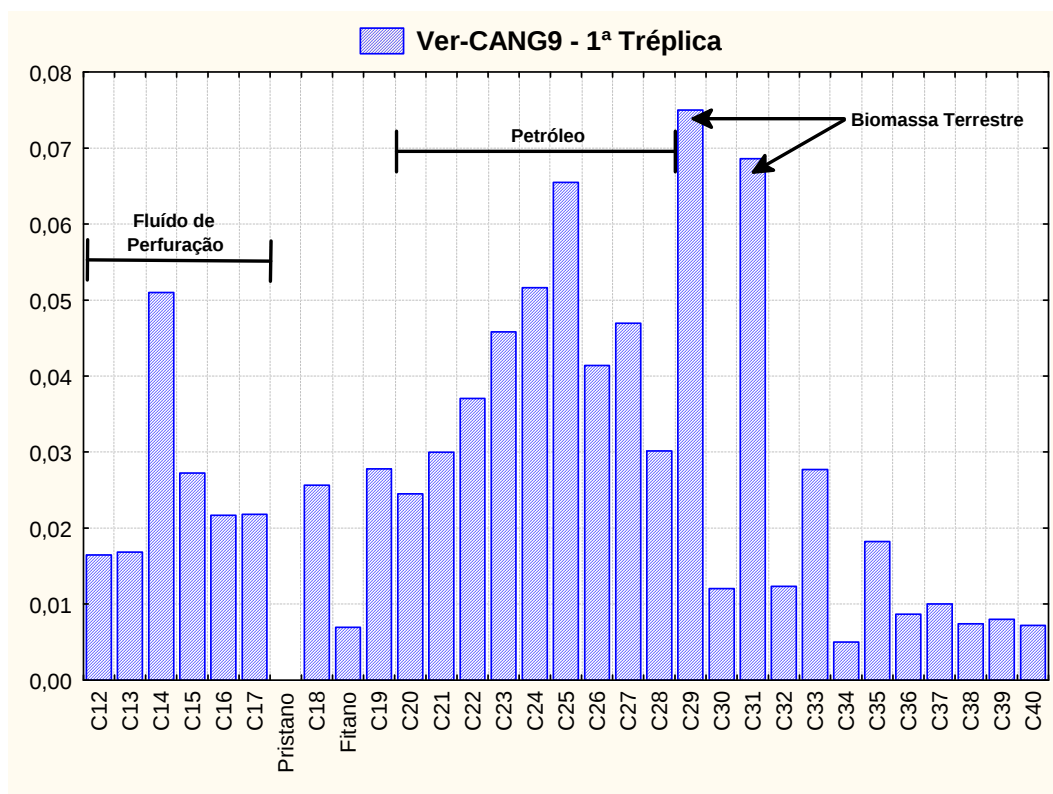


Figura 4.12. Histograma de Hidrocarbonetos Alifáticos – CANG9, Verão, 1ª Tréplica

Observa-se na Figura 4.12 que em somente uma amostra é provável que haja mais de uma fonte de contribuição. Fluídos de perfuração com base parafínica são usualmente empregados na perfuração de poços de petróleo e resultam em uma feição em forma de sino na faixa de nC12 a nC17, com máxima de concentração em nC14 e nC15 (Peralba, 2004). Em compostos mais pesados, uma maior concentração de elementos de cadeia ímpar na faixa de nC27-nC33 em relação aos compostos de cadeia par indica a contribuição de matéria orgânica terrestre originada de plantas vasculares (Ficken, 2000).

Ainda na Figura 4.12, observa-se a partir do nC21 uma feição em forma de sino que sugere a presença de petróleo. Observa-se também que esta feição em

sino se sobrepõe as concentrações de compostos ímpares mais pesados, exemplificando como a mistura de fontes interfere na aplicação de razões diagnósticas e outras técnicas de interpretação.

Observando a sequência de histogramas da Figura 4.6 a Figura 4.11, nota-se a presença ubíqua em todo o Cânion Grussaí do aporte de biomassa vegetal terrestre, pelo predomínio ímpar-par na faixa de nC27-nC33 (Ficken, 2000) mas no entanto, não há indicação de biomassa marinha. A presença de fluido de perfuração só é observada na estação CANG9 em ambas as campanhas, inverno e verão.

Nota-se na maior parte dos histogramas a existência de um platô de concentração na faixa de nC36-nC40. Esse platô é relatado na literatura por outros autores (Schulte, 2000; Eglinton, 1997), no entanto em nenhum caso foi sugerida qualquer indicação de fonte.

4.2.3. Mistura Complexa Não-Resolvida

Como ferramenta de auxílio na identificação da presença de material petrogênico degradado, as concentrações da MCNR podem ser comparadas com concentrações de n-alcanos e resolvidos bem como a faixa de hidrocarbonetos em que ela está presente.

A estação CANG8 exhibe os valores mais elevados de hidrocarbonetos enquanto os valores mais baixos se encontram na estação CANG7, mais próxima a plataforma continental. Uma comparação entre os valores de mediana exibidos no gráfico, a estação CANG8 possui maior variação entre as campanhas de inverno e verão, porém cabe ressaltar que não foi determinada diferença estatística significativa entre as campanhas de coleta.

A Figura 4.13 exhibe a variação da razão entre valores da Mistura Complexa Não-Resolvida e n-Alcanos entre as estações e campanhas.

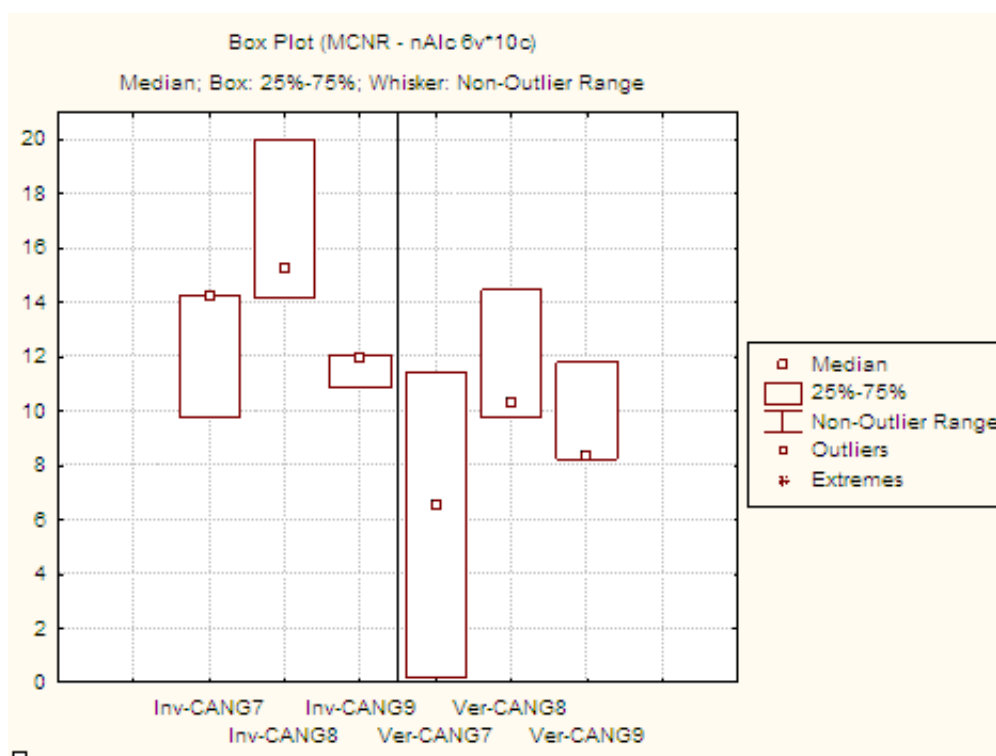


Figura 4.13. Gráfico no formato Box-plot com resultados da razão MCNR/N-Alcanos agrupados por estação e campanha.

De acordo com as informações fornecidas na Tabela 4.1. Tabela 4.2 e Figura 4.13, a MCNR/n-alcanos exibe valor superior a 4 em todas as amostras analisadas, com exceção de apenas um resultado dentre as tréplica da estação CANAC7-Verão. O resultado desta razão indica a presença de material petrogênico degradado na região.

A Figura 4.14 exibe a imagem do cromatograma obtido para o CANG8-Inverno.

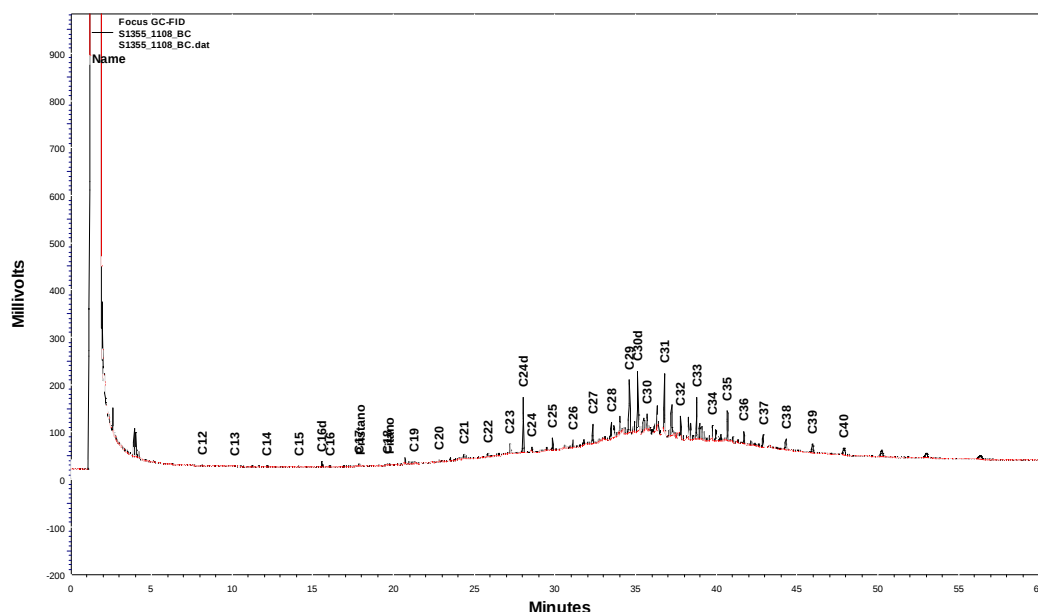


Figura 4.14. Cromatograma da amostra S1355, referente a estação CANG8 – Campanha de inverno.

O cromatograma exposto na Figura 4.14 é representativa da feição modal encontrada nas demais estações durante a campanha de inverno. Nota-se para estas uma feição unimodal formada pela MCNR sobre a faixa dos hidrocarbonetos mais pesados bem como picos mais elevados das cadeias ímpares C29, C31, C33 e C35. Os cromatogramas da campanha verão exibem a MCNR na mesma faixa de hidrocarbonetos, porém as baixas concentrações e a próxima com a linha de base dificultam a avaliação da feição modal.

4.3. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Cada amostra de sedimento coletada foi analisada individualmente, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 2, totalizando 18 análises. A concentração dos compostos aromáticos analisados está presente no Apêndice II.

As concentrações dos 16 HPAs prioritários e de HPAs Totais estão agrupadas na Figura 4.15 de acordo com a campanha de coleta (inverno e verão) e na Figura 4.16 de acordo com a isóbata coletada (CANG7, CANG8 e CANG9).

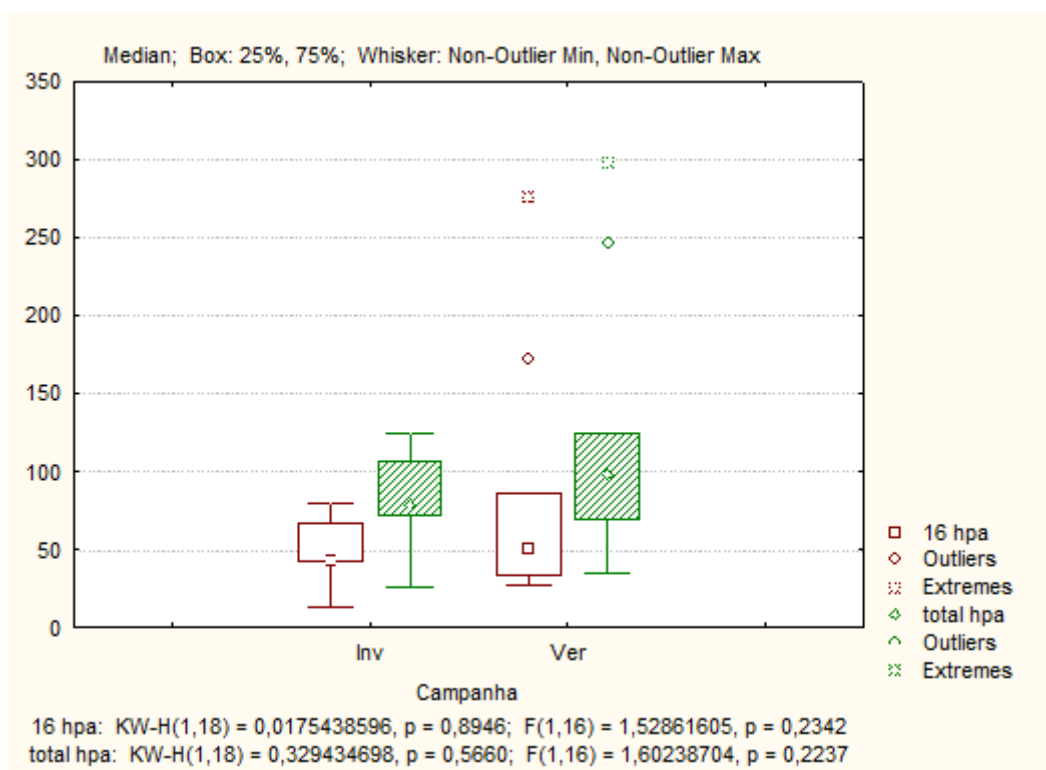


Figura 4.15. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais em $\eta\text{g g}^{-1}$, agrupados por campanha – Cânion Grussaí.

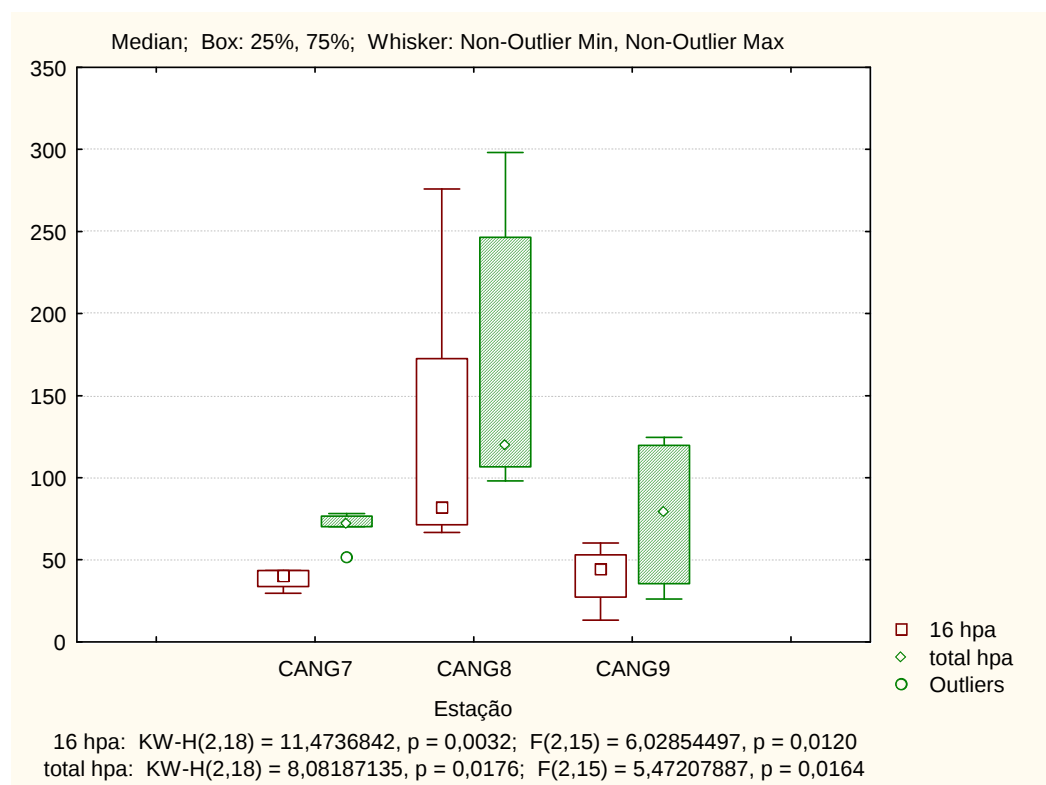


Figura 4.16. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais em $\eta\text{g g}^{-1}$, agrupados por isóbata – Cânion Grussaí.

O resultado do teste p para HPAs é semelhante ao decorrente nos hidrocarbonetos alifáticos. O agrupamento por campanha exibido na Figura 4.15 não apresenta diferença significativa entre verão e inverno ($p > 0,05$), mas o agrupamento por isóbata mostrado na Figura 4.16 resulta em diferença significativa entre as estações CANG7, CANG8 e CANG9 ($p < 0,05$)

Na campanha de inverno os HPAs totais variam entre 26,13 e 124,85 ng g^{-1} e os 16 HPAs entre 13,32 e 79,33 ng g^{-1} . A campanha de verão apresenta concentrações mais elevadas onde o total de HPAs varia de 35,49 a 298,10 ng g^{-1} e os 16 HPAs de 27,28 a 275,82 ng g^{-1} .

A Figura 4.17 e Figura 4.18 exibem, num formato Box-plot, a variação do total de HPA e dos 16HPAs prioritários, agrupados por estação e campanha. A Figura 4.19 exhibe a correlação entre os HPAs Totais e os 16 HPAs prioritários.

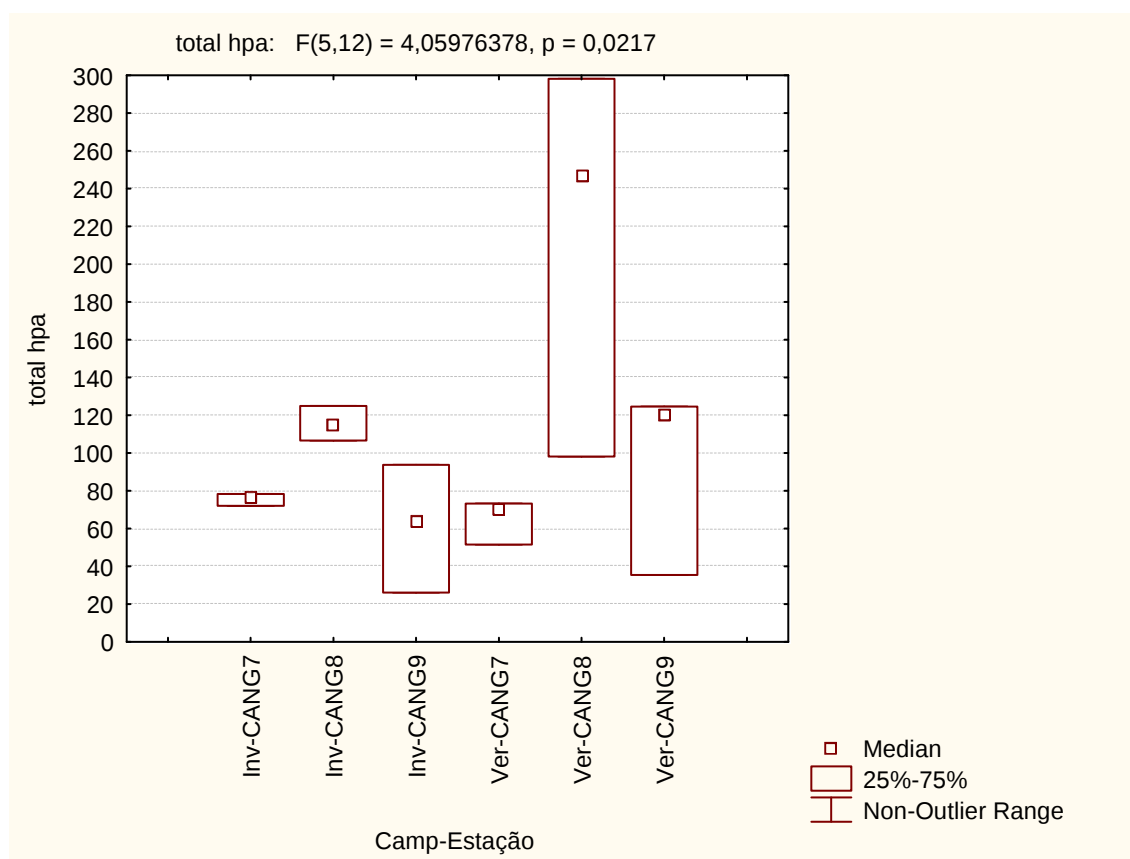


Figura 4.17. Gráfico no formato Box-plot com concentrações (ng g^{-1}) do Total de HPAs, agrupados por estação e campanha.

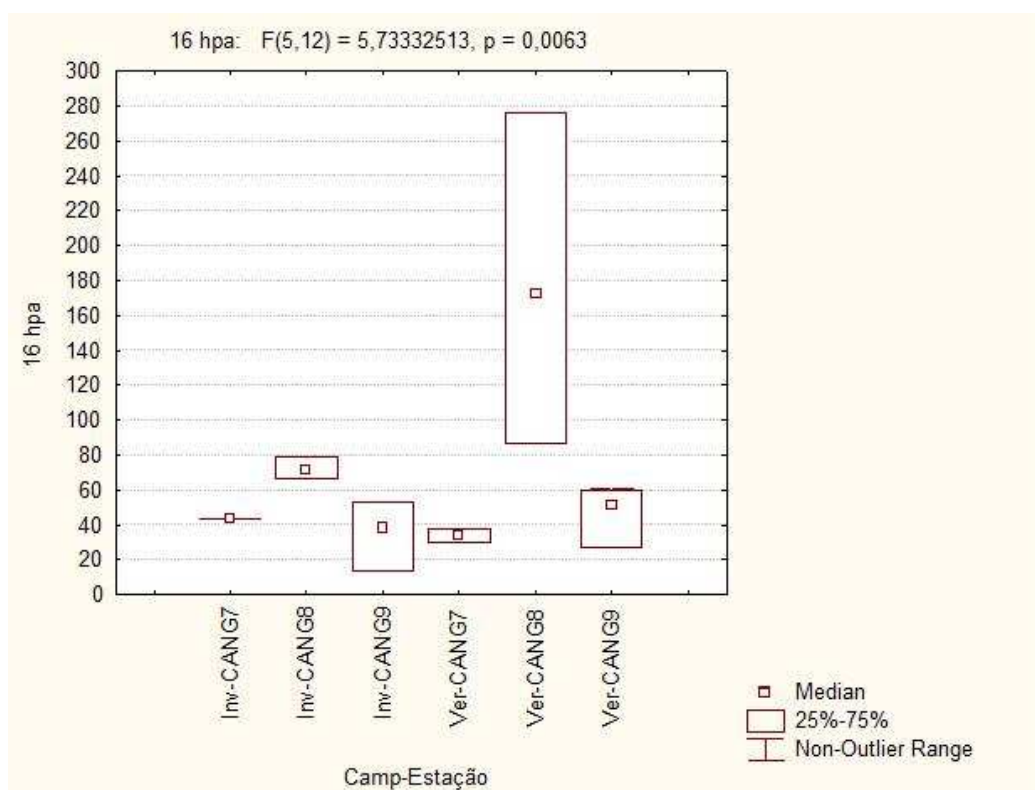


Figura 4.18. Gráfico no formato Box-plot com concentrações ($\eta g\ g^{-1}$) dos 16HPAs, agrupados por estação e campanha.

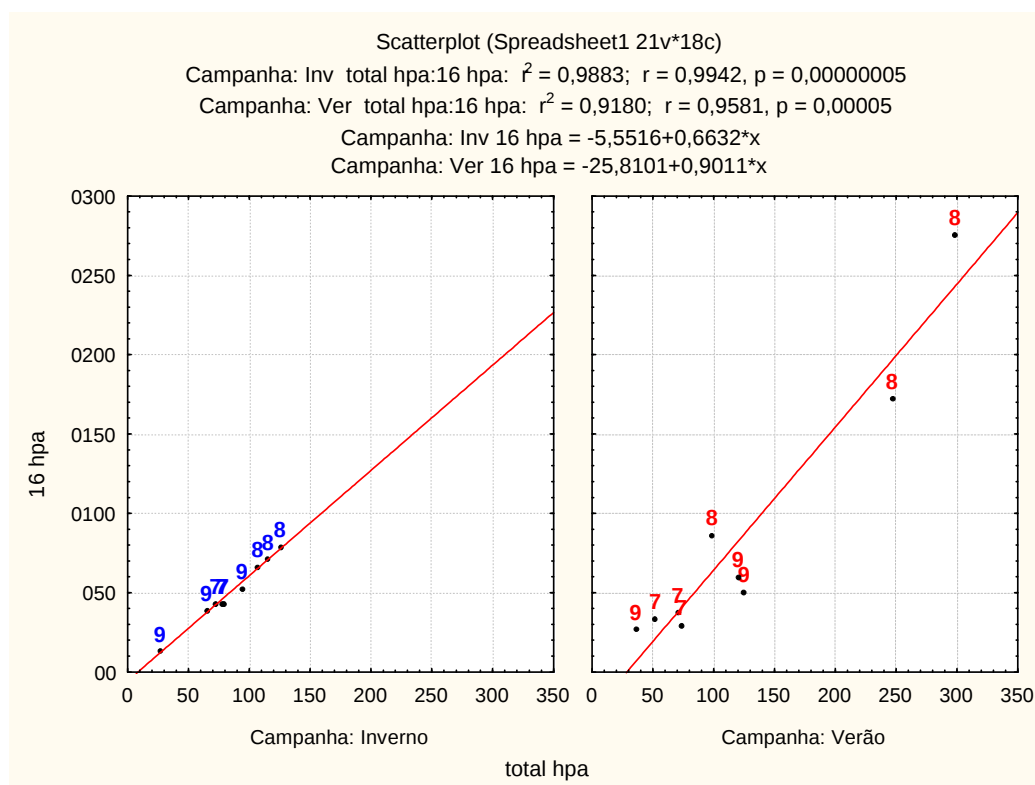


Figura 4.19. Relação $\sum 16HPAs$ x HPAs no Cãoion Grussaí e linha de tendência, agrupados por campanhas.

A estação CANG8 apresenta concentrações mais elevadas em ambas as campanhas, sendo os resultados de verão significativamente maiores.

Na relação do entre HPAs Totais e 16 HPAs, em ambas as linhas de tendência observam-se alta correlação entre amostras ambientais, expressa pelo valor de $R^2 > 0,90$ apesar das diferenças entre concentrações serem muito significativas ($p < 0,05$)

A Tabela 4.4 e Tabela 4.5 a seguir exibem o resultado das razões diagnósticas de HPAs respectivamente para a Campanha de Inverno 2008 e Verão 2009, como sugerido no Capítulo 2.

Tabela 4.4. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de inverno.

	Inverno								
	CANG7			CANG8			CANG9		
16 HPA/HPA Total	0,57	0,60	0,55	0,62	0,64	0,62	0,57	0,60	0,51
Fl / (Fl+Pi)	0,62	0,64	0,65	0,61	0,59	0,61	0,63	0,63	0,69
Fl+Pi/ (Fl+Pi+C1Pi)	0,63	0,60	0,59	0,61	0,65	0,60	0,61	1,00	0,63
Fen+Ant / (Fen+Ant+C1Fen)	0,44	0,45	0,41	0,58	0,65	0,49	0,59	0,54	0,44
Ant / (Ant + Fen)	0,11	0,11	0,11	0,22	0,17	0,17	0,14	0,09	0,00
BaA/ BaA+Cri	0,40	0,45	0,40	0,45	0,45	0,45	0,44	0,40	0,39
IP / (IP + BghiPe)	0,54	0,54	0,54	0,52	0,51	0,52	0,52	0,51	0,53
Σ 3-6anéis/ Σ séries alquil	1,48	1,80	1,44	1,87	1,94	2,09	1,36	1,55	1,38
1,7 / (1,7+2,6)DMFen	0,75	0,81	0,74	0,78	0,78	0,80	0,77	0,81	0,63
C0/(C0+C1) Fen/Ant	0,44	0,45	0,41	0,58	0,65	0,49	0,59	0,54	0,44
C0/(C0+C1) Flu/Pir	0,82	0,81	0,81	0,80	0,82	0,79	0,81	1,00	0,85
BFl / (BFl + BePir)	0,68	0,71	0,69	0,70	0,69	0,69	0,71	0,69	0,69

Valores indicados com hífen (-) representam a impedimento matemático de cálculo da razão.

Tabela 4.5. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de verão.

	Verão								
	CANG7			CANG8			CANG9		
16 HPA/HPA Total	0,65	0,54	0,41	0,70	0,88	0,93	0,41	0,77	0,50
FI / (FI+Pi)	0,56	0,53	0,53	0,59	0,36	0,40	0,60	0,65	0,60
FI+Pi/ (FI+Pi+C1Pi)	0,59	0,61	0,56	1,00	1,00	1,00	0,57	1,00	1,00
Fen+Ant / (Fen+Ant+C1Fen)	0,55	0,54	0,59	1,00	1,00	1,00	0,52	1,00	0,78
Ant / (Ant + Fen)	0,00	0,23	0,23	0,36	0,19	0,22	0,05	0,00	0,07
BaA/ BaA+Cri	0,43	0,41	0,34	0,75	0,42	0,47	0,41	0,35	0,42
IP / (IP + BghiPe)	0,53	0,49	0,46	0,56	0,20	0,53	0,52	0,55	0,54
Σ 3-6anéis/ Σ séries alquil	2,59	1,33	0,66	0,73	5,60	4,47	0,66	2,78	0,86
1,7 / (1,7+2,6)DMFen	0,75	0,74	0,76	0,68	0,85	0,69	0,82	0,69	0,78
C0/(C0+C1) Fen/Ant	0,55	0,54	0,59	1,00	1,00	1,00	0,52	1,00	0,78
C0/(C0+C1) Flu/Pir	0,77	0,77	0,71	1,00	1,00	1,00	0,76	1,00	1,00
BFI / (BFI + BePir)	0,70	0,70	0,68	0,60	0,69	0,71	0,71	0,72	0,71

Valores indicados com hífen (-) representam a impedimento matemático de cálculo da razão.

Podemos avaliar os resultados das razões diagnósticas, auxiliados pela visualização gráfica, separando-os pelas informações geradas por cada um. As figuras seguintes apresentam gráficos de relação entre algumas destas razões, segundo sugestão de Yunker et al (2002), agrupando em uma mesma campanha todos os resultados de tréplica das estações do cânion em estudo.

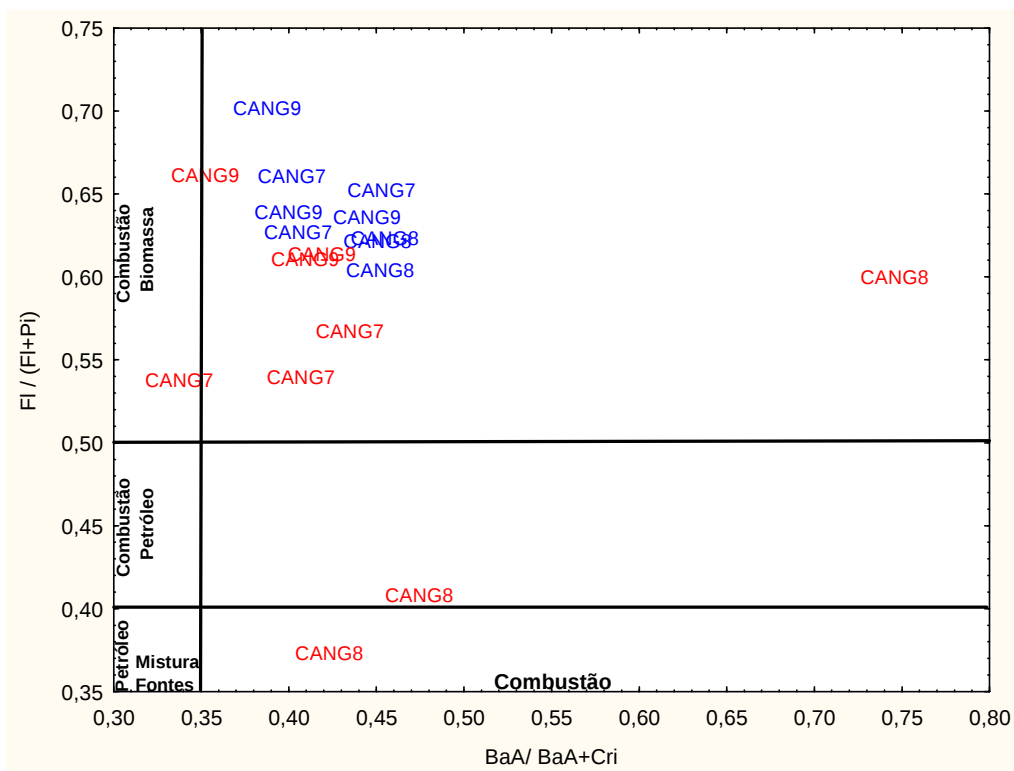


Figura 4.20. Relação entre as razões diagnósticas $FI/(FI+Pi)$ x $BaA / (BaA + Cri)$
– Cânion Grussaí.

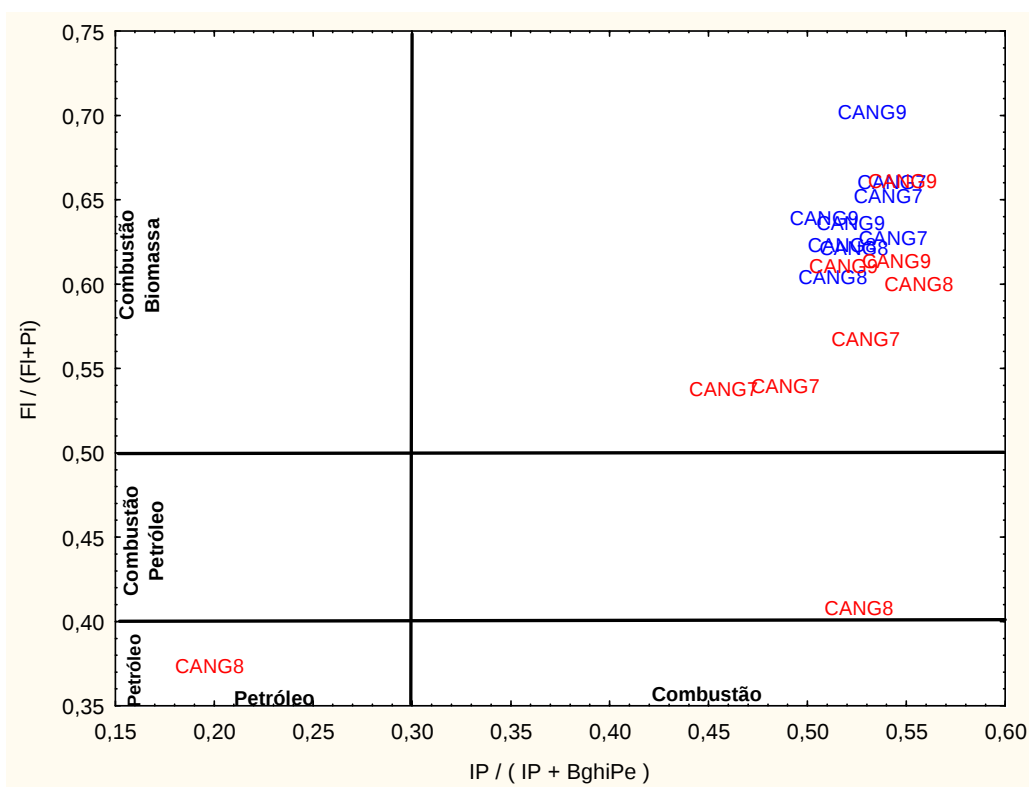


Figura 4.21. Relação entre as razões diagnósticas $IP / (IP + BghiPe)$ x $FI/(FI+Pi)$
– Cânion Grussaí.

Na Figura 4.20 e Figura 4.21 as razões aplicadas visam à distinção entre fontes de HPAs petrogênicos e pirogênicos.

A razão Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) indicou para uma das amostras de tréplica da estação CANG8(Verão) a presença de material petrogênico, o que foi corroborado pela razão $IP / (IP + BghiPe)$ como exibido na Figura 4.21. Avaliando por vez o resultado das razões diagnósticas para as tréplicas da estação CANG8(Verão), as demais amostras por sua vez indicam a combustão como fonte de origem. A Figura 4.22 exhibe a concentração de cada composto aromático analisada na amostra Verão-CANG8 (2ª Tréplica) que possui indicação de fonte petrogênica enquanto a Figura 4.23 faz o mesmo para a amostra Verão-CANG8 (3ª Tréplica).

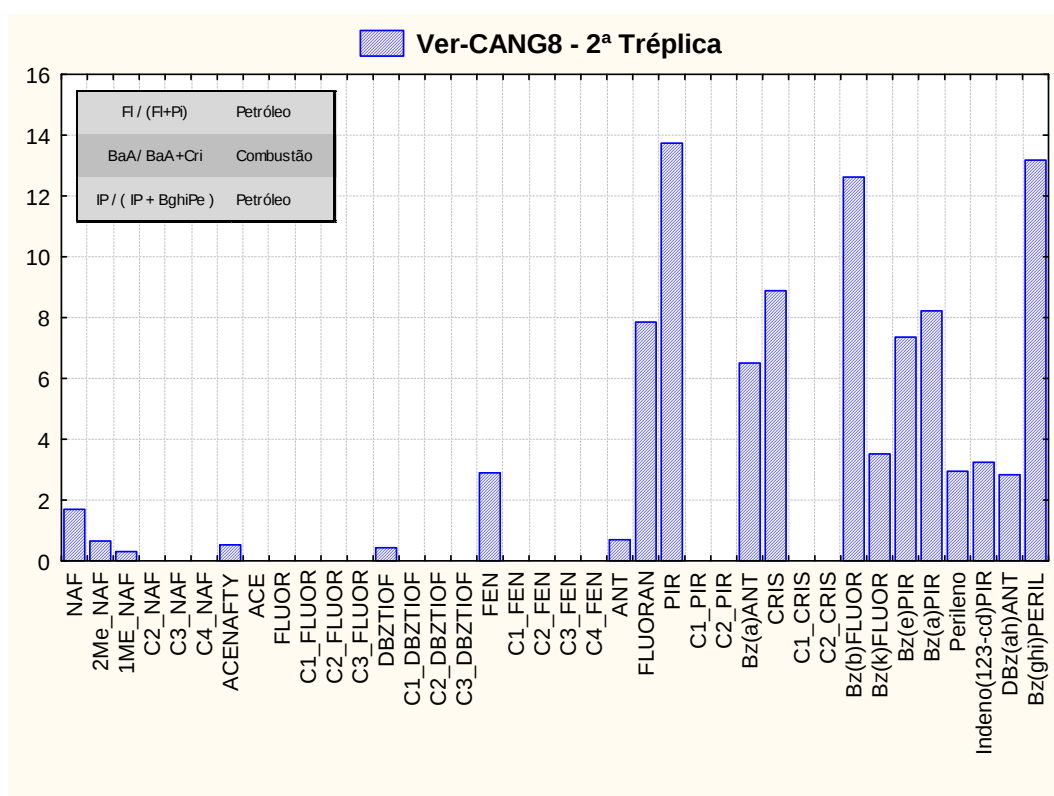


Figura 4.22. Concentração dos compostos de hidrocarbonetos aromáticos – CANG8, Verão, 2ª Tréplica.

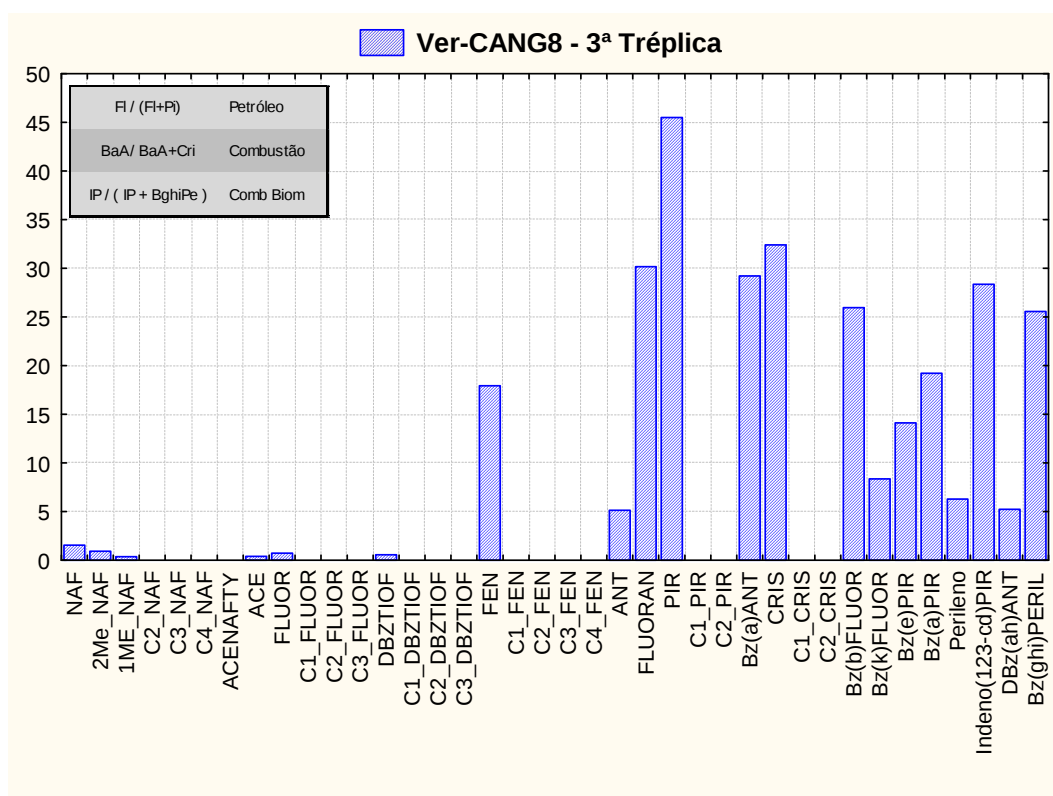


Figura 4.23. Concentração dos compostos de hidrocarbonetos aromáticos – CANG8, Verão, 3ª Tréplica.

Apesar das razões diagnósticas aplicadas indicarem a presença de material petrogênico na amostra Ver-CAG8 (2ª Tréplica), não se observa na Figura 4.23 uma feição em forma de sino característico a presença de petróleo (Wells, 1995) nem indícios de degradação como os apresentados no Capítulo 2. No entanto a amostra Ver-CAG8 (2ª Tréplica) apresenta semelhanças com a amostra Ver-CAG8 (3ª Tréplica): a ausência de compostos metilados em relação ao composto parental e o enriquecimento de compostos mais pesados, característicos de fontes pirolíticas (Wells, 1995)

Para se distinguir entre a fonte de combustão, a razão $1,7 / (1,7+2,6)$ DiMeFen que diferencia entre a combustão de motores automotivos e a combustão de biomassa é apresentada em gráfico cruzado com outras razões diagnósticos de HPAs da Figura 4.24 a Figura 4.26.

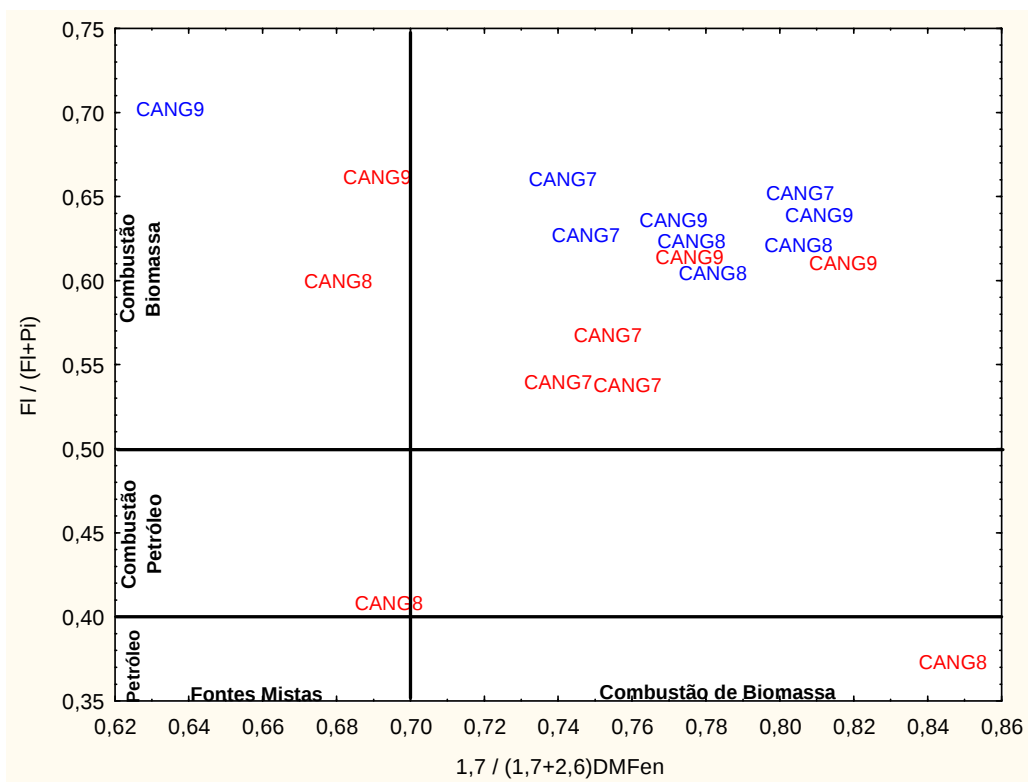


Figura 4.24. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6) \text{ DiMeFen}$ x $\text{FI} / (\text{FI} + \text{PI})$ – Cânion Grussaí.

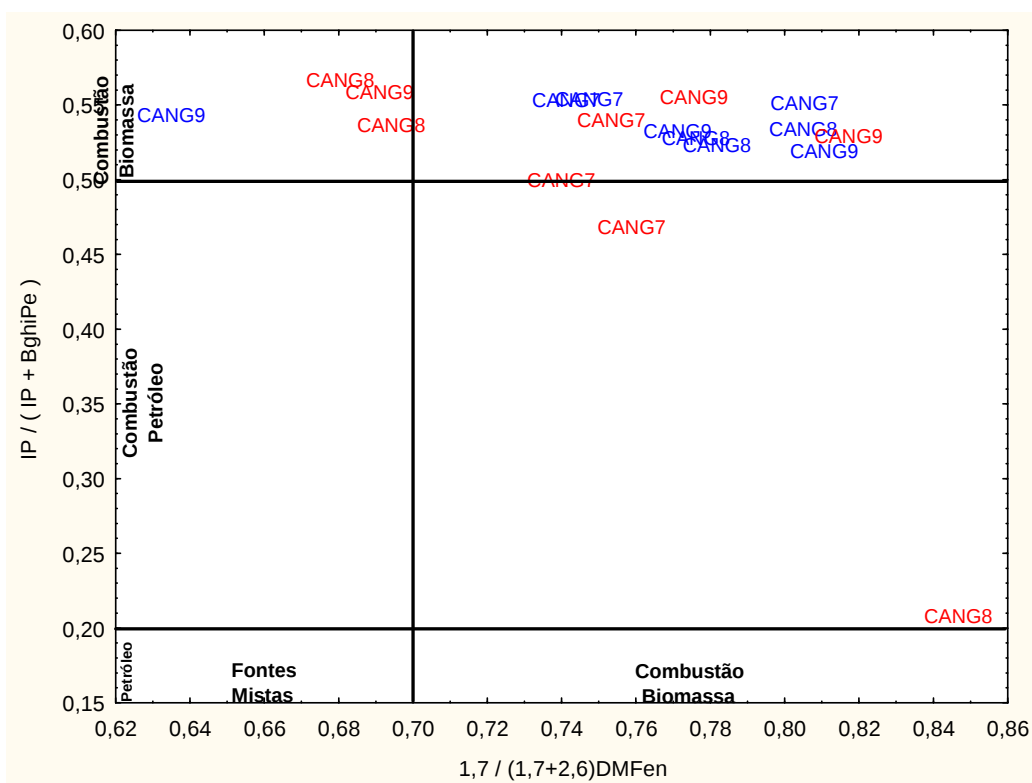


Figura 4.25. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6) \text{ DiMeFen}$ x $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BghiPe})$ – Cânion Grussaí.

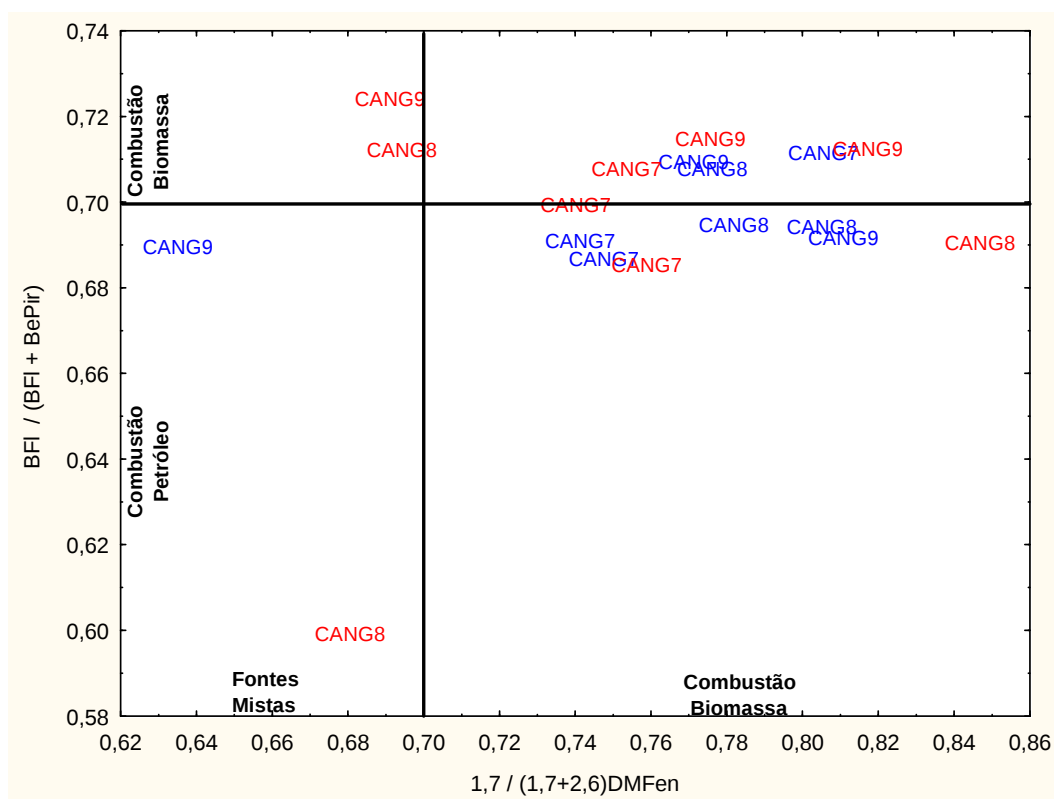


Figura 4.26. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6) \text{ DiMeFen} \times \text{BFl} / (\text{BFl} + \text{BePir})$ – Cânion Grussaí.

Observando os resultados das razões diagnósticas contidos na Tabela 4.4 e Tabela 4.5, nota-se que nenhuma amostra apresenta valor $<0,45$ que indicaria como fonte a combustão veicular. Segundo os resultados expostos na Figura 4.24 a Figura 4.26, observa-se que a combustão de biomassa prevalece como fonte de hidrocarbonetos na grande maior parte das amostras.

4.3.1.Valores de Referência TEL

A concentração de HPAs Total foi inferior para todas as amostras aos valores de TEL (Threshold Effect Level) que é de $1684 \mu\text{g}/\text{mg}$ sugeridos por Buchman (2008).

No entanto, a verificação das concentrações de cada composto individualmente relatou valores superiores ao de TEL em somente uma amostra

do CANG8, coletada durante a campanha de inverno. Os valores são resumidos na Tabela 4.6 a seguir:

Tabela 4.6. Comparação da concentração do CANG8-Inverno com valores de referência TEL.

	CANG8 1ª Tréplica	CANG8 2ª Tréplica	CANG8 3ª Tréplica	TEL*
2Metil Naftaleno	23,57	0,65	0,93	20,21
Acenaftileno	14,53	0,53	-	5,87
Acenafteno	13,87	-	0,41	6,71
Fluoreno	45,40	-	0,72	21,17

*Buchman et al (2008)

Nota-se, porém que as concentrações superiores ao valor de referência de TEL encontradas na 1ª tréplica da estação CAN8-Inverno, não ocorrem para as outras duas amostras de tréplica da mesma estação, nem nas outras estações do cânion em nenhuma das campanhas, indicando para este caso, uma contaminação pontual, atribuída a heterogeneidade do sedimento.

4.4.Hopanos e esteranos

As amostras de hopanos e esteranos foram analisadas a partir de uma Amostra Composta de cada estação, isto é, porções iguais das três amostras de sedimento coletadas para cada estação, conforme descrito no item 2 deste capítulo, foram misturadas para formar uma nova amostra homogênea, representativa do sítio de amostragem.

Os resultados de hopanos e esteranos obtidos encontram-se no Apêndice III. A Tabela 4.7 apresenta o resultado das razões de hopanos e esteranos apresentadas no Capítulo 2:

Tabela 4.7. Razões diagnósticas de hopanos e esteranos – Cânion Grussaí.

	Inverno 2008			Verão 2009		
	CANG 7	CANG 8	CANG 9	CANG 7	CANG 8	CANG 9
Ts/Tm	0,16	0,21	0,16	0,13	0,20	0,19
C23/C24	1,19	1,08	1,38	1,33	1,09	2,43
C23/C30	0,15	0,26	0,16	0,16	0,26	0,36
C24/C30	0,13	0,24	0,12	0,12	0,24	0,15
C29/C30	0,84	0,84	0,84	0,83	0,83	0,84
Gam/C30	0,48	0,38	0,45	0,45	0,38	0,45
C31S/C31(S+R)	0,52	0,52	0,52	0,51	0,53	0,52
C32S/C32(S+R)	0,68	0,56	0,66	0,68	0,56	0,55
C27abb/C29abb	0,56	0,42	0,50	0,55	0,43	0,53
C30/(C31 a C35)	0,38	0,35	0,39	0,36	0,35	0,35

A Figura 4.27, Figura 4.28 e Figura 4.29 a seguir exibem em sequência os resultados de hopanos e esteranos obtidos nas estações CANG7, CANG8 e CANG9 em ambas as campanhas de coleta.

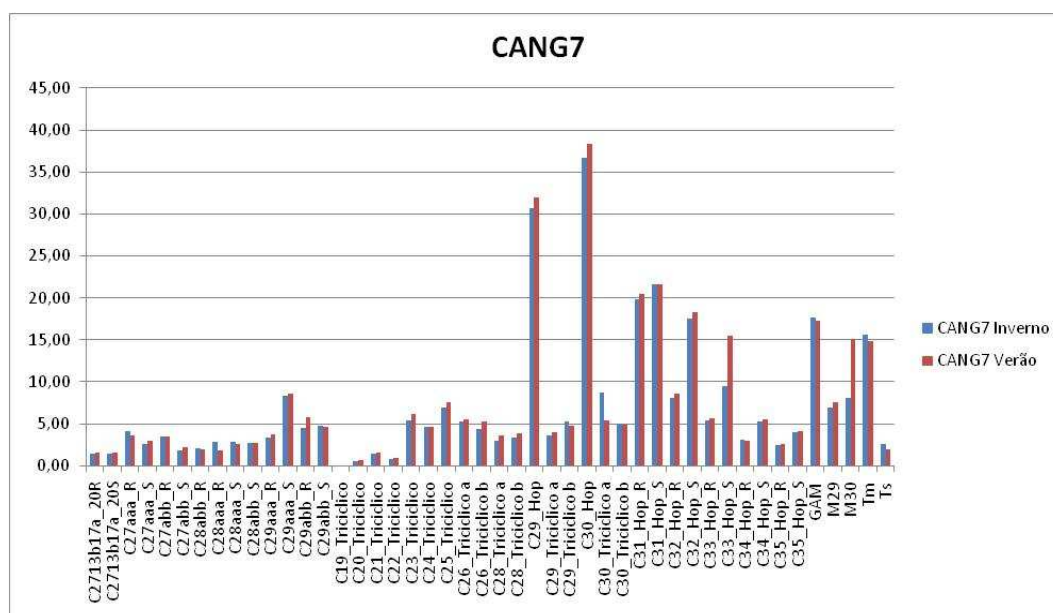


Figura 4.27. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g⁻¹ no CANG7, agrupado por campanha.

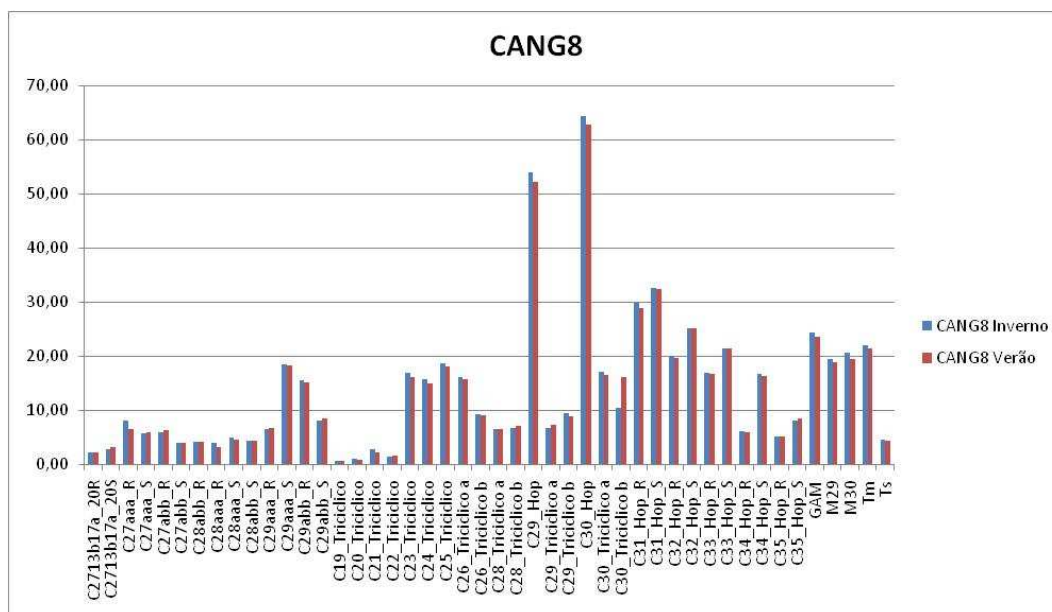


Figura 4.28. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g-1 no CANG8, agrupado por campanha.

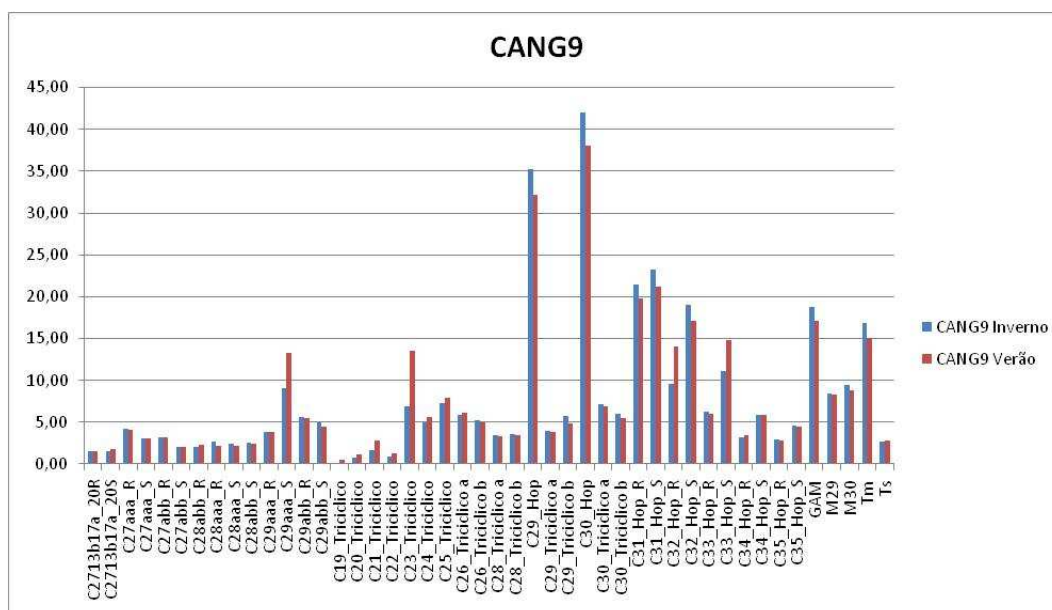


Figura 4.29. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g-1 no CANG9, agrupado por campanha.

Em todas as estações, houve presença da série completa de compostos, com maior pico no hopano C30 seguido do C29, com presença de isomerização α e β em ambos, assim como a presente isomerização R e S na série C31 a C35. Esses resultados são característicos da presença de óleo no sedimento avaliado (Ourisson et al., 1979)

A razão $(C_n S)/(C_n S + C_n R)$ aplicadas ao hopano C31 resultam na faixa de valores entre 0,50 e 0,54 indicando a presença de óleo em fase recente de geração. A mesma razão aplicada ao hopano C32 exibe valores superiores, próximos a faixa de 0,57 à 0,62 relatados para óleos em fase mais avançada de maturação (Philip, 1982).

Este estudo não possui acesso aos dados de concentrações de hopanos e esteranos do petróleo extraído na Bacia de Campos, uma vez que essa informação é restrita a outras finalidades. Por isso, não é possível neste estudo, identificar se o óleo presente no sedimento possui a mesma origem em todas as estações que o óleo explorado na bacia petrolífera.

4.5. Razão Isotópica e razão C/N

Como descrito na seção 4.1 deste capítulo, em cada estação de coleta foram coletadas três amostras de sedimento. Os valores apresentados nesta seção são resultados da análise de uma Amostra Composta, isto é, o material analisado é fruto de uma mistura homogênea entre as réplicas colhidas em campo.

Na razão isotópica, cada Amostra Composta foi analisada em duplicata, totalizando 12 análises, enquanto na razão C/N não houve réplica sendo portanto 6 resultados.

A Tabela 4.8 e Tabela 4.9 a baixo exibem respectivamente os valores das razões isotópicas de carbono e nitrogênio, em duplicata, obtidos para as três estações do Cânion Grussaí na campanha de inverno e verão.

Tabela 4.8. Valores das razões isotópicas de carbono – Cânion Grussaí.

	$\delta^{13}C / \delta^{12}C (‰)$					
	Inverno			Verão		
	CANG7	CANG8	CANG9	CANG7	CANG8	CANG9
1ª Réplica	-22,13	-21,54	-21,67	-21,61	-21,80	-21,34
2ª Réplica	-22,14	-21,62	-21,71	-21,69	-21,85	-21,45
DP	0,007	0,057	0,028	0,057	0,035	0,078

Tabela 4.9. Valores das razões isotópicas de nitrogênio – Cânion Grussaí

	$\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N} (\text{‰})$					
	Inverno			Verão		
	CANG7	CANG8	CANG9	CANG7	CANG8	CANG9
1ª Réplica	5,64	5,09	4,98	4,52	4,69	5,28
2ª Réplica	5,28	5,1	4,8	4,44	4,77	5,13
DP	0,255	0,007	0,127	0,057	0,057	0,106

A Figura 4.30 exibe os valores das razões isotópicas de carbono e nitrogênio agrupados pela campanha de inverno e verão, enquanto a Figura 4.31 as agrupa dentre os três transectos de coleta.

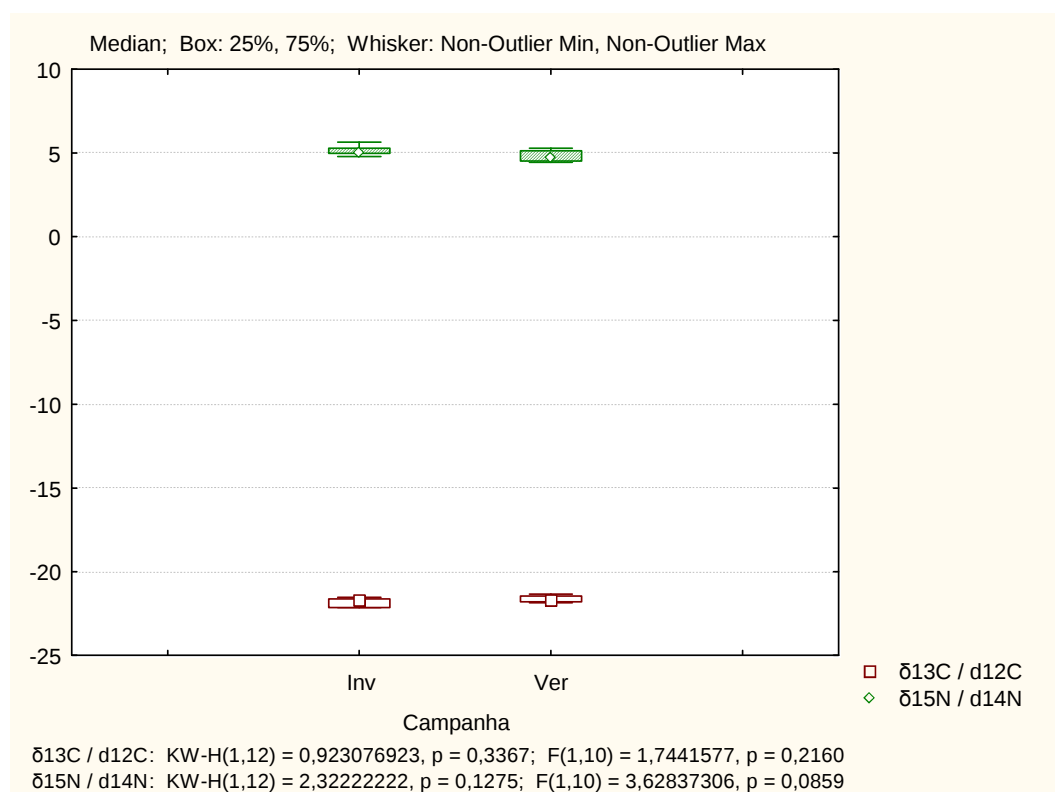


Figura 4.30. Razões isotópicas de carbono e nitrogênio agrupadas por campanha – Cânion Grussaí.

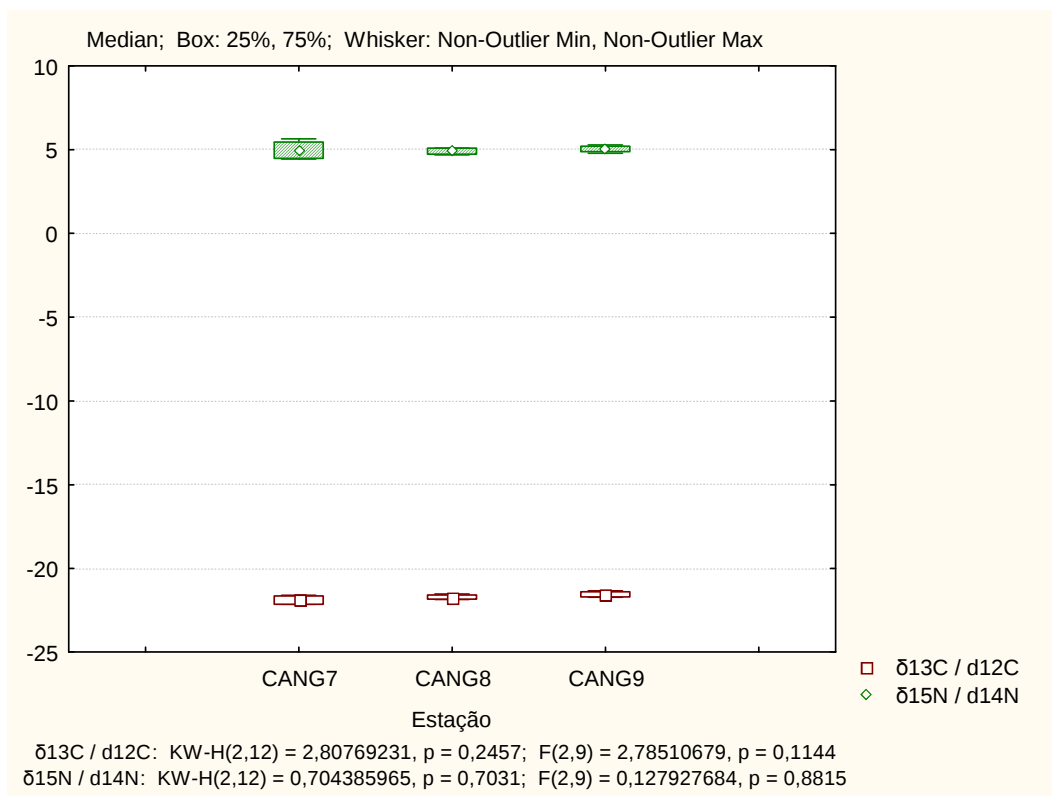


Figura 4.31. Razões isotópicas de carbono e nitrogênio agrupadas por transecto – Cânion Grussai.

De acordo com o teste p aplicado pelo método de Kruskal-Wallis e associado ao valor de F, os resultados superiores a 0,05 indicam na Figura 4.30 que não há diferença significativa entre os valores de isótopos de carbono e nitrogênio entre a campanha de inverno e verão, bem como indicado na Figura 4.31, a diferença não é significante entre os transectos CANG7, CANG8 e CANG9.

A razão de $\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C}$ variou de -21,54 a -22,14% na campanha de inverno e entre -21,34 e -21,85% na campanha de verão, com valores típicos de biomassa marinha (Fry & Sherr et al 1984). A razão isotópica de $\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N}$ apresentou-se na faixa de 4,98 a 5,64% na campanha de inverno e 4,44 a 5,28% na campanha e verão. Esta faixa de valor é associada à contribuição fitoplanctônica, segundo valores encontrados por Wada (1975).

A seguir, a Figura 4.32, Figura 4.33 e Figura 4.34 traçam uma relação entre $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e a razão C/N. Para tal, foi empregada a média dos resultados em duplicada dos isótopos de carbono e nitrogênio e o valor único da razão C/N.

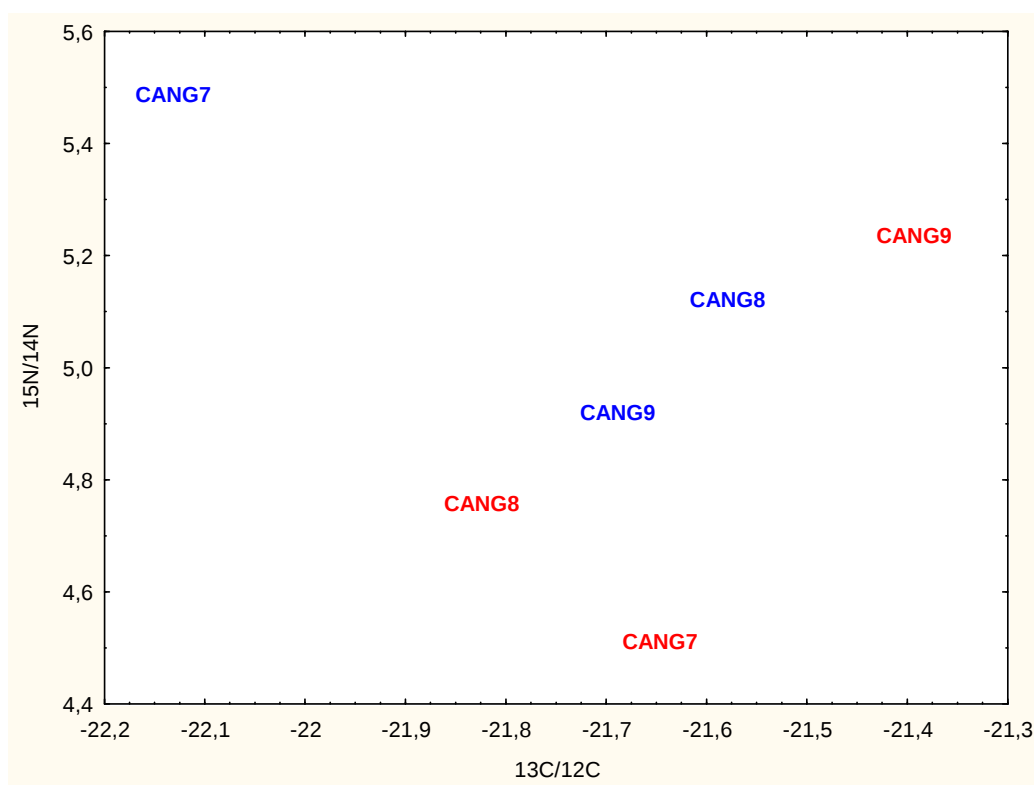


Figura 4.32. Relação entre a razão isotópica de carbono e nitrogênio – Cânion Grussaí

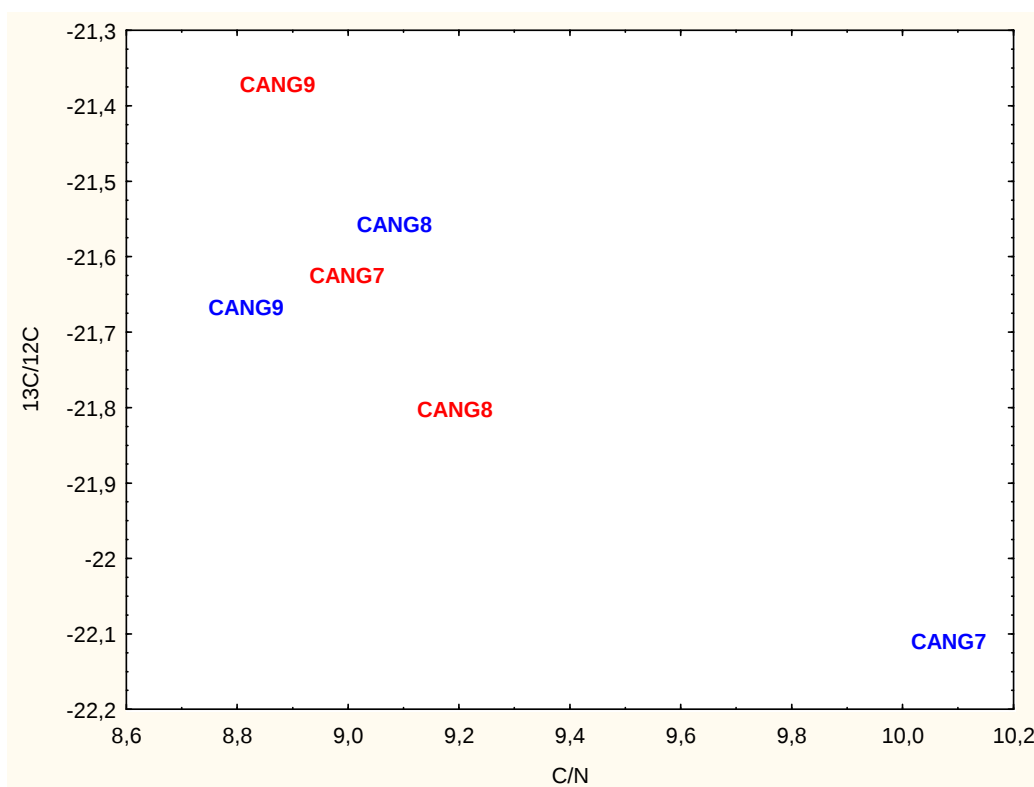


Figura 4.33. Relação entre a razão isotópica de carbono e razão C/N – Cânion Grussaí

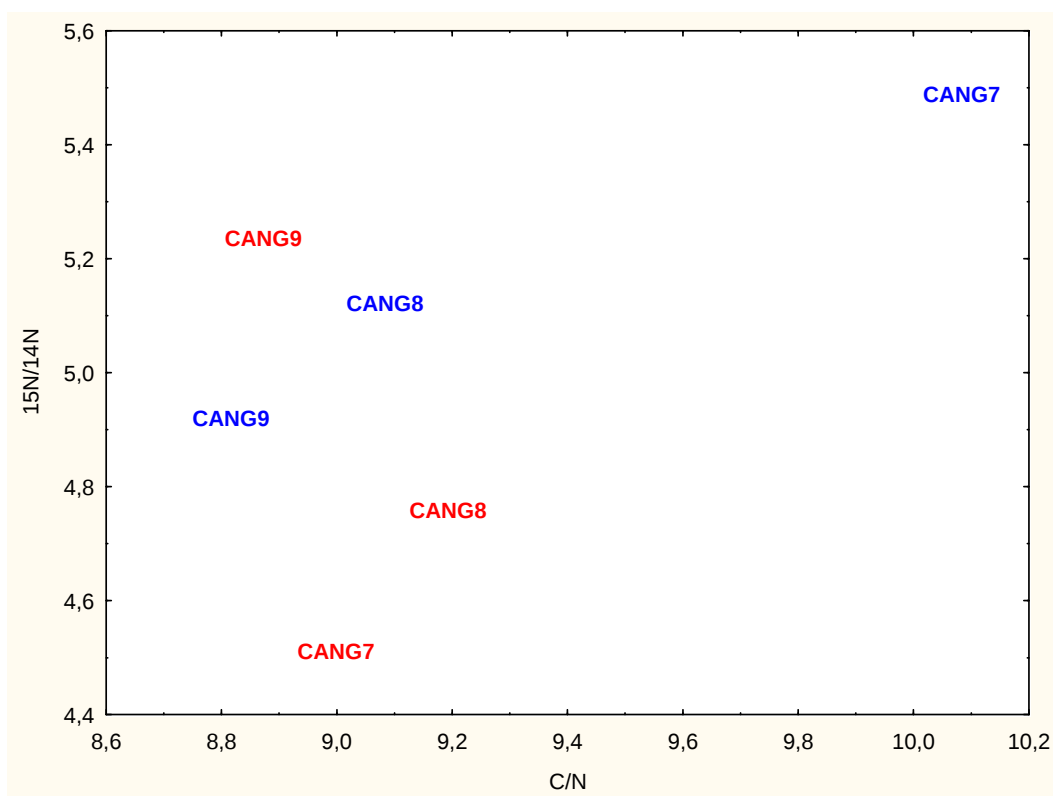


Figura 4.34. Relação entre a razão isotópica de nitrogênio e razão C/N – Cânion Grussaí

Os resultados da razão $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ variam de -22,14 a -21,14‰ que podem ser relacionados a mistura de fontes marinha (aproximadamente -21‰) com alguma influência de séston de rios, que podem variar de -23 a -30‰, bem como plantas terrestres C3, com razão de -23 a -30‰. (Fry & Sherr1984).

Tendo em conta que as estações estão localizadas em um mesmo transecto, perpendicular a linha de costa, em uma conceituação teórica, espera-se observar um aumento no valor de $\delta^{13}\text{C}$ e um aumento na razão C/N (Hein, 2003), conforme apresentado no Ítem 2.3 deste estudo. No entanto, a baixa dispersão de dados entre as estações e comparação em gráficos cruzados na Figura 5.38 indicam ao longo das estações estudadas do Cânion Almirante Câmara uma mesma proporção de contribuição de fontes e a baixa participação de contribuição terrestre.

Através do teste p estatístico aplicado aos diversos parâmetros avaliados, constatou-se que as diferenças entre as campanhas de inverno e verão não são significativas. No entanto, numa análise generalizada, a diferença entre as estações CANG7, CANG8 e CANG9 devem ser levadas em consideração no que tange à avaliação dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

O IPC calculado na fração mais pesada de n-alcanos (nC24 a nC34) indica origem biogênica somente na estação CANG7-Verão, sugerindo contribuição de vegetais terrestres. Na visualização dos histogramas de concentração, observa-se na fração de n-alcanos mais pesados de todas as amostras, um claro predomínio de cadeias ímpares em relação a cadeias pares, o que aponta para uma presença ubíqua de contribuição de vegetais superiores. A presença de matéria orgânica algal, expresso em picos de nC15 e nC17, não foi observada em nenhuma estação. Apesar da estabilidade conferida pela cadeia carbônica linear e não substituída, os compostos de cadeia mais curta são mais facilmente degradados.

Quando calculado na fração de n-alcanos mais leves, o IPC indica material de origem petrogênico em algumas amostras da campanha de inverno e na maior parte das amostras de verão. Porém, observando os histogramas de concentração, somente dois resultados de tréplica da estação CANG9-Verão apresentam feição em forma de sino, característico de presença petrogênica. No entanto há presença de fluídos de perfuração não-aquosos, observados na faixa de nC12 a nC17, com pico em nC14, o que pode ter interferido no cálculo do IPC.

Outra feição observada em parte dos histogramas, foi a presença de um platô de concentração na faixa de nC36 à nC40. Esta feição é citada na literatura por outros autores (Schulte, 2000; Eglinton, 1997), mas portanto, nenhuma possível fonte de origem foi sugerida.

Na avaliação da toxicidade de HPAs, somente uma amostra de tréplica do CANG8-Inverno apresentou valores acima do limite TEL para acetileno (etino) e seus metilados, bem como para fluoreno. Essa contaminação pontual não se estende as outras amostras da tréplica e nem na campanha de inverno para a mesma estação, sendo o mais provável que seja devido a alta heterogenidade dos sedimentos ou contaminação na coleta e/ou estocagem da amostra.

No uso de HPAs como fonte de origem, as razões diagnósticas indicam o predomínio de material de combustão. Uma avaliação mais profunda a partir dos

histogramas é dificultada pelas baixas concentrações encontradas no sítio de estudo e a mistura de fontes, mesmo assim, os histogramas foram aplicados para corroborar indicações das razões diagnósticas para a presença de material petrogênico na estação CANG8-Verão. No entanto, os histogramas exibem feição mais característica a combustão do que a presença petrogênica.

A série de hopanos apresenta em todas as amostras analisadas uma feição característica da introdução de óleo, a partir dos picos em Hop-30 e Hop-29 bem como a isomeria α - β e R-S na série de Hop-29 até Hop-35. No entanto, devido as baixas concentrações presentes na amostra, a fonte petrogênica mesmo que existente tem uma menor contribuição no total de hidrocarbonetos.

As razões isotópicas de carbono e nitrogênio apresentam um forte agrupamento de resultados e a comparação com valores de referência representa biomassa tipicamente marinha, com prevalência de fitoplâncton. No entanto os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ não corroboram as informações fornecidas nos histogramas de n-alcanos, que indicam a marcante presença na região de biomassa terrestre em relação a biomassa algal. O reflexo desta presença na razão isotópica tenderia reduzir o valor de $\delta^{13}\text{C}$, pois vegetais terrestres C3 possuem $\delta^{13}\text{C}$ na faixa de -23 a -30‰ enquanto fitoplânctons apresentam valores próximos a -21‰ (Fry & Sherr, 1984).