

5

CÂNION ALMIRANTE CÂMARA**5.1. Área de estudo e informações de coleta**

O Cânion Almirante Câmara possui 28 km de comprimento e 4km de largura, com um traçado característico em zigue-zague. Diferentemente da maior parte dos cânions da Bacia de Campos, que são imaturos, o Almirante Câmara se conecta à formação Emboré na plataforma continental e, assim, tem condição de transportar material para águas mais profundas propiciando a formação em sua desembocadura de um sistema turbidítico (Machado, 2004), que são depósitos sedimentares decorrentes de fluxos submarinos.

Ao atingir a maturidade, o fluxo que advém da desembocadura do Rio Paraíba do Sul, escavou ao fundo da calha do cânion em formato “U” um entalhamento em forma “V”, como exibido na Figura 5.1, por onde o material arenoso pode ser transportado.

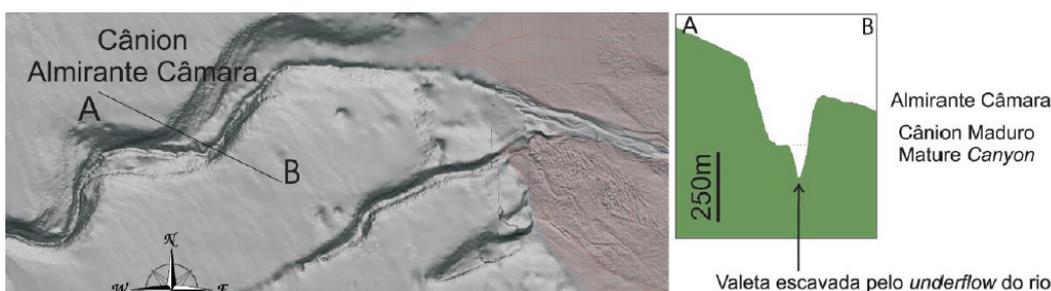


Figura 5.1. Seção transversal do Cânion Almirante Câmara (esq) e entalhamento da valeta (dir). FONTE: Machado et al 2004.

Este sistema turbidítico formado ao longo do tempo geológico desenvolve-se até profundidades maiores que as amostradas nesta campanha, entre 1.800 a 3.000 m, assentando-se sobre o Platô de São Paulo, adjacente ao talude da Bacia de Campos, atingindo a região de águas ultraprofundas (Machado, 2004).

A amostragem de sedimento no Cânion Almirante Câmara ocorreu em duas campanhas distintas: a campanha inverno ocorreu entre os dias 26 e 28 de Junho de 2008 e a da campanha verão no período de 6 à 13 de Fevereiro de 2009.

Em cada uma destas campanhas as amostras foram coletadas em quatro distintas isóbatas, denominadas: CANAC6, CANAC7, CANAC8 e CANAC9.

A primeira estação, denominada CANAC6 está localizada ao final da Formação Emborê, mais próxima a plataforma continental, tendo as amostras sido coletadas a uma profundidade de cerca de 470m.

A estação mais distante da costa, CANAC9, está no início da Formação Carapebus, onde as amostras foram coletadas a uma profundidade de aproximadamente 1.350 m.

Para cada isóbata, coletaram-se três amostras de sedimento, sendo 12 amostras por campanha, num total de 24 amostras de sedimento do Cânion Almirante Câmara em todo o projeto. A metodologia empregada confere com a descrita no Capítulo 3.

A Tabela 5.1 a seguir, fornece informações suplementares sobre coleta.

Tabela 5.1. Informações da campanha de coleta de sedimentos para o Cânion Almirante Câmara.

Campa nha	Data	Estação	Réplica	Prof. (m)	Hora Local	LatSAD69 (GMS)	LongSAD69 (GMS)
Inverno 2008	27/06/ 2008	CANAC-6	R1	481,4	22:36	21° 50' 2,258" S	40° 6' 13,694" W
	28/06/ 2008	CANAC-6	R2	469,4	00:12	21° 50' 3,398" S	40° 6' 14,604" W
		CANAC-6	R3	466,8	02:47	21° 50' 1,998" S	40° 6' 13,924" W
		CANAC-7	R1	758,2	06:25	21° 47' 26,744" S	40° 2' 13,325" W
	27/06/ 2008	CANAC-7	R2	752,5	08:06	21° 47' 26,614" S	40° 2' 13,765" W
		CANAC-7	R3	730,5	11:47	21° 47' 26,324" S	40° 2' 13,825" W
		CANAC-8	R1	1023,3	06:21	21° 45' 54,791" S	39° 59' 27,498" W
	26/06/ 2008	CANAC-8	R2	1031,7	08:17	21° 45' 54,521" S	39° 59' 25,588" W
		CANAC-8	R3	1035,0	12:23	21° 45' 54,051" S	39° 59' 26,488" W
	27/06/ 2008	CANAC-9	R1	1379,1	22:21	21° 43' 44,377" S	39° 55' 17,498" W
	27/06/ 2008	CANAC-9	R2	1335,2	00:31	21° 43' 44,417" S	39° 55' 17,038" W
		CANAC-9	R3	1395,5	02:25	21° 43' 44,547" S	39° 55' 16,948" W
Verão 2009	07/02/ 2009	CANAC-6	R1	476,0	02:31	21° 50' 2,961" S	40° 5' 55,938" W
		CANAC-6	R2	474,8	04:00	21° 50' 2,295" S	40° 5' 55,722" W
		CANAC-6	R3	474,0	08:47	21° 50' 2,259" S	40° 5' 54,944" W
	06/02/ 2009	CANAC-7	R1	780,0	19:33	21° 47' 26,771" S	40° 1' 55,373" W
		CANAC-7	R2	780,0	20:50	21° 47' 26,548" S	40° 1' 55,301" W
		CANAC-7	R3	775,0	22:03	21° 47' 26,692" S	40° 1' 55,481" W
	11/02/ 2009	CANAC-8	R1	1030,0	14:07	21° 45' 54,806" S	39° 59' 27,372" W
		CANAC-8	R2	1030,0	15:26	21° 45' 54,702" S	39° 59' 27,418" W
		CANAC-8	R3	1030,0	16:50	21° 45' 54,810" S	39° 59' 27,382" W
	12/02/ 2009	CANAC-9	R1	1310,0	23:37	21° 43' 44,644" S	39° 55' 17,550" W
	13/02/ 2009	CANAC-9	R2	1310,0	01:43	21° 43' 44,421" S	39° 55' 17,666" W
	13/02/ 2009	CANAC-9	R3	1300,0	06:56	21° 43' 44,655" S	39° 55' 17,604" W

5.2.Hidrocarbonetos Alifáticos

Cada amostra de sedimento coletada foi analisada individualmente, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 2, totalizando 24 análises. Encontra-se no Apêndice I a tabela de dados completa com as concentrações dos n-alcenos individuais de n-C12 a n-C40, 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).

Ocorreu no Cânion Almirante Câmara o mesmo já observado nas análise da fração alifática do Cânion Grussaí, onde as concentrações de muitos dos hidrocarbonetos mais leves são inferiores aos limites de detecção (LD). Esses compostos, com menor peso molecular, são mais facilmente degradados em comparação com os compostos de maior massa (UNEP,1992).

As concentrações de n-alcenos, MCNR e Resolvidos são agrupadas na Figura 5.2 de acordo com a campanha de coleta (inverno e verão) e na Figura 5.3 de acordo com a isóbata coletada (CANAC6, CANAC7, CANAC8 e CANAC9).

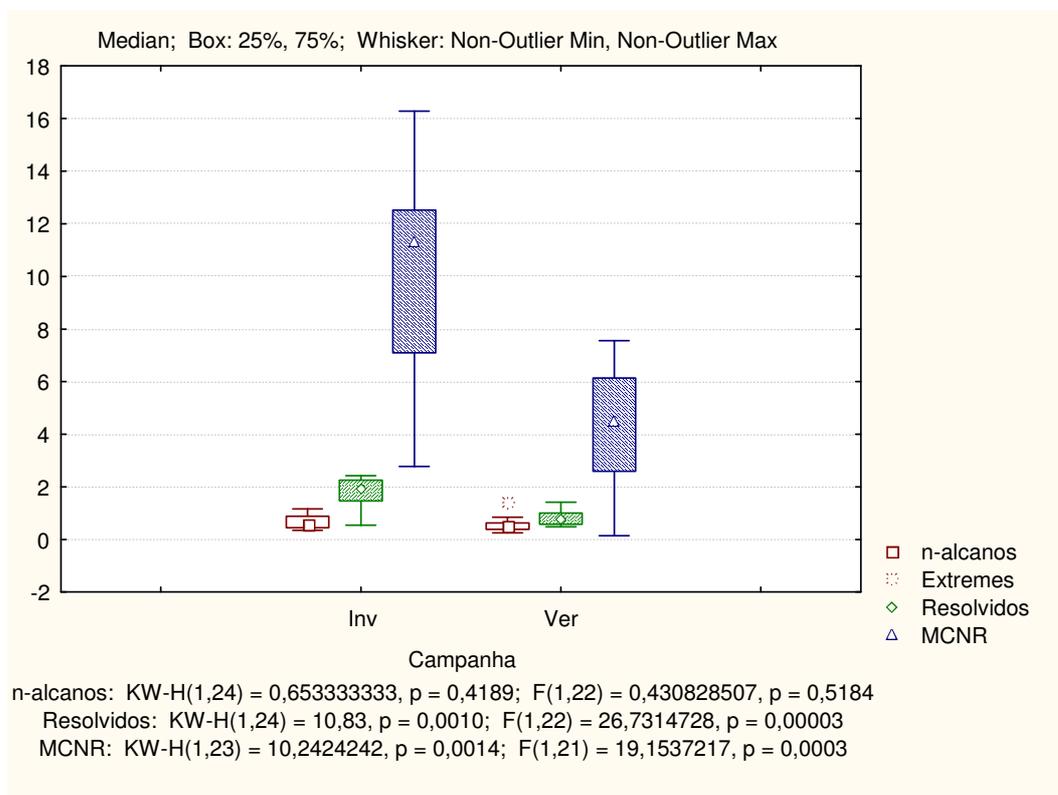


Figura 5.2. Concentração de n-alcenos, MCNR e resolvidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) agrupados por campanha – Cânion Almirante Câmara.

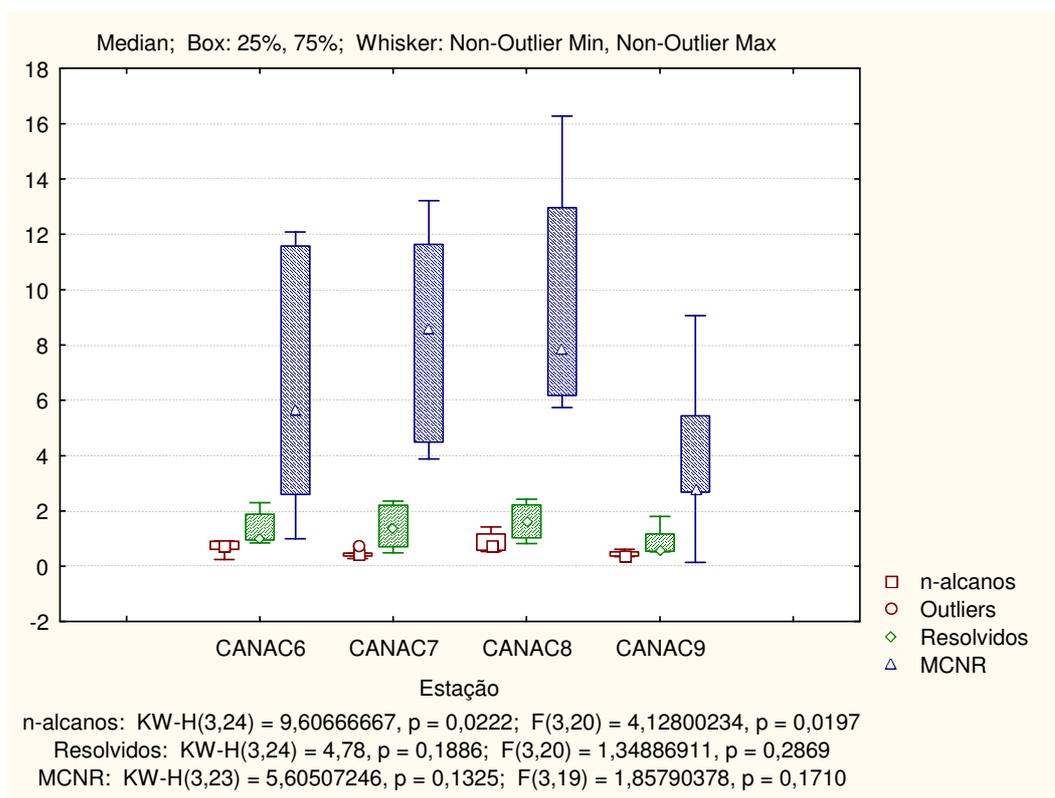


Figura 5.3. Concentração de n-alcenos, MCNR e resolvidos ($\mu\text{g g}^{-1}$) agrupados por isóbata – Cânion Almirante Câmara.

O teste p aplicado ao agrupamento por campanha, exibido na Figura 5.2, resulta em valores superiores a 0,05 somente para a concentração de n-alcenos, indicando que a diferença entre cada uma das concentrações de inverno e verão não é significativa para este parâmetro. No entanto, de acordo com o valor de p para MCNR e resolvidos, há diferenças significativas entre as campanhas.

Na campanha de inverno a concentração de n-alcenos variou entre 0,34 e 1,16 $\mu\text{g g}^{-1}$ e a de resolvidos de 0,54 a 2,42 $\mu\text{g g}^{-1}$ e na campanha de verão a concentração de n-alcenos foi de 0,24 a 1,41 $\mu\text{g g}^{-1}$ enquanto a de resolvidos varia entre 0,49 e 1,42 $\mu\text{g g}^{-1}$. A concentração da MCNR foi mais elevada em ambas as campanhas, variando de 2,77 a 16,27 $\mu\text{g g}^{-1}$ no inverno e de 0,14 a 7,56 $\mu\text{g g}^{-1}$ no verão.

Na Figura 5.3 a concentração de n-alcenos, resolvidos e MCNR foram agrupadas de acordo com as isóbatas CANG7, CANG8 e CANG9. O resultado do teste p aplicado ao Kruskal-Wallis bem como ao associado ao valor de F para o agrupamento por isóbatas apresenta resultados distintos ao agrupamento por campanha de coleta. Os valores superiores a 0,05 na concentração de MCNR e

resolvidos, indicam que as diferenças entre as isóbatas não são significativas, enquanto o valor de p inferior a 0,05 na concentração de n-alcenos ressalta a significância entre as concentrações obtidas para cada isóbata do Cânion Almirante Câmara.

A Tabela 5.2 e Tabela 5.3 exibem as razões diagnósticas apresentadas no Capítulo 2 para as Campanhas de Inverno 2008 e Verão 2009, respectivamente.

Tabela 5.2. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de inverno.

	Inverno											
	CANAC6			CANAC7			CANAC8			CANAC9		
IPC (12-34)	5,12	2,72	3,50	5,12	3,59	4,44	3,00	3,29	1,52	1,21	2,79	3,24
IPC (12-22)	-	3,46	3,22	-	1,50	-	2,18	-	0,74	0,33	0,63	-
IPC (24-34)	4,88	3,84	3,55	4,73	3,98	4,32	3,19	3,19	2,77	3,35	3,18	3,18
MCNR / n-Alc	12,87	9,84	13,17	17,93	23,13	26,38	18,67	22,28	6,99	8,03	20,52	14,52
C17 / Pist	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18 / Fit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fit / Prist	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17 / C29	0,09	0,23	0,02	0,03	0,06	-	0,04	0,04	0,13	-	0,05	-

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

Tabela 5.3. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos alifáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de verão.

	Verão											
	CANAC6			CANAC7			CANAC8			CANAC9		
IPC (12-34)	15,70	4,24	3,94	2,86	3,35	3,63	2,52	2,39	2,40	3,15	2,21	3,03
IPC (12-22)	-	-	-	0,93	1,27	2,20	0,96	1,41	1,27	1,12	0,74	1,12
IPC (24-34)	15,70	4,27	3,95	5,99	6,86	5,04	4,61	2,72	3,64	4,56	2,68	3,66
MCNR / n-Alc	10,50	1,17	8,29	10,32	16,16	12,82	9,43	5,33	11,67	6,86	0,24	-
C17 / Pist	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C18 / Fit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fit / Prist	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C17 / C29	-	0,08	0,10	0,22	0,18	0,09	0,21	0,07	0,21	0,19	-	-

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 C17/C29.

Segundo Baker & Herson (1994), cadeias de n-alcenos na faixa de nC10 a nC20 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 evidencia da intensa degradação desses compostos em clima tropical.

5.2.1. Índice Preferencial de Carbono

O Índice Preferencial de Carbono aplicado na faixa mais ampla, IPC (C12-C34), indica a predominância de material biogênico nas estações CANAC6 e CANAC7 na campanha de inverno e na CANAC6 na de verão.

O mesmo índice calculado na faixa dos n-alcenos mais leves, n-C12 a n-C22, exibe na campanha de verão, valores próximos a 1 na estação CANAC7 e principalmente nas CANAC8 e CANAC9, o que sugere origem petrogênica e material degradado.

O IPC (C24-C34), calculado para a faixa de n-Alcenos mais pesados, sugere prevalência de fonte biogênica nas estações CANAC6 e CANAC7 durante o inverno, e em pelo menos uma amostra de todas as estações na campanha de verão. A Figura 5.4 exibe em um formato de box-plot os valores do IPC na faixa mais pesada, agrupando os resultados por estação de coleta e campanha.

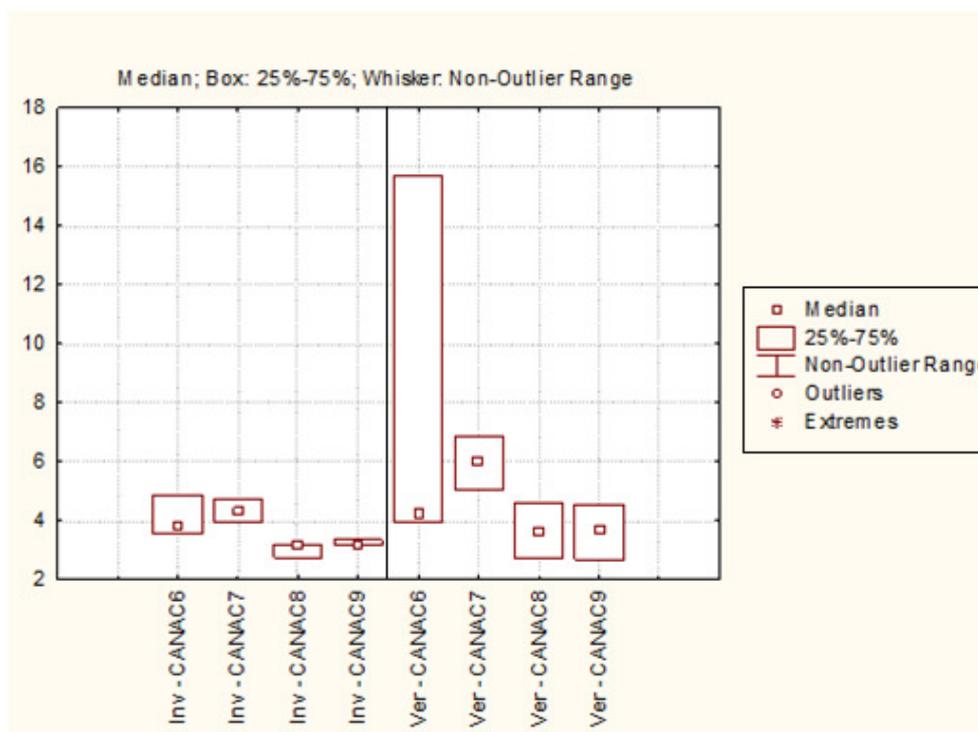


Figura 5.4. Gráfico no formato Box-plot com resultados do IPC (C₂₄-C₃₂) agrupados por estação e campanha.

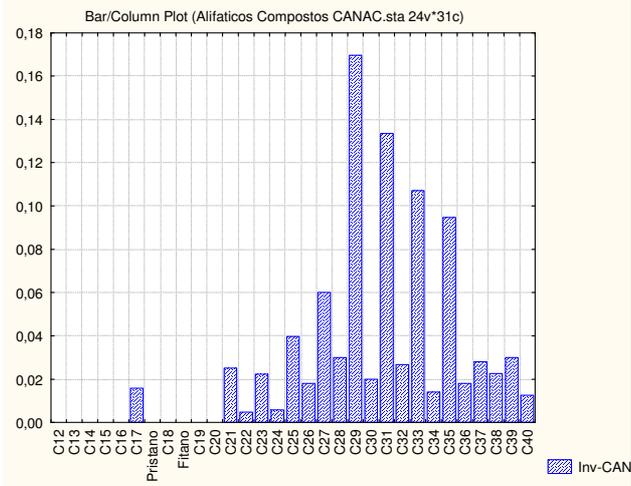
Tendo em vista que a estação CANAC6 encontra-se mais próxima à plataforma continental e acoplada ao sistema de escoamento do Rio Paraíba do Sul, enquanto a estação CANAC9 é mais próxima ao sopé, nota-se como retratado na Figura 5.4, uma redução no valor de IPC (C₂₂-C₃₄) inicialmente relacionado a fonte biogênica.

O IPC na faixa de 4 a 7 observado apenas na fração mais pesada de n-alcanos, sugere que a maior contribuição biogênica presente, se deve a vegetais superiores ao invés de organismos fitoplanctônicos.

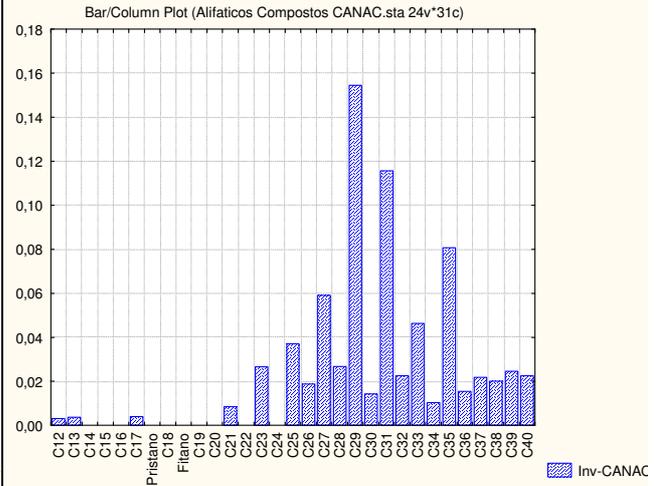
5.2.2. Histogramas de Concentração

A visualização das concentrações de cada composto analisado na fração alifática pode fornecer ainda informações mais precisas que as geradas pelas razões diagnósticas. Na seqüência da Figura 5.5 a Figura 5.12 são exibidos os histogramas de concentração de hidrocarbonetos alifáticos para as análises em triplicata de todas as estações e campanhas.

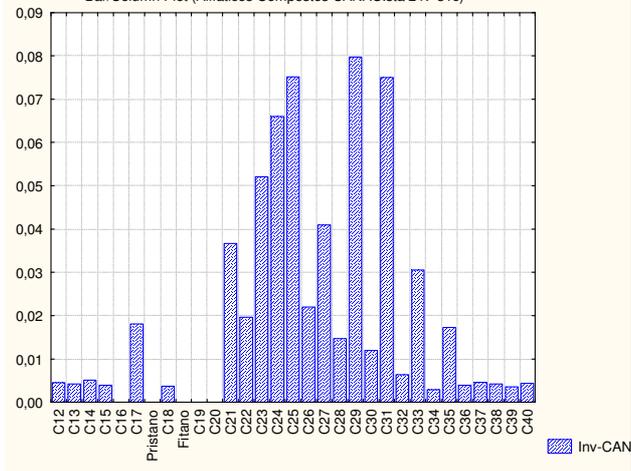
CANAC6 - Inverno



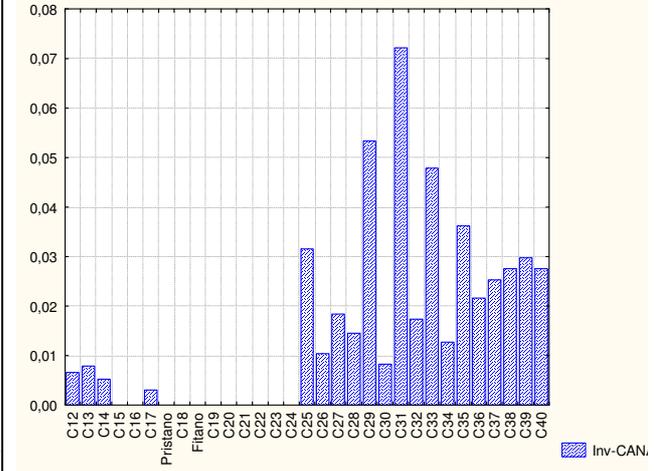
CANAC7 - Inverno



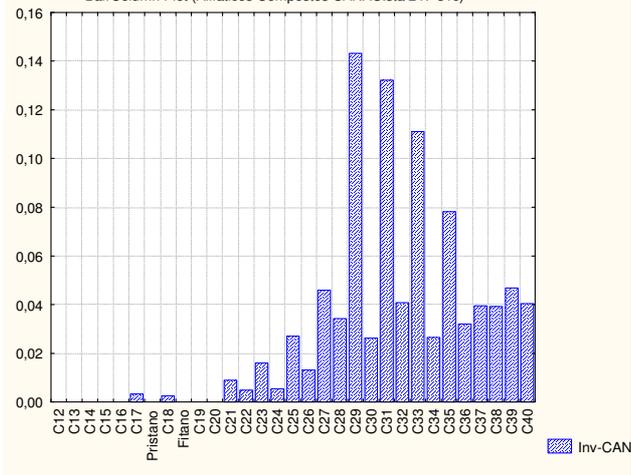
Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)

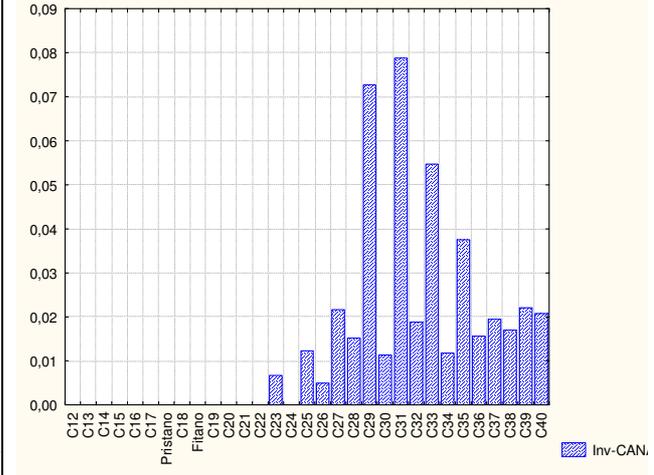
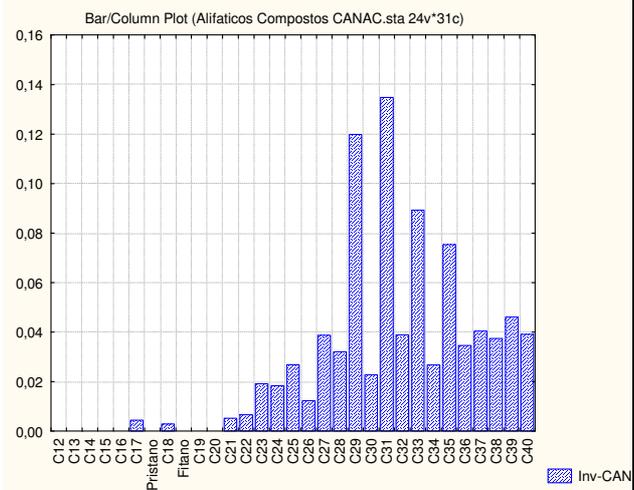


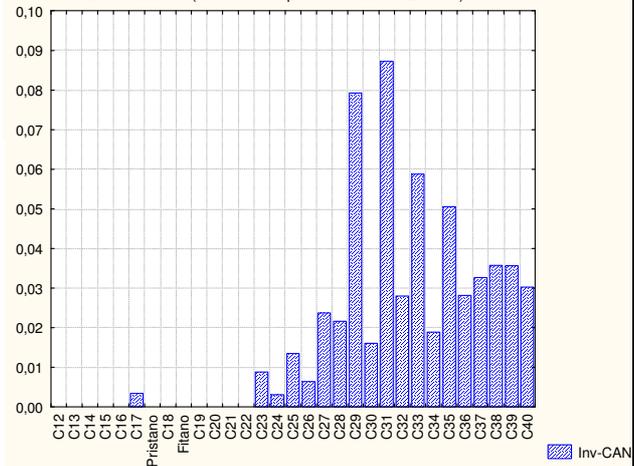
Figura 5.1. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC6, Inverno

Figura 5.2. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC7, Inverno

CANAC8 - Inverno



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)

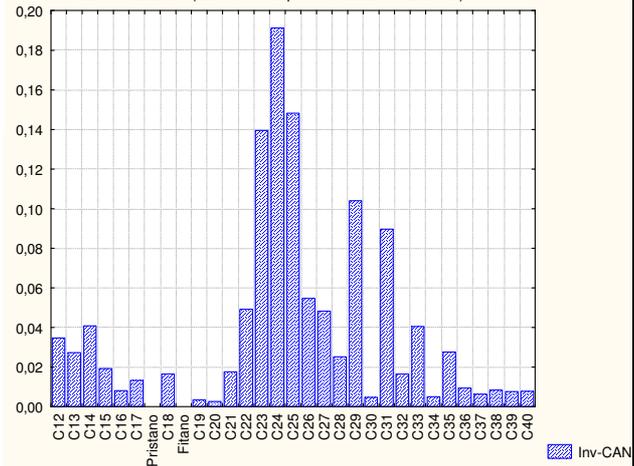
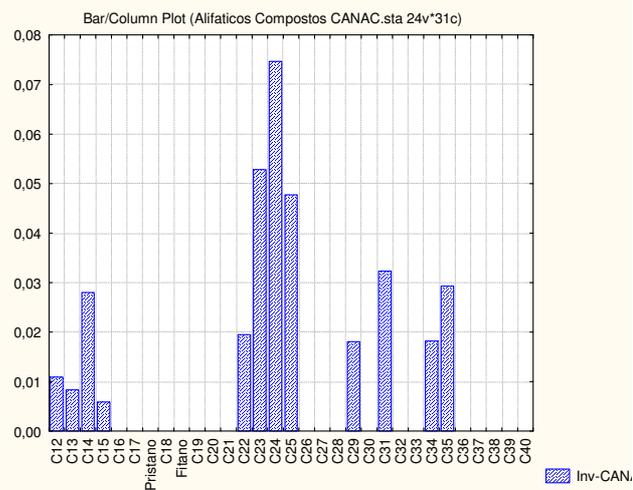
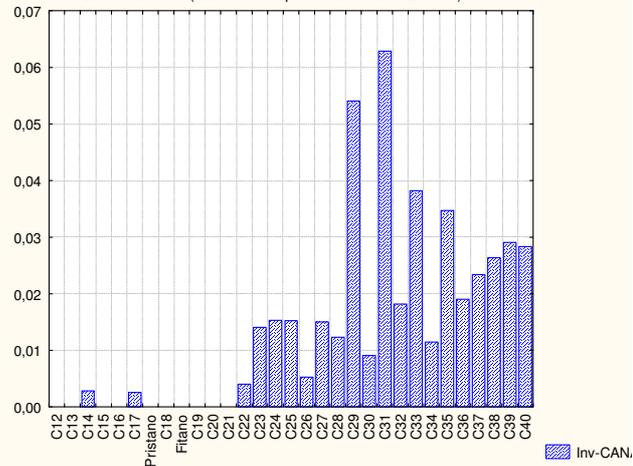


Figura 5.3. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC8, Inverno

CANAC9 - Inverno



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)



Bar/Column Plot (Alifáticos Compostos CANAC.sta 24v*31c)

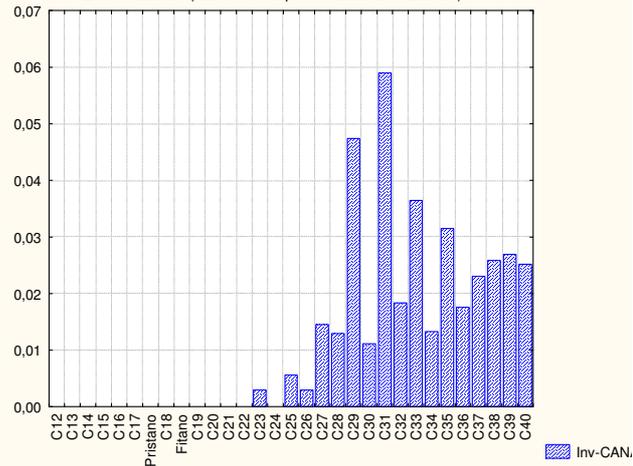
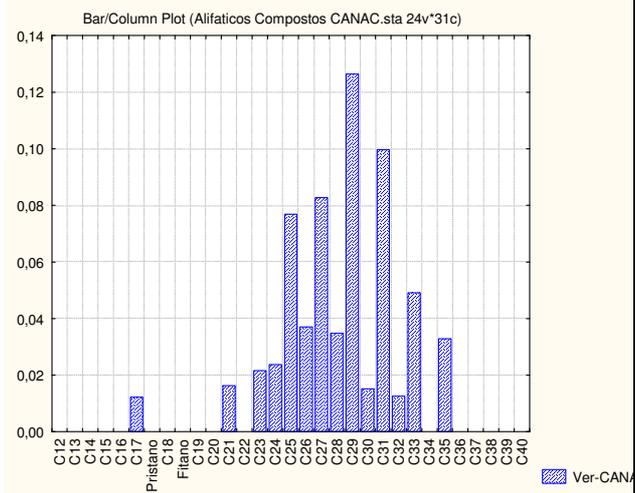
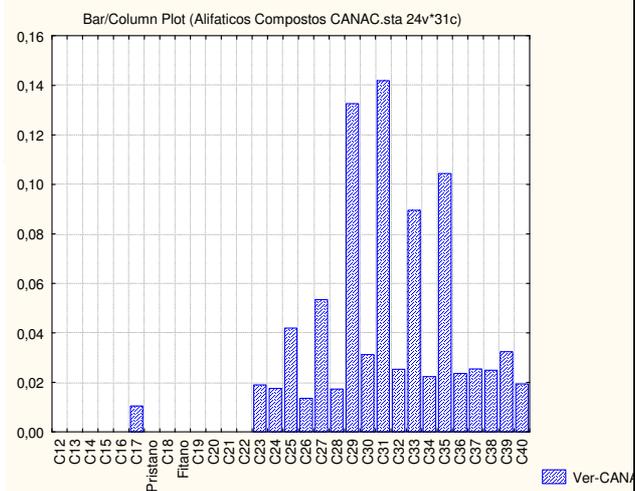
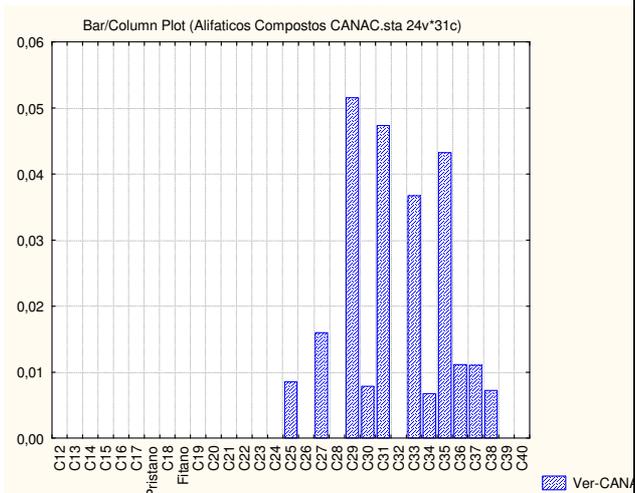


Figura 5.4. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC9, Inverno

CANAC6 - Verão



CANAC7 - Verão

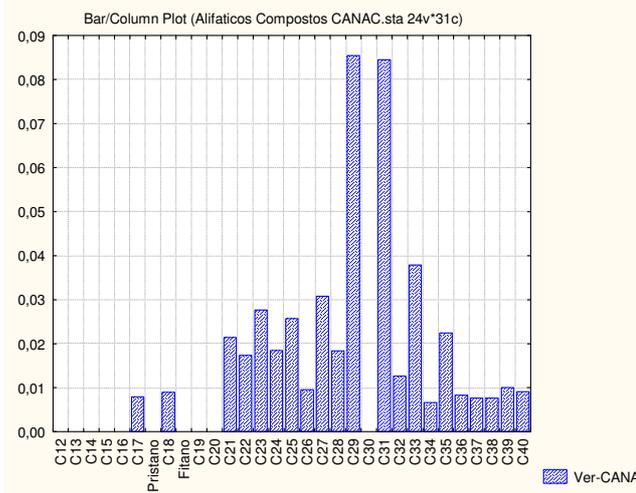
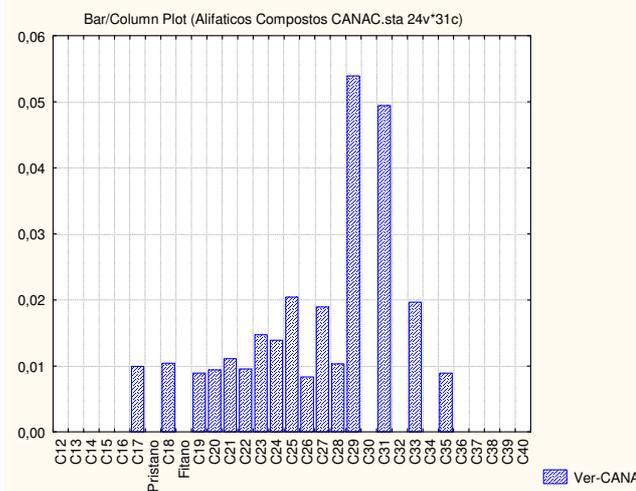
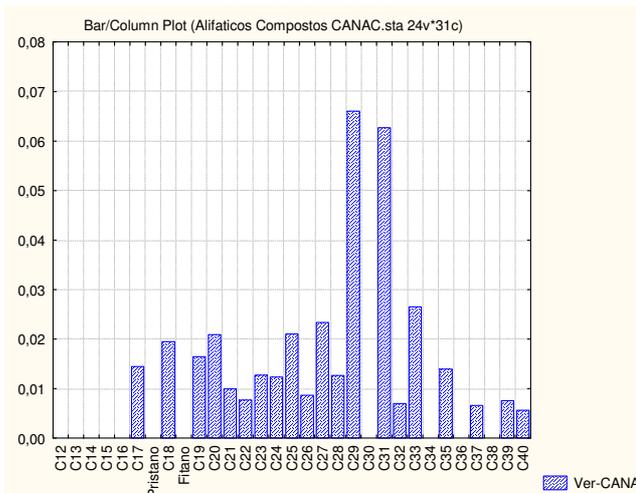
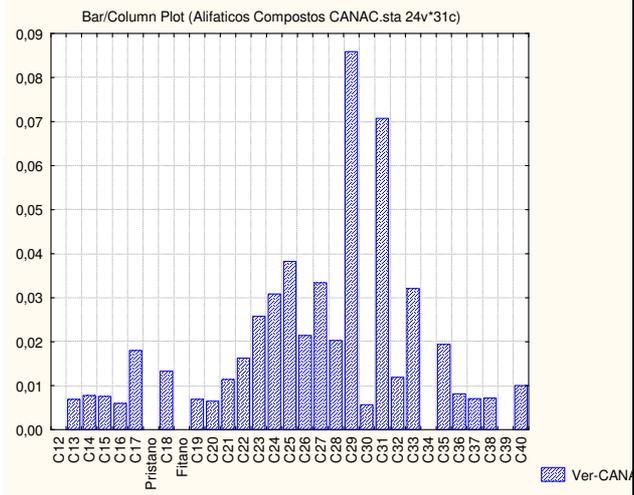
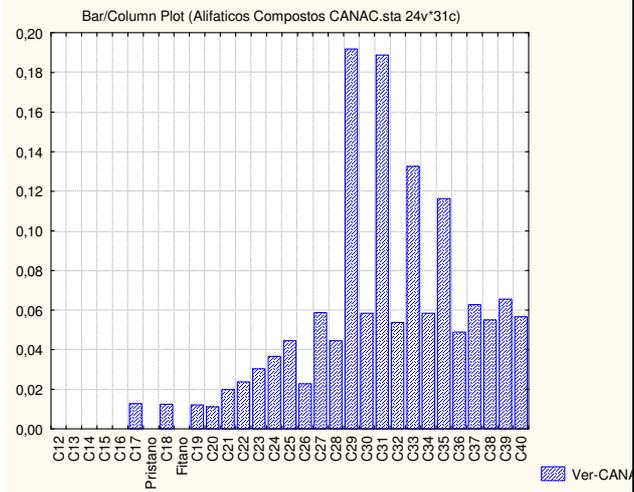
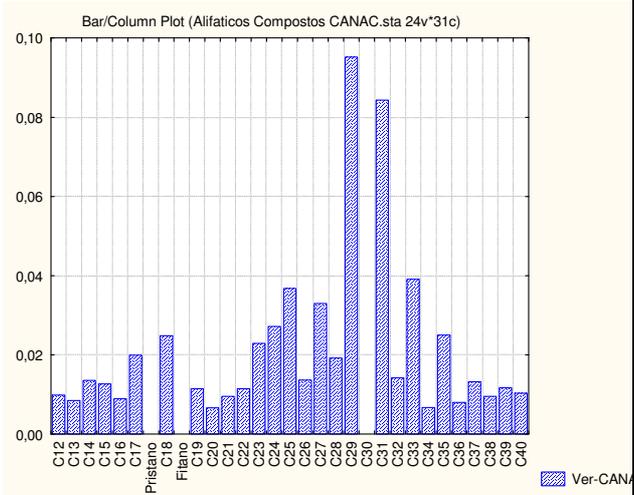


Figura 5.5. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC6, Verão

Figura 5.6. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC7, Verão

CANAC8 - Verão



CANAC9 - Verão

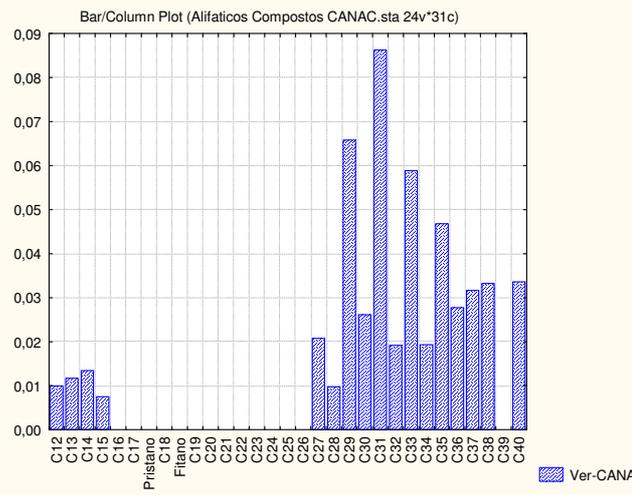
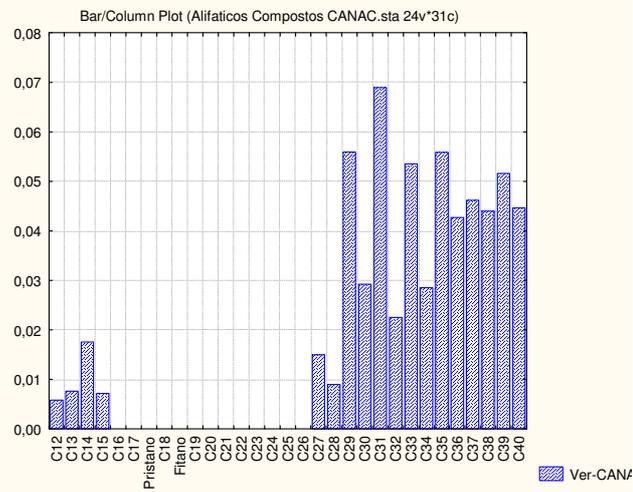
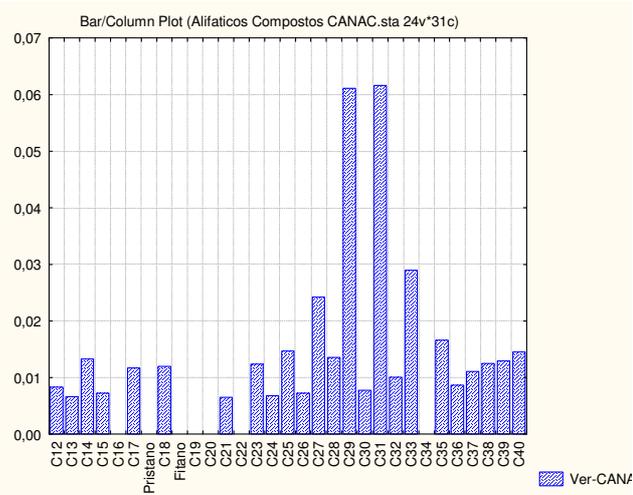


Figura 5.7. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC8, Verão

Figura 5.8. Histograma de hidrocarbonetos Alifáticos – CANAC9, Verão

É possível observar na série de figuras acima a presença ubíqua de biomassa terrestre a partir do enriquecimento na concentração de hidrocarbonetos ímpares em relação aos pares, na faixa superior à n-C29 (Clark & Blumer, 1967). Na estação CANAC8-Verão, observa-se na 3ª réplica, exibida na Figura 5.11, um pico em n-C17 característico de biomassa fitoplanctônico (Clark & Blumer, 1967), que não havia sido indicado no cálculo do IPC para faixa de n-alcenos mais leves.

A amostra CANG8-Inverno (3ª Tréplica), relatada na Figura 5.7, exibe uma feição característica a presença de petróleo, como indicado no resultado do IPC (12-24).

Já nos resultados da campanha de verão que indicam presença de material petrogênico, segundo o IPC calculado na fração mais leve, acredita-se que possa haver outra fonte de contribuição que não óleo bruto. Segundo Peralba (2004), fluídos de perfuração não-aquosos apresentam feição em forma de sino na faixa de nC12 a nC17, com picos em nC14 e nC15. É possível encontrar essa feição em diversas amostras na campanha de inverno e nas estações CANAC8 e CANA9 na campanha de verão.

Na 1ª réplica da estação CANAC9-Inverno exibida na Figura 5.8, observa-se um pico em n-C25, descrito por Ficken et al (2000) como biomassa originária de macrófitas.

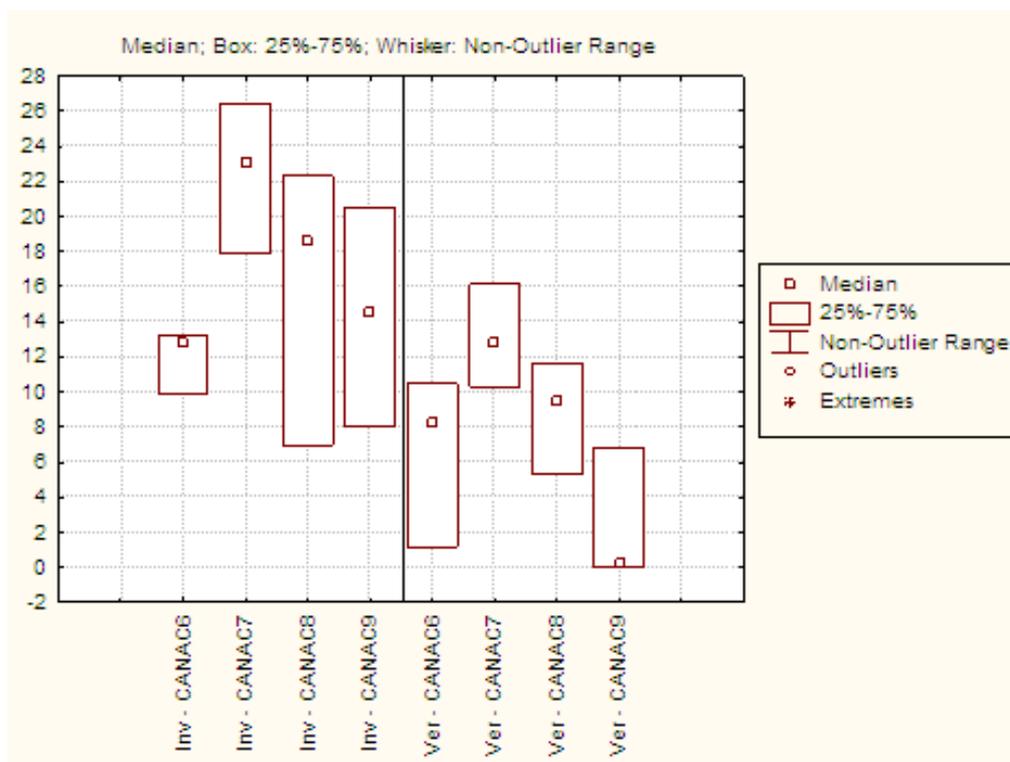
Nota-se ainda em parte dos histogramas, a existência de um platô de concentração na faixa de nC36-nC40 nas amostras do Cânion Almirante Câmara. Esse platô, também já observado no Cânion Grussaí, é relatado na literatura por outros autores (Schulte, 2000; Eglinton, 1997), no entanto em nenhum caso foi sugerida qualquer indicação de fonte.

5.2.3. Mistura Complexa Não-Resolvível

Como ferramenta de auxílio na identificação da presença de material petrogênico degradado, as concentrações da MCNR podem ser comparadas com

concentrações de n-alcenos e resolvidos bem como a faixa de hidrocarbonetos em que ela está presente.

A razão entre MCNR/n-Alcanos é exibida na Figura 5.13 no formato box-plot.



5.13. Gráfico no formato Box-plot com resultados da razão MCNR/N-Alcanos agrupados por estação e campanha ($\mu\text{g g}^{-1}$) – Cânion Almirante Câmara.

Com exceção da estação CANAC9-Verão, todas as estações possuem mediana superior a 4. Este valor é indicativo de presença de material petrogênico.

As imagens geradas na cromatografia para a Fração F1 do sedimento em cada amostra estão presentes no Apêndice I. Ressalta-se a Figura 5.14, correspondente à imagem obtida para a amostra S1366 da estação CANAC8 da campanha de inverno.

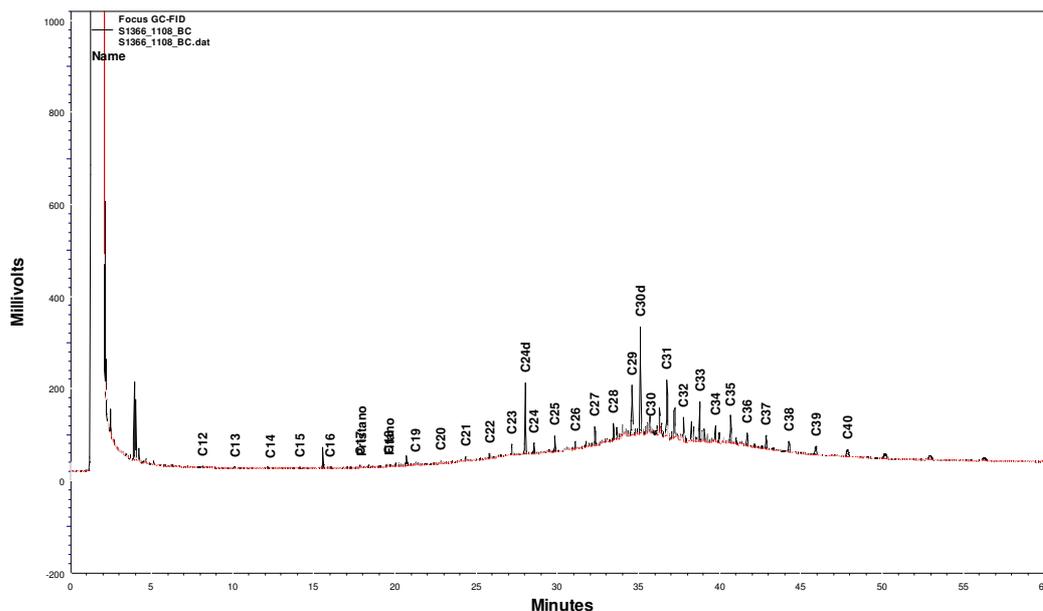


Figura 5.14. Imagem cromatográfica da amostra S1366, referente a estação CANAC8 – Campanha de Inverno.

A imagem exposta na Figura 5.14 é representativa da feição modal encontrada nas estações CANAC6, CANAC7 e CANAC8 durante a campanha de inverno. Nota-se para estas uma feição unimodal formada pela MCNR sobre a faixa dos hidrocarbonetos mais pesados bem como os picos mais elevados das cadeias ímpares C29, C31, C33 e C35.

A Figura 5.15 exhibe a distribuição da MCNR na estação CANAC9-Inverno.

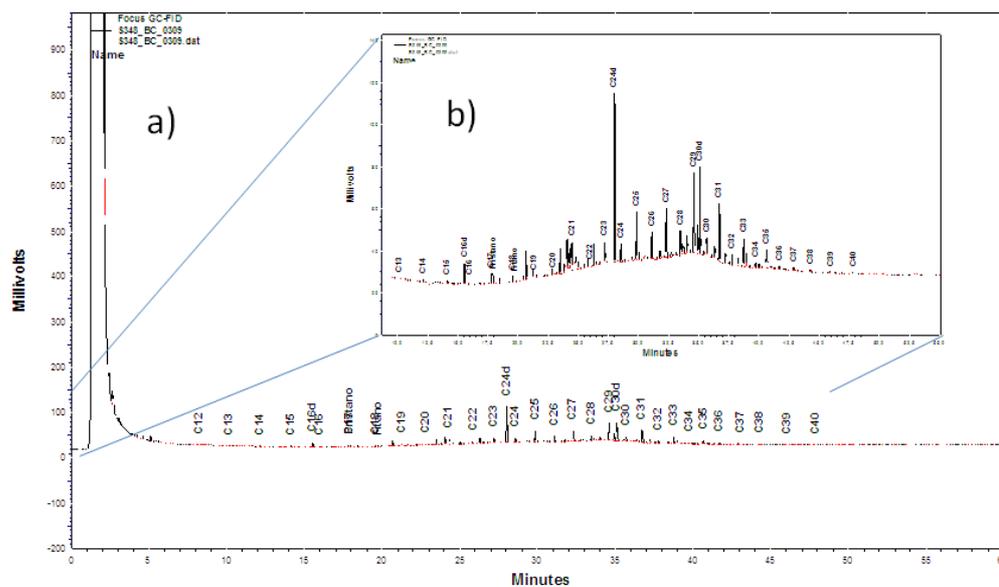


Figura 5.15. Distribuição da MCNR em duas escalas de visualização.

Na estação CANG9-Inverno bem como nas demais estações da campanha de verão, a distribuição da concentração da MCNR aparece na faixa dos hidrocarbonetos mais pesados, assim como nas amostras de verão, no entanto, o sinal aparece muito próximo a linha de base.

5.3. Hidrocarbonetos Aromáticos

Cada amostra de sedimento coletada foi analisada individualmente, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 2, sendo 12 amostras por campanha verão/inverno, totalizando 24 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 5.16 de acordo com a campanha de coleta (inverno e verão) e na Figura 5.16 de acordo com a isóbata coletada (CANAC6, CANAC7, CANAC8 e CANAC9).

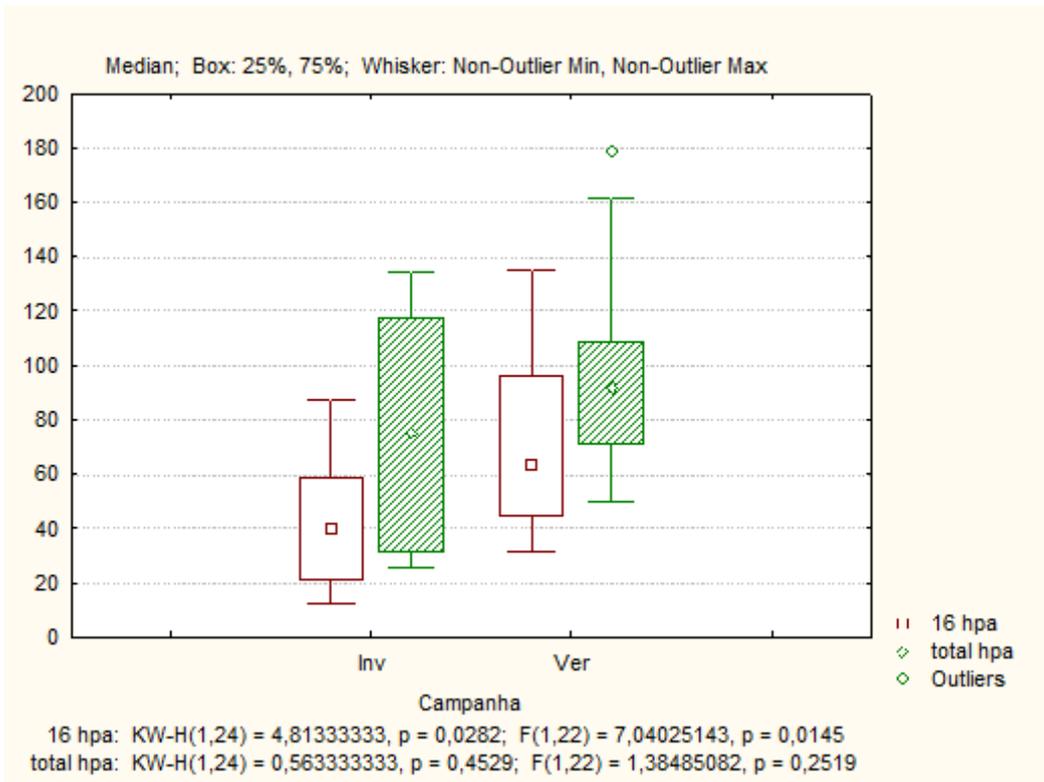


Figura 5.16. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais por campanha ($\eta\text{g g}^{-1}$) – Cânion Almirante Câmara.

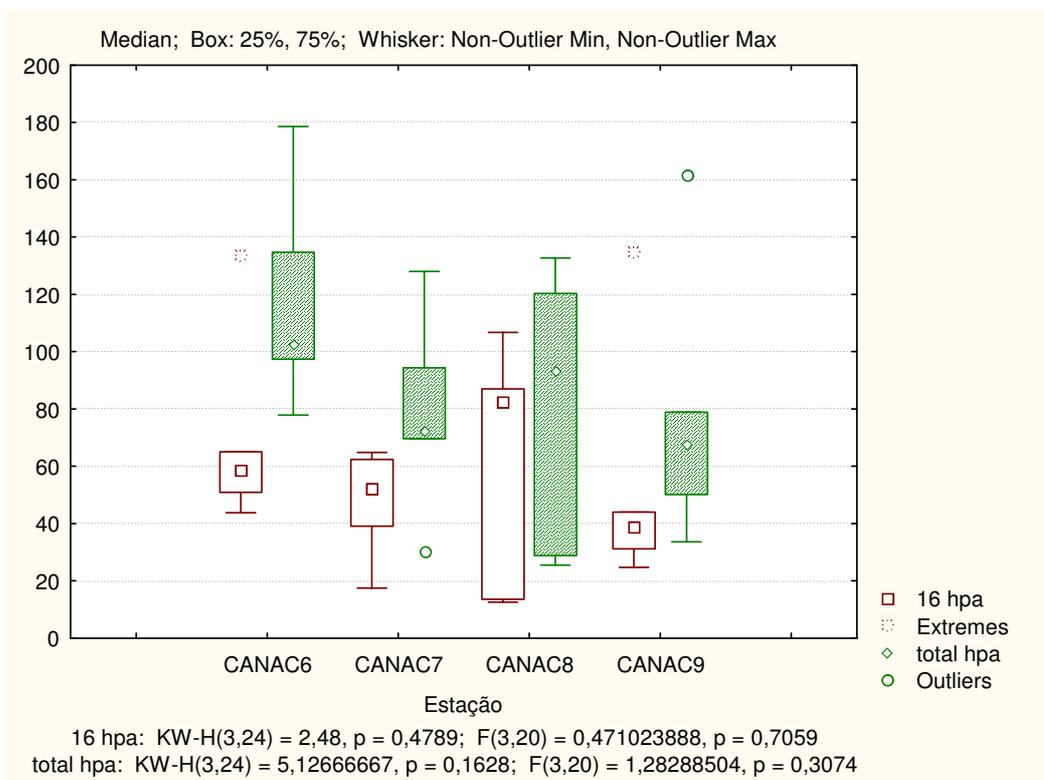


Figura 5.17. Concentração de 16 HPAs e HPAs Totais por isóbata ($\eta\text{g g}^{-1}$) – Cânion Almirante Câmara.

No agrupamento de acordo com a campanha de coleta (Figura 5.17), o resultado do teste p a partir do Kruskal-Wallis mostra diferenças não significativas entre as campanhas de verão e inverno, enquanto o valor de p relacionado a F, indica diferença significativa entre as concentrações de 16HPAs nas duas campanhas de amostragem.

Os valores de p exibidos na Figura 5.17 são superiores a 0,05 em todos os testes aplicados. Com isso, pode-se considerar que segundo o agrupamento por estações, as diferenças nas concentrações entre as estações de 16HPAs bem como no somatório total de HPAs não são significativas para este intervalo de confiança.

As concentrações dos compostos aromáticos analisados estão presentes no Apêndice II. O Total de HPAs varia na campanha de inverno entre 25,52 e 134,66 $\eta\text{g g}^{-1}$ e de 50,08 a 178,61 $\eta\text{g g}^{-1}$ na campanha de verão. As Figura 5.18 e Figura 5.19 exibem, num formato Box-plot, a variação do total de HPA e dos 16HPAs prioritários, agrupados por estação e campanha.

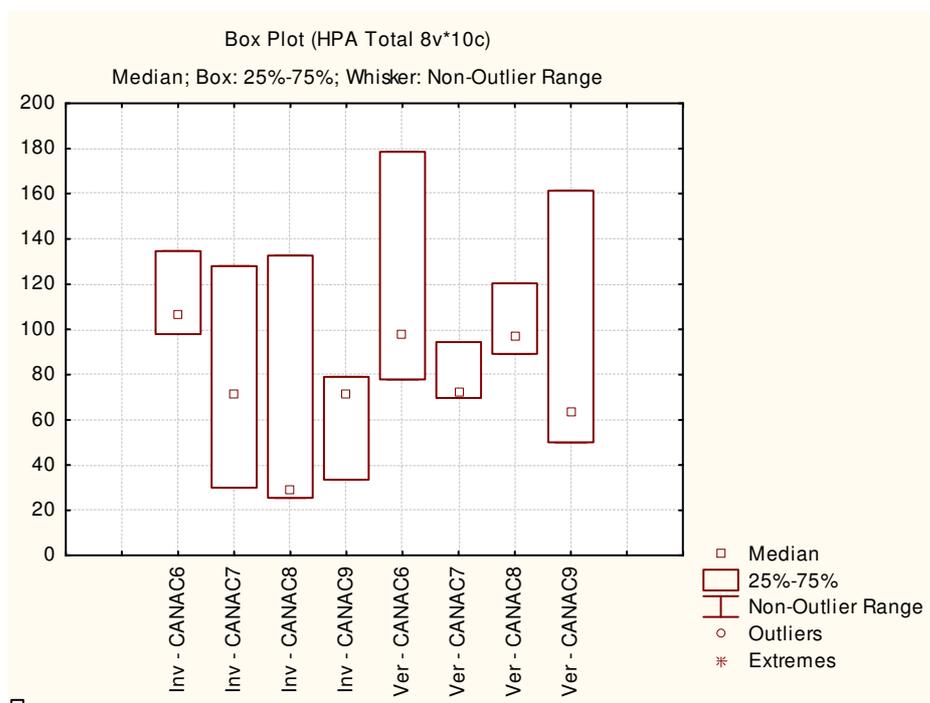


Figura 5.18. Gráfico no formato Box-plot com concentrações ($\eta\text{g g}^{-1}$) do Total de HPAs, agrupados por estação e campanha.

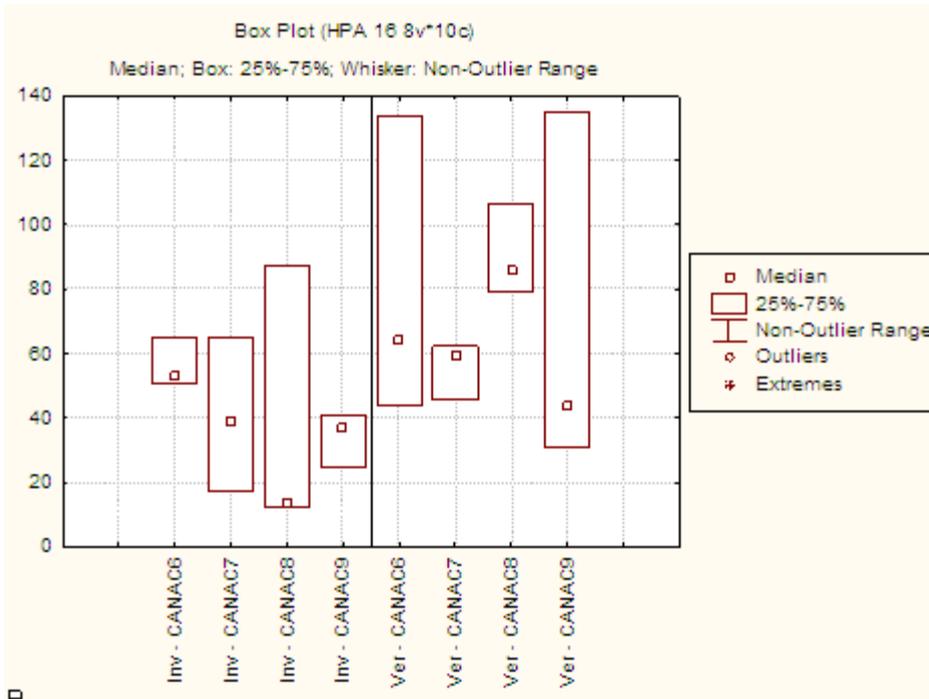


Figura 5.19. Gráfico no formato Box-plot com concentrações ($\eta\text{g g}^{-1}$) dos 16HPAs, agrupados por estação e campanha.

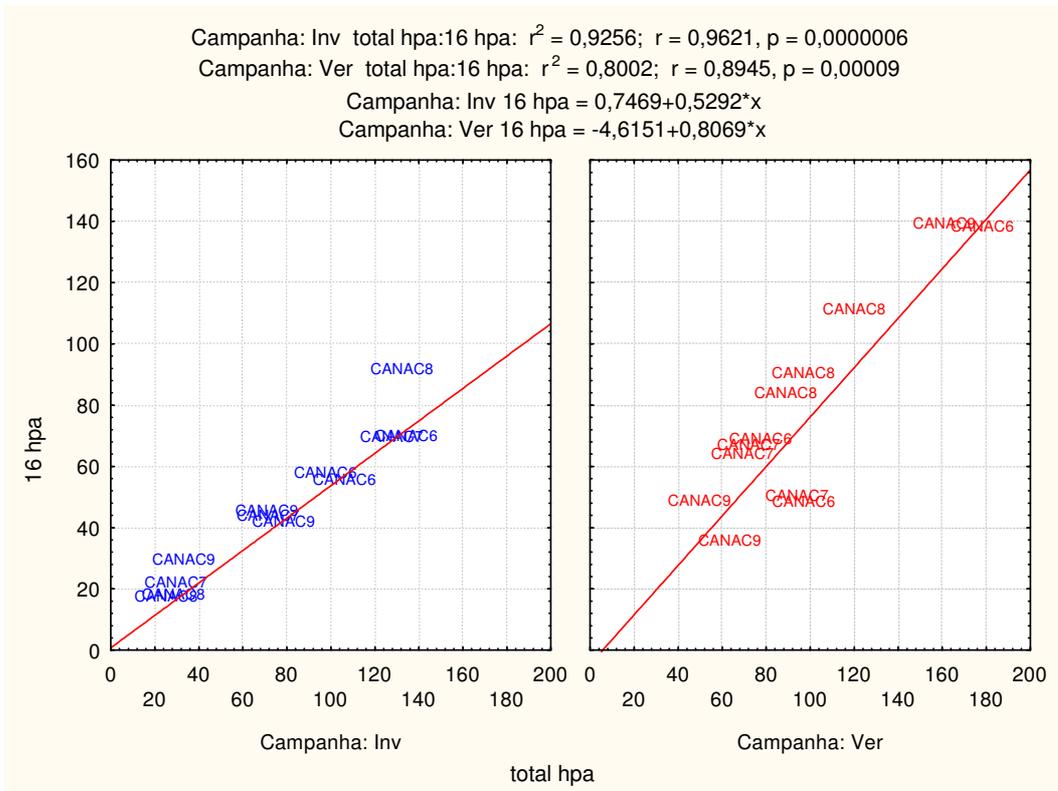


Figura 5.20 – Relação $\sum 16\text{HPAs} \times \text{HPAs}$ no Cânion Almirante Câmara e linha de tendência, agrupados por campanhas.

Pela Figura 5.18 e Figura 5.19, nota-se que a estação CANAC8 apresentou concentrações na campanha de inverno muito inferiores as demais estações da mesma campanha. Apesar de não exibir diferença significativa entre as campanhas, a CANAC8 possui maior valor de mediana em ambas as coletas.

Pelos gráficos em box-plot, os 16 HPAs e os HPAs Totais aparentam variar de forma semelhante. Na Figura 5.20 vê-se uma alta correlação entre estes parâmetros, quando agrupados por campanha. A estação CANA8-Verão é a que possui maior distanciamento com a linha de tendência.

A Tabela 5.4 e Tabela 5.5 a seguir exibem, de acordo com o sugerido no Capítulo 3, o resultado das razões diagnósticas para a Campanha de Inverno 2008 e Verão 2009, respectivamente.

Tabela 5.4. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de inverno.

	Inverno											
	CANAC6			CANAC7			CANAC8			CANAC9		
16 HPA/HPA Total	0,48	0,48	0,54	0,51	0,54	0,58	0,47	0,49	0,66	0,47	0,57	0,74
FI / (FI+Pi)	0,65	0,61	0,62	0,62	0,66	0,64	0,62	0,64	0,60	0,65	0,65	0,56
Ant / (Ant + Fen)	0,15	0,18	0,17	0,21	0,13	-	-	-	0,06	0,11	0,12	0,56
BaA/ BaA+Cri	0,41	0,43	0,42	0,44	0,41	0,41	0,37	0,38	0,46	0,43	0,42	0,53
IP / (IP + BghiPe)	0,51	0,51	0,52	0,51	0,55	0,55	0,51	0,54	0,56	0,55	0,53	0,54
Σ3-6anéis/ Σ séries alquil	1,10	1,20	1,48	1,28	1,30	1,62	1,02	1,25	1,54	1,03	1,52	1,59
1,7 / (1,7+2,6)DMFen	0,76	0,81	0,79	0,80	0,80	0,75	0,61	0,62	0,76	0,72	0,80	0,50
CO/(CO+C1) Fen/Ant	0,56	0,56	0,53	0,54	0,57	0,60	0,64	0,49	0,94	0,39	0,54	-
CO/(CO+C1) Flu/Pir	0,81	0,79	0,78	0,81	0,83	0,85	0,85	0,84	0,99	0,80	0,81	-
BFI / (BFI + BePir)	0,68	0,69	0,69	0,69	0,70	0,70	0,71	0,68	0,73	0,70	0,68	0,73

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

Tabela 5.5. Resultado de razões diagnósticas em hidrocarbonetos aromáticos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de verão.

	Verão 2009											
	CANAC6			CANAC7			CANAC8			CANAC9		
16 HPA/HPA Total	0,75	0,83	0,45	0,86	0,85	0,48	0,89	0,88	0,89	0,49	0,88	0,84
FI / (FI+Pi)	0,36	0,40	0,56	0,35	0,52	0,52	0,38	0,46	0,34	0,56	0,32	0,48
Ant / (Ant + Fen)	0,43	-	0,17	0,12	-	0,26	0,15	0,12	0,17	0,24	-	0,41
BaA/ BaA+Cri	0,37	0,31	0,40	0,34	0,41	0,39	0,43	0,36	0,53	0,41	0,46	0,51
IP / (IP + BghiPe)	0,79	0,50	0,48	0,53	0,49	0,49	0,51	0,51	0,50	0,46	0,52	0,50
$\Sigma 3$ -6anéis/ Σ séries alquil	0,61	11,58	0,96	8,68	4,73	1,08	4,74	5,80	9,75	0,96	5,57	3,25
1,7 / (1,7+2,6)DMFen	0,45	0,77	0,79	0,74	0,83	0,79	0,80	0,42	0,63	0,76	0,35	0,73
CO/(CO+C1) Fen/Ant	-	-	0,61	-	-	0,48	-	-	-	0,56	-	0,89
CO/(CO+C1) Flu/Pir	-	-	0,79	-	-	0,76	-	-	-	0,76	-	0,94
BFI / (BFI + BePir)	0,66	0,63	0,67	0,63	0,65	0,70	0,69	0,66	0,65	0,71	0,71	0,94

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

Os resultados das razões diagnósticas podem ser avaliados com, auxílio da visualização gráfica, separando-os pelas informações fornecidas 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.

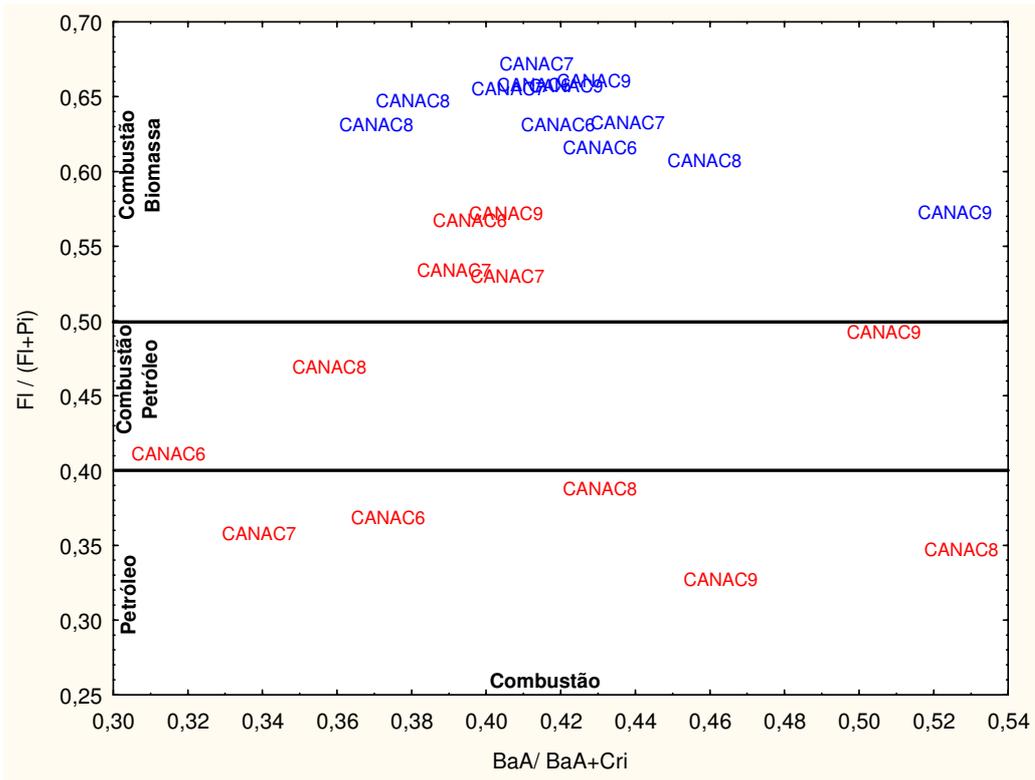


Figura 5.21. Relação entre as razões diagnósticas $FI / (FI + Pi) \times BaA / (BaA + Cri)$ – Cânion Almirante Câmara.

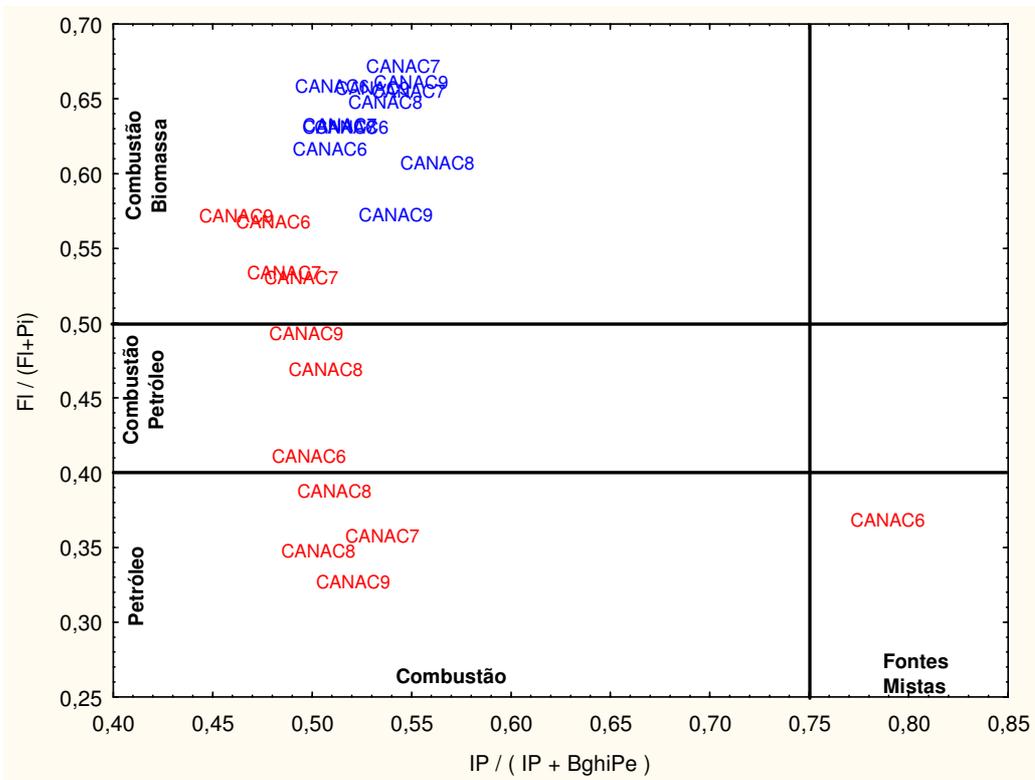


Figura 5.22. Relação entre as razões diagnósticas $IP / (IP + BghiPe) \times FI / (FI + Pi)$ – Cânion Almirante Câmara.

Na Figura 5.21 e as razões aplicadas visam à distinção entre fontes de HPAs petrogênicos e pirogênicos.

A razão Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) indicou para cinco amostras da campanha de verão a presença de material petrogênico. São estas CANAC6 (1ª Tréplica), CANAC7 (1ª Tréplica), CANAC8 (1ª Tréplica), CANAC8 (3ª Tréplica), CANAC9 (2ª Tréplica). No entanto, o resultado das razões de $IP / (IP + BghiPe)$ e $BaA / (BaA + Cri)$ nos indica o predomínio de fonte pirogênica para as estações listadas.

A série da Figura 5.23 s Figura 5.27 exibem a concentração de cada composto aromático analisado para as amostras do Cânion Almirante Câmara com indicação de fonte petrogênica segundo a razão $Fl / (Fl + Pir)$.

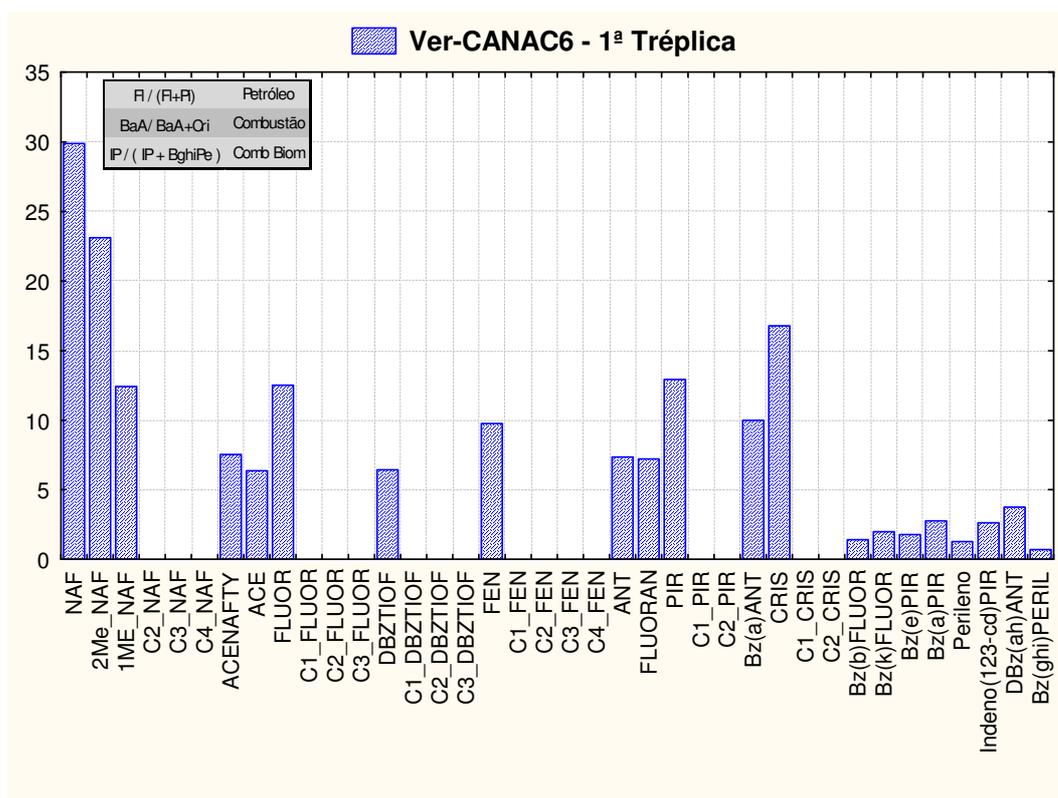


Figura 5.23. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ηg^{-1} – CANAC6, Verão, 1ª Tréplica.

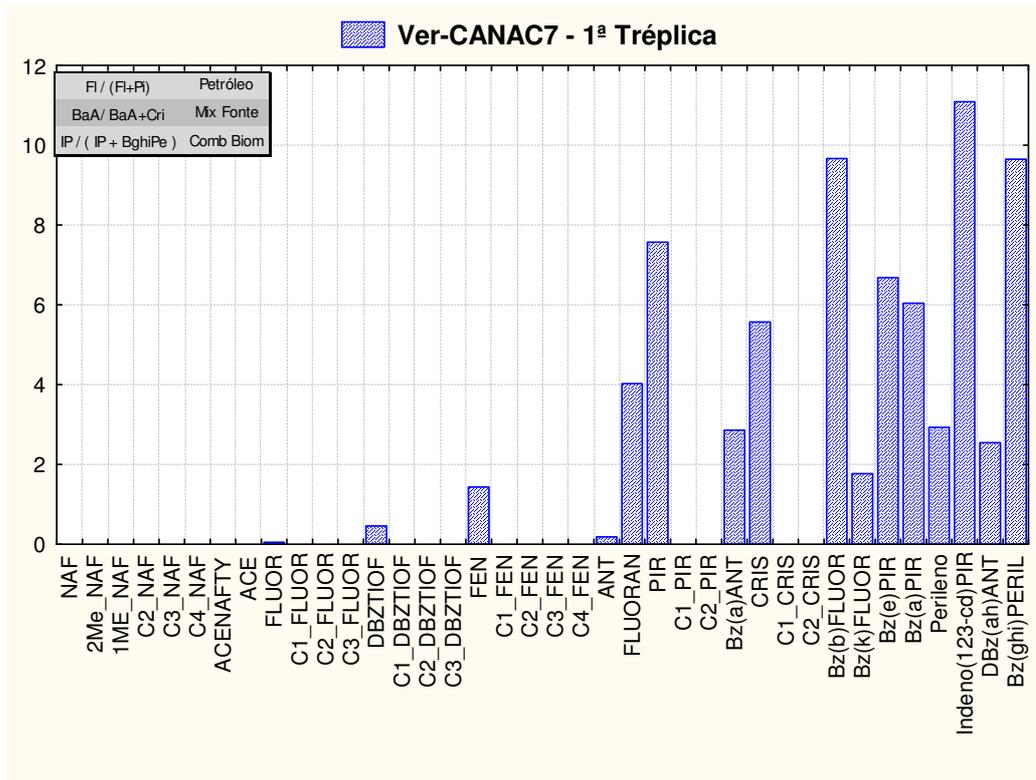


Figura 5.24. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ηg^{-1} – CANAC7, Verão, 1ª Tréplica.

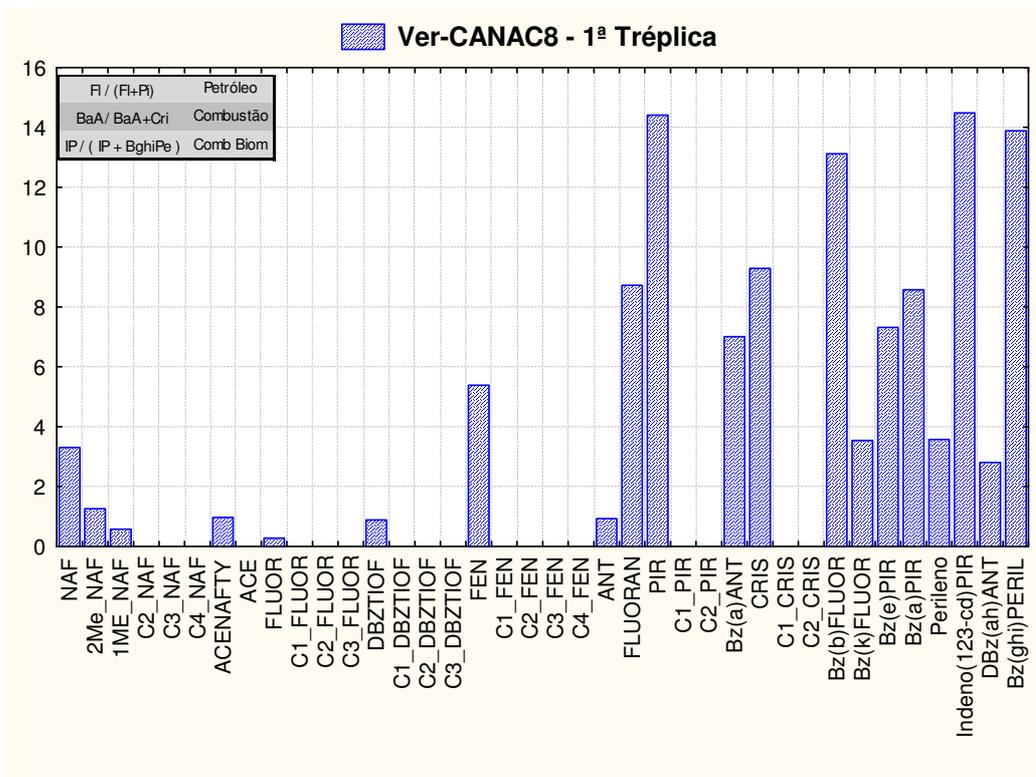


Figura 5.25. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ηg^{-1} – CANAC8, Verão, 1ª Tréplica.

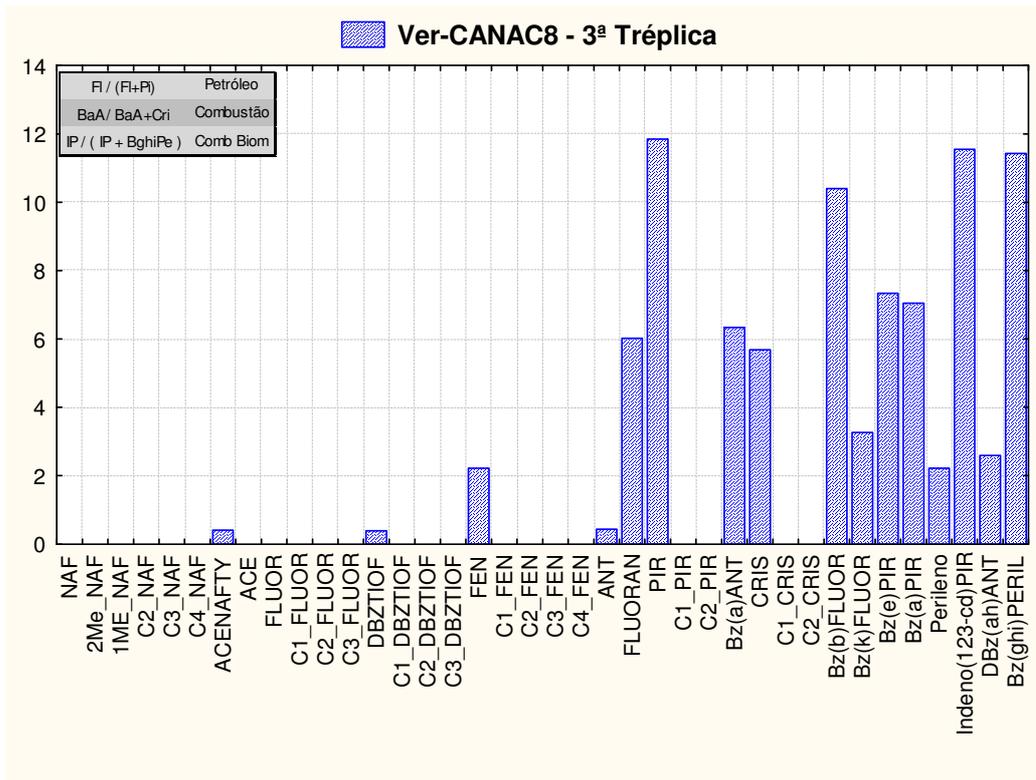


Figura 5.26. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ηg^{-1} – CANAC8, Verão, 3ª Tréplica.

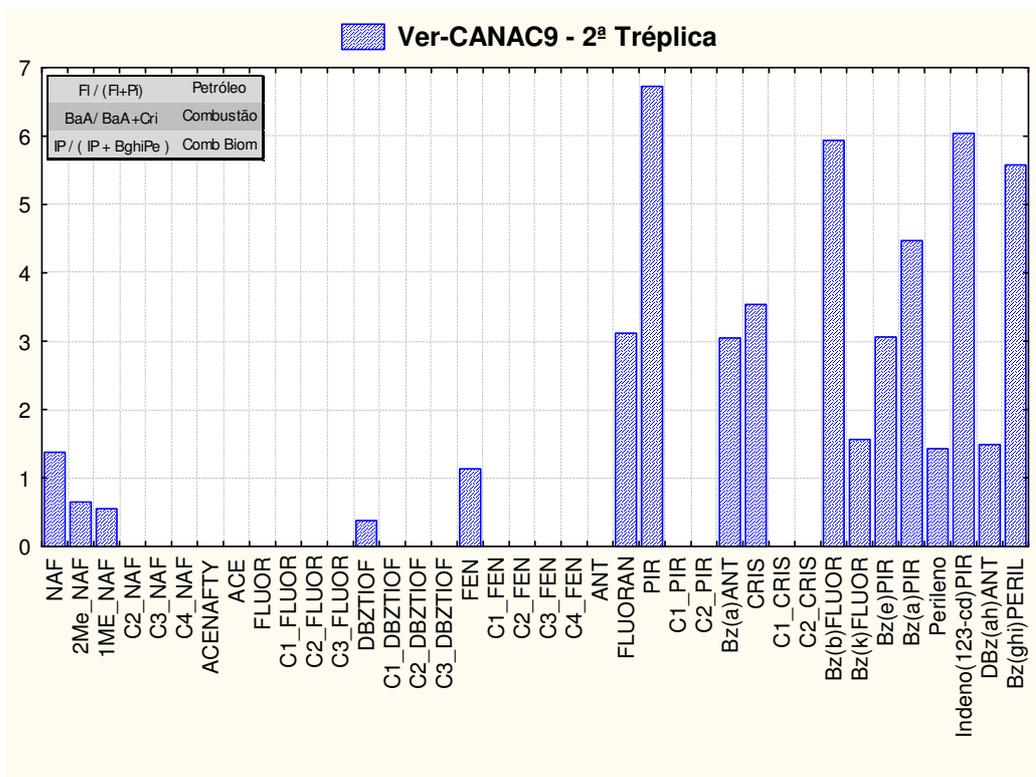


Figura 5.27. Histograma com concentrações de hidrocarbonetos aromáticos em ηg^{-1} – CANAC9, Verão, 2ª Tréplica.

Apesar da indicação de material petrogênico nas amostras da campanha de verão, não se observa nas figuras acima uma feição em forma de sino característico a presença de petróleo nem indícios de degradação como os apresentados no Capítulo 2. No entanto nota-se a ausência de compostos metilados em relação ao composto parental e o enriquecimento de compostos mais pesados, característicos de fontes pirolíticas.

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 diagnósticas de HPAs da Figura 5.28 a Figura 5.30.

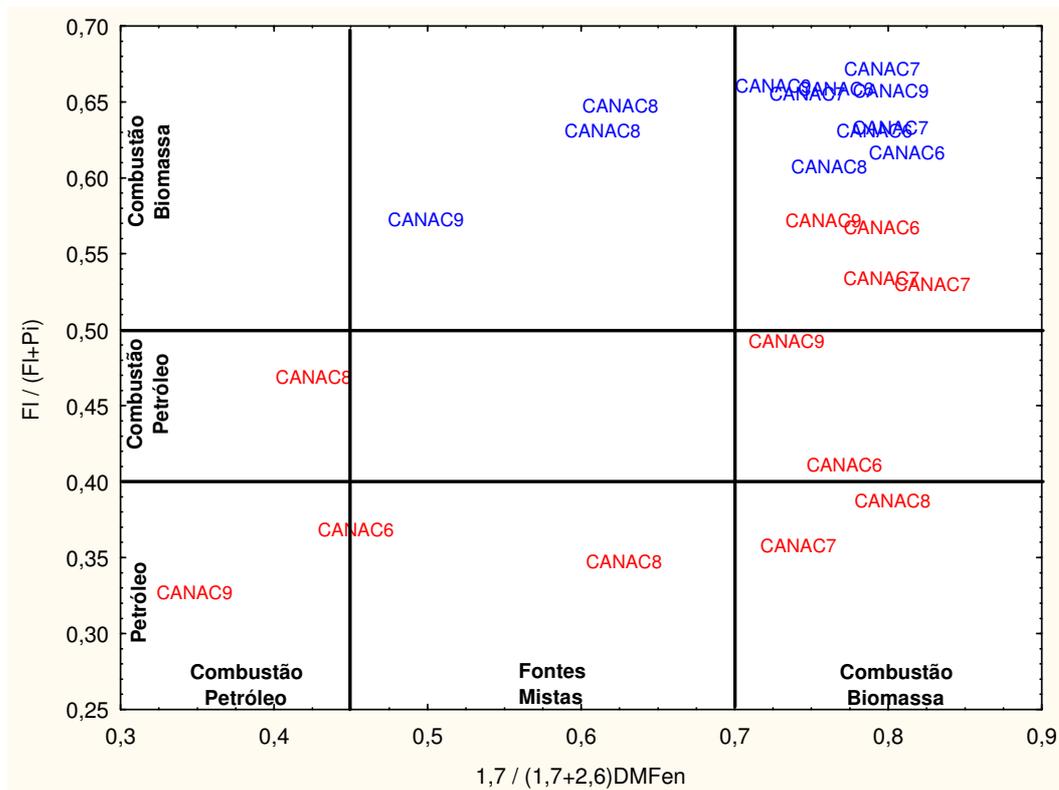


Figura 5.28. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6)$ DiMeFen x $FI/(FI+PI)$ – Cânion Almirante Câmara.

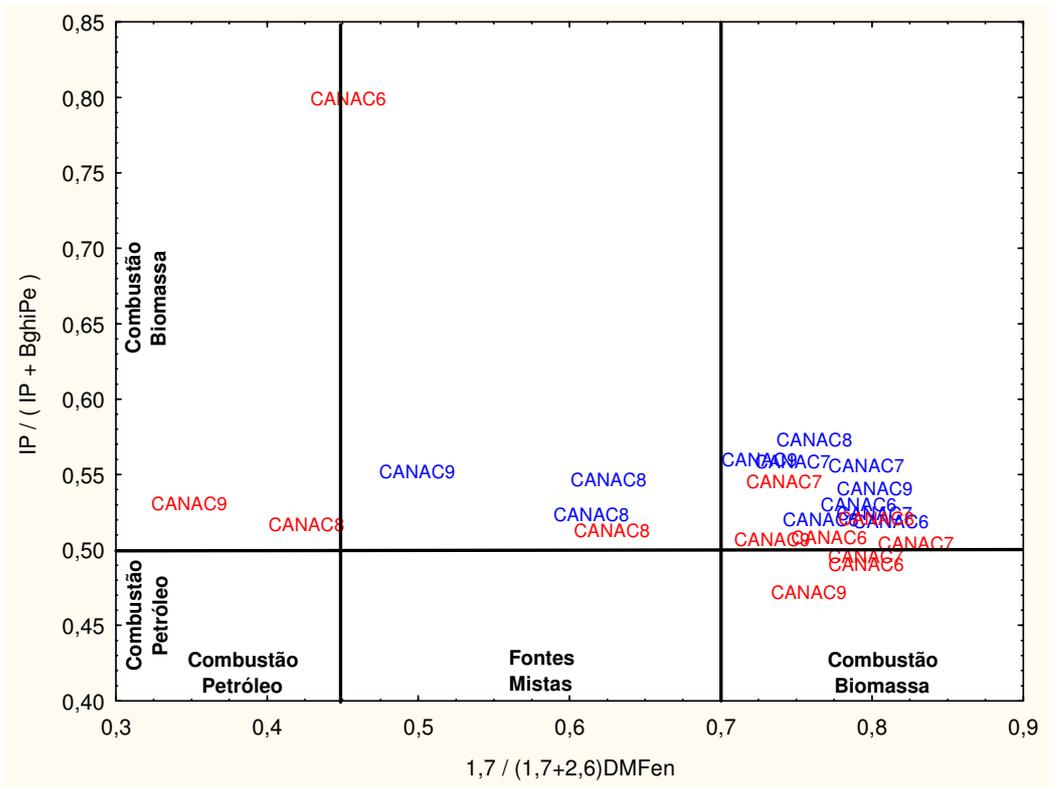


Figura 5.29. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6)$ DiMeFen x $IP / (IP + BghiPe)$ – Cânion Almirante Câmara.

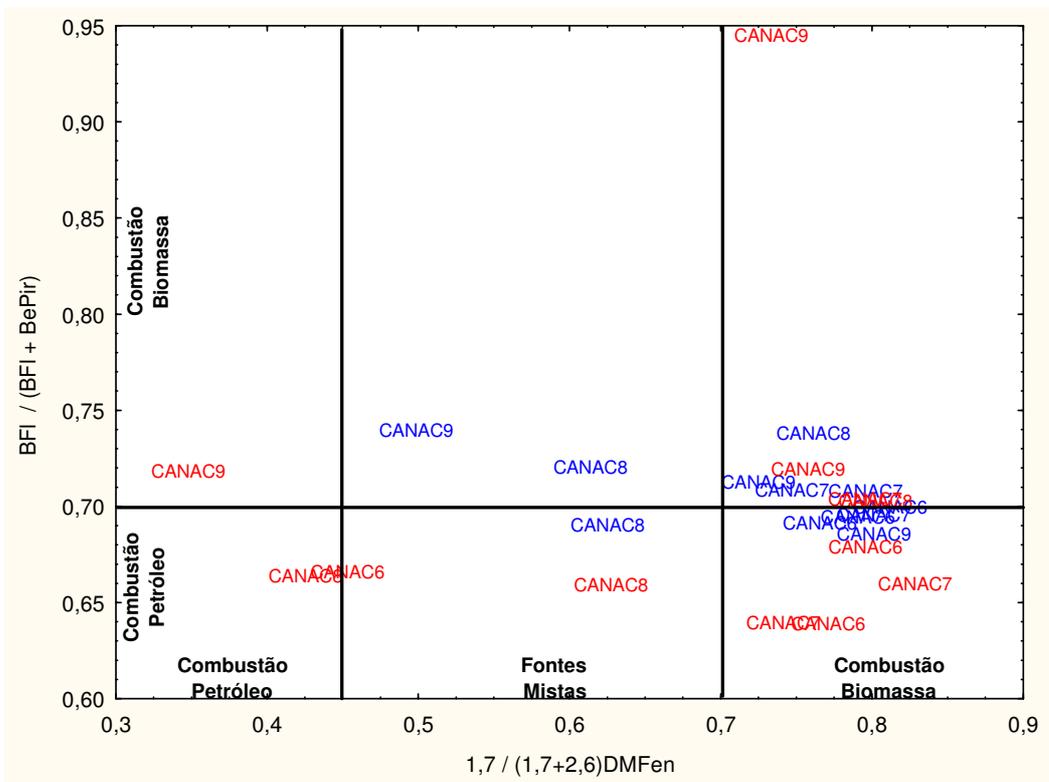


Figura 5.30. Relação entre as razões diagnósticas $1,7 / (1,7+2,6)$ DiMeFen x $BFI / (BFI + BePir)$ – Cânion Almirante Câmara.

Observa-se nas Figura 5.28 à Figura 5.30, o predomínio de fonte de HPAs em produtos de queima de biomassa durante a campanha de inverno. Na campanha de verão há uma divisão entre a combustão de biomassa e a combustão em motores veiculares apresentados pela razão 1,7/(1,7/2,3) DiMeFen.

Uma possível fonte de HPAs originados da queima de biomassa são as queimadas de pastos e plantios no norte-fluminense do estado do Rio de Janeiro, como por exemplo, em campos de cultivo de cana de açúcar onde a técnica de queima é usualmente empregada no período entre julho e outubro (Pereira, M.A., 2007). No entanto, a maior ocorrência de fontes de combustão de biomassa na campanha de inverno em relação à campanha de verão não necessariamente representa uma sazonalidade semestral nas fontes de contribuição, tendo em vista que sedimentos são acumuladores de material por períodos mais longos que as campanhas deste estudo.

5.3.1. 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 $1684\mu\text{g mg}^{-1}$ 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 CANAC6, coletada durante a campanha de verão. Os valores são resumidos na Tabela 5.6 a seguir:

Tabela 5.6. Comparação da concentração do CANAC6-Verão com valores de referência TEL.

	Verão – CANAC6			TEL *
	1ª Tréplica	2ª Tréplica	3ª Tréplica	
2Metil Naftaleno	23,10	-	0,39	20,21
Acetilnaftileno	7,55	-	-	5,87
Acetileno	6,37	-	-	6,71

*Buchman et al (2008)

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

5.4. Hopanos

As amostras de hopanos e esteranos foram analisadas a partir de uma amostra composta de cada estação, isto é, porções iguais das tréplicas 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 5 7 apresenta o resultado das razões discutidas no Capítulo 2:

Tabela 5.7. Resultado de razões diagnósticas em hopanos no Cânion Almirante Câmara – Campanha de Inverno 2008 e Verão 2009.

	Inverno 2008				Verão 2009			
	CANAC 6	CANAC 7	CANAC 8	CANAC 9	CANAC 6	CANAC 7	CANAC 8	CANAC 9
Ts/Tm	0,21	0,17	0,19	0,23	0,21	0,15	0,23	0,21
C23/C24	1,89	1,24	1,84	1,52	1,44	2,07	2,01	1,60
C23/C30	0,39	0,18	0,30	0,15	0,26	0,33	0,29	0,11
C24/C30	0,21	0,14	0,16	0,10	0,18	0,16	0,14	0,07
C29/C30	0,90	0,84	0,84	0,85	0,91	0,84	0,85	0,84
Gam/C30	0,44	0,43	0,40	0,49	0,47	0,42	0,40	0,29
C31S/C31(S+R)	0,52	0,52	0,53	0,51	0,51	0,52	0,53	0,52
C32S/C32(S+R)	0,55	0,55	0,55	0,70	0,69	0,55	0,56	0,63
C27abb/C29abb	0,68	1,54	0,59	0,51	0,63	0,61	0,64	0,67
C30/(C31 a C35)	0,35	0,34	0,36	0,39	0,39	0,36	0,37	0,42

A sequência da Figura 5.31 a Figura 5.34 a seguir, exibem, em sequência, os resultados de hopanos e esteranos obtidos nas estações CANAC6, CANAC7, CANAC8 e CANAC9 em ambas as campanhas de coleta.

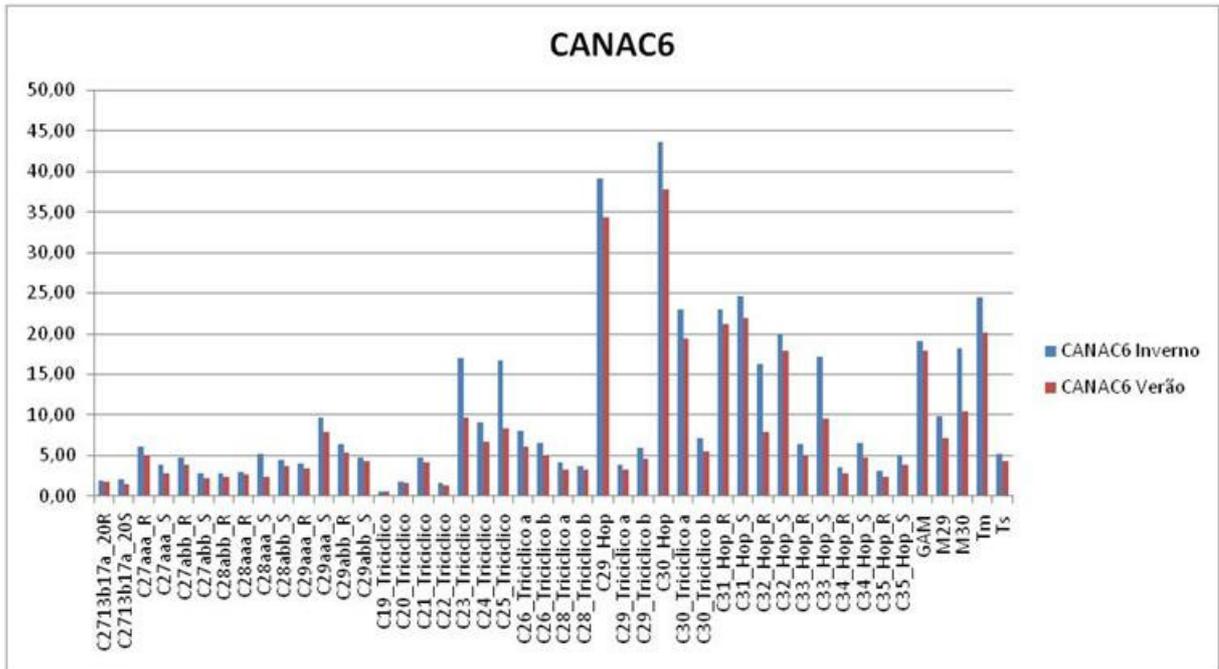


Figura 5.31. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g⁻¹ no CANAC6, agrupado por campanha.

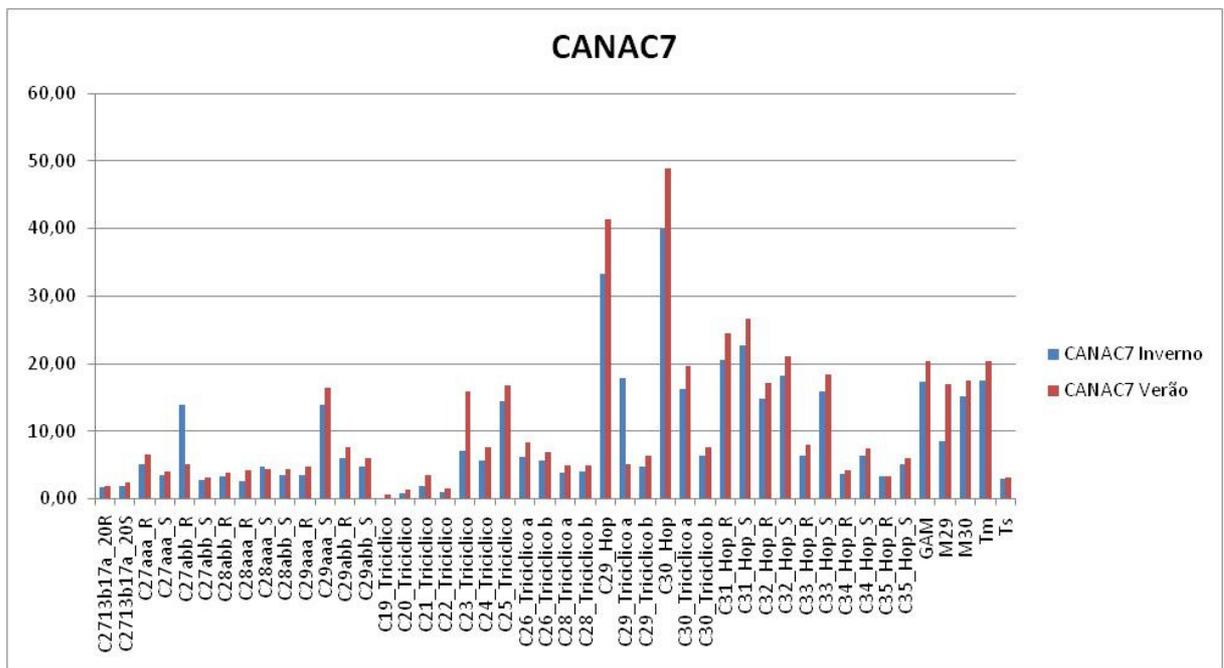


Figura 5.32. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g⁻¹ no CANAC7, agrupado por campanha.

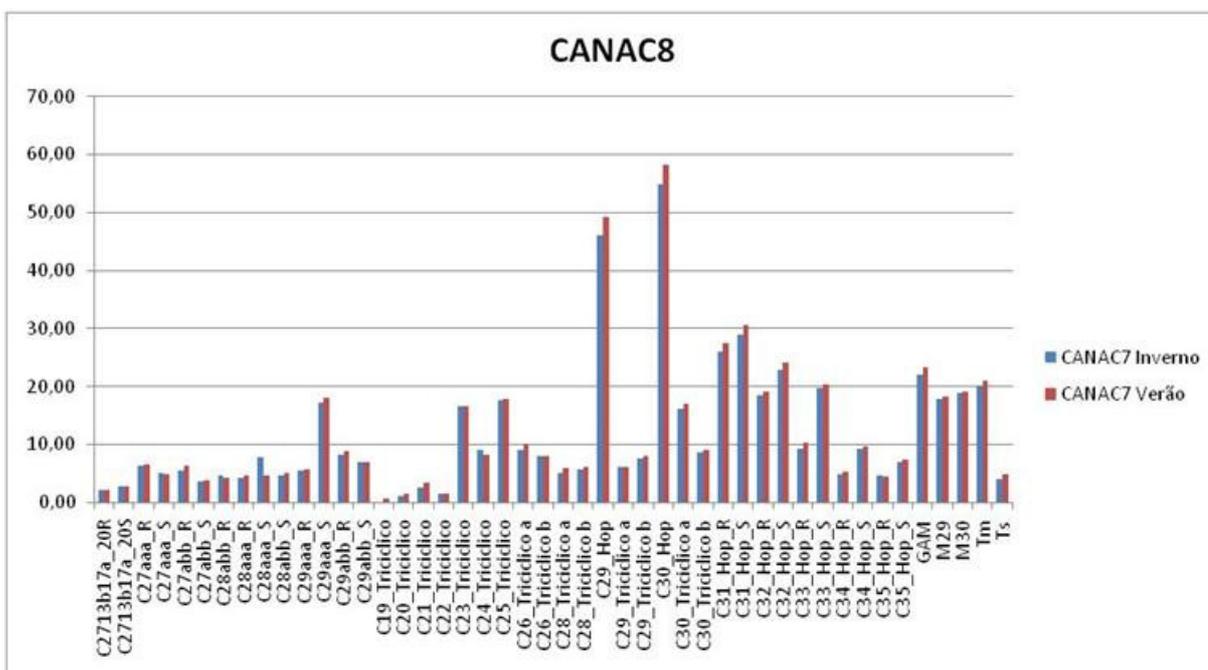


Figura 5.33. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g^{-1} no CANAC8, agrupado por campanha.

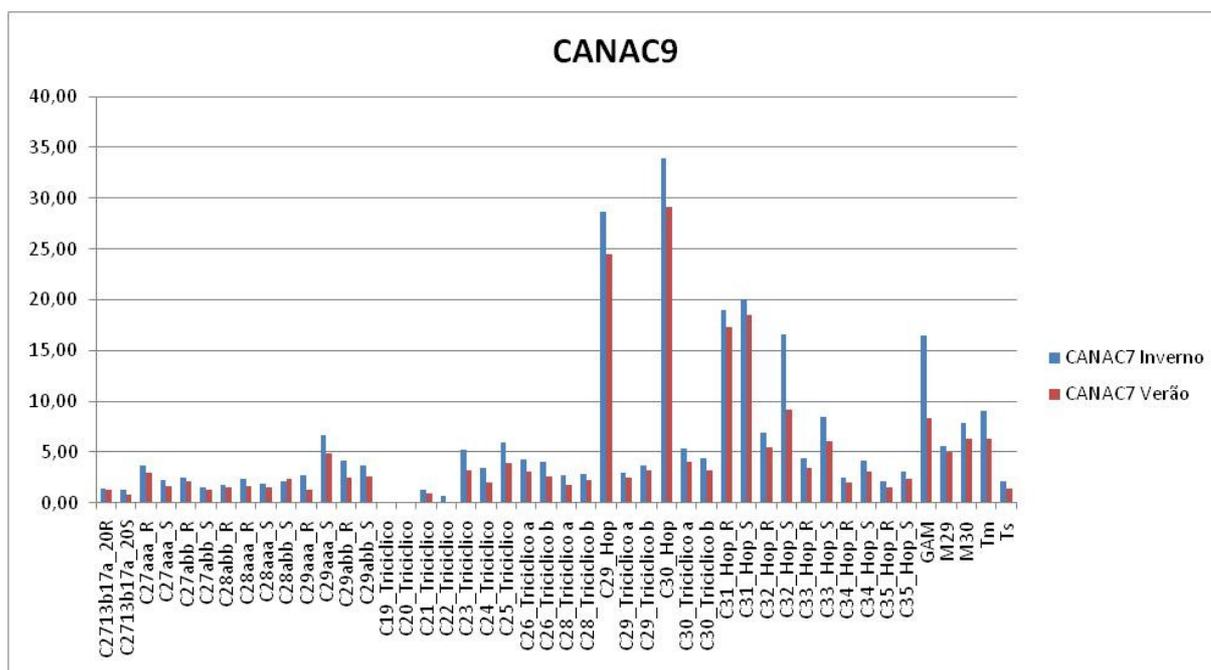


Figura 5.34. Concentrações de hopanos e esteranos em ng g^{-1} no CANAC9, agrupado por campanha.

Em todas as estações, houve presença da série completa de compostos, com maior pico no hopano C30 seguido do C29, bem como a presente

isomerização entre hopanos R e S na série C31 a C35. Os resultados são característicos da presença de óleo no sedimento avaliado.

A razão $(C_nS)/(C_nS + C_nR)$ aplicada 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 as concentrações de hopanos e esteranos do petróleo extraído na Bacia de Campos, uma vez que essa informação é restrita a outras finalidades.

5.5. Razão isotópica e razão C/N

Como descrito na seção 5.2 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 enquanto na razão C/N não houve réplica.

A Tabela 5.8 e Tabela 5.9 a baixo exibem respectivamente os valores das razões isotópicas de carbono e nitrogênio, em duplicata, obtidos para as três estações do Cânion Almirante Câmara na campanha de inverno e verão.

Tabela 5.8 - Resultado de razão isotópica $\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N}$ - Cânion Almirante Câmara.

	$\delta^{15}\text{N} / \delta^{14}\text{N}$ (‰)							
	Inverno				Verão			
	CANAC6	CANAC7	CANAC8	CANAC9	CANAC6	CANAC7	CANAC8	CANAC9
1ª Réplica	4,57	4,65	4,88	5,54	5,65	4,83	5,62	6,27
2ª Réplica	4,68	4,47	4,97	5,54	6,46	4,83	5,63	5,98
DP	0,078	0,127	0,064	0,000	0,573	0,000	0,007	0,205

Tabela 5.9. Resultado de razão isotópica $\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C}$ - Cânion Almirante Câmara.

	$\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C} (\text{‰})$							
	Inverno				Verão			
	CANAC6	CANAC7	CANAC8	CANAC9	CANAC6	CANAC7	CANAC8	CANAC9
1ª Réplica	-21,62	-21,69	-21,34	-21,30	-21,70	-22,13	-21,69	-22,01
2ª Réplica	-21,66	-21,73	-21,47	-21,54	-21,56	-22,13	-21,69	-21,70
DP	0,028	0,028	0,092	0,170	0,099	0,000	0,000	0,219

A Figura 5.35 exibe os valores das razões isotópicas de carbono e nitrogênio bem como da razão C/N, agrupados pela campanha de inverno e verão, enquanto a Figura 5.36 as agrupa dentre os três isóbatas de coleta.

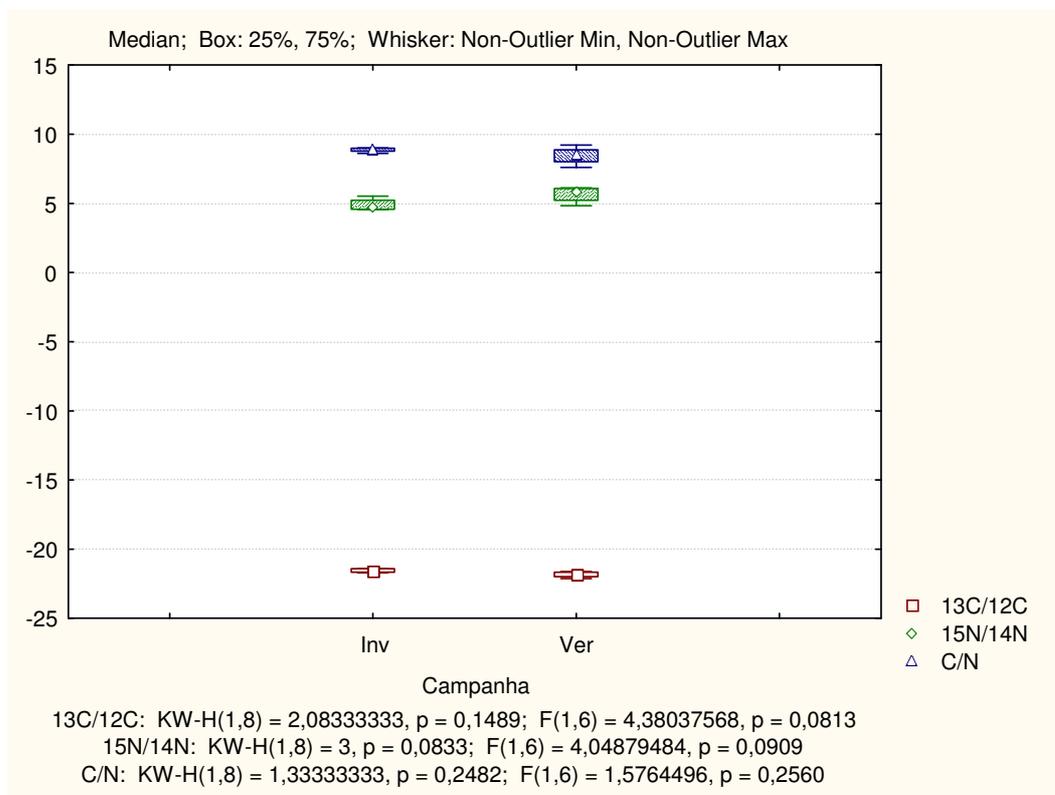


Figura 5.35. Razões $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N agrupadas por campanha – Cânion Almirante Câmara.

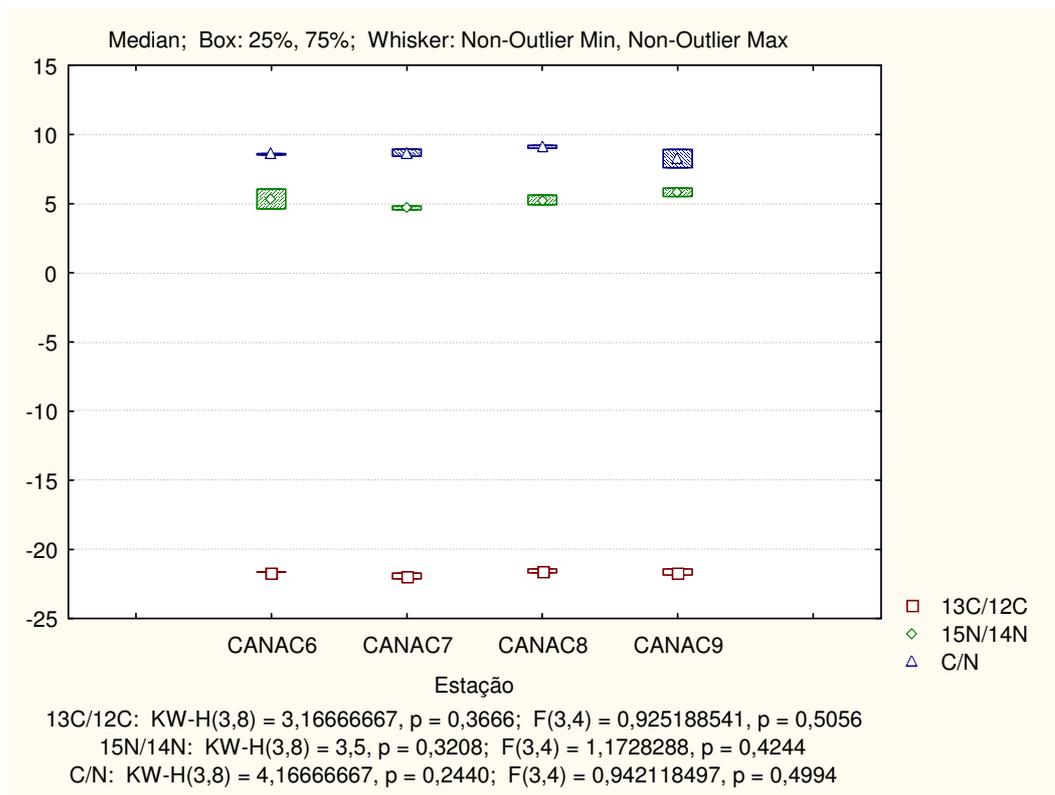


Figura 5.36. Razões $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ e razão C/N agrupadas por isóbata – Cânion Almirante Câmara.

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 5.36 que não há diferença significativa entre os valores de isótopos de carbono, nitrogênio e razão C/N entre a campanha de inverno e verão, bem como indicado na Figura 5.37, a diferença não é significativa entre os transectos CANAC6, CANAC7, CANAC8 e CANAC9.

A razão de $\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C}$ variou de -21,70 a -21,40‰ na campanha de inverno e entre -22,13 e -21,62‰ na campanha de verão. Estes valores são 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 4,55 a 5,53‰ na campanha de inverno e, na de 4,83 a 6,12‰ na campanha e verão. Esta faixa de valores é associada à contribuição de fitoplanctônica, segundo valores encontrados por Wada (1975). A razão C/N varia na campanha de inverno de 8,62 a 9,00 e na campanha de verão de 7,60 a 9,21. Os resultados encontrados no Cânion Almirante Câmara corresponde a faixa de valores por Corbisier et al (2006) no litoral sudeste do Brasil.

A seguir, a Figura 5.37, Figura 5.38 e Figura 5.39 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.

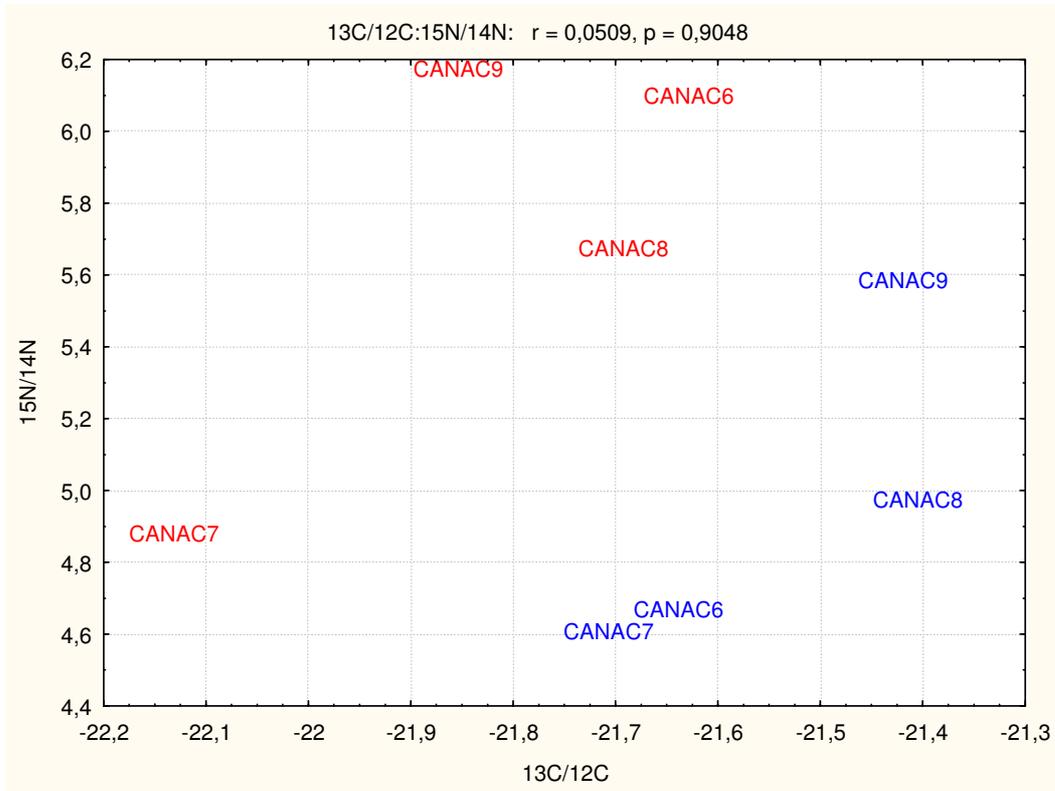


Figura 5.37. Relação entre a razão isotópica de carbono e nitrogênio – Cânion Almirante Câmara.

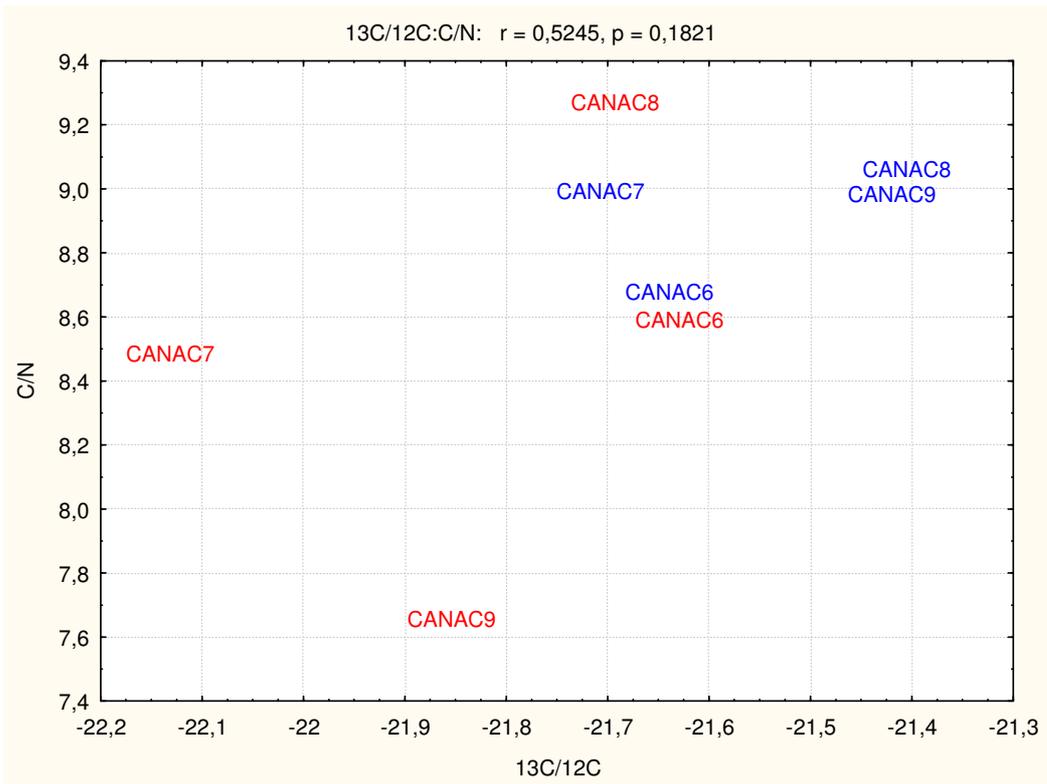


Figura 5.38. Relação entre a razão isotópica de carbono e razão C/N – Cânion Almirante Câmara.

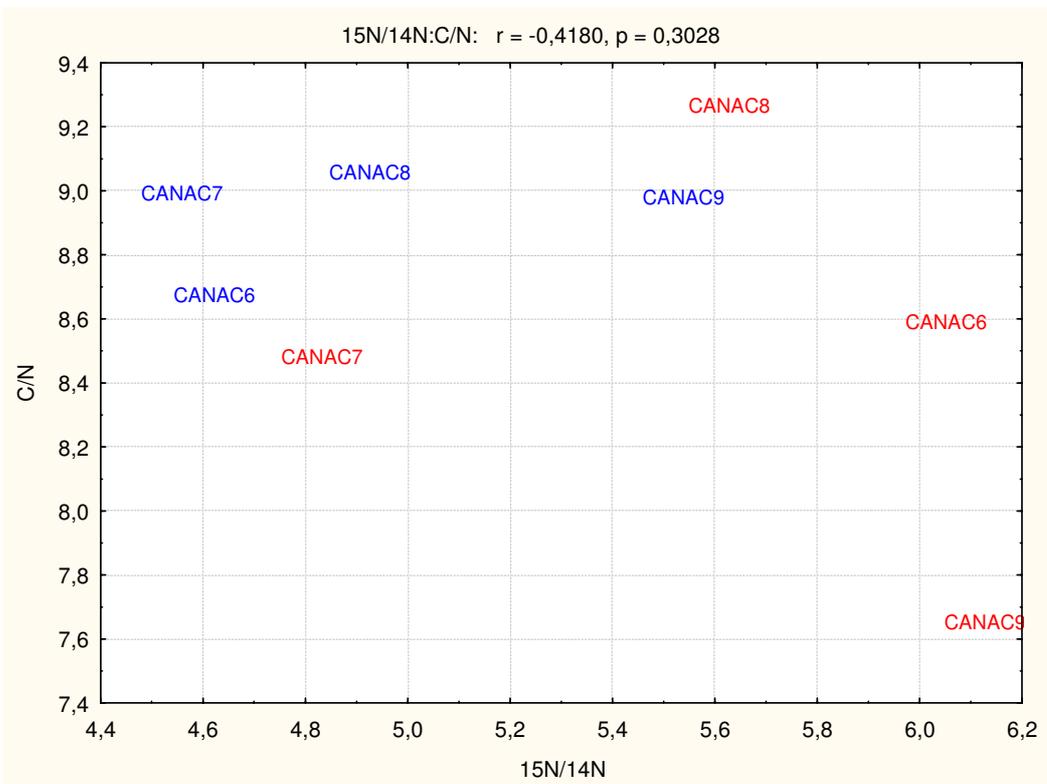


Figura 5.39. Relação entre a razão isotópica de nitrogênio e razão C/N – Cânion Almirante Câmara.

Por ser o Cânion Almirante Câmara interligado à foz do Rio Paraíba do Sul, espera-se uma maior contribuição de fontes terrestres e fluviais de matéria orgânica como vegetais C3, solos e sestons de rios. No entanto a razão $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$, variam de -22,13 a -21,30‰ que podem ser relacionados a mistura de fontes marinha (aproximadamente -21‰) com valores citados por Fry & Sherr (1984) para séston de rios, que podem variar de -23 a -30‰, bem como plantas terrestres C3, com razão de -23 a -30‰.

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 dimensão de contribuição de fontes e a baixa participação de contribuição terrestre.

5.6. Conclusão

O calculo estatístico do valor de p indica uma diferença não significativa entre as campanhas de inverno e verão para os n-alcanos e HPAs Totais. No agrupamento pelas isóbatas CANAC6, CANAC7, CANAC8 e CANAC9 a concentração de MCNR, resolvidos, 16 HPAs e HPAs Totais resultam em diferenças não significativas.

O calculo do IPC na fração mais pesada indica a contribuição de material orgânico no sedimento, porem o IPC na fração mais leve, não. Cruzando essa informação com a concentração dos hidrocarbonetos alifáticos, sugere-se que o aporte de biomassa é proveniente de plantas vasculares terrestre com via metabólica C3. O valor calculado para o IPC na faixa mais leve indica presença de material petrogênico, porém através da visualização da distribuição da concentração dos compostos indica a presença de compostos de hidrocarbonetos, podendo ter origem em fluídos de perfuração não-aquosos ou em outros produtos de similar composição, o que pode ter interferido no calculo do índice na faixa de

nC12 a nC17. Ainda na faixa de hidrocarbonetos mais leve, o cálculo do IPC não indica contribuição biogênica de organismos marinhos, mas foi possível observar pelos histogramas de concentração a presença desta fonte na estação CANAC8-Verão. A determinação de n-alcenos de cadeia mais curta é dificultada pelo fato de que estes são mais rapidamente degradados em relação aos compostos de cadeia mais longa.

Nota-se ainda na estação CANAC9-Inverno um pico em nC25, que sugere contribuição de macrófitas (Ficken,2000). Outra feição observada em parte dos histogramas, foi a presença de um platô de concentração na faixa de nC36 a 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 dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), apesar da indicação de material petrogênico pela razão Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno) , os histogramas com as concentrações de HPAs exibem uma feição característica a fonte pirogênica pela ausência de compostos metilados em relação ao composto parental e o enriquecimento de compostos mais pesados.

Outras razões diagnósticas aplicadas indicam o predomínio de HPAs originados da queima de biomassa durante a campanha de inverno em relação à campanha de verão. Este indício, no entanto não representa uma sazonalidade semestral nas fontes de contribuição, tendo em vista que sedimentos são acumuladores de material por períodos mais longos que as campanhas deste estudo.

Os HPAs de alto peso molecular presentes nas amostras avaliadas representam um grupo de compostos tóxicos, no entanto na comparação das concentrações analisadas com os valores de referência de TEL, ocorre somente uma violação em uma amostra de tréplica em CANAC6-Verão. A contaminação foi descrita então como pontual, por não haver violação nas outras amostras de tréplica.

A série de hopanos apresenta em todas as amostras analisadas uma feição característica da introdução recente 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.

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, sendo observada na razão isotópica de carbono a possível influência de vegetais terrestres do tipo C3. No entanto os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ do Cânion Almirante Câmara não corroboram as informações antes discutidas quanto a principal contribuição de vegetais terrestres ou presença de fontes pirogênicas de combustível e biomassa.

A marcante presença na região de biomassa terrestre em relação a biomassa algal foi sugerida na interpretação dos resultados da fração alifática. O reflexo desta presença na razão isotópica tenderia a reduzir o valor de $\delta^{13}\text{C}$, pois vegetais terrestres C3 possuem $\delta^{13}\text{C}$ na faixa de -23 a -30‰ (Fry & Sherr (1984).

A presença de resíduos de combustão da cana de açúcar durante o inverno foi apontado na interpretação dos HPAs. A cana de açúcar é uma gramínea com razão isotópica próxima a -12,48‰ (Queiroz et al, 2008), portanto, sua introdução no meio tenderia em aumentar o valor da razão isotópica de carbono durante a campanha de inverno, em relação a campanha de verão.