



AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO LAGO
COARI (AMAZÔNIA)

Tatiana Santos da Cunha

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador(es): Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Rio de Janeiro
Outubro de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO
LAGO COARI (AMAZÔNIA)

Tatiana Santos da Cunha

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Dr. Fernando Pellon de Miranda, Ph.D.

Prof. Celeste Yara dos Santos Siqueira, Ph.D.

Prof. Marcelo Corrêa Bernardes, Ph.D.

Prof. Renato Campello Cordeiro, D.Sc.

OUTUBRO DE 2010

Cunha, Tatiana Santos da

Avaliação de parâmetros geoquímicos em sedimentos do lago Coari (Amazônia) / Tatiana Santos da Cunha. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIII, 147 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2007.

Referencias Bibliográficas: p. 117-140

1. Metais pesados. 2. Piatam. 3. HPAs. I. Landau, Luiz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Titulo.

Dedico esta tese aos meus filhos Ítalo, Sophia e Igor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo conforto nos momentos de aflição.

Aos meus pais, Donald e Elizabeth, pelo apoio, motivação e paciência nos momentos difíceis, e por terem feito de mim a pessoa que sou.

Aos meus filhos que sempre acreditaram na minha vitória.

Às minhas irmãs, pelo carinho incondicional. Em especial à Patrícia que sempre esteve presente em todos os momentos difíceis de minha vida. Brigo com você, mas te amo muito irmã querida!

Ao coordenador do curso de Petróleo e gás, Luiz Landau, que foi o principal responsável por tornar possível a realização deste trabalho, por acreditar em mim, pelo carinho, pela atenção, pelo apoio em todos os momentos. Muito obrigada Landau por tudo que você fez por mim, jamais terei como retribuir. Você foi à luz que percorreu ao meu lado nesta jornada.

Ao professor Marcelo Bernardes, que me motivou desde o início do trabalho, que nunca deixou de me atender quando solicitado, que acreditou que eu seria capaz de concluí-lo e que sem dúvida foi à pessoa mais importante para a conclusão do mesmo. Obrigada Marcelo pela sua atenção, pelo seu empenho pelo seu profissionalismo e principalmente pelo seu carinho.

Ao professor Renato Campello, que mais uma vez esteve participando da minha orientação, mais uma vez demonstrando sua amizade e seu carinho, por ser solícito em todas as horas necessárias e pelas análises granulométricas que pude realizar em seu laboratório.

A professora Celeste Yara pela coleta e pelas análises dos compostos orgânicos.

Ao professor Pellon por permitir que eu participasse do PIATAM e por fazer parte de minha banca examinadora

A todos os professores que compartilharam os conhecimentos e experiências profissionais.

Às grandes amigas de todas às horas Eliane Velasco e Márcia Val, que sempre estiveram ao meu lado, tanto nas alegrias quanto nos momentos mais difíceis. Amigas eternas!

Ao amigo Josias, por todo apoio, carinho, incentivo, por nunca permitir que eu me desanimasse, por me fazer sorrir em todos os momentos de lágrimas. Obrigada Josias por estar sempre ao meu lado.

Aos funcionários do LAMCE, em especial à Mônica, Verônica e Sérgio.

Ao funcionário do PEC, em especial à Beth, por seu excelente trabalho, carinho e atenção.

Aos meus amigos Márcio, Jean, Patrícia, Ana Paula e Roberta que me ouviram com tanto carinho nas horas de desespero. E a todos que estiveram presentes de alguma forma na minha vida.

Gostaria de agradecer ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-02).

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DO LAGO COARI (AMAZÔNIA)

Tatiana Santos da Cunha

Outubro/2010

Orientadores: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Programa: Engenharia Civil.

Este estudo visa compreender o funcionamento do Lago Coari através de análises geoquímicas de sedimento, prevendo a entrada de contaminantes para dentro do lago, e o comportamento dos mesmos, caso ocorra algum acidente ambiental na região. Para este fim, foram coletadas amostras de sedimentos superficiais localizadas a jusante (Tesol 1) e a montante (Tesol 2) do terminal da Petrobras; um testemunho na entrada do lago Coari e outro em frente à cidade de Coari. O objetivo foi comparar as concentrações dos metais e matéria orgânica com possíveis fatores controladores da deposição destes nos diferentes pontos estudados; onde através da deposição de ^{210}Pb , pode-se correlacioná-los com suas respectivas fontes. O perfil sedimentar na entrada do lago Coari (P4) apresentou maiores valores de COT (0,72%) e C/N (27,4%), enquanto que no perfil sedimentar P5 dentro do lago Coari, os valores de COT (0,44%) e C/N (18,3%) foram menores, sugerindo maior afinidade do P4 com o material transportado pelo rio Solimões. A predominância de *n*-alcanos ímpares de maior peso molecular e com maiores intensidades para *n*-C₂₉ nas amostras superficiais do Tesol e no perfil sedimentar P4 corroboram com a origem de material oriundo da degradação de plantas terrestres, assim como registro de perileno neste material. As maiores concentrações de metais de origem antrópica correspondem aos excessos de ^{210}Pb , ou seja, o material recente traz o sinal da ação antropogênica dentro do lago Coari. Desta forma, foi verificada a influência do material transportado pelo rio Solimões na entrada do lago enquanto que os sedimentos do interior do lago retratam um sistema sem influência do Solimões, onde a deposição sedimentar do lago reflete a entrada de material de sua bacia de drenagem e da própria produtividade primária. As análises também confirmam a ausência de material petrogênico na região, comprovando que a mesma não foi impactada até o momento pelas atividades petrolíferas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of Science (D.Sc.)

GEOCHEMICAL PARAMETERS ASSESSMENT IN SEDIMENTS OF LAKE COARI
(AMAZON)

Tatiana Santos Da Cunha

October/2010

Advisors: Luiz Landau

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Department: Civil Engineering

This study aims to understand Lake Coari function through the geochemical analysis of sediments, assessing the contaminants input into the lake and also their behavior in case of environmental accident in the region. To achieve this proposal, we collected samples on surface sediments located downstream (Tesol 1) and upstream (Tesol 2) of Petrobras Terminal; a core at the entrance of Lake Coari and another in front of the Coari city. The objective was to compare the concentrations of metals, organic matter with possible factors controlling the deposition process in these different points. The deposition of ^{210}Pb was also evaluated in order to correlate the geochemical parameters with their respective sources. The sediment profile at the entrance of Lake Coari (P4) showed higher values of TOC (0.72%) and C/N (27.4%), whereas in the sediment profile P5, situated into the lake Coari, the TOC values (0.44%) and C/N (18.3%) were lower. It suggested higher affinity of P4 with the material carried by the Solimões river. The predominance of odd n-alkanes of higher molecular weight and higher intensities for n-C₂₉ in surface samples of the P4 sediment profile and Tesol corroborate the terrestrial debris as the main source of those materials. Records of perylene in some of those samples reinforce this origin. Highest concentrations of metals with anthropogenic origin corresponded to excess ^{210}Pb , ie, the sediments bring the latest sign of anthropogenic disturbance within the lake Coari. Thus, the effects of the material transported by the Solimões river reaches the entrance of the lake while the sediments within the lake portray a system without the influence of the main river. At this site the sediment deposition reflects the input of material from the lake's drainage basin and lake primary productivity. The analysis also confirmed the absence of petrogenic material in the region, proving that it was not yet impacted by oil activities.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Apresentação	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Sedimentação em ambientes lacustres	4
2.2. Matéria orgânica em sedimentos lacustres	5
2.3. Comportamento dos metais em sedimentos lacustres	10
2.4. Parâmetros hidrológicos	18
2.5. Indicadores limnológicos	19
2.6. Composição elementar do carbono e do nitrogênio (C/N)	20
2.7. Composição isotópica do carbono	21
2.8. Marcadores biológicos	24
2.9. Hidrocarbonetos	25
CAPÍTULO 3. ÁREA DE ESTUDO	43
3.1. Planície aluvial do rio Solimões, Estado do Amazonas na confluência com o lago Coari	43
CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL	49
4.1. Amostragem	49
4.2. Metodologia	53
4.2.1. Determinações auxiliares	53
4.2.2. Composição elementar	56
4.2.3. Análises granulométricas	56
4.2.4. Análise dos compostos orgânicos no sedimento	58
4.2.5. Determinação dos metais Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn	63
4.2.6. Determinação de ²¹⁰ Pb em sedimento	65
4.2.7. tratamento estatístico dos dados	68
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1. Parâmetros físico-químicos	70
5.1.1 Temperatura, condutividade, ph, OD da água e Eh DOS SEDIMENTOS	70
5.2. Parâmetros sedimentológicos	72
5.2.1. Granulometria	72
5.2.2. Composição elementar da matéria orgânica no sedimento (COT, NOT, C/N) e densidade aparente	75
5.2.3. Marcadores orgânicos	81
5.2.4. Metais	93
5.2.5. ²¹⁰ Pb nos testemunhos sedimentares P4 e P5	100
5.3. Tratamento estatístico dos dados	104
CAPÍTULO 6. CONCLUSÃO	114
CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS	117
8. ANEXO I	141

LISTA DE FIGURAS	PÁG
Figura 1: Ciclo do Carbono em lagos	6
Figura 2: Diagrama $\delta^{13}\text{C} \times \text{C/N}$ proposto por Meyers	23
Figura 3: Relações estruturais entre os hidrocarbonetos	26
Figura 4: Representação estrutural de alguns HPAs	36
Figura 5: Terminal TESOL da Petrobrás no rio Solimões	45
Figura 6: Área de estudo do Piatam	46
Figura 7: Localização da área de estudo	47
Figura 8: Localização das amostras de sedimento superficiais no rio Solimões antes do terminal Tesol (P1) e depois do terminal Tesol (P2)	48
Figura 9: Localização dos testemunhos no canal de entrada do lago Coari (P4) e dentro do lago em frente a cidade Coari (P5)	48
Figura 10: Coleta de testemunho no Lago Coari	50
Figura 11: Coleta de sedimento superficial no rio Solimões	51
Figura 12: Testemunho sendo fatiado para datação	53
Figura 13: Desenho esquemático de um cromatógrafo à gás	61
Figura 14: Parâmetros físico-químicos da água do Lago Coari: Temperatura($^{\circ}\text{C}$), Condutividade(Us), Ph, Oxigênio Dissolvido(%) e Eh dos sedimentos	72
Figura 15: Porcentagens de areia, silte e argila (em %) nos testemunhos sedimentares P4 e P5.	75
Figura 16: Distribuição vertical do conteúdo de carbono, nitrogênio (em %), relação C/N e densidade aparente (g/cm^3) no perfil sedimentar P4	78
Figura 17: Distribuição vertical do conteúdo de carbono, nitrogênio, relação C/N e densidade aparente no perfil sedimentar P5	80
Figura 18: Perfil de distribuição COT %, C/N, RAT, IPC e total de <i>n</i> -alcanos (ng/g) ao longo do testemunho	86
Figura 19: Diagrama com distribuição característica da concentração de <i>n</i> -alcanos versus número de carbonos ($n\text{C}_{15} - n\text{C}_{35}$) no testemunho P4	87
Figura 20: Concentração dos <i>n</i> -alcanos no Tesol1	88
Figura 21: Concentração dos <i>n</i> -alcanos no Tesol 2	89
Figura 22: Perfil de distribuição da composição isotópica individual de <i>n</i> -alcanos versus número de carbonos	90
Figura 23: Gráfico relação C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ do lago Coari	91
Figura 24: Cromatograma de íons totais do testemunho P4 no lago Coari (profundidade 12 – 17 cm)	93
Figura 25: Cromatograma de íons totais do testemunho P4 no lago Coari (profundidade 42 – 47 cm)	93

Figura 26: Distribuição vertical de Zn, V, Ni, Cu, Mn(mg/kg), Fe e Al(%) no testemunho P4	96
Figura 27: Distribuição vertical de Zn, V, Ni, Cu, Mn(mg/kg), Fe e Al(%) no testemunho P5	97
Figura 28: Metais normalizados pelo Alumínio (*10000) no perfil sedimentar P4	100
Figura 29: Metais normalizados pelo Al (*10000) no perfil sedimentar P5	100
Figura 30: Decaimento do ^{210}Pb no perfil sedimentar P4	101
Figura 31: Decaimento do ^{210}Pb no perfil sedimentar P5	101
Figura 32: Relação entre os metais e ^{210}Pb no testemunho P5	103
Figura 33: Relação entre os metais e ^{210}Pb no testemunho P5	104
Figura 34: Box plot correlacionando metais e ^{210}Pb no P4	106
Figura 35: Box Plot correlacionando metais e ^{210}Pb no P5	108
Figura 36: Projeção espacial da ordenação dos vetores: (A) das amostras (Tesol 1,2 e Testemunhos 4 e 5) e (B) das variáveis (granulometria, composição elementar, ^{210}Pb e metais traços) nas duas componentes principais para as amostras de sedimentos do Lago Coari	111

LISTA DE TABELAS	PÁG
Tabela 1: Características de alguns dos parâmetros analisados neste estudo	17
Tabela 2: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para organismos fotossintetizantes	23
Tabela 3: Estrutura dos HPAs	35
Tabela 4: Amostragem de sedimento superficial na área de influência direta do terminal do rio Solimões (Tesol)	50
Tabela 5: Amostragem de testemunho de sedimento no lago Coari	52
Tabela 6: Características dos testemunhos	52
Tabela 7: Total de amostras coletadas e localização	53
Tabela 8: Escala de classificação granulométrica utilizada pelo programa computacional Gradislat 10.0 (University of London, UK)	58
Tabela 9: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Ph, OD(%), Condutividade (Us) da água e Eh dos sedimentos.	70
Tabela 10: Granulometria dos sedimentos do testemunho P4. Percentagem total das frações areia, silte e argila.	74
Tabela 11: Granulometria dos sedimentos do testemunho P5. Percentagem total das frações areia, silte e argila.	74
Tabela 12: Granulometria dos sedimentos das amostras superficiais Tesol 1 e Tesol 2 respectivamente. Percentagem total das frações areia, silte e argila.	74
Tabela 13: Valores máximos, mínimos, médias e desvios padrões de COT, NOT(%), C/N e densidade (g/cm^3) e suas respectivas profundidades no perfil sedimentar P4.	76
Tabela 14: Perfil de distribuição COT, NOT (%), C/N e δ (g/cm^3) ao longo do testemunho sedimentar P5.	77
Tabela 15: Resultados de COT(%), NOT(%), C/N e densidade (g/cm^3) nas amostras superficiais Tesol1 e Tesol 2	81
Tabela 16: Resultado analítico das amostras do testemunho P4	85
Tabela 17: Resultados analíticos das amostras superficiais Tesol1 e Tesol 2	88
Tabela 18: Dados da análise isotópica dos <i>n</i> -alcanos individuais em sedimentos do Lago Coari	89
Tabela 19: Concentração de perileno no testemunho P4	92

Tabela 20: Valores médios, máximos, mínimos, desvios padrões, TEL e PEL (em µg/g) para os metais analisados no testemunho P4	98
Tabela 21: Valores médios, máximos, mínimos, desvios padrões, TEL e PEL (em µg/g, e em % para Fe e Al) para os metais analisados no testemunho P5	98
Tabela 22: Concentrações dos metais nas amostras superficiais do TESOL em µg/g, e em % para Fe e Al. TEL e PEL (em µg/g,)	99
Tabela 23: Matriz de correlação entre carbono, C/N, metais e ²¹⁰ Pb analisados na coluna sedimentar P4 (correlações em negrito são significativas p <0,05)	105
Tabela 24: Matriz de correlação entre carbono, C/N, metais e ²¹⁰ Pb analisados na coluna sedimentar P5 (correlações em negrito são significativas p <0,05)	107
Tabela 25: Cargas das componentes principais indicando as percentagens de explicação da variabilidade das variáveis nos sedimentos do Lago Coari	110
Tabela 26: Grupos, amostras, parâmetros e componentes obtidos na ACP	112

Capítulo 1: Introdução

1.1. Motivação

A dissertação está inserida no contexto do projeto *PIATAM*, criado em 2000 sendo um grande programa de pesquisa socioambiental com a finalidade de monitorar as atividades de produção e transporte de petróleo e gás natural oriundos de Urucu, a maior província petrolífera terrestre brasileira, localizada em plena Floresta Amazônica.

O presente estudo visa compreender o funcionamento do Lago Coari através de análises geoquímicas de sedimentos, prevendo a entrada de contaminantes para dentro do lago e o comportamento dos mesmos, caso ocorra algum acidente ambiental na região. Sendo assim, este estudo se baseia na comparação de perfis sedimentares coletados na entrada do Lago Coari, com amostras superficiais coletadas no rio Solimões próximo ao terminal Tesol da Petrobras.

Para tal, deve-se avaliar a dimensão comparativa da acumulação de metais traço e variação de marcadores geoquímicos após o período de construção do terminal TESOL, pois a cidade de Coari convive com o risco potencial de um derramamento de óleo oriundo do Terminal de Coari, no Rio Solimões, que pode se estender ao interior do Lago Coari, dependendo do regime hidrológico prevalecente no momento do acidente ambiental. Sendo assim, o balanço hidrológico entre o rio e o lago durante as diferentes fases do ciclo hidrológico determina a predominância entre os processos de entrada ou saída, registrados na qualidade do material sedimentado e utilizados na confecção de planos de contingências eficazes conforme a época do ano.

Desta forma, considerando a construção do terminal Solimões e seu desenvolvimento nos últimos 15 anos e considerando a preservação do Lago Coari, que não possui fontes

pontuais de contaminantes, exceto a própria cidade; tem-se como hipótese que um possível transporte de material do terminal possa alcançar os sedimentos do Lago Coari. Desta forma as análises químicas realizadas neste estudo poderão validar esta hipótese.

1.2. Objetivos

Através da geoquímica de elementos metálicos e compostos orgânicos em perfis sedimentares na entrada do Lago Coari, avaliar a influência do rio Solimões na origem da deposição sedimentar do mesmo.

O trabalho apresenta como objetivos específicos:

1. Comparar a deposição dos metais (Al, Mn e Fe) e matéria orgânica (biomarcadores, carbono orgânico, nitrogênio total e razão C/N) com possíveis fatores controladores da deposição destes nos diferentes pontos estudados;
2. Determinar comparativamente através do ^{210}Pb a deposição da matéria orgânica e dos metais nos pontos amostrados;
3. Avaliar as variações nos conteúdos de metais (Fe, Al, Pb, Cu, Cd, Ni, Zn e V) e biomarcadores nos perfis sedimentares dos testemunhos coletados no lago, correlacionando-os com suas respectivas fontes;
4. Através da assinatura geoquímica, verificar a influência do rio Solimões na origem da deposição sedimentar do lago Coari.

1.3. Apresentação

O trabalho será apresentado em 7 capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, onde são apresentados a motivação e os objetivos do estudo.

No segundo capítulo, tem-se uma revisão da literatura. No terceiro, foi detalhada a área de estudo (Lago Coari-Amazônia). No quarto, toda a parte experimental encontra-se descrita. O quinto capítulo refere-se aos resultados e discussão dos mesmos. No sexto capítulo, têm-se a conclusão do trabalho, com algumas sugestões para futuros estudos. Por fim, o sétimo capítulo é constituído pelas referências bibliográficas utilizadas ao longo deste estudo.

Capítulo 2: Revisão da literatura

2.1. Sedimentação em ambientes lacustres

Sedimentos lacustres são constituídos de partículas de grande variedade de tamanho, forma geométrica e composição química, que são transportadas pela água, ar ou gelo de pontos de origem nos ambientes terrestres. Posteriormente, tais partículas são depositadas no fundo de rios (dominantemente em locais de correnteza baixa ou nula), lagos, represas, áreas alagáveis (costeiras ou continentais) e oceanos, carreando importantes informações da bacia de drenagem na qual estão inseridos (MUDROCH & MACKNIGHT, 1994; MOZETO, 2004). Devido a integrarem informações locais e regionais, os sedimentos lacustres são considerados como a memória da bacia de drenagem na qual o sistema aquático está inserido (MARGALEF, 1983). Desse modo, constituem verdadeiros arquivos de informações de natureza química, biológica e física (biogeoquímica), com camadas de deposição temporal e seqüencialmente acumuladas (MOZETO, 2006), sendo, freqüentemente, usados como ecossistemas sentinela.

Outros processos importantes na formação de sedimento, que são responsáveis pela liberação e/ou adição de moléculas e íons no ambiente, dependem da composição química e biológica do corpo d'água. Pelo fato de ser formado tipicamente por uma mistura de substâncias depositadas continuamente, o sedimento é considerado um sistema dinâmico e complexo (BAIRD, 1999), e tem sido grandemente utilizado em estudos de identificação, caracterização e de degradação de marcadores moleculares no ambiente (PRINCE *et al.*, 1994; SOCLO *et al.*, 2000; TAM *et al.*, 2001; MENICONI *et al.*, 2002; YUNKER & MACDONALD, 2003; GREWOOD & SUMMONS, 2003).

Os sedimentos, então, são coletados e analisados por representarem os resultados dessa dinâmica lacustre. A troca de elementos entre os sedimentos e a coluna d'água é

de especial interesse devido à sua importância com respeito ao destino de diversos elementos químicos em lagos. A interface sedimento-água caracteriza-se pelo aumento marcante na concentração de partículas e um decréscimo na velocidade do transporte por difusão, comparada com a lâmina de água acima desta interface. Nesse compartimento, a interação das espécies químicas e biológicas na maioria das vezes é intensa. Partículas mais finas do sedimento, que possuem elevada capacidade adsortiva e também maior superfície de contato, interagem com diversos compostos metálicos liberados para a coluna d'água, tornando essa região um local particularmente importante como fonte ou sumidouro desses elementos.

2.2. Matéria orgânica em sedimentos lacustres

A matéria orgânica sedimentar é considerada um dos mais importantes e completos testemunhos de mudanças ambientais, em escala local e global (SUMMONS, 1993). Consiste basicamente de organismos vivos ou mortos, tais como fitoplâncton, zooplâncton, bactérias e fungos, juntamente com fragmentos de plantas superiores e partículas minerais associadas a compostos orgânicos, dentre outras inúmeras fontes (KILLOPS E KILLOPS, 2005). A quantidade de matéria orgânica preservada num sistema lacustre é basicamente o resultado do balanço entre (1) a biomassa produzida dentro do lago (autóctone) e/ou trazida de sua área de drenagem (alóctone) e (2) a quantidade de biomassa alterada e reciclada na coluna d'água e nos sedimentos. O ciclo do carbono nos sistemas lacustres na verdade é muito complexo, envolvendo a interação entre diversas formas de carbono orgânico e inorgânico, particulados e dissolvidos (Figura 1). A matéria orgânica entra nesses sistemas na forma de carbono orgânico dissolvido (COD), e particulado (COP) detrital, sendo originada da complexa mistura de lipídios, carboidratos, proteínas e outros compostos produzidos por organismos que têm vivido nos lagos e em sua bacia de drenagem (MEYERS & LALLIER – VERGÈS, 1999). A

principal fonte de matéria orgânica autóctone nos lagos são os organismos primários, principalmente algas. Evidências moleculares e isotópicas, entretanto, indicam que bactérias químico e fotossintéticas também podem representar uma importante fração da matéria orgânica primária preservada nos sedimentos (KELTS, 1988; MEYERS & ISHIWATARI, 1993; HOLLANDER *et al.*, 1991).

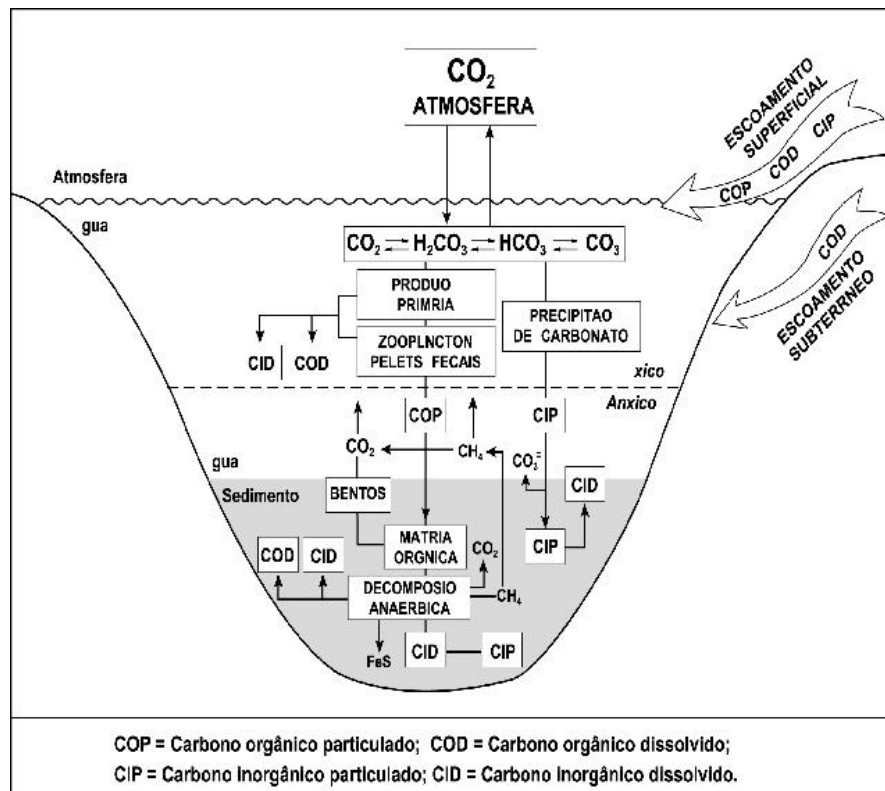


Figura 1: Ciclo do Carbono em lagos (KELTS, 1988)

O grau de preservação da matéria orgânica depende da concentração de oxigênio ao longo da coluna d'água e na interface água/sedimento (DEMAISON & MOORE, 1980). Sob condições óxicas, bactérias aeróbicas e metazoários degradam a biomassa. Já sob condições disóxicas/anóxicas, a ação desses organismos é restringida, e as bactérias anaeróbicas que empregam nitratos e sulfatos como agentes oxidantes passam a ser as

responsáveis pela alteração da matéria orgânica. Em lagos anóxicos de água doce, devido à pouca disponibilidade desses agentes oxidantes (oxigênio, sulfato etc.), a biomassa é alterada principalmente por bactérias metanogênicas (KATZ, 1990). Existem controvérsias sobre a influência do nível de oxigenação sobre o grau de alteração da matéria orgânica, já que experimentos de laboratório reportam taxas similares de decomposição sob condições óxicas ou anóxicas, enquanto estudos geológicos mostram que a taxa de decomposição parece ser significativamente menor sob condições anóxicas (DEMAISON & MOORE, 1980). PETERS & MOLDOWAN (1993) destacam que, entretanto, ao contrário dos experimentos de laboratório, onde não há restrição no suprimento de agentes oxidantes, sob condições naturais esses agentes são supridos principalmente pela ação dos organismos bentônicos que escavam os sedimentos. Como em ambientes anóxicos tais organismos estão ausentes, não há uma renovação adequada dos oxidantes, o que acaba resultando em menores taxas de decomposição e num produto final mais rico em hidrogênio. O tempo de exposição da biomassa ao longo da coluna d'água e na interface água-sedimento também afeta o grau de preservação da matéria orgânica. Enquanto o tempo de trânsito da biomassa entre a superfície e o fundo do lago é reflexo da profundidade e do contraste de densidade entre a água e a matéria orgânica, o tempo de permanência na interface água/sedimento é condicionado principalmente pela taxa de sedimentação. Em lagos, cuja coluna d'água é toda óxica, altas taxas de sedimentação podem auxiliar na preservação da matéria orgânica, retirando-a da interface água/sedimento. Por outro lado, em lagos onde a porção inferior da coluna d'água é anóxica, a matéria orgânica é degradada apenas ao longo da parte óxica da coluna e a taxa de sedimentação não representa um fator tão crítico para sua preservação (KATZ, 1990). Cabe ressaltar que, em ambos os casos (ambiente óxico ou anóxico), altas taxas de sedimentação podem afetar drasticamente o conteúdo orgânico final devido ao efeito de diluição da matéria orgânica pelos sedimentos.

A matéria orgânica presente em sedimentos lacustres constitui usualmente um registro dos processos que ocorrem na coluna d'água e os processos de transporte sofridos pelo material que se deposita. Estudos têm revelado que consideráveis porções de matéria orgânica proveniente de fontes terrestres são transportadas de sua bacia de drenagem até as áreas deposicionais (HEDGES *et al.*, 1988). Este carbono orgânico de origem alóctone é adicionado à matéria orgânica de origem autóctone (ambiente interno do lago), ocasionando um efeito diluído e de mistura. Este incremento do material terrestre interfere diretamente na interpretação de dados de biomarcadores orgânicos moleculares tanto para a reconstrução de paleoambiente como para a avaliação regional e do ciclo global do carbono. O conteúdo da matéria orgânica de sedimentos lacustres fornece informações importantes para interpretar paleoambientes lacustres, histórias das mudanças climáticas e os efeitos do homem em ecossistemas locais e regionais (MEYERS & LALLIER – VERGÈS, 1999).

No ambiente lacustre pode haver mais de 90% de degradação da matéria orgânica entre a superfície do lago e a interface água/sedimento, em contraste com os valores de razão C/N e os valores de $\delta^{13}\text{C}$, que se mantêm relativamente invariáveis. Geralmente as fontes de matéria orgânica que estão presentes nos sedimentos lacustres apresentam-se sob duas formas: uma, como organismos aquáticos, e a outra como restos de plantas oriundos das bacias adjacentes (LALLIER-VERGES *et al.*, 1993., SIFEDDINE *et al.*, 2004).

Além de alterar a densidade real e porosidade dos solos e sedimentos, a matéria orgânica influencia na superfície específica dos materiais, de maneira que cada 1% de matéria orgânica no solo ocasiona um aumento de cerca de 7 m² de sua superfície específica (KIEHL, 1977). Em decorrência disto, outros parâmetros são afetados significativamente, por exemplo, a capacidade de troca catiônica, de adsorção de cátions

e a porcentagem de retenção de água dos solos e sedimentos, os quais também aumentam de acordo com o acréscimo da superfície específica (VERGOTTI *et al.*, 2009).

Durante muitos anos, o estudo de lagos e lagoas foram restritos em função da complexidade de interpretação dos registros obtidos (SIFEDDINE, 1997). Em comparação com o domínio marinho, o domínio continental, através de lagos e turfeiras, possui condições mais favoráveis à deposição com forte taxa de acumulação, permitindo o registro das mudanças ambientais com alta resolução, amplitude e com duração variável (SIFEDDINE, 1997). Os processos biogeoquímicos e físicos que modificam a composição das águas naturais estão relacionados com a distribuição espacial e temporal de determinados traçadores químicos. Estas variações das condições físico-químicas da água podem ser registradas na composição química do sedimento (POURRIOT E MEYBECK, 1995). Assim, as mudanças ambientais, dependendo da taxa de sedimentação, causam a formação de unidades sedimentológicas que fornecem, com base em seu comprimento e sua composição (orgânica e inorgânica), informações sobre a duração e a resolução temporal das características físico-químicas do meio e das condições da bacia de drenagem (POURRIOT E MEYBECK, 1995; ESTEVES, 1998).

A transformação bioquímica da matéria orgânica induzida pelo metabolismo microbiano é fundamental para a dinâmica dos ciclos de nutrientes e do fluxo de energia dos ecossistemas aquáticos (WETZEL, 1983).

As áreas de inundação podem acumular grandes quantidades de matéria orgânica, como resultado de alta produtividade primária associada a baixas taxas de decomposição e exportação. As características hidrológicas são importantes para a produtividade porque a água é o principal meio de transporte dos nutrientes para muitas áreas de inundação. Por outro lado, uma quantidade de carbono orgânico é removida do ecossistema por transporte pela água. A acumulação de carbono orgânico é frequentemente maior em áreas de inundação fechadas que nas planícies de rios em razão da reduzida

decomposição e exportação durante a inundação (BRINSON *et al.*,1981). As áreas de inundação hidrologicamente isoladas têm pouca exportação de matéria orgânica. BRINSON *et al.*,(1981), sugerem que alternância entre períodos úmidos e secos podem conduzir a elevadas taxa de decomposição, enquanto condições anaeróbicas, por causa da inundação constante, são as condições menos favoráveis para a decomposição.

2.3. Comportamento dos metais em sedimentos lacustres

Metais são incorporados aos sedimentos lacustres por deposição atmosférica, pelo aporte de formas particuladas e dissolvidas em águas fluviais e pelo aporte direto de efluentes urbanos e industriais (SALOMONS & FORSTNER, 1984; BARCELLOS *et al.*, 1997). Em lagos pequenos e sem influência antrópica, os metais ocorrem como constituintes em minerais estáveis e geralmente são transportados e acumulados em associação com as partículas em suspensão oriundas de solos e rochas presentes na bacia de drenagem. A distribuição espacial de metais em sedimentos destes corpos d'água deverá ser influenciada principalmente pelas características geológicas e pedológicas locais. Por outro lado, a variação das concentrações de metais em perfis de sedimentos de lagos será devida à variação temporal da contribuição alóctone. Assim, ao estudar as variações superficiais e em profundidade na coluna do sedimento, é possível construir um cenário mostrando a evolução das contribuições alóctones na distribuição de metais em sedimentos de lagos. Análises químicas de perfis ou testemunhos de sedimentos podem representar a chave para a interpretação dos eventos que ocorreram num lago ao longo do tempo. Os elementos maiores (Si, Al, K, Na) respondem pelo maior grupo na matriz dos sedimentos, seguidos pelos elementos químicos na forma de carbonatos (Ca, Mg). Os nutrientes, como carbono orgânico, nitrogênio (N) e fósforo (P), contribuem com cerca de 10% dos sedimentos lacustres recentes. Elementos como manganês (Mn), ferro (Fe) e enxofre (S), estão presentes com cerca de 5% do peso total.

Os elementos traço contribuem com cerca de 0,1%. A maior parte dos metais traço é encontrada associada aos sedimentos de fundo e oferece uma chave excelente para avaliar o grau de poluição de um ambiente lacustre. Da mesma forma, a distribuição horizontal dos sedimentos pode ser usada para avaliar o padrão de transporte e sedimentação desses metais a partir de uma fonte poluente. É necessário enfatizar que o estudo dos sedimentos também inclui espécies biológicas, como organismos microscópicos, que não podem ser convencionalmente separados dos componentes inorgânicos ou da matéria orgânica morta nos sedimentos. Esses microorganismos podem interferir na dinâmica do comportamento químico, implicando na dispersão e acumulação de muitos poluentes nos sedimentos. Geralmente, é difícil estabelecer relações claras entre os efeitos tóxicos agudos ou crônicos sobre a biota e a ocorrência de poluentes específicos nos sedimentos (HÅKANSSON & JANSSON., 1998). Para se ter uma correta interpretação da quantidade de metais que estão presentes nos sedimentos, deve-se distinguir entre os processos de origem natural (geológicos, mineralógicos, hidrológicos e biológicos), daqueles que tem como origem a ação do homem. Com relação a isto, entende-se que um sedimento é geralmente formado por fases sólidas de elementos majoritários: metais (Fe, Al, Ca, Mn), não metais (C, S, Si e P) e elementos-traço (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Ni, etc); precipitados e compostos hidrolisados como: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$; $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ZnSiO_4 . Estes elementos podem estar presentes em altas concentrações, devido a processos diagenéticos ou por contaminação, já que possuem maior tendência a co-precipitar e adsorver no material particulado do que sofrer sedimentação.

Em águas naturais, os sedimentos consistem predominantemente de detritos orgânicos, colóides, células vivas (bactérias e algas) e sólidos inorgânicos, tais como: óxidos e hidróxidos de metais, carbonatos e argilas (AUALITIA & PICKERING, 1988). O Fe, juntamente com o Mn, são elementos considerados carreadores de elementos traço por

meio de mecanismos tais como precipitação (hidróxidos, sulfito e carbonatos) e adsorção, principalmente nas formas de óxidos e hidróxidos (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; ESTEVES, 1998). O estudo da sedimentação, aliado à geoquímica, fornece dados para o entendimento das fontes e de como se comportam os compostos em um determinado ambiente. Desta forma, estudos realizados em regiões temperadas demonstraram a possibilidade de identificação da origem do sedimento lacustre. Em regiões tropicais, as características físico-químicas permitem, por exemplo, que metais menos móveis como Al, Fe, Ti, Mn, Mo, Cr, entre outros, acumulem-se em regiões oxidantes (RODRIGUES-FILHO, 2002). Outros elementos como Cu, Pb, Ni, Co, e Sr ocorrem como elementos-traço e exercem importante papel na fertilidade dos solos. Estes elementos, assim como elementos maiores, apresentam concentrações que dependem da composição original da rocha que formou o solo, dos processos pedogenéticos envolvidos e do clima atuante (PINELLI, 1999).

Além de acumuladores, os sedimentos podem atuar como fonte de nutrientes e contaminantes para a coluna d'água devido a vários processos, como difusão, ressuspensão, bioturbação, dragagem, entre outros (e.g. AUDRY *et al.*, 2004). Assim, estudos de sedimentos contaminados ganharam notoriedade e constituem os objetos centrais de projetos ambientais que passaram a envolver, inclusive, órgãos governamentais de gerenciamento ambiental e a preocupar legisladores (MOZETO, 2004). Na ausência de registros documentais de duração adequada, o registro paleoambiental de sedimentos lacustres pode fornecer evidências de padrões dos estados ecológicos e de poluição do sistema (NORTON & KAHL, 1986) constituindo, freqüentemente, a única solução para responder questões específicas relativas ao impacto e tempo da poluição em um sistema lacustre. De fato, muito do que se conhece sobre as mudanças em longa escala temporal da contaminação de ecossistemas lacustres tem sido decifrada por registros paleolimnológicos (SMOL, 2008). Estudos

estratigráficos também podem contribuir com o levantamento de valores de referência ou naturais de elementos (e.g. nutrientes, metais pesados), imprescindíveis na avaliação do nível de poluição atual dos sedimentos de um ecossistema lacustre (NASCIMENTO & MOZETO, 2008). Podem ainda auxiliar a traçar alvos realistas para remediação ambiental e verificar se os esforços com a remediação estão sendo efetivos (OWENS & WALLING, 2003). Desta forma, o levantamento do registro histórico da deposição de nutrientes e contaminantes em sedimentos pode suprir as lacunas deixadas pela escassez de estudos de longa série temporal, auxiliando assim o gerenciamento de bacias hidrográficas, visando à garantia da quantidade e qualidade da água para o consumo humano, bem como para conservação (ou manutenção) da biota aquática.

Nos sistemas aquáticos, os sedimentos são representados pelos materiais detríticos depositados no fundo dos corpos de água, denominados sedimentos de fundo, e pelos materiais insolúveis em suspensão, denominados materiais particulados. Além disso, conforme mencionado tem sido demonstrado que os sedimentos são excelentes reservatórios ou fontes de metais. Assim, no ambiente aquático, os metais estão distribuídos na fase aquosa (coluna d'água e água intersticial), na fase sólida (suspensa e sedimentada) e nos organismos aquáticos. A troca entre estas fases é dinâmica e varia de um ecossistema para outro. O tempo de residência dos metais nesse ambiente depende de vários processos no meio, os quais promovem a sua fixação ou remobilização. Os metais pesados são elementos que possuem alta densidade específica em comparação a outros materiais comuns (BAIRD, 2002), e alguns elementos essenciais aos seres vivos (e.g. Cu, Fe e Zn) (MANAHAN, 2000), englobando elementos que não apresentam funções biológicas definidas (e.g. Cd, Hg, Pb e As); (SMOL, 2008).

Os sedimentos retêm quantidades significativas de metais tóxicos, na forma precipitada ou complexada, a partir de condições físico-químicas apropriadas. Os metais retidos nos sedimentos de fundo geralmente estão associados à fração granulométrica fina, inferior a

63 µm (FÖRSTNER e WITTMANN, 1983), em decorrência da grande área superficial destas partículas. Esta fração corresponde ao material de granulometria mais fina, mostrando uma grande interação na superfície do mesmo (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983; GATTI, 1997). Na fração acima de 63 mm, que é considerada essencialmente areia, nota-se que o conteúdo de metais decresce linearmente (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981; WETZEL, 1983).

Alguns metais pesados estão entre os poluentes elementares mais perigosos, sendo de particular interesse devido à sua toxicidade a humanos. A maioria dos metais pesados possui grande afinidade com o enxofre e perturbam funções enzimáticas ao formar ligações com grupos sulfato de enzimas. A importância ecológica dos metais pesados está relacionada ao seu potencial de acumulação e toxicidade, uma vez que tais elementos não são biodegradáveis (NURBERG, 1984), sendo que a maioria dos metais, podem ser tóxicos para animais e seres humanos caso suas concentrações sejam suficientemente elevadas (PAIS & JONES, 1997 APUD JURACEK & MAU, 2003). Toxicidade é função de vários fatores, que incluem o tipo de organismo, biodisponibilidade de um metal ou elemento-traço no ambiente e seu potencial de bioacumulação na cadeia alimentar (JURACEK & MAU, 2003).

Os metais chegam aos ecossistemas lacustres naturalmente através de várias fontes, sendo as principais o escoamento superficial e o fluxo subterrâneo de água, que carregam metais oriundos da formação litológica da bacia de drenagem, liberados pela erosão de rochas e outros processos (SMOL, 2008). Antropogenicamente, metais adentram ecossistemas lacustres através da deposição seca e/ou úmida após seu lançamento na atmosfera, seja como gases ou como espécies adsorvidas sobre ou absorvidas em material particulado em suspensão diretamente sobre os corpos d'água ou carregados pelo escoamento superficial (BAIRD, 2002). Por sua vez, tais partículas são lançadas na atmosfera através de atividades humanas, como fundição de minérios, queima de

combustíveis fósseis e variados processos comerciais e de manufatura (SARKAR *et al.*, 2004; SMOL, 2008). Segundo BAIRD (2002), cerca de metade dos metais pesados que entra nos grandes lagos são depositados a partir da atmosfera, sendo esta fonte de particular preocupação, visto que pode provocar contaminação em larga escala (SMOL, 2008). Ainda, esgotos domésticos e industriais e o escoamento urbano contribuem com grande quantidade de metais para o ambiente (STUMM & MORGAN, 1996, SARKAR, 2004), sendo que, em bacias altamente urbanizadas, o escoamento superficial parece ser a fonte mais significativa de metais pesados aos ecossistemas aquáticos (NOVOTNY, 1995). Uma vez na coluna d'água, íons metálicos tendem a se adsorver em partículas finas e em material orgânico com alta superfície específica (DE GROOT *et al.*, 1976; FÖRSTNER & WITTMANN, 1981), sendo posteriormente “arrastados” por estas partículas e depositados em perfis sedimentares (SMOL, 2008). Desta forma, sedimentos freqüentemente possuem concentrações de metais de várias ordens de grandeza maiores que a coluna d'água (ROGNERUD & FJELD, 2001). Apesar de apenas cerca de 40-60% da quantidade de metal contida na coluna d'água ficar realmente retida ao sedimento (NRIAGU & WONG, 1986), os metais em sedimentos podem ser usados para estimar concentrações de *background* ou naturais de metais e reconstruir padrões de contaminação de ambientes aquáticos.

Muitos estudos são realizados com metais traços, inclusive na Amazônia, como indicadores de poluição a partir dos seus níveis de concentração encontrados no ambiente (SILVA, 1996, BARROCAS, 1998, OLIVEIRA, 2002). OLIVEIRA (2002) fez uma avaliação das fases geoquímicas de sedimento superficial em igarapés na cidade de Manaus, onde dentre dos metais analisados (Fe, Mn, Pb, Cr, Zn, Cu e Ni), observou-se que apenas Fe, Mn, Pb e Cr fizeram associação com maior predominância na fase residual, indicando como principal fonte a origem geoquímica natural da região. Metais como o Zn, Cu e Ni com até 1346 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 139 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 818 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente,

estiveram associados principalmente às fases de maior biodisponibilidade (trocável, carbonácea, matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Mn). YAMASOE *et al.* (2000) realizaram trabalho de avaliação da composição química inorgânica das emissões de combustão de biomassa na Amazônia. Os autores mostraram valores estimados de fluxo de emissões globais de grande porte para Zn, Cu e carbono negro, com valores aproximados de 3 Gg ano⁻¹, 1 Gg ano⁻¹ e 2,2 Tg ano⁻¹, respectivamente. Outros autores também encontraram concentrações elevadas de carbono negro e metais em aerossóis na atmosfera e solos na Amazônia (GLASER *et al.*, 2002; MAENHAUT *et al.*, 2002; ARTAXO *et al.*, 2005).

Desta forma, o estudo da associação química das espécies metálicas presentes no sedimento pode dar indicações da liberação destas substâncias na água por processos metabólicos com efeitos tóxicos sob determinadas condições ambientais. Além disso, o conhecimento dos tipos de ligação de diferentes metais no sedimento pode ser a chave para a detecção de fontes específicas de poluição no sistema aquático (FÖRSTNER, 1977).

A tabela 1 apresenta algumas características de alguns dos parâmetros analisados no presente estudo.

Tabela 1: Características de alguns dos parâmetros analisados neste estudo

Elemento	Características gerais	Origem nas águas e fatores de alteração	Inconvenientes e toxicidade
Al	Condições físico-químicas particulares favorecem ou não a solubilidade do íon	Alumínio é abundante nas rochas e minerais. O aumento do seu teor nas águas é decorrente do lançamento de efluentes industriais, esgotos domésticos, resíduos industriais, de mineração e de produtos utilizados na agricultura, bem como através de fontes minerais.	Não é considerado tóxico ou prejudicial à saúde, mas há interesse em se controlar a concentração nas águas de abastecimento público e industrial, para prevenir precipitações e sedimentações.
Cd	É um elemento de elevado potencial tóxico apresentando efeito cumulativo nos organismos aquáticos, e não aquáticos com meia-vida da ordem de 10 anos, podendo, portanto, integrar-se às cadeias alimentares.	Em condições naturais é encontrado nas águas em níveis de traços. A ocorrência de concentrações mais elevadas nas águas está relacionadas ao contato com recipientes e canalizações que contenham este elemento, inclusive plásticas, ao uso de fertilizantes e ao lançamento de despejos industriais de galvanoplastia, de mineração e metalurgia do zinco bem como de processos de combustão.	Em pequenas doses afeta os órgãos reprodutores de alguns animais. No homem, provoca irritação gastrointestinal com ocorrência de vômitos, ataca a medula óssea conseqüentemente redução dos glóbulos vermelhos gerando anemia, causa hipertensão, doenças cardiovasculares, diminuição da massa óssea, retardado do crescimento em crianças, prejudica a capacidade excretora dos rins.
Cu	Em pequenas concentrações participa dos processos metabólicos e sua ausência pode causar anemia	Ocorre em águas naturais em pequenas concentrações. Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, do lançamento de despejos industriais e do desgaste de canalização de cobre	Causa sabor às águas de abastecimento. Concentrações elevadas são danosas para os organismos aquáticos, podendo ocasionar problemas de fígado no homem (doença do Willson).
Fe	Existe em grande quantidade na natureza, sendo encontrado em solos e minerais principalmente na forma de óxido férrico insolúvel e sulfeto de ferro, solúvel em água na presença de dióxido de carbono. Pode também ocorrer como carbonato de ferro, fracamente solúvel. Nas águas superficiais pode ser encontrado sob as formas bivalentes (ferro ferroso) e trivalentes (ferro férrico), como solução, colóide, suspensão ou em complexos orgânicos e minerais.	Em águas não poluídas, seu teor varia muito em função da litologia da região e do período chuvoso, quando pode ocorrer o carreamento de solos com teores de ferro mais elevados. Pode ocorrer em maiores concentrações devido à drenagem de áreas de mineração, ou ao lançamento de efluentes industriais de metalurgia ou de processamento de metais.	Confere sabor e coloração avermelhada às águas. Sua presença causa depósitos em tubulações. Pode causar manchas em aparelhos sanitários e em roupas durante a lavagem. Pode causar problemas no sistema de distribuição e promover o crescimento de ferrobactérias, causando vômito, prejudicando ao fígado e aos rins.

Elemento	Características gerais	Origem nas águas e fatores de alteração	Inconvenientes e toxicidade
Mn	Está presente em quase todos os solos, principalmente na forma de dióxido de manganês, insolúvel em águas que contenham dióxido de carbono. Sob condições anaeróbicas, o dióxido de manganês é reduzido para as formas solúveis.	Em águas naturais podem ocorrer em pequenas concentrações devido à lixiviação de minerais e solos. Maiores concentrações decorrem dos lançamentos de efluente industrial.	Confere sabor, coloração marrom e turbidez às águas, além de formar depósitos em tubulações.
Ni	É um elemento utilizado na produção de várias ligas, na fabricação de moedas, magnetos, baterias de acumulação, etc.	Maiores concentrações provêm de efluentes de fábricas de tintas e de processos de galvanoplastia.	A ingestão de sais solúveis pode provocar alergia, náuseas, vômitos, diarreia e desordem respiratória.
Pb	É um metal tóxico ao homem e animais. O chumbo ingerido é absorvido parcialmente pelo organismo; entretanto, o contido no ar inspirado é absorvido rápida e completamente pelos pulmões. Entrando na corrente sanguínea distribui-se por todo o organismo.	Em condições naturais apenas traços são encontrados nas águas, da ordem de $0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ ou menos. Maiores concentrações são decorrentes da contaminação por efluentes de indústrias ou minas, ou como resultado da ação corrosiva em canalizações contendo este metal.	Apresenta poder cumulativo no organismo. Quando assimilado pode desencadear uma série de perturbações: danos ao sistema nervoso central, podendo ocasionar epilepsia, convulsões e paralisia; redução da capacidade intelectual em crianças; diminuição da resistência frente a infecções; anemia; intoxicação crônica ou saturnismo, que pode levar à morte.

Fonte: SEILER & SIGEL (1988)

2.4. Parâmetros Hidrológicos

A análise de parâmetros tais como condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido e pH são também de grande valia na interpretação dos resultados, pois ajudam caracterizar o ecossistema em questão.

A temperatura é uma variável importante no conhecimento do corpo d'água. Sua medida é necessária para a determinação da densidade e das correntes. Suas principais aplicações ecológicas são a determinação do valor da saturação de gases dissolvidos - principalmente do oxigênio - o cálculo das formas de alcalinidade, a especiação de elementos e, ainda, as operações gerais em laboratório. A temperatura tem um importante papel nos ciclos biogeoquímicos com repercussão em toda a cadeia alimentar (PARANHOS *et al.*, 1998).

O pH raramente é importante por si, e sim um indicativo do estado de vários equilíbrios de transferências de prótons que ocorrem em solução. O pH de um sistema natural proporciona uma variável principal na descrição do *status*, por exemplo, do equilíbrio ácido-base, dos processos biológicos e cinéticos e da especiação de elementos traço. O pH da água é usado como ferramenta em algumas determinações químicas de interesse ambiental como as da alcalinidade e do CO₂ e pode ser um indicativo de mudanças no estado fisiológico de um determinado ambiente (poluição e eutrofização). Apesar da maioria dos ambientes naturais terem pH entre 4 e 9, condições extremas desses valores podem ser encontradas (PARANHOS, 1996).

A presença de O₂ (ou oxigênio dissolvido – OD) no meio aquático deve-se à solubilidade desse gás na água, intensificada pela influência de trocas na interface água/atmosfera (ventos, chuvas, ondas, etc) e pela fotossíntese, fornecendo o suprimento de oxigênio disponível nos ambientes aquáticos. Mas conteúdo de OD é considerado como parâmetro não-conservativo de um corpo d'água. O OD é uma das variáveis mais importantes na caracterização ambiental, e seus níveis podem ser usados como indicadores da qualidade da água, onde baixas concentrações do mesmo revelam poluição ou degradação (PARANHOS, 1998; SILVA, 2002).

A condutividade depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 µS/cm indicam ambientes impactados.

2.5. Indicadores Limnológicos

A composição da matéria orgânica de um lago inclui uma grande variedade de indicadores elementares, isotópicos e moleculares que podem ser usados para

reconstruírem o ambiente de um lago, assim como seu entorno (MEYERS, 1994, 1997, 2003; SIFEDDINE *et al.*, 2001, 2003, 2004).

A determinação da granulometria do sedimento permite analisar as condições ambientais sob as quais este material foi depositado. Por exemplo, um ambiente com uma hidrodinâmica menos turbulenta irá favorecer a deposição de um material sedimentar mais fino (IRION *et al.*, 2006), assim como um ambiente com mais energia é capaz de transportar sedimentos mais grossos.

2.6. Composição elementar do Carbono e do Nitrogênio (C/N)

Segundo MARTINELLI (2009), o carbono constitui cerca de 40 a 50% da matéria orgânica viva, influenciando grandemente o ciclo biogeoquímico de outros elementos importantes, como o nitrogênio e oxigênio.

A utilização da razão molar do carbono orgânico em conjunto com o nitrogênio (Razão C/N) tem sido amplamente empregada em amostras ambientais na caracterização do aporte de matéria orgânica para o ambiente aquático. Esta razão pode fornecer informações sobre a natureza e origem da matéria orgânica, distinguindo fontes marinhas e terrestres (MEYERS, 1997).

Desta forma, os valores da razão C/N de sedimentos lacustres, podem ser usados para distinguir os dois principais tipos de matéria orgânica:

1. As algas lacustres: sem estrutura celulósica, ricas em proteínas, com razões entre 4 e 10,
2. As plantas vasculares: com estrutura celulósica, apresentando razões ≥ 20 (MEYERS 1994).

3. Para valores entre 10 e 20, têm-se uma mistura de algas lacustres e plantas terrestres.

2.7. Composição isotópica do carbono

O uso de isótopos estáveis em estudos ambientais baseia-se no fato de que a composição isotópica varia de uma forma previsível, conforme o elemento se move entre os compartimentos dos ecossistemas (MARTINELLI, 2009).

A composição isotópica do carbono é muito sensível às alterações físico-químicas e biológicas do meio, o que permite inferir sobre mudanças na disponibilidade de nutrientes e identificar as diferentes fontes da matéria orgânica.

O carbono possui dois isótopos estáveis, o ^{12}C e o ^{13}C . Na natureza, os isótopos “mais leves”, ou seja, com menor massa atômica, são mais abundantes que os isótopos de maior massa atômica, que são mais raros (MARTINELLI, 2009). A abundância relativa de ^{12}C e ^{13}C na natureza é de cerca de 98,89% e 1,11 %, respectivamente (PETERS *et al.*, 2005). Compostos carbônicos de origem biológica são relativamente enriquecidos no isótopo mais leve, enquanto que o isótopo mais pesado é retido nas formas principais de carbono inorgânico (carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono).

A composição isotópica da matéria orgânica é normalmente expressa por valores delta (δ) (por mil ou ‰) em relação a um padrão, normalmente o PDB (Formação Pee dee Belamite) (PETERS *et al.*, 2005), expressa pela relação entre o isótopo raro (mais pesado) e o isótopo mais abundante (mais leve) - $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. A composição isotópica é calculada segundo a fórmula:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ amostra} - \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ padrão} \right) / \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \text{ padrão} \right] \times 1000$$

O valor δ para o carbono é uma medida conveniente para descrever pequenas variações na abundância relativa do ^{13}C na matéria orgânica. Por definição, o valor da relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para o PDB é igual a 88,99 e o $\delta^{13}\text{C}$ é igual a 0‰. Portanto, um valor $\delta^{13}\text{C}$ negativo implica que a amostra tem depleção do isótopo pesado em relação ao padrão, já um valor positivo significa que a amostra é isotopicamente enriquecida no isótopo pesado em relação ao padrão (PETERS *et al.*, 2005).

As plantas, com diferentes vias de fixação do carbono, discriminam o CO_2 durante a fotossíntese, como consequência da diferente cinética bioquímica das moléculas contendo o ^{13}C e o ^{12}C (O LEARY, 1988). A variação isotópica natural em seres vivos resulta do mecanismo de assimilação de carbono durante a fotossíntese. As plantas terrestres, de acordo com seu padrão de fracionamento isotópico, podem ser divididas em 3 grupos fotossintéticos principais: C3, C4 e CAM.

Plantas com via fotossintética C3 (vegetações arbóreas e arbustivas) discriminam o ^{13}C e incorporam preferencialmente o ^{12}C , resultando em valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre - 38 a - 24 ‰. Já as plantas C4 (gramíneas) não discriminam o ^{13}C , apresentando valores de $\delta^{13}\text{C}$ maiores, entre -15 e -11 ‰ (MARTINELLI, 2009). A maioria das plantas do tipo CAM (plantas suculentas - cactáceas e bromeliáceas) apresenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ típicos de plantas C4, dependendo das condições ambientais. Contudo, sob certas condições ambientais e em alguns estágios de desenvolvimento, algumas espécies CAM facultativas podem trocar o modo fotossintético para C3.

Deste modo, a matéria orgânica apresentará valores de assinatura isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ característica, em função de sua origem (PRAHL *et al.*, 1995), sendo possível a utilização dessa ferramenta como traçador de fonte de carbono. A Tabela 2 apresenta resumidamente os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para cada grupo de organismos fotossintetizantes.

Tabela 2: Valores de $\delta^{13}\text{C}$ para organismos fotossintetizantes (BOUTTON *et al*, 1991)

Grupo de vegetais	Grupo fotossintético	Valores de $\delta^{13}\text{C}$
Vegetações arbóreas e arbustivas	C3	-38 a - 24‰
Gramíneas	C4	-15 a - 11‰
Suculentas	CAM	-15 a - 11‰
Fitoplâncton	-	-24 a -18‰

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das plantas C3 e C4 podem ser utilizados em simultâneo com os valores da razão C/N de algas e plantas vasculares para auxiliar na identificação das principais origens da matéria orgânica sedimentar. Para isto existe um diagrama, proposto por MEYERS (1994) e representado na Figura 2. No entanto, estes valores devem ser utilizados como guia, onde desvios podem ocorrer como consequência de variações na composição bioquímica, modificações diagenéticas, entre outros (MEYERS, 2003).

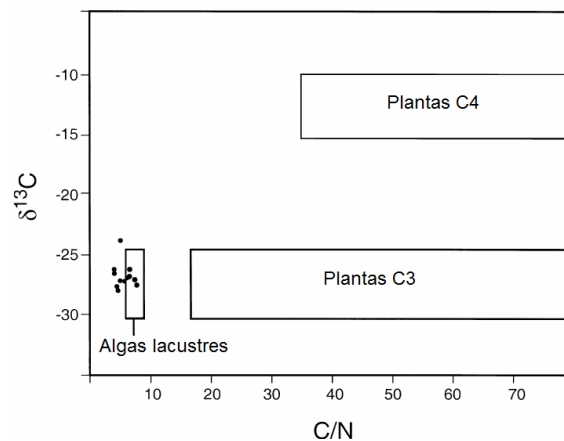


Figura 2: Diagrama $\delta^{13}\text{C} \times \text{C/N}$ proposto por Meyers (MEYERS, 2003).

2.8. Marcadores Biológicos

O petróleo apresenta milhares de compostos diferentes, formando uma mistura muito complexa. Entre os principais componentes estão os hidrocarbonetos que chegam a atingir 98% da composição total. Enxofre, nitrogênio e oxigênio são os constituintes menores mais importantes. Há ainda metais traço como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio.

Os hidrocarbonetos do petróleo compreendem os n-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos, e aromáticos. Entre esses os predominantes são os n-alcanos e os alcanos com cadeia ramificada. Esses compostos contêm quantidades de carbono que variam de 1 até 78 átomos em alguns tipos de petróleo. Os marcadores biológicos, ou biomarcadores, são uma classe de compostos orgânicos detectados na geosfera cujo esqueleto orgânico básico sugere inequívoca ligação com precursores orgânicos naturais presentes em organismos contemporâneos. Como as modificações estruturais dos biomarcadores são sistemáticas e seqüenciais, é possível correlacionar de forma clara o precursor biológico com o composto geológico encontrado em rochas sedimentares e petróleos (PHILP, 1985).

A presença, distribuição, abundância relativa e até variações na estereoquímica de determinados compostos em amostras de óleo, rocha ou sedimento funcionam como uma espécie de "impressão digital", fornecendo informações sobre sua origem, ambiente deposicional, estágio de maturação térmica e de biodegradação, etc. Por esta razão, a análise de biomarcadores se tornou uma das ferramentas mais importantes na avaliação de sistemas petrolíferos, permitindo, por exemplo, a realização de correlações óleo-óleo e óleo-rocha, a definição de tendências regionais de alteração de óleos, entre outras (PHILP, 1985; PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Três características distinguem os biomarcadores entre alguns compostos orgânicos (PETERS *et al.*, 2005):

- têm estruturas compostas por sub-unidades, indicando que seus precursores eram de organismos vivos;
- é comum haver biomarcadores precursores semelhantes. Estes organismos podem apresentar em abundância ou dispersos;
- as principais características estruturais para a identificação dos biomarcadores são a estabilidade química durante a sedimentação e o período de soterramento.

A distribuição de biomarcadores nos óleos e sedimentos contém uma reserva única de informações sobre os processos biogeoquímicos do passado geológico e como estes processos responderam a mudanças ambientais. Isto ocorre parcialmente pela informação da fonte que ele fornece e também pela menor sensibilidade às alterações e destruição, embora não sejam imunes à diagênese (EGLINTON, 1963). Tais compostos possibilitam a avaliação geoquímica de processos do passado, fornecendo base para interpretações detalhadas em relação do ambiente presente.

2.9. Hidrocarbonetos

São compostos orgânicos constituídos por átomos de carbono e hidrogênio arranjados em configurações estruturais variadas. De um modo geral são divididos em alifáticos e aromáticos e diferem-se pelo padrão de ligações carbônicas. A Figura 3 apresenta as relações estruturais entre os hidrocarbonetos (Silva, 2002).

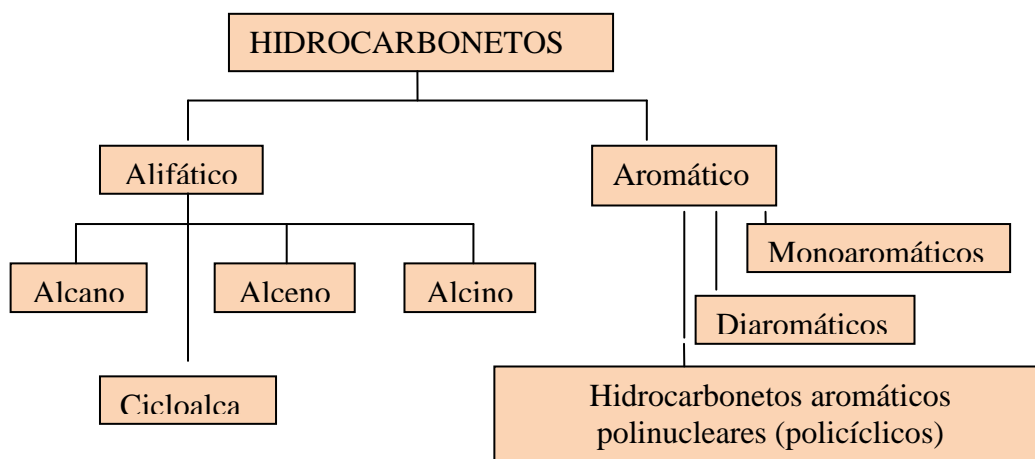


Figura 3: Relações estruturais entre os hidrocarbonetos (SILVA, 2002).

Os hidrocarbonetos alifáticos compreendem o grupo dos alcanos (cicloalcanos), alcenos e alcinos, conforme o tipo de ligação apresentada entre os átomos de carbono, simples, dupla, ou tripla ligação respectivamente. Os alcanos também apresentam estruturas cíclicas sendo conhecidos como cicloalcanos, cicloparafinas ou naftenos.

Os hidrocarbonetos aromáticos são representados pelos monoaromáticos, como os benzenos, toluenos, etilbenzenos e xilenos, e os poliaromáticos (HPAs), formado pela fusão de dois ou mais anéis de benzeno. Como por exemplo, o antraceno, pireno e fenantreno (SILVA, 2002).

Este estudo baseia-se nas análises dos hidrocarbonetos saturados e nos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

➤ Saturados

Quando inexitem duplas ou triplas ligações entre os átomos de carbono da molécula, ou seja, as ligações entre os átomos de carbono são feitas apenas por ligações simples. Desta forma, a molécula possui o número máximo de átomos de hidrogênio em sua composição.

Estes compostos podem ser lineares, a exemplo dos *n*-alcanos, ramificados, a exemplo dos isoprenóides (pristano e fitano) e cíclicos, a exemplo dos terpanos e esteranos.

Os hidrocarbonetos lineares, principalmente os *n*-alcanos, são os componentes principais do petróleo, pois um petróleo bom do ponto de vista comercial é aquele que apresenta grande abundância de *n*-parafinas. Os compostos lineares podem fornecer informações importantes sobre a origem da matéria orgânica, biodegradação e maturidade térmica do óleo.

Os *n*-alcanos de origem biogênica apresentam preferencialmente compostos com cadeias com número ímpar de carbono. Os *n*-alcanos de origem terrestre são derivados de ceras cuticulares de plantas superiores, constituídas por compostos de cadeias moleculares longas entre 23 e 33 carbonos, predominando os compostos C₂₇, C₂₉ e C₃₁ (VOLKMAN *et al.*, 1997; FARRINGTON & MEYERS, 1975). O fitoplâncton produz hidrocarbonetos com menor peso molecular, com cadeias carbônicas variando entre 15 e 21 carbonos, com predomínio dos compostos C₁₅ e C₁₇ (NRC, 1985; YOUNGBLOOD *et al.*, 1971).

Os *n*-alcanos de origem fóssil apresentam as mais variadas composições, dependente da fonte específica (petróleo bruto ou derivados de petróleo). De acordo com as condições físico-químicas, organismos precursores e local de formação resulta na formação de diferentes tipos de petróleo. Os hidrocarbonetos de origem petrogênica apresentam *n*-alcanos sem predominância de cadeia com número ímpar ou par de carbonos. Portanto, a ausência de predominância ímpar/par é utilizada na geoquímica ambiental para auxiliar na identificação de sedimentos contaminados por petróleo ou derivados (BOURBONNIERE *et al.*, 1997).

Os alcanos analisados por CG-EM podem ser monitorados através do cromatograma de massas do íon *m/z* 85. Seus espectros de massa apresentam como características a

ocorrência de grupos de picos espaçados de 14 unidades de massa correspondendo a acréscimo de CH_2), onde os picos $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ são os mais abundantes. Em um grupo de íons relativos a espécies homólogas, as abundâncias diminuem gradualmente com o aumento das massas e, assim, de um modo geral, esses compostos apresentam íons moleculares pouco abundantes.

Nos processos de biodegradação, os *n*-alcanos são os primeiros compostos consumidos pelas bactérias.

Os alcanos isoprenóides, que por sua vez pertencem ao grupo dos alcanos ramificados, são cadeias carbônicas alquiladas, caracterizadas por uma estrutura molecular derivada do isopreno. (PETERS E MOLDOWAN, 1993; FIGUEIREDO 1999). Segundo GASSMANN (1981), o fitol, molécula constituída de múltiplos da estrutura básica do isopreno, é um álcool constituinte da clorofila. Sua degradação produz uma série de alcanos isoprenóides acíclicos, desde o C_{11} metilados até o pristano C_{19} e o fitano C_{20} (PETERS E MOLDOWAN, 1993). Além da degradação do fitol, o pristano e o fitano podem ser originados através da diagênese ou de fontes biogênicas, tais como organismos marinhos que contenham fitol em sua composição (fitoplâncton, zooplâncton e bactérias), os quais produzem sempre pristano em maior quantidade (UNEP/IOC/IAEA, 1992; LE DRÉAU *et al.*, 1997, VOLKMAN *et al.*, 1992). Os isoprenóides constituem ainda a principal classe de alcanos ramificados presentes no petróleo, onde também se encontram pristano e fitano. Entretanto, estes dois compostos de origem petrogênica são originados aproximadamente na mesma proporção, diferentemente dos de origem biogênica que apresentam maior quantidade de pristano (BOULOUBASSI, 1990). Como regra, uma alta razão pristano/fitano ou a predominância de um só isoprenóide (como o pristano) indica uma fonte biogênica (UNEP/IOC/IAEA, 1992; STEINHAUER & BOEHM, 1992); a razão pristano/fitano semelhante a 1 indica sedimentos contaminados por petróleo e seus derivados. (VOLKMAM *et al.*, 1992).

Além disso, a razão pristano/fitano é considerada por PETERS & MOLDOWAN (1993) como o melhor indicador de condições anóxicas, particularmente quando os teores de enxofre e porfirinas são elevados. Segundo os autores, as variações na razão pristano/fitano poderiam indicar flutuações no processo de oxidação, durante os estágios iniciais de decomposição da clorofila. A partir daí, sugeriram que a razão poderia ser usada para indicar diferentes tipos de ambientes. As altas razões indicariam um ambiente oxidante, terrestre, e as baixas, um ambiente mais redutor, marinho.

➤ **Razão entre o material Terrígeno e Aquático (RTA) e Índice de Preferência do Carbono (ICP)**

Para melhor avaliar a contribuição de fontes de matéria orgânica lacustre e terrestre em estudos ambientais, pode-se utilizar alguns índices que indiquem essa origem, tais como a razão RTA (razão entre a matéria de origem terrestre e aquática) e o ICP (Índice de Preferência de Carbono).

A razão entre o material terrígeno e aquático (RTA) tem como base a distribuição de n-alcanos de maior e menor peso molecular, onde uma RTA maior que 1, indica o predomínio de matéria orgânica de origem terrestre e uma RTA menor que 1, a predominância de compostos de menor peso molecular, derivadas de fontes aquáticas de matéria orgânica, fitoplanctônica principalmente (BOURBONNIERE & MEYERS, 1996).

$$RTA = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$$

O Índice de preferência do Carbono (ICP) é determinado com base na distribuição de n-alcanos pares e ímpares, podendo ser apresentado na forma de 3 expressões. A expressão global incorpora os n-alcanos na faixa do C₁₅ até o C₃₅, considerando os n-alcanos biogênicos de algas aquáticas e plantas terrestres vasculares e do petróleo e derivados. O IPC, sendo calculado somente com a metade mais baixa da série, terá o

resultado influenciado por n-alcanos biogênicos de algas e bactérias e produtos mais leves de petróleo, como o óleo combustível. Calculando-se o IPC com os n-alcanos mais altos da distribuição, o resultado será influenciado por fontes naturais de plantas terrestres, assim como produtos pesados do petróleo, como o óleo cru e lubrificantes (BOURBONNIERE *et al.*, 1997).

$$\text{IPC} = \frac{1}{2} (\text{ímpares } C_{15} \dots C_{33} + C_{17} \dots + C_{35}) / (\text{pares } C_{14} + \dots + C_{34})$$

onde, valores de ICP variando entre 4 e 7 refletem a presença de hidrocarbonetos biogênicos, enquanto valores próximos a 1, indicam geralmente contaminação por petróleo (BOULOUBASSI, 1990).

➤ **Hidrocarbonetos alifáticos e a origem da matéria orgânica em sistemas lacustres**

Hidrocarbonetos alifáticos são, geralmente, registros robustos da origem da matéria orgânica, devido à sua baixa susceptibilidade à degradação microbiana (MEYERS, 2003). Desta forma a distribuição de *n*-alcanos pode ser utilizada como parâmetro de ambiente deposicional da matéria orgânica, uma vez que podem fornecer informações sobre a origem biológica do petróleo. Plantas terrestres, fitoplâncton marinho e bactérias são os precursores de *n*-alcanos. Geralmente petróleos e sedimentos apresentam uma faixa bastante ampla de *n*-alcanos ($C_{10} - C_{35}$). Os *n*-alcanos contendo mais que 35 átomos de carbono não costumam ser identificados em amostras de petróleo, devido principalmente às limitações da técnica empregada na análise de óleos e sedimentos, CG/MS (Cromatografia gasosa/ Espectrometria de massas), (AQUINO NETO *et al.*, 1994). Segundo BOURBONNIERE & MEYERS (1996), existem três fontes principais de hidrocarbonetos alifáticos para sedimentos de lagos atuais, que são:

- **Autóctone:** composição hidrocarbônica de algas e bactérias fotossintéticas, que são dominadas pelo *n*-C (CRANWELL *et al.*, 1987). A abundância deste composto reflete as taxas de paleoprodutividade lacustre (MEYERS, 2003). A produção de matéria orgânica em alguns ambientes é dominada por macrófitas aquáticas flutuantes e/ou submersas e a distribuição de *n*-alcanos nestas plantas é comumente dominada por *n*-C₂₁, *n*-C₂₃, ou *n*-C₂₅ (FICKEN *et al.*, 2000).
- **Alóctone:** Contribuições de hidrocarbonetos oriundos de plantas vasculares terrestres, que contêm grandes proporções de *n*-C₂₇, *n*-C₂₉, *n*-C₃₁ na cera que as revestem (EGLINTON & HAMILTON, 1963, 1967; CRANWELL, 1973; CRANWELL *et al.* 1987; RIELEY *et al.*, 1991 apud BOURBONIERE & MEYERS, 1996; MEYERS, 2003). A abundância destes compostos reflete a quantidade de matéria orgânica transportada para o ambiente lacustre proveniente das áreas circunvizinhas (MEYERS, 2003). Segundo CRANWELL (1973) apud MEYERS (2003), quando há predomínio de gramíneas na bacia de drenagem, o *n*-alcano que domina no sedimento é o C₃₁, ao contrário de bacias de drenagem dominadas por árvores, onde os principais *n*-alcanos encontrados no sedimento são o C₂₇ e C₃₁.
- **Resíduos de petróleo:** comuns em sedimentos lacustres de áreas urbanas e suburbanas. Hidrocarbonetos oriundos de petróleo podem ser distinguidos de hidrocarbonetos de origem biológica por duas características (BOURBONIERE & MEYERS, 1996): (I) ausência do encadeamento ímpar de carbonos característico de hidrocarbonetos de origem biológica; (II) presença de amplitude molecular bastante diversificada (mais que as contidas em amostras biológicas), que não pode ser separada nem mesmo por cromatografia gasosa capilar de alta resolução, à qual se atribui o termo UCM, do inglês, *Unresolved Complex Mixture*.

➤ **Hidrocarbonetos aromáticos**

Os hidrocarbonetos aromáticos são formados por pelo menos um anel aromático e podem ser separados em dois grupos: os compostos monoaromáticos e os poliaromáticos, também chamados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

➤ **HPAS (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos)**

Também conhecidos como “polinucleares”, são hidrocarbonetos cujas moléculas possuem entre dois e sete anéis aromáticos condensados ou fundidos. Os HPAs têm recebido atenção especial em amostras ambientais de sedimento e biota devido à sua ação tóxica prejudicial para o ambiente (BAUMARD *et al.*, 1998; WITT, 1995; BOULOUBASSI & SALIOT, 1993; NEFF, 1979). São uma classe de poluentes orgânicos que continuamente são introduzidos no ambiente, principalmente como resultado da combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima da biomassa, além de estarem presentes na composição química do petróleo e derivados. Apresentam-se com dois ou mais anéis aromáticos associados, ligados por átomos de carbono e hidrogênio, às vezes apresentando elementos como S, N e O em sua estrutura. Suas propriedades (químicas e físico-químicas) são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (COSTA & CARREIRA, 2005). Os HPAs de baixo peso molecular (dois e três anéis) têm uma toxicidade aguda significativa, enquanto alguns HPAs de mais alto peso molecular (quatro a seis anéis) são potencialmente carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (NEFF, 1979; WITT, 1995). As alterações térmicas de baixa temperatura da matéria orgânica, como na formação de combustíveis fósseis, resultam em HPAs com 2 ou 3 anéis na estrutura e uma grande proporção de alquilados homólogos. Opostamente, altas temperaturas de combustão produzem HPAs com 4, 5 ou 6 anéis na estrutura e um mínimo de produtos alquilados. Alguns HPAs, entretanto, ocorrem naturalmente em minerais (e.g. coroneno) e outros (e.g. perileno) são sintetizados por organismos, como

bactérias, algas e fungos. Os aportes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) provenientes de processos naturais são geralmente baixos quando comparados com aqueles provenientes de fontes antropogênicas (WITT, 1995). Vários processos naturais e antropogênicos ocasionam a formação de HPAs. Entretanto, as contribuições antropogênicas usualmente ultrapassam as naturais, sendo as atividades humanas responsáveis pelo aumento das emissões globais desses compostos nos últimos 100 anos (FERNÁNDEZ *et al.*, 2000). Contribuições de HPA de origem natural ao ambiente são limitadas, sendo restritas às queimadas florestais espontâneas (JENKINS *et al.*, 1996 apud BOUROTTE *et al.*, 2005) e emissões vulcânicas (BOUROTTE *et al.*, 2005). As principais fontes antropogênicas de HPA ao ambiente incluem a combustão incompleta de combustíveis fósseis, queimadas florestais, entrada direta (acidental) de óleo mineral, uso de creosoto como preservante de madeira, motores de exaustão a gasolina e em especial os de combustão a diesel, o alcatrão da fumaça de cigarro, a superfície de alimentos chamuscados ou queimados, a fumaça da queima de madeira ou carvão, processos de gaseificação e liquefação de carvão mineral, incineração de lixo, produção de coque, carbono preto, carvão, piche, asfalto, o craqueamento do petróleo e outros processos de combustão, nos quais o carbono ou o combustível não são completamente convertidos a CO ou CO₂ (MCREADY *et al.*, 2000; SCHWARZENBACH *et al.*, 2003). O crescente uso de combustíveis fósseis, como consequência do aumento da população, do desenvolvimento industrial, da alta taxa de urbanização e do tráfego veicular durante as últimas décadas, tem causado aumento na emissão de HPA para a atmosfera (BOUROTTE *et al.*, 2005). HPAs são altamente conhecidos por seu potencial tóxico a humanos e outros animais, ampla distribuição geográfica e degradação lenta (TOMASZEWSKI *et al.*, 2006). Devido a essa última característica, são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POP) (ZHU *et al.*, 2007). Do ponto de vista da saúde humana, alguns HPAs (e.g. benzo(a)pireno) são carcinogênicos bastante potentes

(SCHWARZENBACH *et al.*, 2003), sendo classificados como poluentes prioritários pela USEPA e pela União Européia devido ao seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico (ZHU *et al.*, 2007). A fim de exemplificar, os HPAs antraceno e fenantreno são poluentes associados à combustão incompleta, especialmente de madeira e carvão, sendo também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo das plantas industriais que convertem o carvão em combustível gasoso e pelas refinarias de petróleo e xisto (BAIRD, 2002). Devido a seu caráter altamente hidrofóbico e à alta estabilidade dessas moléculas, os HPAs tendem a se acumular no sedimento ao entrarem em um sistema aquático (SCHWARZENBACH *et al.*, 2003), fornecendo uma fonte contínua de contaminação para a coluna d'água e à biota aquática (TOMASZEWSKI *et al.*, 2006). Assim, sedimentos lacustres são bons compartimentos ambientais para registrar o histórico da poluição gerada por este tipo de moléculas como, por exemplo, o registro de queimas como consequência de atividades humanas.

Em 1997, a ATSDR (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) e USEPA (*Environmental Protection Agency of United States*) divulgaram uma lista, conhecida como CERCLA Priorit List (*Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act*), de substâncias potencialmente tóxicas para os organismos aquáticos e seres humanos. A partir dessa lista de 1997, a EPA passou a priorizar 16 HPAs em seus estudos. Desde 2005, os HPAs ocupam o 7º lugar na lista, sendo que benzo[a]pireno e benzo[b]fluoreteno são os mais importantes por seus efeitos na saúde. A Tabela 3 apresenta a estruturados 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.

Tabela 3: Estrutura dos HPAs (Martins, 2005)

Compostos	Peso Mol.	Pto. Fusão	Pto. Ebulição	Pt Vapor	Coef. Oc/W	Sol. H₂O	Const. Henry
<i>Naftaleno</i>	128,17	81	217,9	10,4	3,4	3,17x10 ⁴	4,89x10 ⁻²
<i>Acenafitileno</i>	152,20	92-93	-	8,9x10 ⁻¹	4,07	-	1,14x10 ⁻³
<i>Acenafteno</i>	154,21	95	279	2,9x10 ⁻¹	3,92	3,93x10 ³	1,48x10 ⁻²
<i>Fluoreno</i>	166,22	115-116	295	8x10 ⁻²	4,18	1,98x10 ³	1,01x10 ⁻²
<i>Antraceno</i>	178,23	216,4	342	8x10 ⁻⁴	4,5	73	7,3x10 ⁻²
<i>Fenantreno</i>	178,23	100,5	340	1,6x10 ⁻²	4,6	1,29x10 ³	3,98x10 ⁻³
<i>Fluoranteno</i>	202,26	108,8	375	1,2x10 ⁻³	5,22	260	6,5x10 ⁻⁴
<i>Pireno</i>	202,26	150,4	393	6x10 ⁻⁴	5,18	135	1,1x10 ⁻³
<i>Benzo(a)antraceno</i>	228,29	160,7	400	2,8x10 ⁻⁵	5,61	14	-
<i>Criseno</i>	228,29	253,8	448	8,4x10 ⁻⁵	5,91	2,0	-
<i>Benzo(a)fluoranteno</i>	252,32	168,3	481	6,7x10 ⁻⁵	6,12	1,2	5,1x10 ⁻⁵
<i>Benzo(j)fluoranteno</i>	252,32	165,4	480	2x10 ⁻⁶	6,12	2,5*	-
<i>Benzo(k)fluoranteno</i>	252,32	215,7	480	1,3x10 ⁻⁷	6,84	0,76	4,4x10 ⁻⁵
<i>Benzo(a)pireno</i>	252,32	178,1	496	7,3x10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4x10 ^{-52*}
<i>Benzo(e)pireno</i>	252,32	178,7	493	7,4x10 ⁻⁷	6,44	5,07	-
<i>Perileno</i>	252,32	277,5	503	-	5,3	0,4	-
<i>Benzo(g,h,i)perileno</i>	276,34	278,3	545	1,4x10 ⁻⁸	7,10	0,26	2,7x10 ^{-5*}
<i>Indeno(1,2,3-c,d)pireno</i>	276,34	163,6	536	1,3x10 ^{-1*}	6,58	62	2,9x10 ^{-52*}
<i>Dibenzo(a,h)antraceno</i>	278,35	266,6	524	1,3x10 ^{-1*}	6,50	0,5 [#]	7x10 ⁻⁸
<i>Coroneno</i>	300,36	439	525	2x10 ⁻¹⁰	-	5,4	0,14

- * valor a temperatura de 20°C; # valor a temperatura de 27°C;

- P. Mol.: Peso molecular (u.m.a.); Pto. Fus.: Ponto de fusão;

- P. Vapor: Pressão de vapor a 25°C;

- Coef. Oc./W: Coeficiente de partição octanol/água (log Know);

- Sol. H₂O: Solubilidade em água a 25°C (ug/L);

- Const. Henry: Constante de Henry a 25°C(KPa).

Os HPAs podem ser divididos em dois grupos, sendo de baixo peso molecular, aqueles formados por compostos apresentando de 2 e 3 anéis aromáticos (antraceno, acenaftileno, fluoreno, naftaleno e fenantreno) e os de alto peso molecular com 4, 5 e 6 anéis aromáticos fundidos (pireno, fluoranteno, dibenzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)pireno e criseno).

Os compostos de baixo peso molecular não são carcinogênicos para um grande número de organismos marinhos, porém são muito tóxicos. Já os de alto peso molecular são menos tóxicos, mas apresentam alto potencial carcinogênico (CETESB, 2001). A Figura 4 apresenta a estrutura de alguns HPAs.

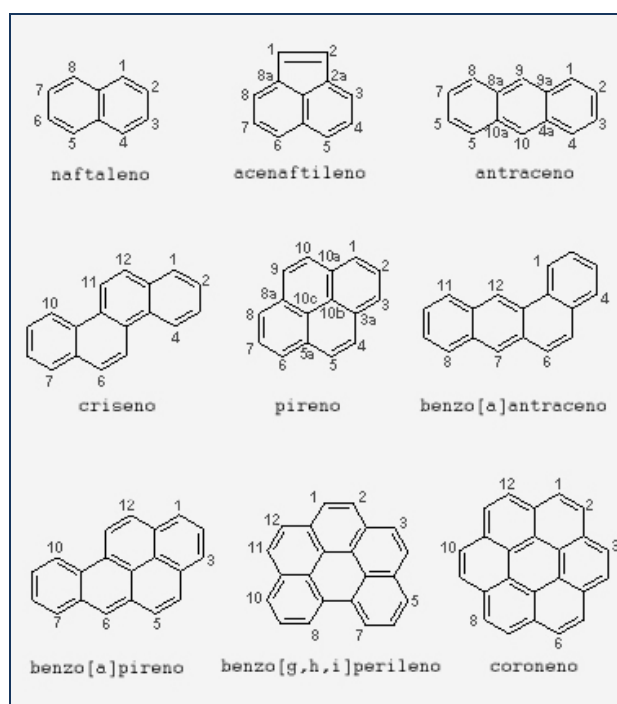


Figura 4: Representação estrutural de alguns HPAs. Fonte: CETESB (2001)

➤ Fontes dos HPAs

• Fontes naturais (biogênicas)

Alguns HPAs são originados a partir de precursores naturais, derivados de processos diagenéticos de marcadores específicos (biosíntese). Em regiões preservadas, as

concentrações de HPAs biogênicos são mais pronunciadas e sua presença pode caracterizar processos de evolução de ecossistemas e /ou indicar ação antrópica. Além da formação diagenética, os incêndios florestais e as exsudações submarinas também contribuem com a presença de compostos biogênicos no meio.

A diagênese recente pode atuar durante o transporte ou deposição da matéria orgânica nos solos ou em sedimento. Certos HPAs são sintetizados a partir de algas ou bactérias e pesquisas mostram que bactérias concentram HPAs, mas não os sintetizam. Como os microorganismos não produzem HPAs, eles podem controlar certas etapas da diagênese da matéria orgânica na formação de compostos biogênicos (WAKEHAN *et al.*, 1980), como a aromatização de precursores de terpenóides ou pigmentos.

Existem vários compostos de origem biogênica no ambiente, a saber: reteno (derivado do ácido abiético, em resinas e ceras de plantas), pimantreno (redução do ácido primário de espécies de Pinus), coroneno (formado no interior de minerais por vênulos hidrotermais) e perileno, que pode ser derivado de vários precursores (e.g. quinonas). O perileno é um HPA de 5 anéis aromáticos, não apresentando alquilação em sua estrutura. Pode ser derivado de transformação diagenética de precursores *in situ* e combustão de material orgânico, além de poder ser encontrado no petróleo.

As elevadas concentrações de perileno em regiões preservadas refletem sua natureza biogênica, portanto, sugerindo precursores terrígenos para o composto. Trabalhos realizados por AIZENSHTAT (1973) encontraram níveis de perileno em sedimentos marinhos ricos em produtos derivados de plantas superiores, sugerindo aporte terrestre. Como visto anteriormente, o perileno pode derivar de pigmentos que são sensíveis à oxidação e à transformação e requer uma sedimentação rápida em ambiente redutor (AIZENSHTAT, 1973)

Por outro lado, WAKEHAM *et al.*, (1979), encontraram quantidades elevadas de perileno em sedimentos onde a influência terrestre era muito pequena, sugerindo precursores aquáticos. Os pigmentos do tipo perihidroxiperilenoquinona podem ser um precursor para a formação de perileno de organismos aquáticos (ORR & GRADY, 1967).

Em regiões urbanizadas e/ou industrializadas, suas concentrações são bem mais baixas devido à influência de compostos característicos de processos de queima de combustíveis fósseis ou de lançamento de efluentes, mas as correlações entre o perileno e os HPAs derivados de combustão não são representativas (PEREIRA, 1999).

Como pode ser observado, as fontes de perileno ainda não foram muito bem esclarecidas, e estudar regiões preservadas e com características diferentes entre si pode elucidar os caminhos de formação e as fontes deste composto no ambiente.

Na literatura, o perileno é bastante usado como marcador geoquímico para aporte biogênico no ambiente.

WILKE *et al.*(2003), relataram altas concentrações de perileno em material particulado da atmosfera e no solo da Amazônia. KRAUSS *et al.*(2005), também relataram níveis elevados de perileno em ninhos de cupins, em plantas e solos da Amazônia Central.

VENKATESAN (1988) associou o perileno à organismos aquáticos, com indicação do precursor originado de diatomáceas.

SILLIMAN *et al.*(1998), ao estudarem sedimentos de lago, encontraram relações do perileno com diferentes origens da matéria orgânica, como fontes terrestres, aquáticas e antropogênicas.

Além do perileno, outros compostos como fenantreno, metilfenantreno e metilantraceno em sedimentos de lagos têm uma origem biológica devido à degradação de material vegetal (SIMONEIT, 2002). O naftaleno tem sido encontrado em regiões onde há presença de flores de Magnolia, plantas lenhosas e ninhos de cupins, como parte de seus sistemas de defesa contra parasitas e invasores (WILCKE, 2000).

➤ **Fontes petrogênicas**

Os HPAs petrogênicos são caracterizados por apresentarem certo grau de alquilação em sua estrutura. Geralmente, a abundância de HPAs no petróleo diminui com o aumento do peso molecular (aumento do número de anéis aromáticos). Em muitos casos, compostos contendo entre um anel (benzeno) a três anéis (fenantreno) e compostos heterocíclicos relatados, tal como dibenzotiofeno, ocorrem.

Os HPAs petrogênicos frequentemente contém um ou mais grupos metil, etil ou ocasionalmente alquil-substituintes mais pesados em um ou mais carbonos aromáticos. Como regra geral, estes HPAs alquilados são mais abundantes que os compostos parentais no petróleo (SPORSOL *et al.*, 1983). Os petrogênicos tendem a ser mais tóxicos para os organismos e estão mais biodisponíveis para a biota. Esta classe é caracterizada pela toxicidade aguda para organismos e está associada à presença de petróleo no ambiente (WANG *et al.*, 1999).

A polaridade da molécula resulta em comportamento que difere dos compostos não polarizados sob algumas condições. O naftaleno e o fenantreno (junto de seus homólogos alquilados) são as classes mais abundantes em amostras contaminadas por petróleo (UNEP/IOC/IAEA, 1991). A presença de grande quantidade de compostos alquilados é representativa de introdução recente de óleo, enquanto que compostos parentais podem inferir processos de combustão e/ou introdução mais antiga.

Os HPAs petrogênicos podem ser introduzidos em derrames acidentais de combustíveis fósseis, através de exploração, produção, transporte, tubulações, descarte de efluentes (industriais e urbanos) e escoamento de água superficial (YUNKER *et al.*, 2000, 2002).

➤ **Fontes pirogênicas**

Os HPAs de origem pirolítica resultam da combustão incompleta da matéria orgânica sob condições de elevada temperatura, baixa pressão e curto tempo de formação. São

formados pela quebra ou rompimento do material orgânico em moléculas menores durante a pirólise e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados (NEFF, 1979). Os processos envolvem a queima de combustíveis fósseis e óleo bruto, incluindo motores veiculares, caldeiras industriais, navios, etc, além de queima de biomassa (NEFF, 1979).

Os HPAs mais abundantes em processos de combustão são fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzopireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e benzo(g,h,i)perileno (BOULOUBASSI & SALIOT, 1993).

Os HPAs pirogênicos são emitidos para a atmosfera na fase gasosa ou particulada e sua deposição é fortemente dependente das partições entre os compartimentos (LIMA, 2004). Alguns desses fatores que podem influenciar a partição incluem: i) pressão do HPA na fase vapor; ii) quantidade de partícula fina na atmosfera; iii) temperatura ambiente; iv) níveis de HPA (BAEK *et al.*, 1991).

➤ **Trabalhos anteriores na região Amazônica**

Nas últimas décadas, vários trabalhos têm demonstrado o potencial do uso de testemunhos sedimentares no resgate de informações pretéritas de ecossistemas ao redor do globo terrestre (e.g. NRIAGU, 1979; HONG *et al.*, 1994, 1996; KÄHKÖNEN *et al.*, 1998; SHOTYK *et al.*, 1996; BOYLE *et al.*, 1998; OWENS & WALLING, 2003; AUDRY *et al.*, 2004). Frequentemente, estudos com essa abordagem, ou seja, estratigráficos, são a única solução para responder questões específicas relativas ao impacto e tempo da poluição em um sistema lacustre (SMOL, 2008).

Dentre os trabalhos em destaque, encontram-se os de ELIAS *et al.*, (1996) e ELIAS & CARDOSO (1996), onde foram estudadas as fontes de transporte de lipídeos no material dissolvido e particulado da plataforma Continental do Amazonas; ELIAS *et al.*, (1996),

que caracterizaram as fontes de material para a Plataforma Continental do Amazonas através da identificação de sesquiterpenóides derivados de plantas terrestres; ELIAS *et al.* (1997) e ELIAS *et al.* (1999), onde foi feita uma abordagem sobre a contribuição de *n*-alcanos e lipídeos acíclicos como marcadores de material terrestre, também proveniente da Plataforma Continental do Amazonas. Os autores citados também abordaram fontes, transporte e processos diagenéticos da matéria orgânica.

VASCONCELLOS *et al.* (1998) estudaram, em amostras coletadas diretamente da queima de biomassa ocorrida em Alta Floresta, a norte do Mato Grosso, os hidrocarbonetos saturados e aromáticos do material particulado da atmosfera, associando-os aos processos de emissão de queimadas, onde encontraram a predominância de *n*-alcanos $n\text{-C}_{23}$ a $n\text{-C}_{33}$ em concentrações variando de 379 a 2003 ng.g^{-1} . Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), também analisados, foram encontrados em 2 a 20 ng.g^{-1} , com predominância de Criseno, B(bjk)Fluoranteno e B(a)Pireno.

FERNANDEZ *et al.* (2000) e ELIAS *et al.* (2000) realizaram estudos de hidrocarbonetos em água e sedimento na foz do rio Amazonas, onde os mesmos mostraram predominância de *n*-alcanos de origem de plantas terrestres, representando a carga continental de biomassa sendo lançada ao Oceano Atlântico.

WILCKE *et al.* (2003) e KRAUSS *et al.* (2005) estudaram a ocorrência de compostos aromáticos naturais em solos, onde o naftaleno e o perileno se apresentam como os HPA de maior destaque nesta região. Tais compostos foram associados à produção biológica, pois ocorreram principalmente em ninhos de cupins, depois em plantas e solos, com concentrações em torno de 3785 ng.g^{-1} para naftaleno e 1109 ng.g^{-1} de perileno nos ninhos de cupins.

Estudos realizados em busca da origem e evolução diagenética da matéria orgânica, associando a ocorrência de HPAs em sedimentos mais a norte no rio Amazonas, traçando seus precursores naturais e os processos de transformação dos compostos orgânicos, encontraram outros compostos marcadores de origem de plantas terrestres derivados de precursores triterpenos *a-amirina* e *lupeol*. O somatório de HPA obtido variou de 200 a 900 ng.g⁻¹ com uma contribuição de 70% de perileno para este valor total (BUDIZINSK *et al.*, 1997).

OLIVEIRA (2007) realizou um estudo sobre a caracterização de marcadores orgânicos relacionados à queima da biomassa Amazônica e sua distribuição geocronológica em testemunhos da região da calha do Solimões, como parte do projeto PIATAM. Nessa pesquisa, onde foram obtidas concentrações de hidrocarbonetos saturados totais no sedimento superficial no trecho Coari-Manaus, variando de 0,82 a 147 µg.g⁻¹. Nas amostras de perfil de sedimento dos lagos Baixio, Preto e Araçá, as concentrações variaram de 3,35 a 122 µg.g⁻¹. Os somatórios de HPA apresentaram variação de concentrações no sedimento superficial de 20,9 a 774 µg.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, onde sua grande contribuição pode ser tanto de origem de material terrestre como aquático. Ocorreu predominância de *n*-alcanos ímpares de maior peso molecular e com maiores intensidades para *n*-C₂₇, *n*-C₂₉ e *n*-C₃₁. Estes compostos são originados de degradação de plantas terrestres, e foram indicados como marcadores em estudos sobre a composição atmosférica em queimadas na Amazônia.

Capítulo 3: Área de estudo

3.1. Planície aluvial do Rio Solimões, Estado do Amazonas, na confluência com o lago de Coari.

A Amazônia, região de interesse desse estudo, apresenta muitas características relevantes que justificam investigações mais detalhadas sobre a composição de substâncias orgânicas presentes em sedimentos de sistemas aquáticos, tanto de origem natural ou antrópica. É a maior floresta tropical que abriga grande biodiversidade e reserva de água doce superficial e subterrânea. No entanto, vem sofrendo com a redução da sua área verde em decorrência de queimadas e desmatamentos. No Amazonas, o rio Solimões tem um papel importante quanto à navegação, sendo a única via de acesso a vários municípios localizados em suas margens.

A Amazônia Central apresenta atividade de transporte de petróleo e gás do terminal da Petrobras no rio Solimões (Tesol - Figura 5) localizado na cidade de Coari, até a capital Manaus, onde fica a refinaria de petróleo. O clima tropical úmido impõe uma biogeoquímica particular à região e, apesar do grande interesse científico na Amazônia, pouco se conhece sobre o reflexo, nos corpos d'água, das atividades de transporte fluvial e das grandes queimadas ocorridas na floresta. Há ainda carência de informações mais detalhadas sobre a presença de substâncias de origem natural que permitam uma melhor discriminação de fontes de hidrocarbonetos. A área de atuação do PIATAM engloba um percurso de 400 km ao longo do rio Solimões, no trecho compreendido entre as cidades de Coari (S03'39", W63'33") e Manaus (03'05", W60'03" - Figura 6). A área de estudo selecionada para o desenvolvimento da presente pesquisa está inserida na planície aluvial do rio Solimões, Estado do Amazonas, na confluência com o lago de Coari.

Esta área de estudo faz parte de umas das regiões na Amazônia mais preservadas em relação à ocorrência de queimadas. No entanto, é provável que comporte, através do

transporte atmosférico, registros das grandes emissões de combustão de biomassa ocorridas a leste e a sul. É uma área de intenso fluxo de embarcações, que também pode gerar registros de marcadores moleculares nos sedimentos. Portanto, o trecho Coari-Manaus constitui uma área estratégica na Amazônia Central, sendo de extrema importância estabelecer uma base de dados de hidrocarbonetos com devidas associações a metais traços, e se compreender a origem e transformações de compostos biogênicos em amostras de sedimentos recentes.

A região de Coari (Figura 7) é caracterizada pela ausência de período seco no ano e por chuvas mais intensas entre dezembro e maio, com totais anuais da ordem de 2300 mm e temperatura média de 26°C. A cobertura vegetal é do tipo floresta tropical densa. A malha hidrográfica da área é formada pelos rios Coari e seus afluentes, o Urucu e o Arauá, que deságuam na margem direita do rio Solimões, onde está localizada a cidade de Coari; e pelo rio Mamiá, cuja confluência com o Solimões ocorre mais a jusante. Esses rios menores formam lagos tipo *ria*.

Na cidade de Coari, margem direita do Rio Solimões, está situado o Terminal de Coari (3° 56' 39"S e 63° 09' 40"W), por onde a Petrobras escoia, através de transporte fluvial até a Refinaria Isaac Sabbá (REMAN) na cidade de Manaus, a produção de óleo da Província de Urucu, hoje estimada em 50.000 barris por dia. Este terminal está conectado à região de produção petrolífera por um duto com cerca de 280 km de extensão. Na confluência do Lago de Coari com o Rio Solimões, encontra-se a cidade de mesmo nome, que representa um dos mais importantes núcleos urbanos do Estado do Amazonas. Corroborando tal afirmativa, vale mencionar que o município de Coari é aquele que recebe no Estado os recursos mais significativos de *royalties* do petróleo. As coletas de sedimento superficial e dos testemunhos sedimentares foram realizadas no período de seca dos rios (novembro-2008, Figuras 8 e 9).



Figura 5: Terminal TESOL da Petrobras no rio Solimões

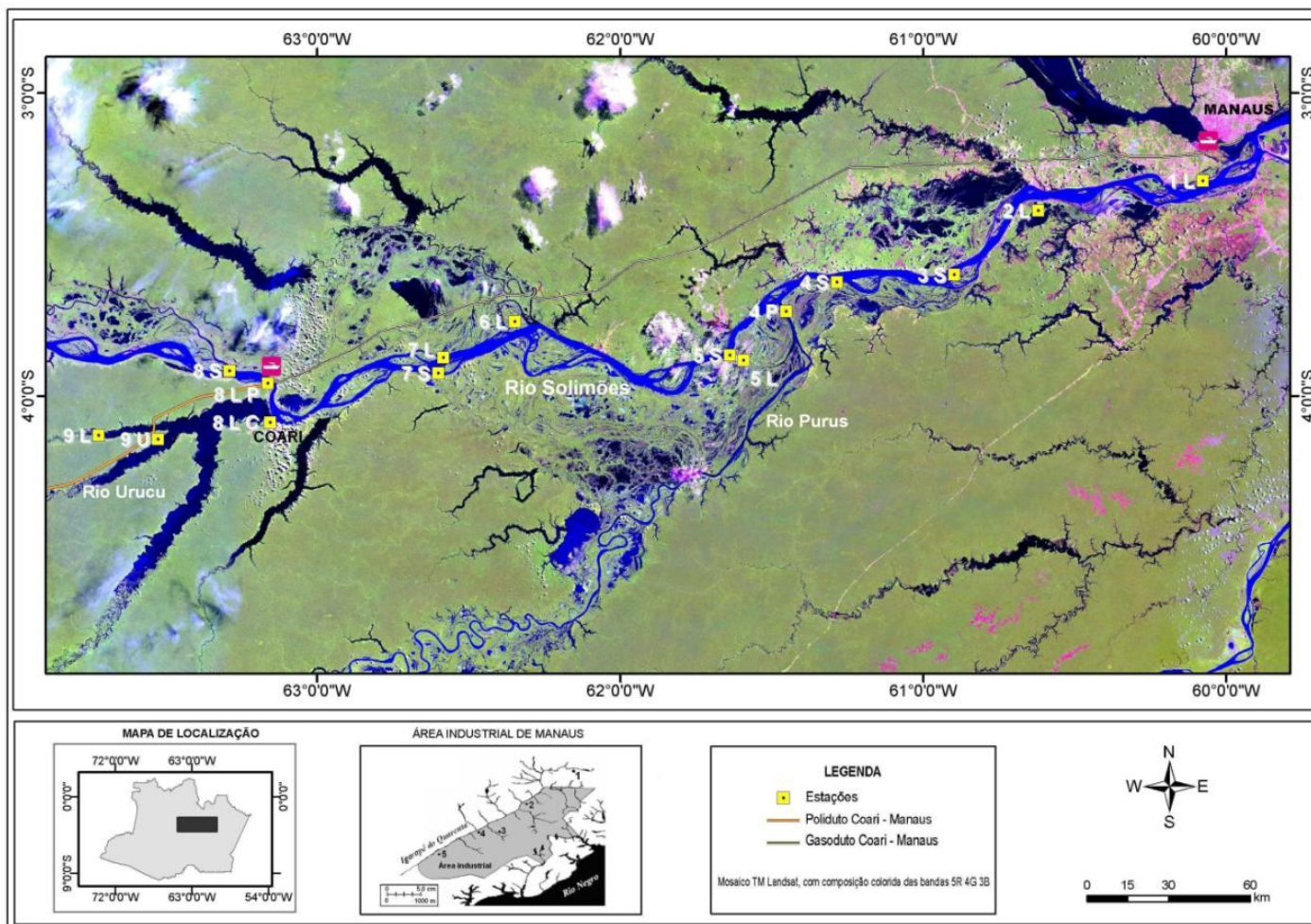


Figura 6- área de estudo do Piatam

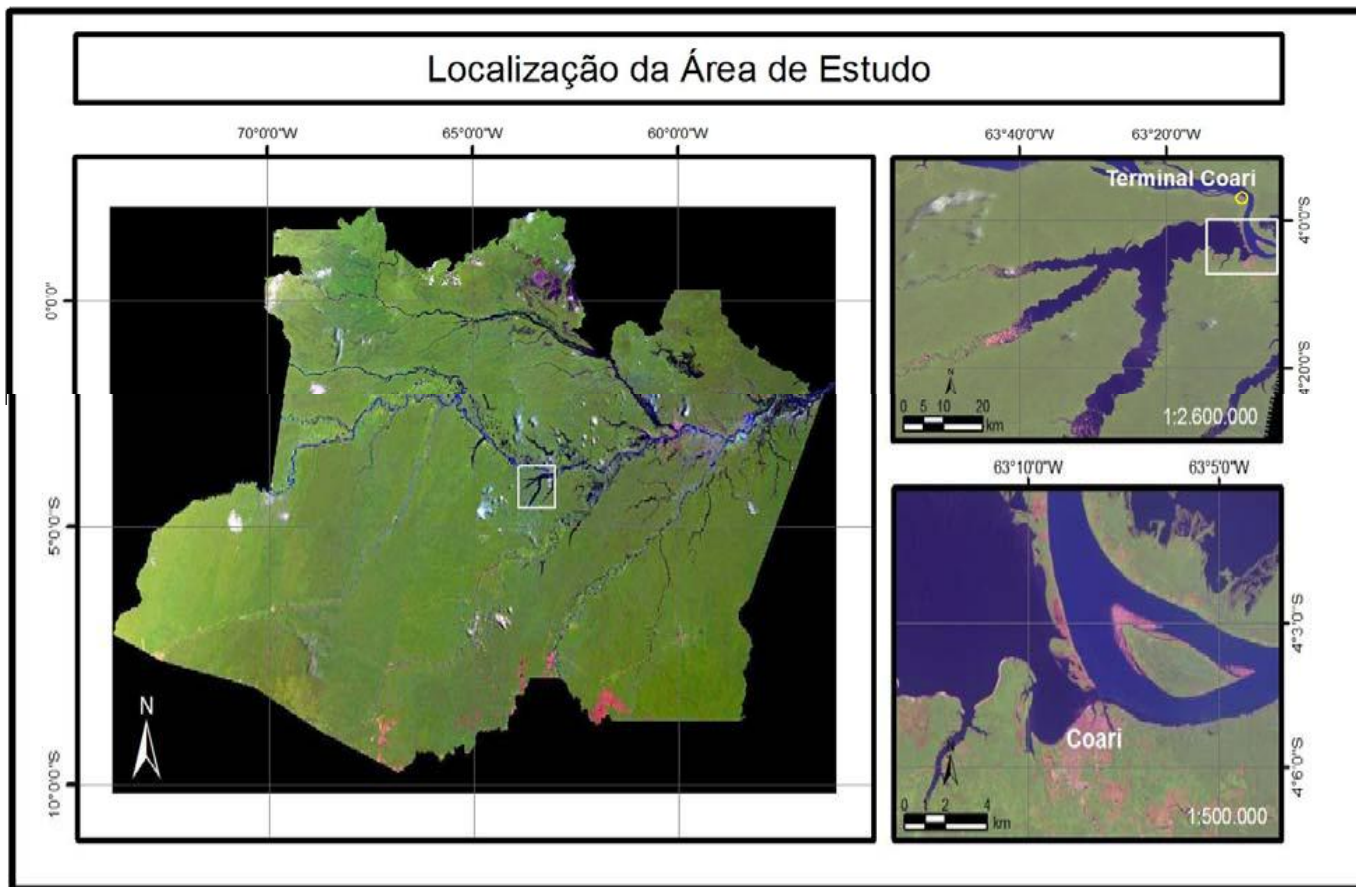


Figura 7: Localização da área de estudo



Figura 8: Localização das amostras de sedimento superficiais no rio Solimões antes do terminal Tesol (P1) e depois do terminal Tesol (P2)



Figura 9: Localização dos testemunhos no canal de entrada do lago Coari (P4) e dentro do lago em frente à cidade Coari (P5)

Capítulo 4: Parte experimental

4.1. Amostragem

A escolha do local para retirada dos testemunhos se deu em função da preocupação da preservação do Lago Coari, que margeia a cidade de mesmo nome, a jusante da margem direita do rio Solimões, aonde se encontra o Terminal de Coari, por onde a Petrobras escoia, através de transporte fluvial até a Refinaria Isaac Sabbá (REMAN) na cidade de Manaus, a produção de óleo da Província de Urucu, sendo assim, uma área passível de um acidente ambiental.

Uma campanha de amostragem foi realizada no Lago Coari, onde foram coletados dois testemunhos sedimentares de 1 metro em pontos previamente selecionados, com o auxílio de tubos de alumínio de 7cm de diâmetro, com encaixe de tubos de PVC para dar suporte à introdução do testemunho e sua retirada, conforme a profundidade do lago. Para as amostras superficiais foram retirados os primeiros 5 cm de sedimento com amostrador de aço inoxidável “Van Veen”. As amostras foram devidamente armazenadas para cada tipo de análise: em marmitas de alumínio descontaminadas para análise de compostos orgânicos; em tubos de polipropileno para análise de metais; e em sacos plásticos para análise granulométrica. Em seguida, as amostras foram congeladas em freezer a -20° C. Foram obtidas 2 amostras superficiais no rio Solimões, antes e depois do terminal Tesol. As coordenadas encontram-se na Tabela 4 e na Tabela 5. Os testemunhos foram seccionados conforme a Tabela 6.

Tabela 4: Amostragem de sedimento superficial na área de influência direta do terminal do rio Solimões (Tesol)

Ponto de coleta	P1 (Tesol 1)	P2(Tesol2)
Coordenadas (GPS) – LATITUDE	03.94145°	03.94658°
- LONGITUDE	63.16523°	63.15443°
Descrição de localização	Montante do TESOL	Jusante ao TESOL
Data da coleta	15/11/2008	15/11/2008
Profundidade no ponto (m)	45,0	48,5
Ph	7,11	7,00

A Figura 10 refere-se à coleta do testemunho sedimentar no interior do lago Coari.

A Figura 11 apresenta a realização da amostragem superficial no rio Solimões.



Figura 10: Coleta de testemunho no Lago Coari



Figura 11: Coleta de sedimento superficial no rio Solimões

Tabela 5: Amostragem de testemunho de sedimento no lago Coari

Ponto de coleta	P4	P5
Coordenadas (GPS) – LATITUDE	04.07639°	04.07922°
- LONGITUDE	63.13977°	63.14454°
Descrição de localização	Lago Coari_Testemunho P4	Lago Coari_Testemunho P5
Data da coleta	15/11/2008	15/11/2008
Profundidade no ponto (m)	4,5	5,0

Tabela 6: Características dos testemunhos

Camadas	Espessura (cm)	Profundidade (cm)
1	3	3
2	3	6
3	3	9
4	3	12
5	5	17
6	5	22
7	5	27
8	5	32
9	5	37
10	5	42

A Figura 12 apresenta um dos testemunhos coletados sendo fatiado em centímetros no local de coleta.



Figura 12: Testemunho sendo fatiado para datação

Tabela 7: Total de amostras coletadas e localização

TOTAL DE AMOSTRAS COLETADAS	Nº	LOCALIZAÇÃO
Sedimento superficial	2	ao redor do TESOL
perfil	10	lago Coari-testemunho P4
perfil	10	lago Coari-testemunho P5
Sub-total	22	
Amostras para hidrocarbonetos e Corg.	22	
Amostras para metais	23	
Amostras para granulometria	23	

4.2. Metodologia

4.2.1. Determinações auxiliares

Servem para fazer a caracterização física e química do sedimento e a interpretação de resultados. Os parâmetros físico-químicos da água têm o intuito de ajudar na caracterização da área de estudo. SIOLI & KLINGE (1962), pioneiros no estudo dos rios da Amazônia, os classificaram em três categorias: águas brancas, pretas e claras. As brancas são típicas dos rios Solimões, Amazonas, Madeira, Purus entre

outros, possuem elevada quantidade de material em suspensão e sais dissolvidos provenientes dos Andes e da erosão dos sedimentos encontrados ao longo das bacias de drenagens. Segundo HORBE *et al.* (2007), quartzo, caolinita, illita, hematita+goethita e muscovita são os minerais principais e na sua composição química predominam SiO₂, Al₂O₃ seguidos de Fe₂O₃, K₂O, CaO, MgO e Na₂O. As águas dos rios Solimões e Purus, classificadas como brancas, são fracamente ácidas a neutras (6,5 - 7,0), enquanto as pretas são as mais ácidas, especialmente as dos afluentes do rio Purus (entre 5,3 e 6,7), enquanto as dos afluentes do Solimões tendem a ser mais básicas (5,9 - 7,2) assemelhando-se às brancas. No momento da amostragem, foram feitas medições de pH e Eh, usando eletrodo combinado para pH (medidor DIGIMED), e de platina para Eh (ORION 250A), que foram introduzidos nas amostras, além de medidas de temperatura e oxigênio dissolvido (OD).

➤ Teor de água

O sedimento foi pesado em balança analítica, e seco em estufa a 50°C por aproximadamente 48 horas até obter peso constante. Todas as amostras serão pesadas em balança analítica. Alguns autores também chamam essa variável de porosidade, considerando que os interstícios do sedimento estão totalmente preenchidos por água (e.g.CAZOTTI, 2003). O conteúdo de água foi determinado com a diferença entre os pesos úmidos e secos do sedimento conforme descrito por HAKANSON & JANSSON (1983) na fórmula:

$$\%H_2O = ((m_u - m_s/m_u) \times 100$$

Onde:

m_u = massa do sedimento úmido;

m_s = massa do sedimento seco.

➤ Densidade Aparente

A densidade aparente depende da porosidade do sedimento relacionada ao tempo de deposição, ou seja, ao longo de um perfil sedimentar a densidade aparente está condicionada basicamente à mineralogia. O processo de sedimentação pode resultar muitas vezes em aumento da compressão das camadas superpostas, ocasionando o aumento da densidade com a profundidade, mas também pode ocasionar grandes alterações caso ocorram mudanças na qualidade do sedimento. (CRUSIUS & ANDERSON, 1991).

A densidade do sólido é também uma das variáveis necessárias ao cálculo da massa total de sólidos e ao cálculo do inventário de ^{210}Pb para obter a geocronologia. Para se estimar a densidade aparente foram utilizados cubos de polietileno de 8cm^3 de volume, sendo que estes foram previamente pesados em balança analítica (precisão de 0,0001g), limpos através de lavagem química por meio de banhos de detergente neutro a 5% (Extran) e de HCl a 2%, permanecendo imersos por um período de 24 horas em cada banho e secos em seguida em estufa à uma temperatura de 50°C , pois as amostras foram utilizadas para futuras análises químicas. Para a obtenção do peso seco utilizou-se uma temperatura de 50°C , durante um período de 72h, até obter-se o peso constante.

A determinação da densidade aparente (D_a) foi realizada como descrito em CORDEIRO (1996), sendo então calculada através da seguinte fórmula:

$$D_a = P_s/V_t$$

$$D_a = \text{Densidade aparente (g/cm}^3\text{)}$$

$$P_s = \text{Peso seco (g)}$$

$$V_t = \text{Volume total da amostra úmida}$$

Sendo assim, o teor de água e a densidade foram calculados por gravimetria.

4.2.2. Composição elementar

Para as análises elementares as amostras foram pesadas em cápsulas de estanho utilizando-se balança analítica marca Mettler Toledo modelo AT21. As análises da composição elementar da matéria orgânica (concentrações de C e N) foram realizadas em analisador elementar Perkin Elmer 2400 permitindo a determinação simultânea da composição elementar (% C e N).

As amostras de sedimentos foram bem maceradas para garantir maior reprodutibilidade das análises.

Foram pesadas aproximadamente 4mg de amostra em duplicata, e repetidas quando apresentaram desvio padrão maior que 20%. O cálculo final da porcentagem de C e N foram feitos baseados no peso que foi inserido antes da análise, sendo essa etapa fundamental para uma boa reprodutibilidade dos resultados e uma boa calibração do aparelho. As amostras foram bem homogeneizadas e ficaram de um dia para outro na estufa ($\pm 40^{\circ}\text{C}$) antes de serem pesadas e analisadas no CHN.

4.2.3. Análises granulométricas

A textura é caracterizada a partir da análise granulométrica do tamanho dos grãos e da porcentagem de ocorrência de partículas de tamanhos diversos. A partir da porcentagem de cada fração (argila, silte e areia) é possível definir se o solo é argiloso, arenoso ou siltoso.

As análises granulométricas foram realizadas no Laboratório de sedimentologia do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, pelo método de difração a laser com equipamento CILAS® modelo 1064L. Porém, antes de realizar este procedimento, as amostras foram previamente tratadas a fim de

eliminar a matéria orgânica, que dependendo da sua concentração pode vir a influenciar na granulometria, restando apenas a parte mineral. A eliminação da matéria orgânica fez-se da seguinte forma:

1°) As amostras foram colocadas em beakers de vidro, com adição gradual de 10mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Foi adicionada essa mesma quantidade de peróxido em cada amostra, até ser observado o fim da reação; ou seja, total eliminação da matéria orgânica.

2°) As amostras foram transferidas para tubos de plástico e inseridas em aparelho de ultra-som por cinco minutos, com o objetivo de dispersar agregados de partículas possivelmente formados;

3°) Para lavagem do H_2O_2 , em cada tubo foi adicionado água destilada para posterior centrifugação por 10 minutos, a 4500 rpm, procedendo-se a eliminação do sobrenadante;

Para evitar problemas na leitura do granulômetro, causados por agregados de partículas, em todas as amostras foram adicionados hexametáfosfato de sódio, com concentração de 40mg/L. Após a adição deste dispersante, as amostras foram agitadas em mesa agitadora por 24h.

Antes de ser injetada no aparelho, cada amostra é separada em duas frações: uma maior e outra menor do que $500\mu m$, devido à capacidade analítica do aparelho (partículas menores do que $500\mu m$). A classificação granulométrica foi realizada através do diagrama silte/areia/argila, do programa GRADISTAT, disponibilizado na internet (<http://www.kpal.co.uk/gradistat.htm>). A escala de classificação de tamanho utilizada pelo Gradistat é apresentada na tabela 8.

Tabela 8: Escala de classificação granulométrica utilizada pelo programa computacional Gradislat 10.0 (University of London, UK).

Grão	Tamanho do grão (μm)
Areia grossa	>500
Areia média	250 – 500
Areia fina	125 -250
Areia muito fina	63 – 125
Silte muito grosso	31 – 63
Silte grosso	16 – 31
Silte médio	8 – 16
Silte fino	4 – 8
Silte muito fino	2 – 4
Argila	< 2

4.2.4. Análises dos compostos orgânicos no sedimento

➤ Cromatografia gasosa

A cromatografia é uma técnica da química analítica utilizada para separar misturas e substâncias. A cromatografia corresponde a um conjunto de técnicas de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: a fase estacionária (fase fixa) pode ser um líquido ou um sólido e a fase móvel (eluente) pode ser um líquido ou um gás. A fase estacionária pode ser um sólido ou um líquido impregnado a um sólido, e a fase móvel um fluido líquido ou gasoso.

Existem dois tipos de cromatografia a gás:

Cromatografia Gás-Sólido (CGS) que se baseia na base sólida estacionária, na qual a retenção das substâncias analisáveis é a consequência da absorção física e cromatografia Gás - Líquida (CGL) é útil para separar íons ou moléculas dissolvidas em um solvente. Caso a solução de amostra estiver em contato com um segundo sólido ou fase líquida, os diferentes solutos interagem com a outra fase em diferentes graus, devido a diferenças de adsorção, intercâmbio de íons, partição, ou tamanho. Estas diferenças permitem que os componentes da mistura se separem usando estas diferenças para determinar o tempo de retenção dos solutos através da coluna.

➤ **Extração**

Utilizou-se em torno de 30 gramas de amostra seca de sedimento, que por sua vez foram extraídas com 50ml de solução de diclorometano: metanol (9:1) em ultrassom por 20min a temperatura ambiente, sendo que o procedimento foi refeito por mais duas vezes. Em seguida os extratos foram concentrados em um evaporador rotatório sob pressão reduzida.

➤ **Cromatografia Líquida Gravimétrica**

A cromatografia líquida em coluna de vidro, também denominada cromatografia por adsorção, está baseada nas interações do soluto com os centros ativos de um adsorvente sólido finamente dividido, que é a fase estacionária. O adsorvente é em geral um sólido ativo com grande área específica.

A sílica gel, além de ser um dos adsorventes mais utilizados, é ligeiramente ácida e pode reter fortemente compostos básicos (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

Na cromatografia líquida, o solvente apresenta uma função fundamental, ser polar com as moléculas presentes na amostra. Quanto mais forte for a interação entre a

fase móvel e a fase estacionária, mais fraca será a adsorção do soluto e vice-versa. A pureza do solvente é muito importante, pois a água e outros interferentes podem afetar significativamente o desempenho da coluna (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

Cada uma das amostras foi solubilizada com aproximadamente 1,0 mL de diclorometano. Em seguida foi adicionada uma quantidade suficiente de sílica apenas para formar uma pastilha que foi transferida para a coluna de vidro previamente empacotada com sílica gel.

Os extratos foram fracionados por cromatografia líquida, utilizando coluna de vidro (16 cm X 1,4cm) recheada com 2,5 gramas de sílica previamente ativada conforme descrito anteriormente. O preenchimento da coluna com sílica foi feito com auxílio de 10 mL de n-hexano. A fração dos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10mL de n-hexano, aromáticos foi eluída com 10 mL de n-hexano: diclorometano (8:2), enquanto a fração dos compostos polares foi eluída com 10 mL de dicloro: metanol (9:1). As frações foram concentradas em evaporador rotatório sob pressão reduzida e posteriormente transferidas para frascos de 250 µL suportados em frascos de 2 mL previamente pesados. Após a separação, foram adicionados os padrões internos (100 µL da solução de 10 µg mL⁻¹) para a quantificação: n-tetracosano-d50 (hidrocarbonetos saturados e compostos polares) e pireno-d10 (hidrocarbonetos aromáticos). As frações foram analisadas por CG/DIC e CG/EM.

➤ **Cromatografia Gasosa (CG/DIC)**

Um detector de ionização de chama (FID ou DIC) consiste em uma chama de hidrogênio (H₂)/ar e um prato coletor. O efluente passa da coluna do CG através da chama, a qual divide em moléculas orgânicas e produz íons. Os íons são recolhidos

em um eletrodo negativo e produzem um sinal elétrico. O DIC é extremamente sensível com uma faixa dinâmica grande. Sua única desvantagem é que destrói a amostra. Os detectores por ionização de chama são usados para detectar hidrocarbonetos (HC) como o metano (CH_4), etano (C_2H_6), acetileno (C_2H_2), etc.

As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás de fabricação Hewlett-Packard modelo 5890 série II, com uma coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, Agilent Technologies, USA (J & W; 30 m X 0,25 mm d.i; $df = 0,25 \mu\text{m}$). A programação de temperatura do forno foi de 60°C (1 min) a 150°C , $15^\circ\text{C}/\text{min}$, 150°C a 310°C , $3^\circ\text{C}/\text{min}$, e mantido em isoterma a 310°C por 10 min. A temperatura do injetor foi de 270°C e do detector foi de 330°C . Foi utilizado como gás de arraste o hidrogênio e injeção sem divisão de fluxo por 0,75 min. Foi injetado $2\mu\text{L}$ da amostra (Figura 13).

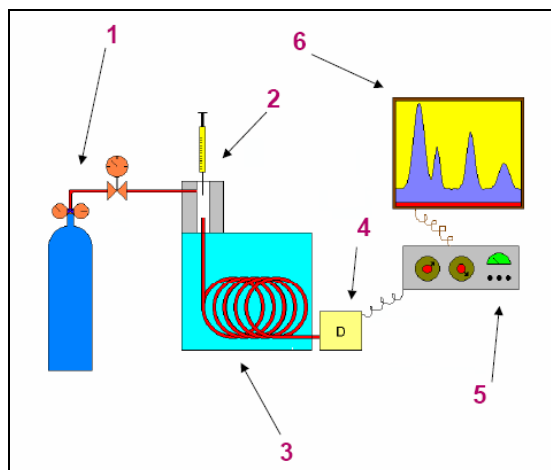


Figura 13: Desenho esquemático de um cromatógrafo a gás

Reservatório de Gás e Controles de Vazão / Pressão.

2 - Injetor (Vaporizador) de Amostra.

3 - Forno e Coluna Cromatográfica.

4 - Detector.

5 - Eletrônica de Tratamento (Amplificação) de Sinal.

6 - Registro de Sinal (Registrador ou Computador).

Observação: em vermelho: temperatura controlada

➤ **Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM)**

O Conceito de espectrometria de massas é relativamente simples. Um composto é ionizado (método de ionização), os íons são separados na base da razão massa/carga (método da separação dos íons) e o número de íons que corresponde a cada “unidade” de massa/carga é registrado na forma de um espectro. Na técnica muito usada do impacto de elétrons (EI), por exemplo, o espectrômetro de massas bombardeia moléculas que estão na fase vapor, com um feixe de elétrons de alta energia e registra o espectro dos íons positivos (M^+), depois de separados na base da razão massa/carga (m/z). O acoplamento de um espectrômetro de massas um instrumento cromatográfico, como por exemplo, um cromatógrafo a gás (CG/MS) é comum. Os espectrômetros de massas são bastante úteis na análise de compostos cujo espectro de massas é conhecido e na análise de compostos de estrutura desconhecida. No caso de compostos conhecidos, uma busca computadorizada compara o espectro de massas do composto em questão com uma biblioteca de espectros de massas. A coincidência dos espectros de massa é uma evidência convincente da identificação que é, muitas vezes, aceita em procedimentos legais. No caso de compostos desconhecidos, o íon molecular, a sequência de fragmentações e evidências de outros tipos de espectrometria pode levar à identificação de novos compostos.

A fragmentação dos espectros de massas EI (impacto de elétrons) é muito rica em informações estruturais, e os espectros de massas EI são particularmente úteis para o químico orgânico. Os espectros de massas EI são obtidos com o uso de um feixe de elétrons de 70 eV. O evento mais simples que ocorre é a remoção de um elétron da molécula na fase gás, com formação do íon molecular, um cátion-radical. É importante identificar o íon molecular porque ele fornece o peso molecular do composto.

Um espectro de massas é um gráfico que apresenta as massas dos fragmentos positivos (incluindo o íon molecular) nas suas concentrações relativas. O pico mais intenso do espectro, chamado de pico base, tem arbitrariamente a intensidade 100%.

As frações de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e compostos polares serão analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução acoplada à espectrometria de massa (CGAR/EM) em um cromatógrafo Hewlitt-Packard 6890N acoplado a um espectrômetro de massas Hewlitt-Packard 7973 com coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5, Agilent Technologies, USA (J & W; 30 m X 0,25mm d.i; $df = 0,25\mu\text{m}$). A programação de temperatura do forno é de 60°C (6 min) a 150°C, 15°C/min, 150°C a 310°C, 3°C/min, e mantido em isoterma a 310°C por 10 min. A introdução da amostra será realizada através de injeção automática de 2 μL da amostra, sem divisão de fluxo por 0,75 min. Será utilizada ionização por impacto de elétrons a 70 Ev, Hélio como gás carreador a uma pressão constante de 10 psi e uma temperatura do injetor de 270°C.

A análise será executada através de varredura linear (SCAN) na faixa de massas 50 - 580 Daltons. Os compostos serão identificados através da comparação dos espectros de massas das amostras com os espectros de referência (biblioteca eletrônica de espectros de massas, Wiley 275), dados da literatura, perfis de distribuição e tempo de retenção.

4.2.5. Determinação dos metais Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn

O procedimento de decomposição das amostras de sedimentos utilizado no trabalho se refere à abertura total das amostras.

Após o sedimento ser seco conforme descrito para análises de teor de água, o mesmo foi macerado e homogeneizado. Utilizou-se 0,25g de sedimento com um

volume de retomada de 0,05mL. Para a determinação simultânea dos elementos Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn será utilizada a Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES, modelo Perkin Elmer Optima 7000DV, tendo como matriz HNO₃ 2%, onde é possível obter exatidão e precisão das análises. As mesmas foram realizadas na fundação BioRio, no QualityLab consultoria.

➤ **Aplicação de valores guia da qualidade de sedimentos (VGQS)**

Os valores-Guia da qualidade de sedimentos (VGQS) são valores orientadores empíricos de concentrações de metais, semi-metais e compostos orgânicos xenobióticos, que são estabelecidos com base em amplos conjuntos de dados de agências governamentais dos EUA e Canadá (MACDONALD *et al.*, 2000).

Esses valores por sua vez ajudam a orientar a toxicidade de sedimentos. Entretanto, SILVÉRIO *et al.*(2006) recomendam que sejam usados em conjunto com um esquema de avaliação da qualidade de sedimentos que envolva várias variáveis (física, química, biológica e ecotoxicológica).

Desta forma, esta ferramenta será utilizada para direcionar o início e a intensidade da contaminação a que o ambiente esteve sujeito caso a mesma exista.

Têm-se então, que TEL, significa *Threshold Effect Level* ou nível de efeito limiar e PEL, significa *Probable Effect Level*, ou nível de efeito provável. Logo, os valores de TEL, representam o limite superior da faixa de concentração de contaminantes no sedimento que é dominado por entradas de não efeito. Contaminantes que estiverem associados aos sedimentos, dentro da faixa de concentração, não são considerados para representarem efeitos significativos para os organismos aquáticos

Já os valores para PEL são descritos a partir do limite inferior de concentração de poluentes químicos é usualmente associado com efeitos adversos à biota (SILVÉRIO, 2003).

Ou seja, quando uma concentração estiver abaixo de TEL, os efeitos biológicos são estatisticamente, pouco prováveis. Já ao ultrapassar o PEL, os efeitos sobre as comunidades biológicas são estatisticamente prováveis de ocorrer (SMITH *et al.*, 1996; MACDONALD *et al.*, 2000, BURTON, 2002).

➤ **Normalização com Alumínio**

Para dissociar a entrada de metais em função de aportes de argilo-minerais com grande capacidade de adsorção de metais, será utilizada a normalização das concentrações dos metais com o Al, uma vez que é o elemento conservativo mais usado (KEMP, 1976) em função de suas altas concentrações em argilo-mineral e também devido geralmente haver ausência de fontes antrópicas significativas. Utilizamos então o Al como elemento de referência para normalizar os resultados obtidos para cada metal nos testemunhos, uma vez que este elemento é muito insolúvel e tem pouca mobilidade permanecendo preso na estrutura do mineral, sendo assim a variabilidade dele corresponde a variabilidade do mineral, sendo utilizado no presente estudo com a finalidade de retirar o efeito granulométrico.

A normalização foi feita através da relação da concentração do metal pela concentração do Al.

$([Me]/[Al])_{amostra}$ = relação entre as concentrações do metal e do Al na amostra.

4.2.6. Determinação de ^{210}Pb em sedimentos

O Pb é uma ferramenta importante quando se tem como objetivo levantar dados pregressos ao impacto antrópico da produção industrial, agrícola e doméstica. Com o auxílio da geocronologia podem ser observados os perfis de concentração da distribuição dos metais com o conhecimento da época em que cada camada foi sedimentada e, assim, tentar correlacioná-las com eventos históricos, climáticos e de usos e ocupação da terra (GALE *et al.* 1995; GATTI, 1997; GATTI *et al.*, 1999; CAZOTTI, 2006).

Para avaliar a distribuição geocronológica dos compostos, foi feita a datação com ^{210}Pb nos perfis do lago.

O método de datação do ^{210}Pb tem sido aplicado nas medidas de taxas de sedimentação em lagos, estuários e sedimentos da costa marinha. O isolamento do ^{210}Pb (tempo de meia vida = 22,3 a) é atribuída ao seu precursor, ^{222}Rn , que escapa da superfície da terra para a atmosfera. A maioria do ^{222}Rn permanece na atmosfera, de onde decai para ^{210}Pb , o tempo de residência do ^{210}Pb é estimado de dias ao alcance de um mês, antes de ser removido por precipitação seca ou úmida. Este fluxo atmosférico do excesso de ^{210}Pb deve permanecer constante para uma dada localidade.

A idade de sedimentação pode ser calculada usando a equação da atividade sem apoio de ^{210}Pb (excesso $^{210}\text{Pb} = ^{210}\text{Pb} - ^{226}\text{Ra}$, assumindo que ^{210}Pb e ^{222}Rn estão no núcleo). Dois cálculos diferentes da idade podem ser sugeridos dependendo da escolha de duas posições básicas; concentração inicial constante ou taxa de suprimento constante.

O primeiro método assume que o ^{210}Pb permanece constante com o tempo em uma localização particular. Então a diferença na idade entre a superfície e uma dada

camada de sedimento é obtida através da equação 1, onde (excesso de ^{210}Pb)₀ e (excesso de ^{210}Pb)_n são os excessos de atividades do Pb nas duas posições no testemunho λ_{210} é a constante de decaimento do ^{210}Pb (0,03114/a).

$$t_n = \ln [(\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_0 / (\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_n] \lambda_{210} \quad (1)$$

Quando a taxa de acumulação é constante ao longo do tempo, então a equação 10 é aplicada resultando na equação 2, onde M é a profundidade da massa em gramas do material seco por centímetro quadrado, e R é a taxa de acumulação do sedimento em gramas do material por centímetro quadrado por ano.

$$\ln (^{210}\text{Pb})_n = \ln (^{210}\text{Pb})_0 - (\lambda_{210} / R) M \quad (2)$$

O segundo método assume que o fluxo do suprimento do excesso ^{210}Pb para o sedimento é constante com o tempo para uma localização particular, a idade t para uma profundidade horizontal n é calculada pela equação 3, onde Σ (excesso ^{210}Pb)_n é a atividade total do excesso (dpmcm⁻²) do ^{210}Pb da superfície para a profundidade n , e n_t é o total do excesso ^{210}Pb sobre o núcleo em uma deposição horizontal muito mais velha que 100 anos.

$$\Sigma (\text{excesso } ^{210}\text{Pb})_n = n (1 - e^{-\lambda_{210} t}) \quad (3)$$

O conceito mais utilizado é o primeiro, baseado na concentração inicial constante. Obviamente, que quando a taxa de sedimentação é constante os dois métodos devem alcançar resultados idênticos.

O teor de ^{210}Pb foi determinado após lixiviação do material seco com HBr. Utilizou-se o modelo CRS (*Constante Rate of Supply*), aplicável a sistemas com

velocidades de sedimentação variáveis, ou o modelo CIC (*Constat of Rate Supply*), no caso de velocidades constantes (GODOY *et al.*, 1998). As análises foram realizadas no Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD).

4.2.7. Tratamento estatístico dos dados

Foram utilizados alguns tratamentos estatísticos no presente trabalho com a finalidade de verificarmos as associações entre as variáveis, utilizando o software Estatística 7.0 (Statsoft Inc., 1997). Um primeiro tratamento estatístico adotado foi o não-paramétrico, por meio da análise estatística descritiva com correlações de Spearman com nível de significância de 95% ($p < 0,05$). Numa segunda abordagem, foi utilizada análise multivariada por componentes principais. Esta técnica é utilizada para redução do número de variáveis e para fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados. Esta análise fornece as ferramentas adequadas para identificar as variáveis mais importantes no espaço das componentes principais a partir das necessidades de interpretação adequada da matriz de dados.

Novas variáveis são geradas através de uma transformação matemática especial realizada sobre as variáveis originais. Cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais. Nestas combinações, cada variável terá uma importância ou peso diferente. Duas são as características das componentes principais que as tornam mais efetivas que as variáveis originais para a análise do conjunto das amostras (PRADO *et al.*, 2002): (1) as variáveis podem guardar entre si correlações que são suprimidas nas componentes principais, ou seja, as componentes principais são ortogonais entre si e, deste modo, cada componente principal traz uma informação estatística diferente das outras e (2) o processo matemático-estatístico de geração de cada componente maximiza a informação estatística para cada uma das coordenadas que estão sendo criadas.

As variáveis originais têm a mesma importância estatística, enquanto que as componentes principais têm importância estatística decrescente, ou seja, as primeiras componentes principais são tão mais importantes que podemos até desprezar as demais. Destas características podemos compreender como a análise de componentes principais: a) podem ser analisadas separadamente devido à ortogonalidade, servindo para interpretar o peso das variáveis originais na combinação das componentes principais mais importantes e b) podem servir para visualizar o conjunto das amostras apenas pelo gráfico das duas primeiras componentes principais, que detêm maior parte da informação estatística.

Neste estudo a matriz de dados dos parâmetros dos sedimentos foi transformada para alcançar a normalização dos dados utilizando o inverso do valor na base de \log_{10} ($1/\log_{10}$). Outras transformações foram testadas para verificação de possíveis inconsistências desta transformação. A identificação da origem dos materiais presentes nos sedimentos do Lago Coari foi projetada espacialmente através da ordenação dos vetores das variáveis de granulometria, composição elementar, n-alcanos e de metais em duas componentes principais para as amostras dos testemunhos (P4 e P5) e do sedimento superficial do Tesol.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Para melhor apresentação e interpretação dos resultados denominou-se testemunho P4 para o testemunho coletado na entrada do lago Coari e P5 para o testemunho coletado dentro do Lago Coari. As amostras superficiais Tesol 1 e Tesol 2 foram coletadas no rio Solimões a jusante e a montante do terminal Tesol da Petrobrás, respectivamente.

5.1 Parâmetros físico-químicos

5.1.1 Temperatura, Condutividade, Ph, Oxigênio Dissolvido (OD) da água e Eh (potencial de oxidação) dos sedimentos

Na tabela 9, estão apresentados os parâmetros físico-químicos e seus valores.

Tabela 9: Temperatura (°C), Ph, OD(%), Condutividade (Us) da água e Eh dos sedimentos.

Ponto de coleta	Temperatura (°C)	Ph	OD (%)	condutividade (Us)	Eh
P4	30,6	8,45	82,9	26	- 11,5
P5	30,1	8,15	92,5	23,4	- 25,2

A coleta foi realizada em 08/11/2008 durante o período de seca da Amazônia. Nos parâmetros físico-químicos das águas, o ponto do testemunho P4 apresentou valores relativamente maiores de temperatura, condutividade e Ph enquanto que no ponto do testemunho P5 apenas o oxigênio dissolvido apresentou valor superior ao P4. No entanto as concentrações de oxigênio dissolvido foram altas em ambos os pontos, não sendo observadas variações entre os parâmetros analisados.

Os dados de temperatura, condutividade, Ph, Eh e oxigênio dissolvido, estão representados na Figura 14.

Os valores de pH e potencial de oxirredução (Eh) não apresentaram variações significativas entre os pontos de coleta. O pH mostrou-se alcalino, característico de água classificada como branca. A geologia e os sedimentos em suspensão contribuem para manter o pH próximo a neutralidade, porém, quando existe grande população de algas, principalmente nos dias ensolarados, o pH pode subir muito, chegando a 9 ou até mais. Isso porque as algas, ao realizarem fotossíntese, retiram muito gás carbônico, que é a principal fonte natural de acidez da água. A existência de uma grande população das mesmas foi observada no momento da coleta. O Eh dos sedimentos medido foi negativo ou próximo de zero, característico de um ambiente subanóxico para anóxico, sugerindo um ambiente mais redutor na época da seca. O valor de Eh negativo corrobora com o material fino que compõe o sedimento do lago. As temperaturas acima de 30°C que foram encontradas nos pontos de coleta são justificadas em função da alta incidência da radiação solar no horário da coleta. Os valores de condutividade elétrica encontrados foram baixos e não apresentaram diferenças significativas para serem discutidos.

O oxigênio dissolvido (OD) é uma das variáveis mais importantes na caracterização ambiental. Sua concentração pode ser utilizada como indicadora da qualidade da água, onde baixos valores podem indicar poluição ou degradação. A concentração de OD na água depende de fatores físicos (temperatura, salinidade e pressão) e biológicos (fotossíntese, respiração e oxidação da matéria orgânica). No presente estudo, os valores de oxigênio dissolvido foram similares e elevados em ambos os pontos dos testemunhos, sugerindo uma leve subsaturação de oxigênio e próximo ao equilíbrio entre produção primária e respiração.

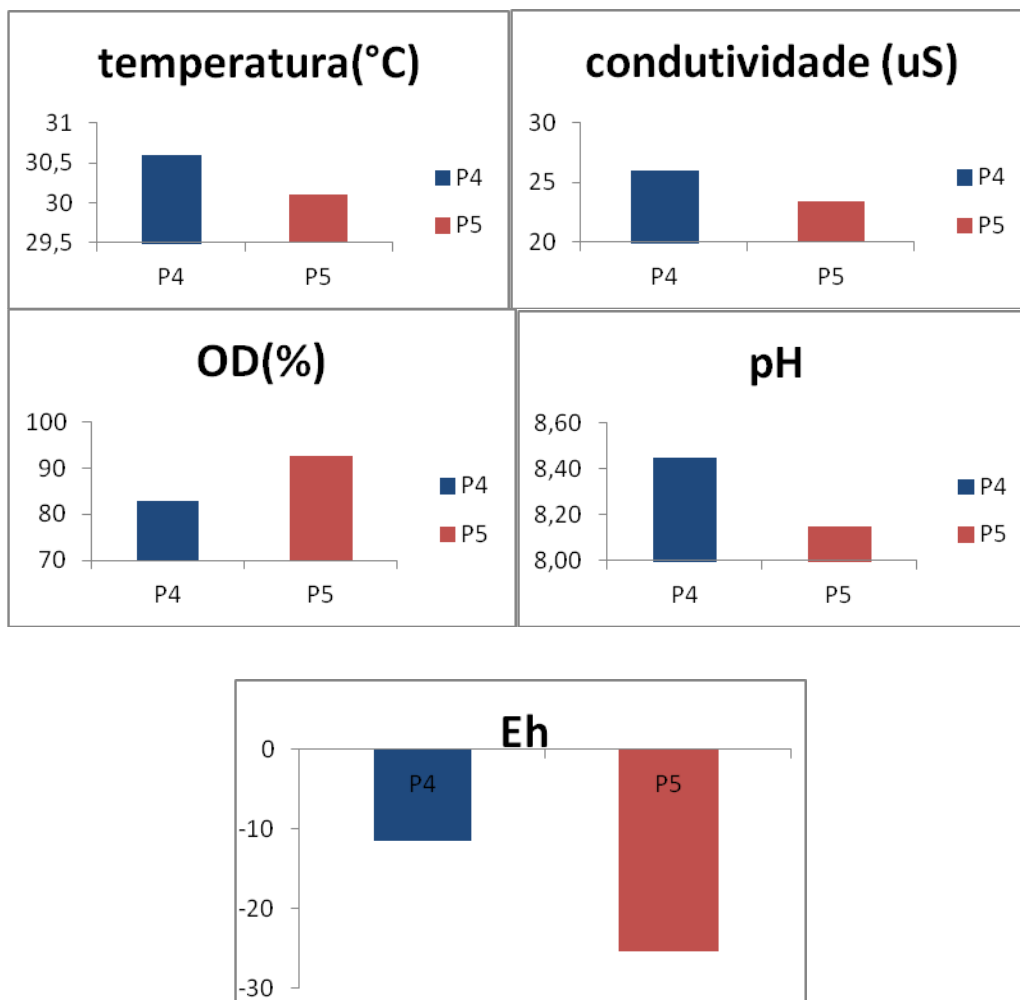


Figura 14: Parâmetros físico-químicos da água do Lago Coari: Temperatura(°C), Condutividade(Us), Ph, Oxigênio Dissolvido(%) e Eh dos sedimentos

5.2 Parâmetros Sedimentológicos

5.2.1 Granulometria

Os resultados das análises granulométricas dos sedimentos nos pontos P4, P5, Tesol1 e Tesol 2, estão descritos nas tabelas 10, 11 e 12 respectivamente, sendo que os mesmos estão apresentados em porcentagem. A granulometria foi dividida em três frações: areia, silte e argila.

As porcentagens de silte e argila correspondem a soma das porcentagens relativas das frações granulométricas, com valor inferior a 0,062mm no total do sedimento analisado. A avaliação deste parâmetro permite identificar mudanças no processo deposicional, na energia do sistema entre outras informações.

A análise granulométrica dos testemunhos demonstra que ambos são de natureza silto-argilosa, observando-se predominância de material fino (silte) para ambos os testemunhos com pequenas contribuições de areia e argila, conforme representado graficamente na Figura 15, no testemunho sedimentar P5 houve uma entrada maior de areia no topo do testemunho, outra menos significativa no meio e na base do mesmo, sugerindo que a entrada de material mais arenoso nessas fatias do testemunho esteja associada à própria lixiviação do solo, pelo aumento na hidrodinâmica na época das cheias carreando mais material para ser depositado nesta região e também pela interferência antrópica da região, uma vez que o testemunho P5 foi coletado em frente à cidade de Coari, onde há um intenso transporte de embarcações. A granulometria das amostras superficiais se assemelha a granulometria dos testemunhos, apresentando predominância de material fino.

Estudos recentes em perfis sedimentares de lagos da região de Carajás (Amazônia Central) apresentaram predominância de argila, argila siltosa e silte argiloso (COSTA *et al.*, 2005).

OLIVEIRA (2007) estudou lagos no trecho Coari-Manaus, onde para sedimentos superficiais foram encontrados predominância da fração de finos (silte e argila), com um percentual médio de 99,5%.

HORBE (2007) em estudos realizados em perfis sedimentares na região de Coari observou a predominância da fração pelítica (< 0,062 mm). Sendo assim, os

resultados encontrados nesses estudos anteriores corroboram com os resultados encontrados no presente estudo.

Tabela 10: Granulometria dos sedimentos do testemunho P4. Percentagem total das frações areia, silte e argila.

P4	Areia%	Silte%	Argila%
Máximo	35,7	87,8	13,7
Mínimo	0	57,3	5
Média	18,4	74,2	7,2
Desvio padrão	11,0	9,4	2,5

Tabela 11: Granulometria dos sedimentos do testemunho P5. Percentagem total das frações areia, silte e argila.

P5	Areia%	Silte%	Argila%
Máximo	61,6	83,9	8,7
Mínimo	8,7	35,4	3
Média	21,6	72,1	6,3
Desvio padrão	18,3	16,6	1,7

Tabela 12: Granulometria dos sedimentos das amostras superficiais Tesol1 e Tesol 2 respectivamente. Percentagem total das frações areia, silte e argila.

	TESOL 1	TESOL 2
Areia%	0,0	9,9
Silte%	84,5	81,7
Argila%	15,5	8,3

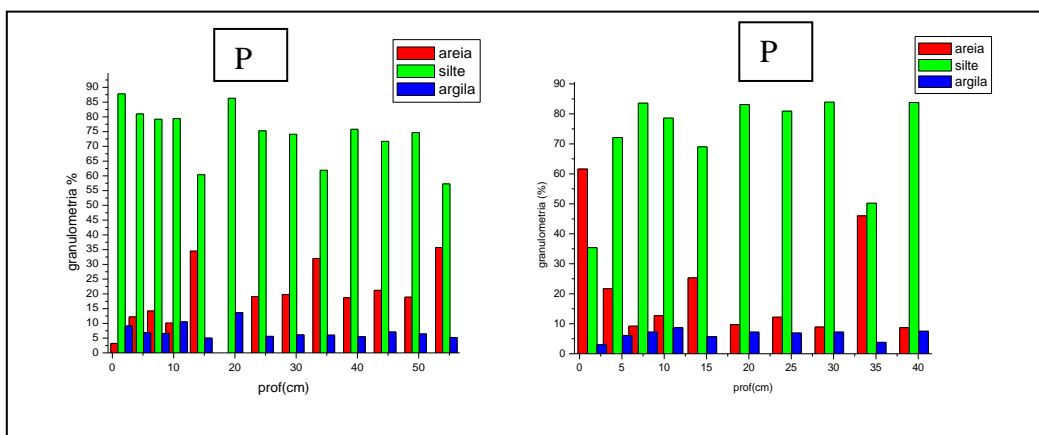


Figura 15: Porcentagens de areia, silte e argila (em %) nos testemunhos sedimentares P4 e P5.

5.2.2 Composição elementar da Matéria Orgânica no sedimento (COT, NOT, C/N) e densidade aparente (δ).

As tabelas 13 e 14 apresentam as distribuições percentuais das concentrações de COT, NOT, C/N, e a densidade nos testemunhos sedimentares P4 e P5 e na tabela 16, os valores das amostras superficiais Tesol 1 e Tesol 2.

Os valores máximos encontrados para o perfil sedimentar P4 foram: 1,74% de COT, 0,14% de NOT, e uma razão C/N igual a 68, (referentes à profundidade de 47 – 52 cm). Os valores mínimos encontrados no mesmo perfil foram: 0,22% de COT relativo à profundidade entre 52 – 57 cm, 0,01% de NOT, referentes às profundidades entre 32 – 37 cm, 37 – 42 cm e 52 – 57 cm e razão C/N igual a 6,1 na profundidade entre 22 – 27 cm.

Os resultados encontrados para densidade aparente apresentaram valor máximo de 1,54 g/cm³ na profundidade relativa à fatia entre 12 – 17 cm e valor mínimo de 1,10 g/cm³ na primeira fatia do testemunho (0 – 3 cm).

Tabela 13: Valores máximos, mínimos, médias e desvios padrões de COT, NOT(%), C/N e densidade (g/cm^3) e suas respectivas profundidades no perfil sedimentar P4.

Prof.(cm)	COT	NOT	C/N	densidade
1,5	0,75	0,04	18,6	1,10
4,5	0,74	0,04	18,5	1,26
7,5	0,73	0,02	48,3	1,29
10,5	0,77	0,03	30,8	1,47
14,5	0,82	0,03	27,3	1,54
19,5	0,85	0,03	28,2	1,20
24,5	0,49	0,08	6,1	1,33
29,5	0,58	0,02	29,0	1,39
34,5	0,45	0,01	45,0	1,33
39,5	0,68	0,01	68,0	1,31
44,5	0,56	0,07	7,9	1,32
49,5	1,74	0,14	12,4	1,33
54,5	0,22	0,01	15,4	1,41
Máximo	1,74	0,14	68,0	1,54
Mínimo	0,22	0,01	6,1	1,10
Média	0,72	0,04	27,4	1,33
Desvio padrão	0,35	0,04	17,7	0,11

Para o perfil sedimentar P5, foram encontrados valores máximos de 0,52% de COT na primeira fatia do testemunho (0 – 3 cm), 0,05% de NOT na profundidade entre 6 – 9 cm e razão C/N igual a 39, referente a profundidade entre 37 – 42 cm. Enquanto valores mínimos foram de: 0,25% de COT na profundidade entre 32 – 37 cm; 0,01% de NOT nas profundidades entre 32 – 37 cm e 37 – 42 cm respectivamente, e razão C/N igual a 9,7 na profundidade entre 22 – 27cm.

Este testemunho sedimentar apresenta densidade aparente variando entre o valor mínimo de $1,24 \text{ g/cm}^3$ correspondente a uma profundidade entre 27 – 32 cm e o valor máximo de $1,37 \text{ g/cm}^3$ correspondente à profundidade entre 32 – 37 cm.

Tabela 14: Perfil de distribuição COT, NOT (%), C/N e δ (g/cm³) ao longo do testemunho sedimentar P5.

Prof.(cm)	COT	NOT	C/N	densidade
1,5	0,52	0,03	20,8	1,27
4,5	0,49	0,03	16,2	1,26
7,5	0,46	0,05	10,1	1,33
10,5	0,41	0,02	20,5	1,30
14,5	0,48	0,03	15,8	1,25
19,5	0,52	0,04	13,0	1,30
24,5	0,49	0,05	9,7	1,32
29,5	0,38	0,03	12,5	1,24
34,5	0,25	0,01	25,0	1,37
39,5	0,39	0,01	39,0	1,31
Máximo	0,52	0,05	39,0	1,37
Mínimo	0,25	0,01	9,7	1,24
Média	0,44	0,03	18,3	1,30
Desvio Padrão	0,08	0,01	8,8	0,04

As Figuras 16 e 17 representam as distribuições verticais do carbono orgânico total, nitrogênio orgânico total, razão C/N e a densidade ao longo dos perfis sedimentares P4 e P5 respectivamente. Observa-se que para o testemunho sedimentar P4; COT e NOT apresentam comportamentos similares com o aparecimento de um pico na última camada do testemunho, não havendo incremento ou diminuição em direção ao topo do mesmo. Observa-se no perfil do C/N um pico aos 40 cm de profundidade, seguido de um decaimento brusco. Surge outro pico entre 5 – 10 cm de profundidade porém de menor intensidade. A densidade oscila ao longo do perfil, porém sem grandes variações, observando-se um pico da mesma aos 15 cm de profundidade.

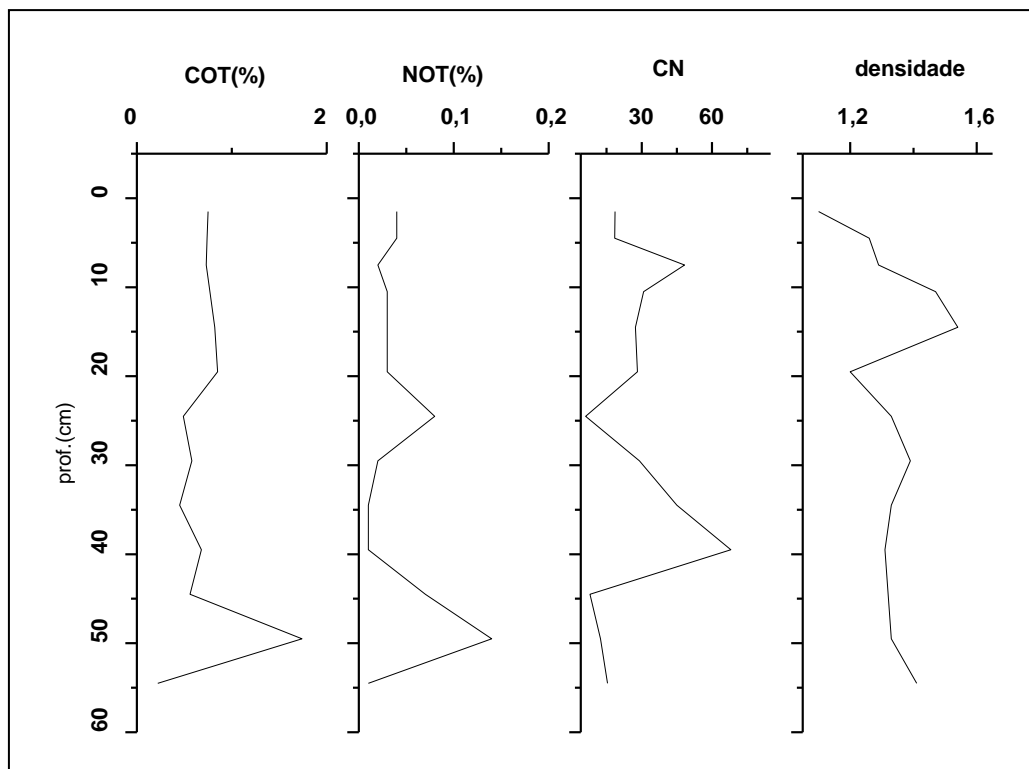


Figura 16: Distribuição vertical do conteúdo de carbono, nitrogênio (em %), relação C/N e densidade aparente (g/cm^3) no perfil sedimentar P4.

Para o testemunho sedimentar P5, observa-se que COT e NOT também possuem comportamentos semelhantes, onde ambos apresentam um incremento a partir dos 10 primeiros centímetros de profundidade, voltando a um decaimento a partir dos 26 cm de profundidade. O NOT apresenta o aparecimento de um pico aos 5 cm de profundidade. A relação C/N apresenta um comportamento inverso ao COT e NOT apresentando um incremento em direção a base do testemunho a partir dos 30 cm de profundidade.

A densidade aparente apresenta oscilações ao longo do perfil, porém sem apresentar grandes variações.

A granulometria do sedimento é a característica que mais tem influência sobre os demais parâmetros sedimentares. Nas amostras com presença de grãos mais finos,

isto é, maior conteúdo de silte e argila, característica essa observada no testemunho P4, as percentagens de COT associados também são maiores, uma vez que tendem a acumular maior quantidade de substâncias por possuírem maior área superficial. As baixas concentrações de COT sugerem um meio com elevada energia hidrodinâmica, que não permitiu a sedimentação orgânica, característica esta, também evidenciada pela granulometria mais siltosa em ambos os testemunhos estudados. Segundo MEYERS (2003), a concentração de carbono orgânico total é um marcador fundamental para descrever a abundância de matéria orgânica no sedimento. A matéria orgânica contém aproximadamente 50% de carbono, assim a concentração de matéria orgânica é equivalente ao dobro do valor da COT. A razão C/N pode auxiliar a resgatar a origem da matéria orgânica presente no sedimento, ou seja, autóctone (sintetizada dentro do ambiente aquático por algas e bactérias) e alóctone (sintetizada externamente ao ambiente aquático por plantas vasculares). Segundo MEYERS (1997), a matéria orgânica de origem lacustre ou autóctone pode ser bem distinguida da matéria orgânica terrígena ou alóctone, através da razão C/N.

Os valores de carbono orgânico total e da razão C/N no testemunho P4 oscilam desde 0,22% à 1,74% e 6,1 à 68 respectivamente, inferindo aportes diferenciados de material orgânico, sugerindo que tanto existe uma contribuição de plantas vasculares como também uma influência de plantas não vasculares na composição da matéria orgânica. No entanto a média do C/N encontrada (27,4) sugere uma maior influência de plantas vasculares (valores > 20). Desta forma, pode-se sugerir um ambiente composto tanto por material vegetal transportado pelo rio Solimões quanto material de origem vegetal da bacia de drenagem do Lago Coari. Pode-se observar também a presença de 2 picos distintos da razão C/N, um aos 7,5 cm de profundidade e outro aos 39,5 cm de profundidade, o que também sugere aportes de material orgânico diferenciados, principalmente quanto aos teores de nitrogênio.

A razão C/N elevada em algumas fatias do testemunho além de sugerir grandes contribuições de plantas terrestres, também, pode sugerir aportes de material retrabalhado, exposto pelo processo de erosão ou material recente como efluentes domésticos da região (OLIVEIRA, 2007).

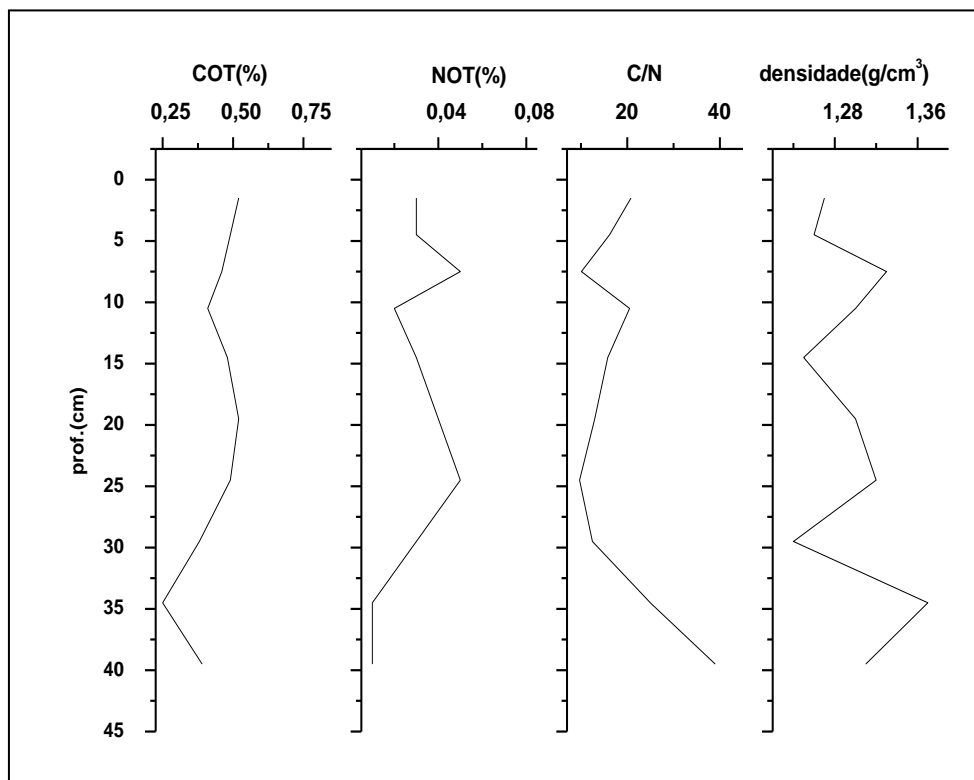


Figura 17: Distribuição vertical do conteúdo de carbono, nitrogênio, relação C/N e densidade aparente no perfil sedimentar P5

No testemunho P5, observa-se valores que oscilam menos, numa faixa de 0,25% a 0,52% de carbono orgânico total e 9,7 à 39 de razão C/N, caracterizando também um ambiente com mistura de plantas não vasculares e plantas vasculares. Porém, se comparado ao P4 apresenta uma menor tendência de contribuição de plantas terrestres, conforme representa a média do C/N (18,3). Em ambos os testemunhos estudados observa-se um comportamento onde os parâmetros analisados não seguem uma tendência e sim oscilam ao longo do perfil, sugerindo um ambiente

formado por entradas alternadas de diferentes tipos e quantidades de materiais sempre com uma maior predominância de plantas vasculares.

As amostras superficiais coletadas nas proximidades do terminal Tesol, no rio Solimões, apresentam valores compatíveis com os testemunhos sedimentares coletados no lago Coari, inferindo aportes de plantas terrestres, atestando que os sedimentos depositados na entrada do lago Coari, têm sua principal origem nos sedimentos transportados pelo rio Solimões. A razão C/N que fornece informações sobre o tipo de matéria orgânica também corrobora com esta hipótese, pois apresentam valores médios semelhantes.

A tabela 15 apresenta os resultados para as amostras superficiais do Tesol.

Tabela 15: Resultados de COT(%), NOT(%), C/N e densidade (g/cm^3) nas amostras superficiais Tesol1 e Tesol 2

	COT	NOT	C/N	densidade
Tesol 1	0,88	0,06	16,0	1,34
Tesol 2	1,37	0,05	30,3	1,23

5.2.3 Marcadores Orgânicos

Um importante fator na interpretação dos dados relacionados aos hidrocarbonetos é a distribuição granulométrica, pois o percentual de lama aumenta a capacidade de reter contaminantes.

➤ *n*-Alcanos

A série homóloga dos *n*-alcanos, compostos $n\text{C}_{15}$ - $n\text{C}_{35}$, foi identificada nas amostras do perfil sedimentar P4, com concentrações de *n*-alcanos totais variando entre 396,85 e 1302,32 ng/g, correspondendo às profundidades de 52 – 57 cm e 37 – 42 cm, respectivamente. De um modo geral, observa-se que a maioria das

amostras do perfil sedimentar P4 apresenta uma distribuição com predominância de valores máximos de concentração em $n\text{-C}_{29}$, com uma indicação de contribuição de matéria orgânica típica de plantas vasculares, onde predominam C_{27} , C_{29} , C_{31} (e.g., EGLINTON & HAMILTON, 1963, 1967; CRANWELL, 1973; CRANWELL *et al.* 1987; RIELEY *et al.*, 1991). A abundância desses hidrocarbonetos reflete a qualidade de matéria orgânica transportada e sedimentada na entrada do lago. Além disso, a distribuição de n -alcanos nos sedimentos fornece um registro do tipo de vegetação existente ao redor da bacia hidrográfica. Assim, se houver predomínio de gramíneas, C_{31} é o principal n -alcanos encontrado no sedimento, enquanto que C_{27} e C_{29} sendo mais abundantes em sedimentos de lago predominam árvores (CRANWELL, 1973). OLIVEIRA (2007), em estudo realizado no trecho Coari-Manaus, obteve perfis cromatográficos característicos da presença de material originado de plantas vasculares terrestres, com intensa predominância de n -alcanos ímpares de $n\text{-C}_{25}$ a $n\text{-C}_{35}$, apresentando $n\text{-C}_{29}$ como o n -alcano de maior abundância (C_{max}) e ausência de mistura complexa não resolvida (MCNR), corroborando com os resultados do presente estudo e com a ausência de fontes petrogênicas. A ausência dos compostos pristano e fitano é mais um indicativo da ausência de fontes petrogênicas. Além disso, a influência de material biogênico de algas que se fazem presentes com uma distribuição característica de n -alcanos de baixo peso molecular, com predominância de ímpares, e em geral destaque para $n\text{-C}_{17}$, $n\text{-C}_{19}$ e $n\text{-C}_{21}$ é outro aspecto a ser considerado, denotando um ambiente sem influência das atividades petrogênicas locais.

Pode-se observar a maior intensidade de $n\text{-C}_{19}$ em algumas amostras, o qual tem origem biogênica de algas e não de material petrogênico (Figura 18). Foram também observados picos máximos em $n\text{-C}_{23}$ e $n\text{-C}_{19}$ nas profundidades entre 6 – 9 cm e 9 – 12 cm. Estes refletem a presença de macrófitas submersas e flutuantes, pois estas

plantas vasculares não emergentes geralmente são caracterizadas pela presença de C_{21} , C_{23} e C_{25} (CRANWELL, 1984; FICKEN *et al.*, 2000). Não foi observada mistura complexa não resolvida (MCNR) conforme a ausência de elevação na linha de base dos cromatogramas (Anexo1). A identificação dos picos de maior concentração dos *n*-alcanos é um fator importante na avaliação de procedência da matéria orgânica sedimentar, uma vez que cada grupo de organismos imprime um registro específico nos cromatogramas da fração dos hidrocarbonetos saturados. Os índices preferenciais de carbono (ICP) foram calculados para diversas faixas de compostos, segundo as equações descritas na tabela (BOURBONNIERE *et al.*, 1997). O índice IPC geral ou IPC_{15-35} foi calculado considerando-se todos os compostos da série homóloga dos *n*-alcanos identificados nos cromatogramas das amostras e apresentaram valores entre 1,41 e 3,16 com predominância de valores entre 1,5 e 2,5 aproximadamente. Segundo SIMONEIT *et al.* (1990) e ABAS *et al.* (1995) os valores encontrados podem ser indicadores de hidrocarbonetos provenientes de combustão de biomassa, demonstrando *n*-alcanos de origem natural, presente nas folhas das árvores, mas que escapam à combustão e permanecem associados ao particulado. Além disso, valores de IPC maiores ou próximos de 3, indicam *n*-alcanos de origem biológica, demonstrando uma maior contribuição biogênica neste ponto.

Maiores detalhes quanto à predominância da matéria orgânica sedimentar podem ser observados pelos demais índices IPC, que foram calculados para os *n*-alcanos compreendidos entre os intervalos $nC_{15} - nC_{25}$ ($BIPC_{15-25}$), $nC_{25} - nC_{35}$ ($AIPC_{25-35}$), os quais apresentaram valores entre 0,78 e 2,73 e 0,78 e 4,92, respectivamente. O IPC entre 0,78 e 2,73 na faixa de $C_{25} - C_{35}$ indica a origem biológica do sedimento com influência das emissões de queimada. O IPC com valores entre 0,78 e 4,92 também sugerem a influência de queimadas na composição do sedimento, porém

com maior influência de vegetação continental. Valores de IPC superiores à 4 indicam uma possível origem da matéria orgânica sedimentar a partir da vegetação continental.

VASCONCELLOS *et al* (1998), em estudos no material particulado da atmosfera Amazônica encontrou um IPC igual a 2,1 para a faixa de $C_{25} - C_{35}$, com indicação de origem biológica do material particulado e um IPC igual à 0,8 na faixa de $C_{17} - C_{23}$, indicando influencia de queimadas nos sedimentos analisados. Quando os hidrocarbonetos saturados de origem biogênica ou petrogênica passam pela queima (combustão de biomassa ou de combustível fóssil), as identidades características de cada origem são encontradas em material particulado na atmosfera ou no sedimento, após deposição atmosférica (PETERS *et al*, 2004).

ABAS *et al* (1995) encontrou valores médios de 3,6 na faixa de $C_{24} - C_{35}$ para amostras coletadas em Manaus.

A razão entre o material terrígeno e aquático (RTA), apresentou valores altos, entre 1,26 e 12,34, o que indica um aumento da contribuição terrestre. A relação ($\leq C_{20}/\geq C_{21}$) corresponde ao somatório das concentrações de hidrocarbonetos de menor peso molecular ($\leq C_{20}$) com o somatório das concentrações de maior peso molecular ($\geq C_{21}$) que por sua vez resultou em valores <1 , conforme observado na tabela 16; o que indica alta incidência de compostos segregados por bactérias e plantas terrestres. Essa razão indica um principal aporte de hidrocarbonetos de origem biogênica. Quando não há contaminação por petróleo e/ou fração, os *n*-alcanos de menor peso molecular são perdidos durante intemperismo (evaporação/biodegradação) (ABOUL – KASSIM & SIMONEIT, 2001). A tabela 16 apresenta os resultados analíticos das amostras, onde na mesma encontram-se os índices preferenciais de carbono (IPC), a razão entre o material terrígeno e aquático (RTA),

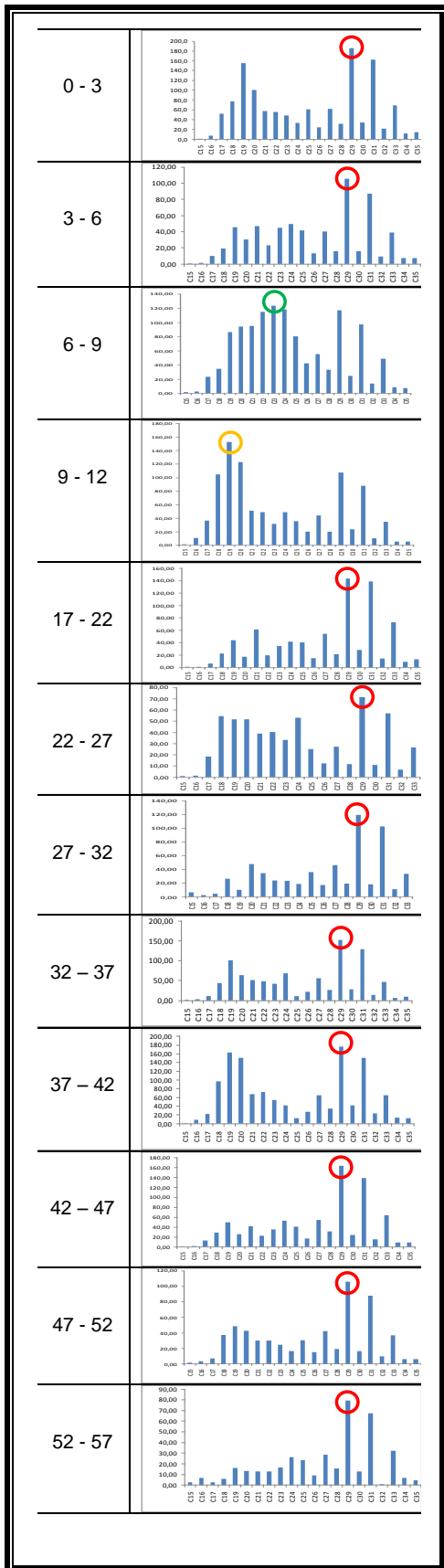
o $C_{m\acute{a}x}$, o somat3rio das concentra33es de n -alcanos, as rela33es $\leq C_{20}/\geq C_{21}$, com os valores m3ximos, m3nimos, m3dias e desvios padr3es respectivos.

Tabela 16: Resultado anal3tico das amostras do testemunho P4

Prof.(cm)	IPC ¹	BIPC ²	AIPC ³	RTA ⁴	$C_{m\acute{a}x}$	Σn -Alcanos (ng/g)	$\leq C_{20}/\geq C_{21}$
0 – 3	2,17	1,26	1,30	1,97	C_{29}	1265,2	0,43
3 – 6	2,51	2,73	2,40	4,17	C_{29}	652,48	0,20
6 – 9	1,50	1,01	2,93	2,42	C_{23}	1228,47	0,25
9 – 12	1,41	0,90	3,72	1,26	C_{19}	1005,44	0,21
17 – 22	3,16	1,64	4,92	6,51	C_{29}	802,92	0,29
22 – 27	1,68	0,78	4,62	2,18	C_{29}	594,92	0,39
27 – 32	2,22	0,79	0,78	12,34	C_{29}	606,67	0,64
32 – 37	1,88	0,94	4,08	2,96	C_{29}	935,47	1,05
37 – 42	1,53	0,84	3,33	2,11	C_{29}	1302,32	0,51
42 – 47	2,66	1,23	4,61	5,56	C_{29}	843,78	0,17
47 – 52	2,12	0,97	4,36	4,12	C_{29}	619,75	0,30
52 – 57	2,56	0,94	4,89	8,03	C_{29}	396,85	0,14
M3ximo	3,16	2,73	4,92	12,34	-	1302,32	1,05
M3nimo	1,41	0,78	0,78	1,26	-	396,85	0,14
M3dia	2,12	1,17	3,50	4,47	-	854,52	0,38
Desvio Padr3o	0,54	0,55	1,39	3,22	-	297,77	0,26

1. $IPC_{15-35} = (\Sigma \text{3mpar } C_{15...C_{33}} + \Sigma \text{3mpar } C_{17...C_{35}})/2$ ($\Sigma \text{par } C_{16...C_{34}}$); 2. $BIPC_{15-25} = (\Sigma \text{3mpar } C_{15...C_{23}} + \Sigma \text{3mpar } C_{17...C_{25}})/2$ ($\Sigma \text{par } C_{16...C_{24}}$); 3. $AIPC_{25-35} = (\Sigma \text{3mpar } C_{25...C_{33}} + \Sigma \text{3mpar } C_{27...C_{35}})/2$ ($\Sigma \text{par } C_{26...C_{34}}$); 4. $RTA = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (BOURBONNIERE *et al* (1997)).

A Figura 18 apresenta a distribui33o caracter3stica da concentra33o dos n -alcanos ao longo do testemunho, onde atrav3s dos diagramas pode-se observar uma maior contribui33o de nC_{29} , onde apenas nas profundidades 6 – 9cm e 9-12cm ocorreu uma maior concentra33o de nC_{23} e nC_{19} respectivamente.



○ $n\text{-C}_{29}$ predominante

○ $n\text{-C}_{23}$

○ $n\text{-C}_{19}$

Figura 18: Diagrama com distribuição característica da concentração de n-alcacos versus número de carbonos ($n\text{C}_{15} - n\text{C}_{35}$) no testemunho P4.

A Figura 19 apresenta uma comparação entre os parâmetros indicadores da fonte de matéria orgânica no Lago Coari, onde através dos perfis verticais é possível um entendimento maior da evolução dos processos geoquímicos ocorridos no Lago. Observa-se um comportamento semelhante entre a RTA e o IPC, onde nota-se o aparecimento de um pico nos parâmetros citados aos 20cm de profundidade, seguido pelo surgimento de um outro pico aos 30cm e de um último pico aos 45cm de profundidade. As maiores concentrações de *n*-alcanos estão presentes nas fatias entre 0 – 3cm, 6 – 9cm, 37 – 42 cm, conforme representado na Figura 20.

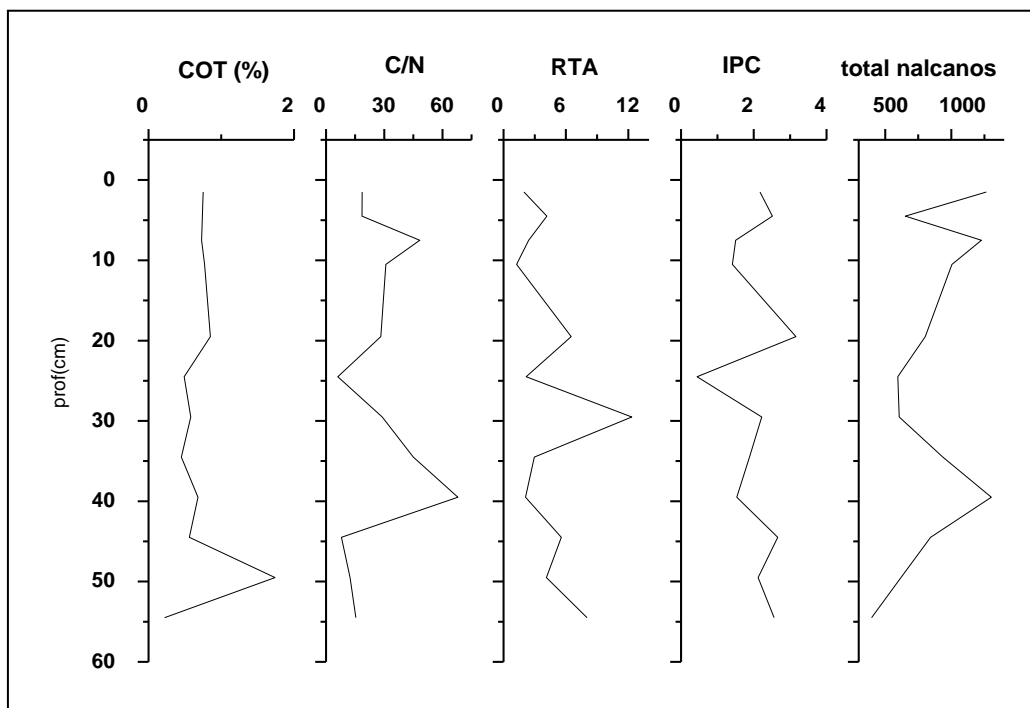


Figura 19: Perfil de distribuição COT %, C/N, RAT, IPC e total de *n*-alcanos (ng/g) ao longo do testemunho P4

A tabela 17 apresenta os resultados analíticos das amostras superficiais coletadas no terminal da Petrobrás (Tesol 1 e Tesol 2). Para os hidrocarbonetos saturados, as amostras de sedimento superficial apresentaram perfil cromatográfico característico da presença de material originado de plantas vasculares terrestres, com intensa predominância de *n*-alcanos ímpares de *n*-C₂₃ a *n*-C₂₅, apresentando

n -C₂₉ como o n -alcano de maior concentração (C_{max}), sem presença de mistura complexa não resolvida (MCNR), corroborando com a razão terrígena aquática que apresenta valores bem elevados, uma vez que estas amostras foram coletadas as margens do rio Solimões, trazendo material externo para dentro do rio. A razão $\leq C_{20}/\geq C_{21}$ resultou em valores menores que um com a mesma indicação dos testemunhos, ou seja, compostos segregados por bactérias e plantas terrestres. O IPC das amostras superficiais são semelhantes e compatíveis com os de plantas vasculares terrestres que por sua vez se assemelham aos IPCs dos testemunhos coletados no lago Coari. O somatório dos n -alcanos encontra-se na tabela 18, sendo também semelhantes aos valores encontrados no perfil sedimentar P4.

O somatório de n -alcanos são de origem biogênica, o que foi inferido pela predominância de n C₂₉, característico de vegetais superiores

Tabela17: Resultados analíticos das amostras superficiais Tesol1 e Tesol 2

	IPC	RTA	C _{máx}	Σ n -Alcanos (ng/g)	$\leq C_{20}/\geq C_{21}$
Tesol 1	4,00	26,73	C ₂₉	652,04	0,05
Tesol 2	4,05	83,79	C ₂₉	1145,15	0,02

As Figuras 20 e 21 representam as concentrações características dos n -alcanos, onde observa - se uma maior contribuição de C₂₉ em ambas as amostras.

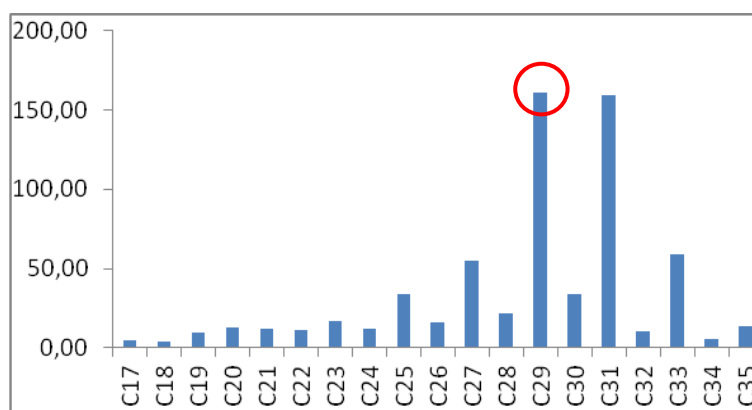


Figura 20: Concentração dos n -alcanos no Tesol1

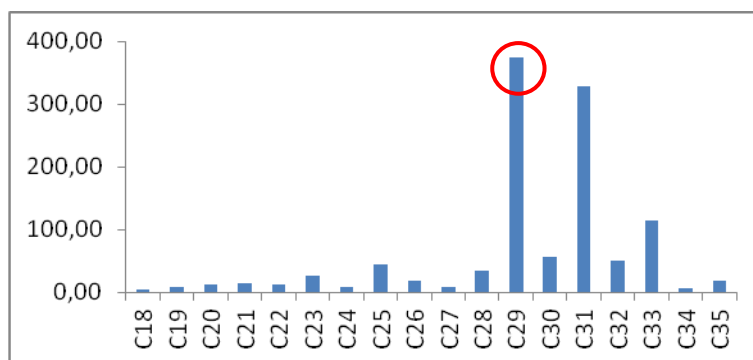


Figura 21: Concentração dos *n*-alcanos no Tesol 2

➤ Análise de $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais

A natureza da matéria orgânica no sedimento do Lago Coari pode ser verificada pela análise de $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais (tabela 18). *N*-alcanos de origem aquática (C_{16} , C_{19}) apresentaram valores médios na faixa entre -24,79 e -28,59 ‰ ao longo do perfil P4, enquanto que *n*-alcanos originados de plantas vasculares (C_{27} , C_{29} , C_{31}) apresentam valores médios na faixa entre -31,78 e -31,19‰, conforme descrito na tabela 18.

Tabela 18: Dados da análise isotópica dos *n*-alcanos individuais em sedimentos do Lago Coari

prof.(cm)	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31	C32	C33
3-6	-24,56	-32,58	-28,13	-28,33	-28,67	-30,56	-32,16	-33,51	-23,23	-32,98	-32,65	-33,96	-32,70	-33,38	-33,82	-34,26	-34,70	-35,13
6-9	-24,44	-31,72	-28,24	-28,76	-28,16	-28,84	-28,91	-29,99	-24,83	-30,56	-30,76	-31,91	-31,57	-31,19	-31,49	-31,78	-32,08	-32,37
32-37	-24,74	-29,87	-27,26	-28,72	-27,82	-30,07	-29,34	-31,98	-24,48	-31,52	-30,85	-32,00	-31,70	-31,97	-32,35	-32,74	-33,13	-33,51
37-42	-25,42	-28,52	-27,05	-27,55	-26,57	-30,25	-26,89	-37,11	-23,22	-31,05	-32,77	-31,27	-32,68	-34,34	-33,96	-35,48	-31,57	-31,65
52-57			-28,19	-29,57	-29,35	-32,39	-30,04	-37,19	-26,86	-31,85	-31,55	-32,96	-32,49	-34,97	-34,18	-35,56	-31,60	-31,65
Média	-24,79	-30,67	-27,77	-28,59	-28,11	-30,42	-29,47	-33,96	-24,52	-31,59	-31,72	-32,42	-32,23	-33,17	-33,16	-33,96	-32,61	-32,86
desvio padrãc	0,4355	1,826	0,572	0,732	1,034	1,279	1,907	3,173	1,493	0,916	0,961	1,051	0,549	1,582	1,179	1,672	1,323	1,48
máximo	-24,44	-28,52	-27,05	-27,55	-26,57	-28,84	-26,89	-29,99	-23,22	-30,56	-30,76	-31,27	-31,57	-31,19	-31,49	-31,78	-31,57	-31,65
mínimo	-25,42	-32,58	-28,24	-29,57	-29,35	-32,39	-32,16	-37,19	-26,86	-32,98	-32,77	-33,96	-32,70	-34,97	-34,18	-35,56	-34,70	-35,13

Verificou-se pequenas oscilações no conteúdo de $\delta^{13}\text{C}$, porém com comportamento bem semelhante ao longo do perfil, onde os carbonos ímpares são mais enriquecidos em ^{12}C do que os carbonos pares, ocorrendo principalmente nas amostra mais profunda, conforme observa-se na Figura 22.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de *n*-alcanos individuais encontrados neste estudo sugerem uma

composição isotópica de carbono observada principalmente em plantas C3.

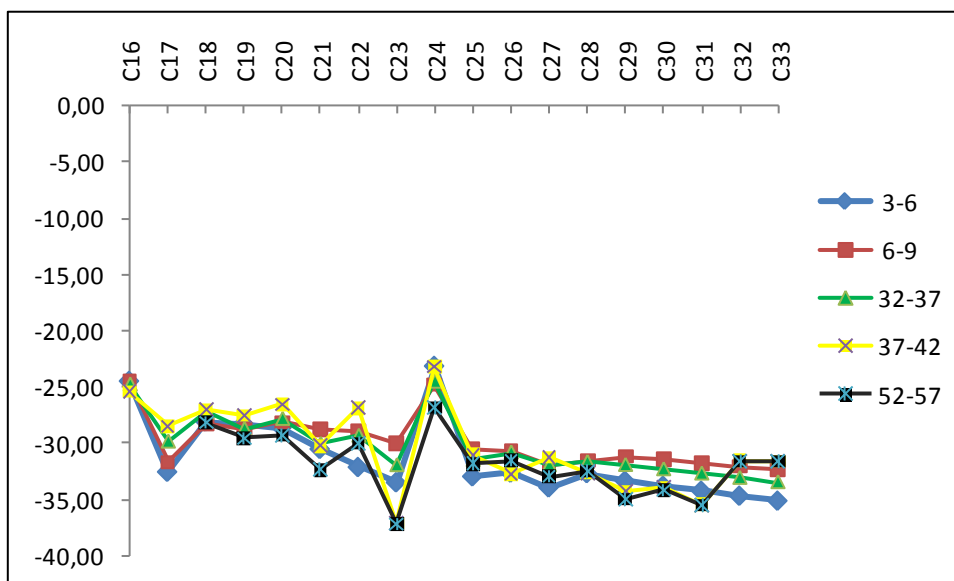


Figura 22: Perfil de distribuição da composição isotópica individual de n-alcenos versus número de carbonos

Valores distintos de $\delta^{13}\text{C}$ de plantas C3 e C4 podem ser usados juntos com valores C/N, ajudando na identificação da fonte de matéria orgânica do sedimento do lago Coari. Portanto usando esta relação em sedimentos do lago Coari, pode-se sugerir que a principal fonte de matéria orgânica é de plantas C3, porém com diferentes estágios de degradação, conforme descrito graficamente na Figura 23 com base na Figura 3 apresentada anteriormente.

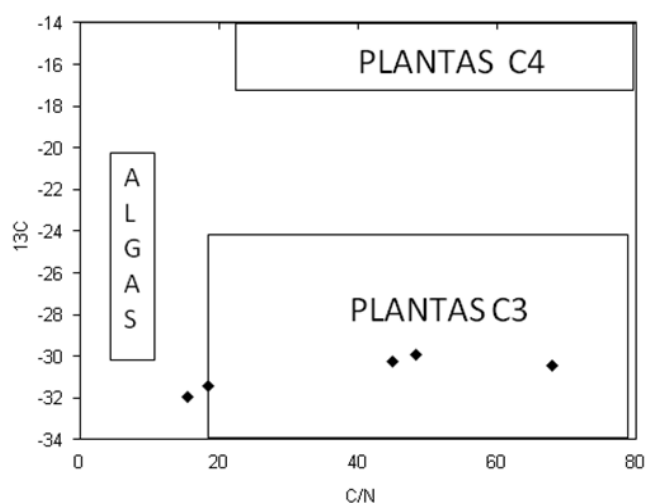


Figura 23: Gráfico relação C/N versus $\delta^{13}\text{C}$ do lago Coari

➤ HPAs no testemunho P4 e $\delta^{13}\text{C}$ dos HPAs individuais

Em concordância com o forte aporte de hidrocarbonetos biogênicos indicado na fração dos hidrocarbonetos saturados, observa-se que a fração dos hidrocarbonetos aromáticos apresenta uma contribuição significativa de compostos naturais, derivados de processos biogênicos. A tabela 19 apresenta os resultados dos HPAs estudados no testemunho P4 e seus respectivos valores da razão isotópica de carbono.

Dentre os HPAs analisados neste trabalho, apenas o perileno foi identificado em algumas frações, estando associado a processos de diagênese de precursores, sendo formado em sedimentos anóxicos, o que pode ser observado nos perfis cromatográficos das amostras apresentadas nas figuras 24 e 25. Os demais HPAs não foram detectados. A concentração deste composto se correlaciona com n-alcenos de cadeia longa (C_{27} , C_{29} , C_{31}), sugerindo que o material terrígeno é uma importante fonte de precursores para a formação diagenética do perileno (SILLIMAN *et al.*, 1998).

O perileno é considerado um HPA formado naturalmente em ambientes sedimentares (LAFLAME & HITES, 1978; SILIMAN *et al.*, 1998, 2001; BUDZINSKI *et al.*, 1997). Valores superiores a 10% sugerem a origem natural deste composto (COLOMBO *et al.*, 1989). As

concentrações do perileno variam entre 13,49 e 45,84 ng/g, enquanto que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variam na faixa de -35,18 à -32,07‰, contribuindo com a identificação da origem do mesmo.

BUDZINKS *et al.*(1997), ao estudar amostras de sedimento ao norte da Amazônia, encontrou forte predominância de perileno (70%), atribuindo o aporte de perileno a grandes contribuições continentais e à possível preservação de seus precursores, provavelmente presentes em material vegetal em processo de decomposição.

No entanto, o perileno pode ser relacionado a várias fontes, não havendo clareza sobre a origem do mesmo, uma vez que vários trabalhos o associam tanto a fontes biogênicas como a fontes pirogênicas. (SILLIMAN *et al.*, 1998; JIANG *et al.*, 2000; SILLIMAN *et al.*, 2001).

Portanto, o perileno presente nos sedimentos de lagos e rios, podem estar relacionados com diversas fontes biogênicas, como pigmentos de folhas da vegetação terrestre e aquática e até pigmentos de insetos, sendo muito comum na Amazônia.

Tabela 19: Concentração de perileno no testemunho P4.

Prof.(cm)	Concentração do perileno (ng/g)	$\delta^{13}\text{C}$ do perileno ‰
0 - 3	17,09	- 32,56
6 - 9	28,32	nd
12 - 17	42,85	- 33,17
17 - 22	45,40	- 33,72
37 - 42	13,49	-32,07
42 - 47	33,02	- 35,18

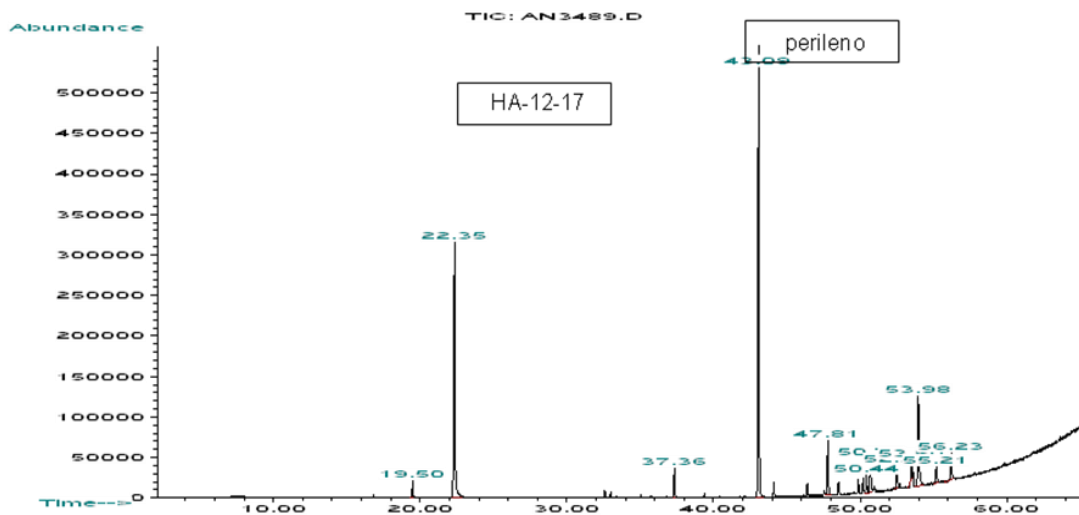


Figura 24: Cromatograma de íons totais do testemunho P4 no lago Coari (profundidade 12 – 17 cm)

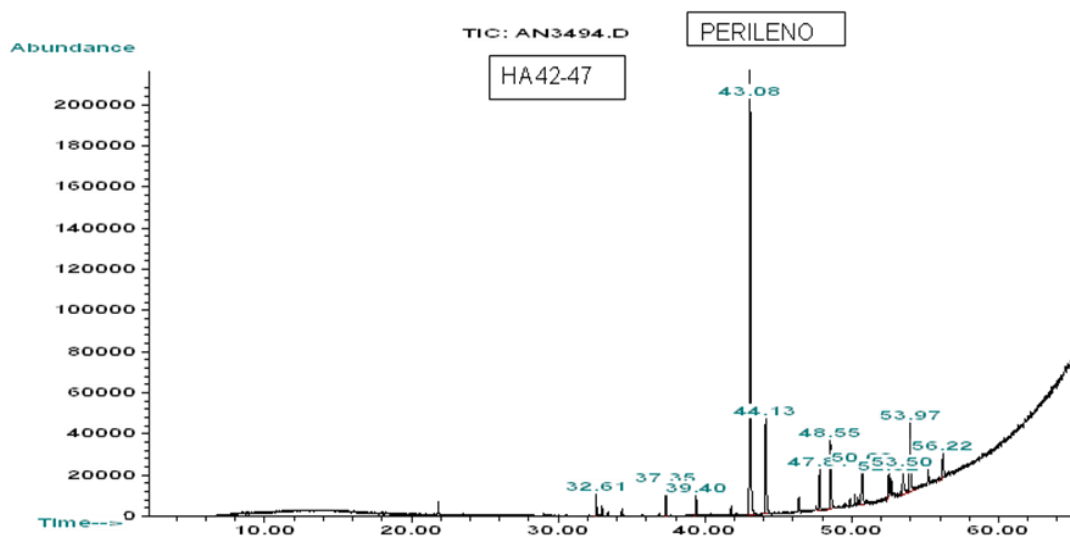


Figura 25: Cromatograma de íons totais do testemunho P4 no lago Coari (profundidade 42 – 47 cm)

5.2.4 Metais

No presente estudo são discutidos alguns aspectos relacionados ao monitoramento e avaliação da contaminação por metais pesados em áreas de

exploração e produção de petróleo e gás natural. É bem provável que com o aumento das atividades petrolíferas na região estudada, processos de contaminação por metais pesados venham a ocorrer. Desta forma, tal possibilidade deve ser estudada por um programa de monitoramento ambiental que avalie o impacto da atividade de exploração e da atividade de perfuração para fins de prospecção e transporte, levando em consideração as propriedades geoquímicas do local, em especial na distribuição dos metais ao longo do tempo e na distribuição espacial dos mesmos, além de suas origens e associações geoquímicas sobre os sedimentos.

Desta forma, a abordagem sobre a distribuição de metais é bastante pertinente para compor o quadro de variáveis na avaliação do aporte de compostos de origem antropogênica.

Alguns metais apresentam-se predominantes dependendo da origem de emissão, por exemplo, o chumbo (Pb), o vanádio (V) e níquel (Ni) são encontrados com abundância em petróleo e seus derivados, os quais são lançados no ambiente atmosférico após a queima de motores a combustão. As emissões industriais também contribuem fortemente com os níveis de metais traço no ambiente. O zinco (Zn) e o cobre (Cu) são metais que predominam na composição biogênica, diferenciada pelo tamanho da partícula, de material particulado atmosférico, em estudos realizados na Amazônia (ARTAXO & HANSSON, 1995; YAMASOE *et al.*, 2000; MONACI *et al.*, 2000; NADAL *et al.*, 2004; BOSCO *et al.*, 2005; BRANDÃO *et al.*, 2007).

A caracterização granulométrica é uma ferramenta importante para estudos de contaminação. O tamanho das partículas influencia nos processos de sorção de contaminantes, pois quanto menor a partícula, maior sua área superficial e maior a capacidade de retenção.

Os resultados serão apresentados simultaneamente nos pontos de coleta para os testemunhos quanto para as amostras superficiais coletadas no terminal Tesol.

As Figuras 26 e 27 representam a distribuição temporal de metais pesados ao longo dos testemunhos P4 e P5 respectivamente.

Para o testemunho P4, têm-se as seguintes amplitudes de concentrações em mg/kg e em % para Fe e Al: Zn(63 - 104), V(79 - 118), Ni(13 - 26), Cu(11 - 26), Mn(483 - 736), Fe(2,7 - 4,2), Al(2,4 - 5,4). Enquanto que para o testemunho P5 têm-se: Zn(85 - 168), V(92 - 148), Ni(16 - 33), Cu(12 - 24), Mn(296 - 645), Fe(1,8 - 3,4), Al(1,6 - 6,2). Cd e Pb não foram detectados em ambos os testemunhos. A distribuição relativa dos metais no perfil sedimentar P4 apresentou pequeno incremento em direção ao topo do testemunho. Apesar das concentrações serem relativamente baixas, este incremento pode sugerir o começo de uma possível influência antrópica na região.

Em condições anóxicas, os óxidos de ferro e manganês são excelentes capturadores de metais traço. Como a água dos Solimões contém manganês (ESTEVES, 1998), alta quantidade de sólidos em suspensão e são carbonatadas (FURCH *et al*, 1983), justifica a entrada de Mn no lago e em seus sedimentos, os processos de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução se tornam mais efetivos (Manaham, 2000), causando uma alta mobilização deste metal no Lago Coari.

KOUMROUYAN & SANTANA (2008), em estudo realizado em amostras superficiais de sedimento do lago do Parú (Manacapurú), encontrou as seguintes concentrações para os metais analisados nos períodos de seca e cheia: Fe ($44,738 \pm 926 \mu\text{g/g}$ e $43,016 \pm 625 \mu\text{g/g}$), Mn($176 \pm 30 \mu\text{g/g}$ e $208 \pm 40 \mu\text{g/g}$), Cu ($85 \pm 13 \mu\text{g/g}$ e $86 \pm 26 \mu\text{g/g}$) e Zn ($294 \pm 43 \mu\text{g/g}$ e $253 \pm 16 \mu\text{g/g}$).

O perfil P5 coletado dentro do lago Coari apresentou níveis de concentração mais elevadas, com indicação de influência antropogênica (Tabelas 20 e 21), uma vez que o mesmo encontra-se em frente à cidade de Coari recebendo rejeitos de fontes distintas. Porém em ambos os perfis analisados têm-se apenas uma indicação do início da interferência antrópica, pois as concentrações ainda estão abaixo dos valores considerados para contaminantes.

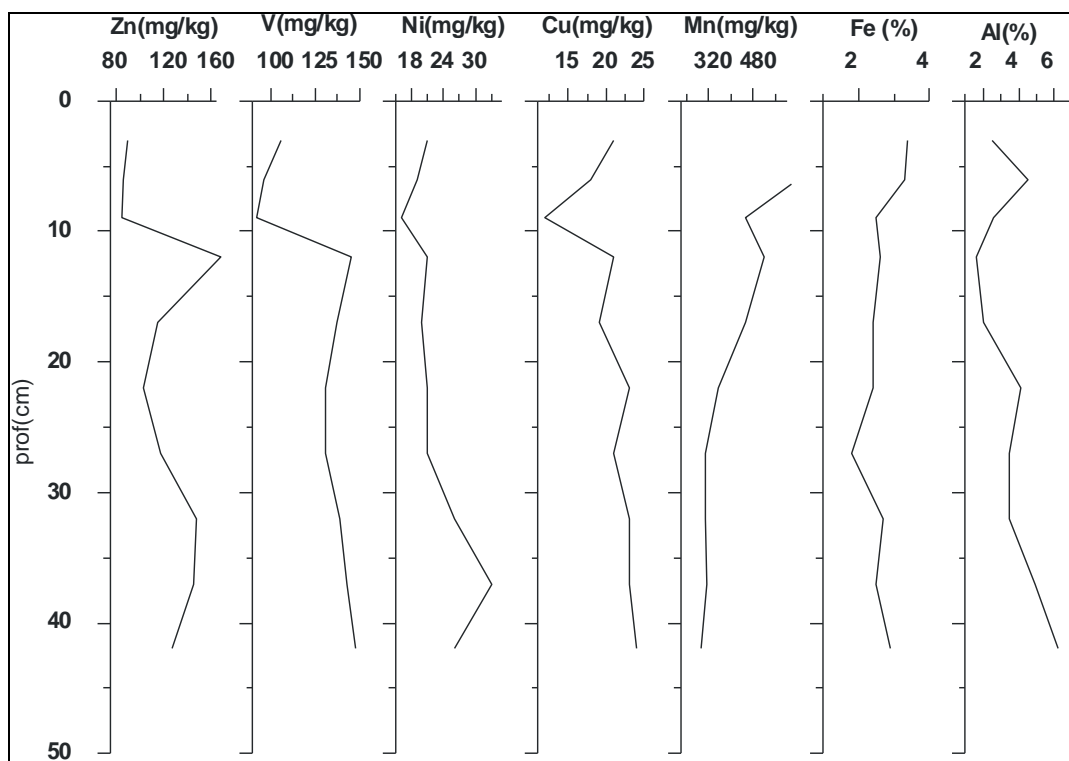


Figura 26: Distribuição vertical de Zn, V, Ni, Cu, Mn(mg/kg), Fe e Al(%) no testemunho P4

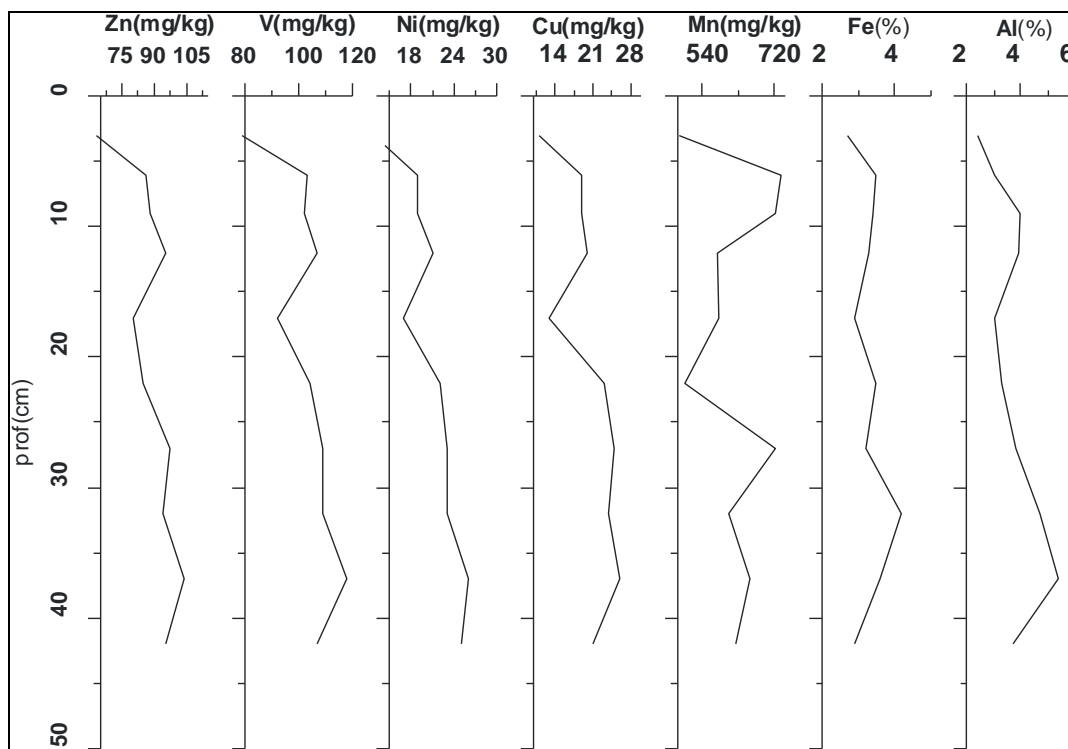


Figura 27: Distribuição vertical de Zn, V, Ni, Cu, Mn(mg/kg), Fe e Al(%) no testemunho P5. As concentrações dos metais analisados ficaram abaixo dos limites de TEL e PEL, estabelecidos para sedimentos por BUCHMAN (1999), com exceção do Níquel. Nas Tabelas 20 e 21, estão apresentados os valores médios, assim como os valores máximos, mínimos e os desvios padrões das concentrações de metais determinados no testemunho P4 e P5 respectivamente.

Tabela 20: Valores médios, máximos, mínimos, desvios padrões, TEL e PEL (em µg/g) para os metais analisados no testemunho P4

METAIS	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESV.PADRÃO	TEL	PEL
Zn	88,7	63	104	10.81	123,1	315,0
V	103	79	118	10.14	-	-
Ni	20,8	13	26	3.71	18,0	35,9
Cu	20,1	11	26	4.68	35,7	197,0
Mn	621.6	483	736	85.81	-	-
Fe	3.32	2.7	4.2	0.41	-	-
Al	3.72	2.4	5.4	0.83	-	-
Cd	nd	nd	Nd	nd	596,0	3,5
Pb	nd	nd	Nd	nd	35,0	91,3

Tabela 21: Valores médios, máximos, mínimos, desvios padrões, TEL e PEL (em µg/g, e em % para Fe e Al) para os metais analisados no testemunho P5

METAIS	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESV.PADRÃO	TEL	PEL
Zn	118.3	85	168	26.99	123,1	315,0
V	126.8	92	148	19.81	-	-
Ni	22.4	16	33	4.52	18,0	35,9
Cu	20.5	12	24	3.35	35,7	197,0
Mn	428.3	296	645	128.28	-	-
Fe	2.65	1.8	3.4	0.44	-	-
Al	3.54	1.6	6.2	1.35	-	-
Cd	nd	nd	Nd	nd	596,0	3,53
Pb	nd	nd	Nd	nd	35,	91,3

A Tabela 22 apresenta as concentrações dos metais analisados nas amostras superficiais do rio Solimões, onde pode se observar maiores concentrações de Mn, Fe e Al, característicos das águas do rio Solimões. Valores mais elevados de níquel sugerem a origem geológica da região.

Tabela 22: Concentrações dos metais nas amostras superficiais do TESOL em µg/g, e em % para Fe e Al. TEL e PEL (em µg/g,)

METAIS	TESOL 1	TESOL 2	TEL	PEL
Zn	103	96	123,100	315,000
V	122	112	-	-
Ni	25	25	18,000	35,900
Cu	27	29	35,700	91,300
Mn	723	724	-	-
Fe	3.8	3.5	-	-
Al	5.6	5.5	-	-
Cd	nd	nd	596,00	3,530
Pb	nd	nd	35,000	91,300

➤ **Normalização pelo Alumínio**

Os resultados obtidos foram normalizados pelo alumínio como elemento conservativo. Com a normalização pelo alumínio pode-se definir a concentração antrópica de metais na região. Observa-se na Figura 28 um incremento na concentração dos metais ao longo do perfil em direção ao topo do testemunho P4, sendo que os valores máximos de suas concentrações podem ser notados nas camadas que correspondem entre 10 – 15 cm, sugerindo um início de influência antropogênica na região, corroborando com os resultados apresentados anteriormente.

Para o perfil sedimentar P5 observado na Figura 29, observam-se valores máximos entre 10-15 cm, com exceção do Mn e Fe que apresentaram suas maiores concentrações na primeira camada do testemunho. Ao ser corrigido pelo alumínio não foi observado uma tendência de enriquecimento tão significativa em direção ao

topo do testemunho, porém continua evidente o início da influência antropogênica na região.

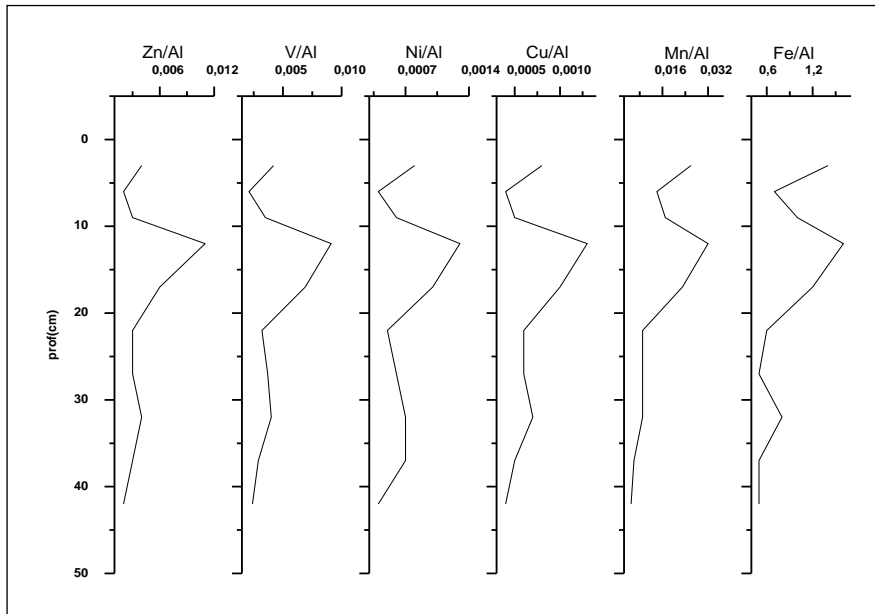


Figura 28: Metais normalizados pelo Alumínio (*10000) no perfil sedimentar P4

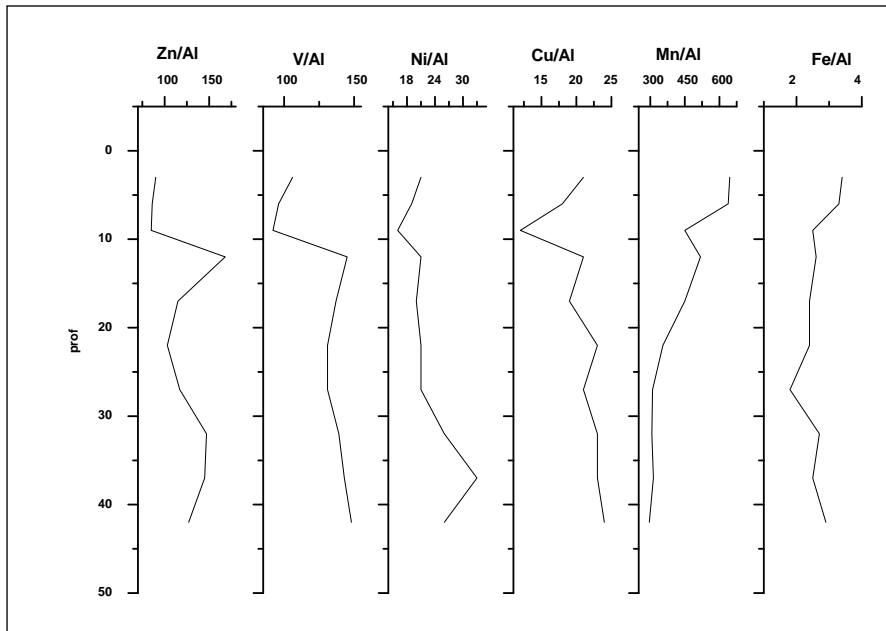


Figura 29: Metais normalizados pelo Al (*10000) no perfil sedimentar P5

5.2.5 ^{210}Pb nos testemunhos sedimentares P4 e P5

Para avaliar a geocronologia dos compostos, fez-se a datação através do ^{210}Pb em ambos perfis do Lago Coari. Os perfis de ^{210}Pb obtidos, não mostram um

decaimento clássico em função da coluna sedimentar, não sendo possível determinar a taxa de sedimentação uma vez que ambos encontram-se muito homogêneos.

Este processo pode ser explicado por duas diferentes hipóteses:

1. Mistura de camadas de diferentes idades através de processos erosivos, bioturbação ou material abrupto de material alóctone.
2. O lago Coari recebe aporte de material sedimentar de diferentes origens, com idades distintas. Este material pode apresentar atividade ^{210}Pb diferenciada, em função da sua origem e da velocidade dos processos de transporte e deposição.

Desta forma, considerando a segunda hipótese mais plausível, testou-se correlações das secções sedimentares de maior atividade do ^{210}Pb com as concentrações de metais de interesse ambiental, que serão apresentadas no tratamento estatístico a seguir.

Observa-se nas Figuras 29 e 30 que não houve decaimento do ^{210}Pb .

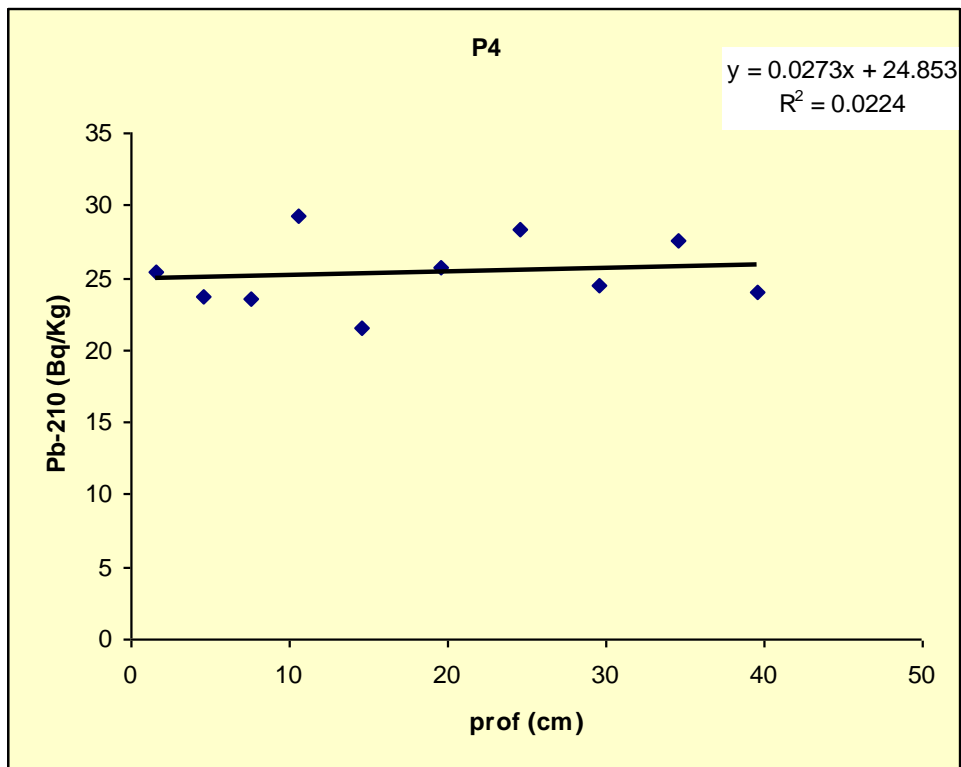


Figura 30: Decaimento do ^{210}Pb no perfil sedimentar P4

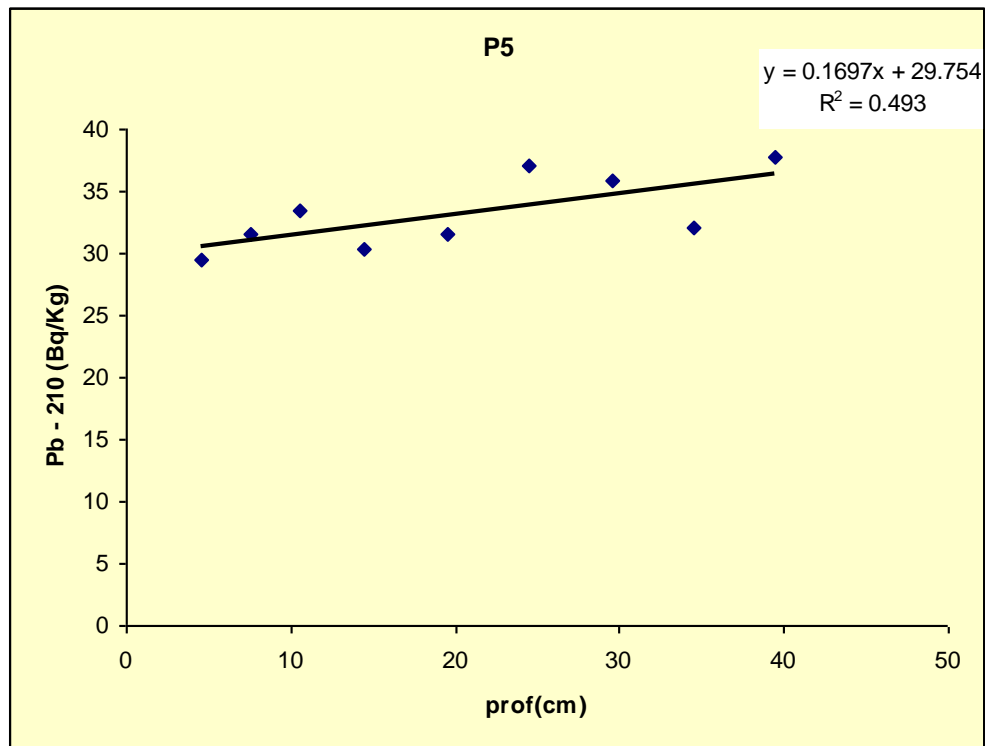


Figura 31: Decaimento do ^{210}Pb no perfil sedimentar P5

As Figuras 32 e 33 relacionam os metais analisados e o comportamento do ^{210}Pb ao longo dos perfis sedimentares. Observa-se que os picos relativos aos excessos de ^{210}Pb correspondem exatamente aos maiores valores de concentração dos metais característicos de aportes antrópicos (Zn, V, Ni e Cu) nas camadas de aproximadamente 10 cm, 25 cm e 35 cm, sugerindo que estas camadas são formadas por material mais recente, enquanto as demais são formadas por material mais antigo com menores concentrações de metais.

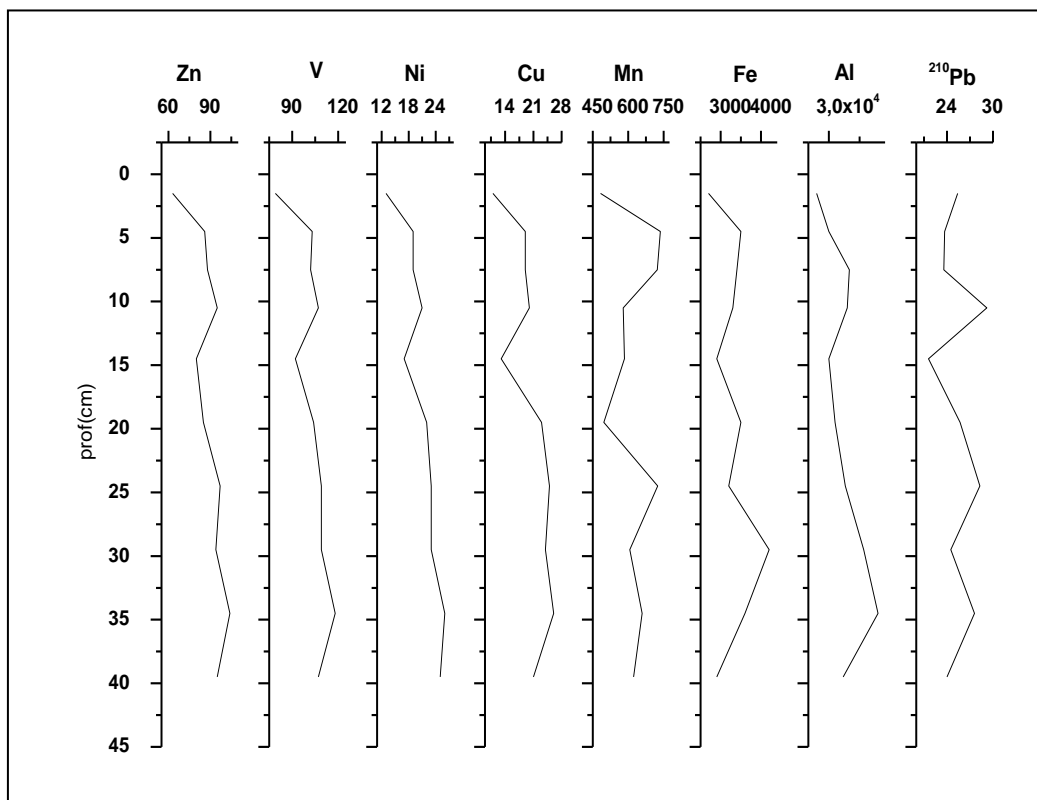


Figura 32: Relação entre os metais e ^{210}Pb no testemunho P5

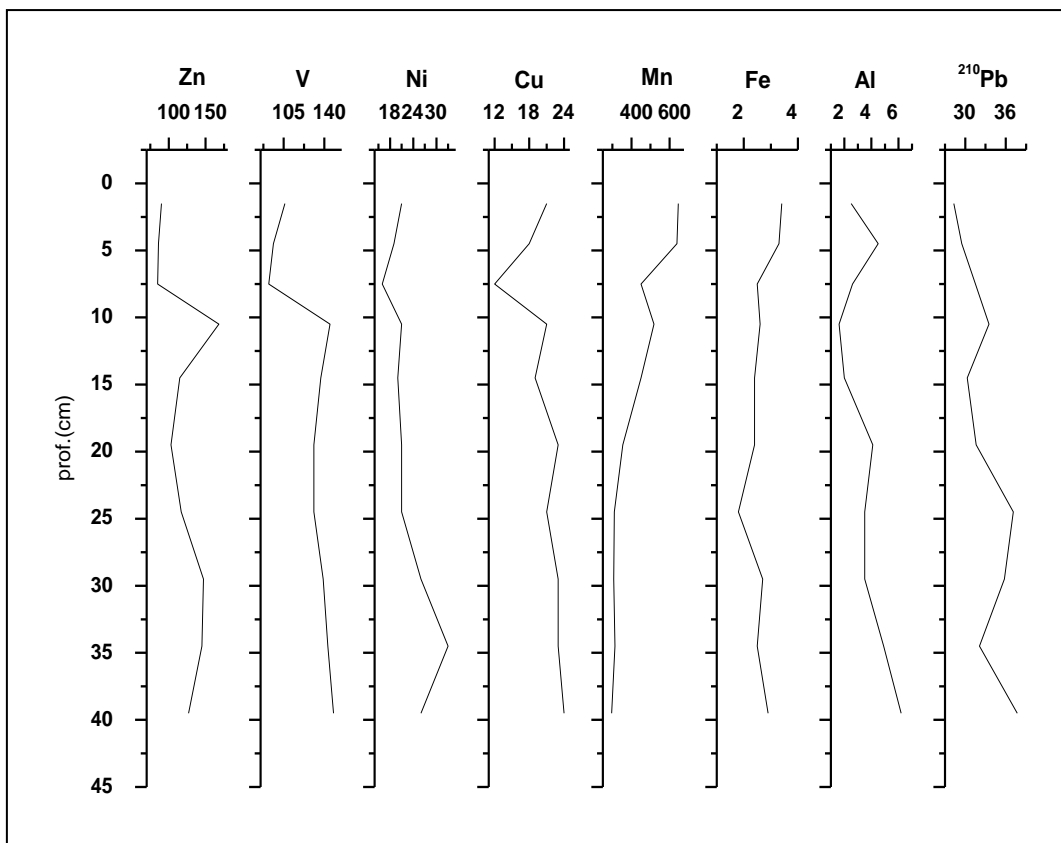


Figura 33: Relação entre os metais e ^{210}Pb no testemunho P5

5.3 Tratamento estatístico dos dados

➤ Matrizes de correlações

As Tabelas 23 e 24 apresentam as matrizes de correlação entre os constituintes inorgânicos sedimentares nos testemunhos sedimentares P4 e P5 respectivamente.

No testemunho P4, observa-se que o zinco está correlacionado com vanádio, níquel, cobre e alumínio e ^{210}Pb . O vanádio encontra-se correlacionado com níquel, cobre, ferro, alumínio e ^{210}Pb . O níquel encontra-se correlacionado com cobre e alumínio, enquanto que o cobre se relaciona com níquel e o ferro correlaciona-se com o alumínio apenas. Com exceção do ferro, todos os metais apresentam correlações significativas com o alumínio indicando associação com óxidos e hidróxidos de Al. Nenhum dos metais analisados correlaciona-se com o manganês.

Com exceção do ferro, todos os metais fazem correlações negativas com o COT e nenhum deles com C/N, sugerindo que provavelmente a matéria orgânica não influencia sobre a distribuição dos metais, o que demonstra a não associação dos metais-traço com essas fases carreadoras.

Tabela 23: Matriz de correlação entre carbono, C/N, metais e ^{210}Pb analisados na coluna sedimentar P4 (correlações em negrito são significativas $p < 0,05$)

	V	Cu	Ni	Mn	Fe	Al	COT	C/N	^{210}Pb
Zn	0,899	0,85	0,811	0,498	0,346	0,774	-0,76	0,353	0,541
V		0,926	0,954	0,341	0,574	0,771	-0,707	0,226	0,591
Cu			0,924	0,311	0,469	0,694	-0,677	0,421	0,439
Ni				0,31	0,602	0,723	-0,644	0,17	0,571
Mn					0,311	0,31	-0,624	-0,0667	-0,2
Fe						0,648	-0,317	0,159	0,134
Al							-0,644	0,565	0,322
COT								-0,176	-0,2
C/N									-0,103
^{210}Pb									

A Figura 34 apresenta os gráficos das medianas das concentrações dos metais em relação aos valores considerados como suportados e não suportados de ^{210}Pb (excesso), onde os valores suportados representam material antigo e os valores classificados como não suportados representam material recente. Desta forma, observa-se que para os metais de origem antrópica (Zn, V, Ni e Cu), as medianas representam que os maiores valores destas concentrações conferem com o material não suportado, ou seja, com o ^{210}Pb em excesso que indica entrada de material recente para dentro do lago.

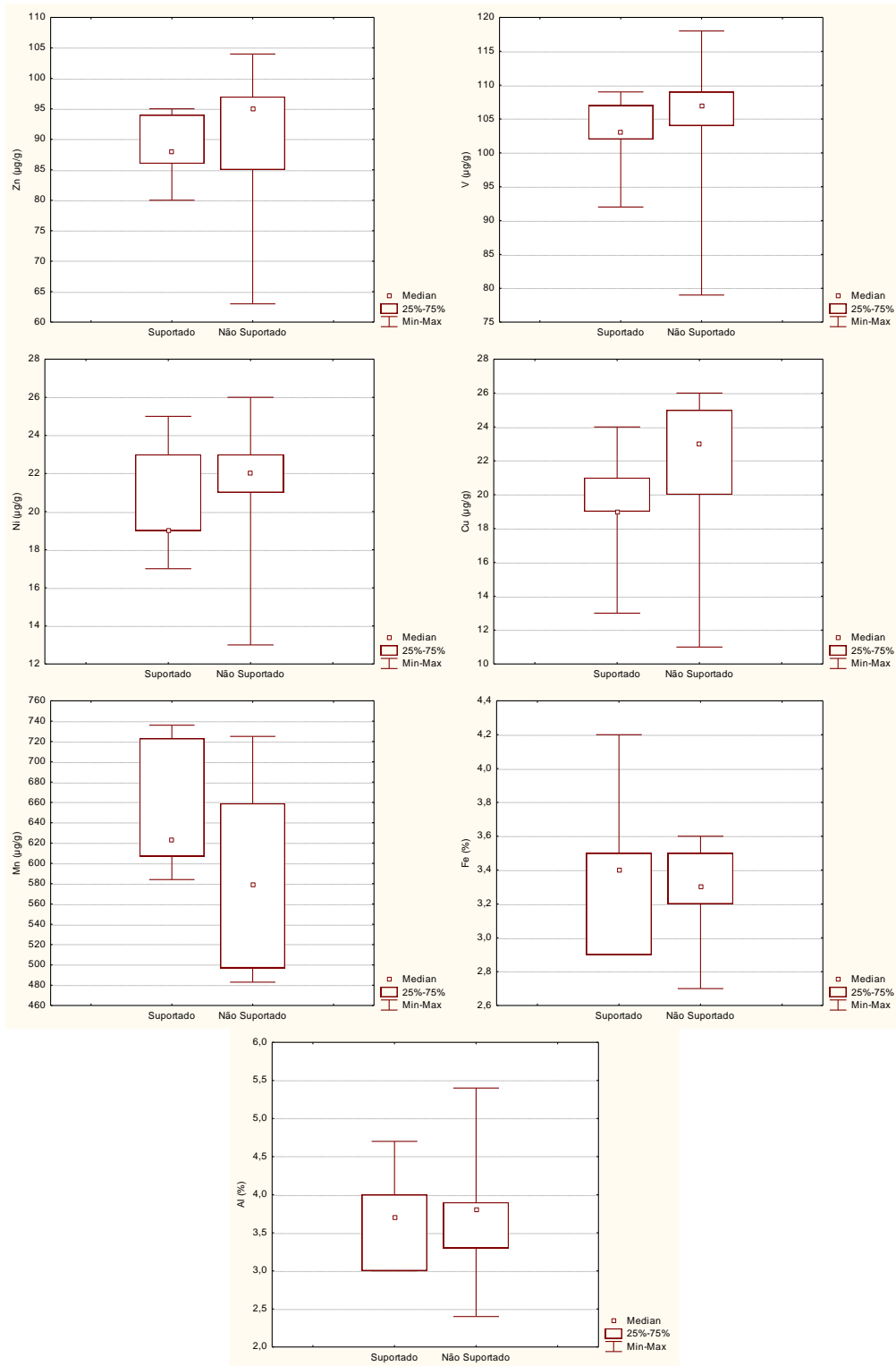


Figura 34: Box plot correlacionando metais e ^{210}Pb no P4

No testemunho P5, observa-se que os metais Zn, Cu, Ni e V apresentam correlações entre eles mesmos e com o ^{210}Pb . O manganês apresenta correlações negativas com os metais e com o ^{210}Pb , apresentando correlação positiva apenas com ferro e alumínio. A correlação negativa com o ^{210}Pb , sugere que, quanto mais novo o sedimento menor a concentração de manganês, denotando um ambiente redutor, sugerindo um ambiente lacustre com menos influência do Solimões. Com exceção do Cu, os demais metais apresentam correlações negativas com o COT, sugerindo que a matéria orgânica é o fator inverso na absorção destes metais.

Tabela 24: Matriz de correlação entre carbono, C/N, metais e ^{210}Pb analisados na coluna sedimentar P5 (correlações em negrito são significativas $p < 0,05$)

	Zn	V	Ni	Cu	Mn	Fe	Al	COT	C/N
^{210}Pb	0,697	0,687	0,609	0,64	-0,863	-0,274	0,34	-0,549	-0,0424
Zn		0,894	0,753	0,628	-0,492	-0,0793	-0,0122	-0,659	0,261
V			0,761	0,735	-0,549	-0,0036	0,174	-0,654	0,535
Ni				0,913	-0,629	0,0915	0,453	-0,559	0,464
Cu					-0,692	0,0563	0,536	-0,369	0,429
Mn						0,336	-0,549	0,544	0,097
Fe							0,128	-0,0583	0,579
Al								-0,248	0,31
COT									-0,28
C/N									

Na Figura 35 observa-se que as maiores concentrações de metais de origem antrópica (Zn, V, Ni e Cu), conferem com o material não suportado, ou seja, com o ^{210}Pb em excesso que indica entrada de material recente para dentro do lago. Neste perfil tanto as concentrações dos metais são maiores como a atividade do ^{210}Pb , favorecendo a deposição de ^{210}Pb em excesso por deposição atmosférica, sugerindo um ambiente lacustre com menor influência do Solimões

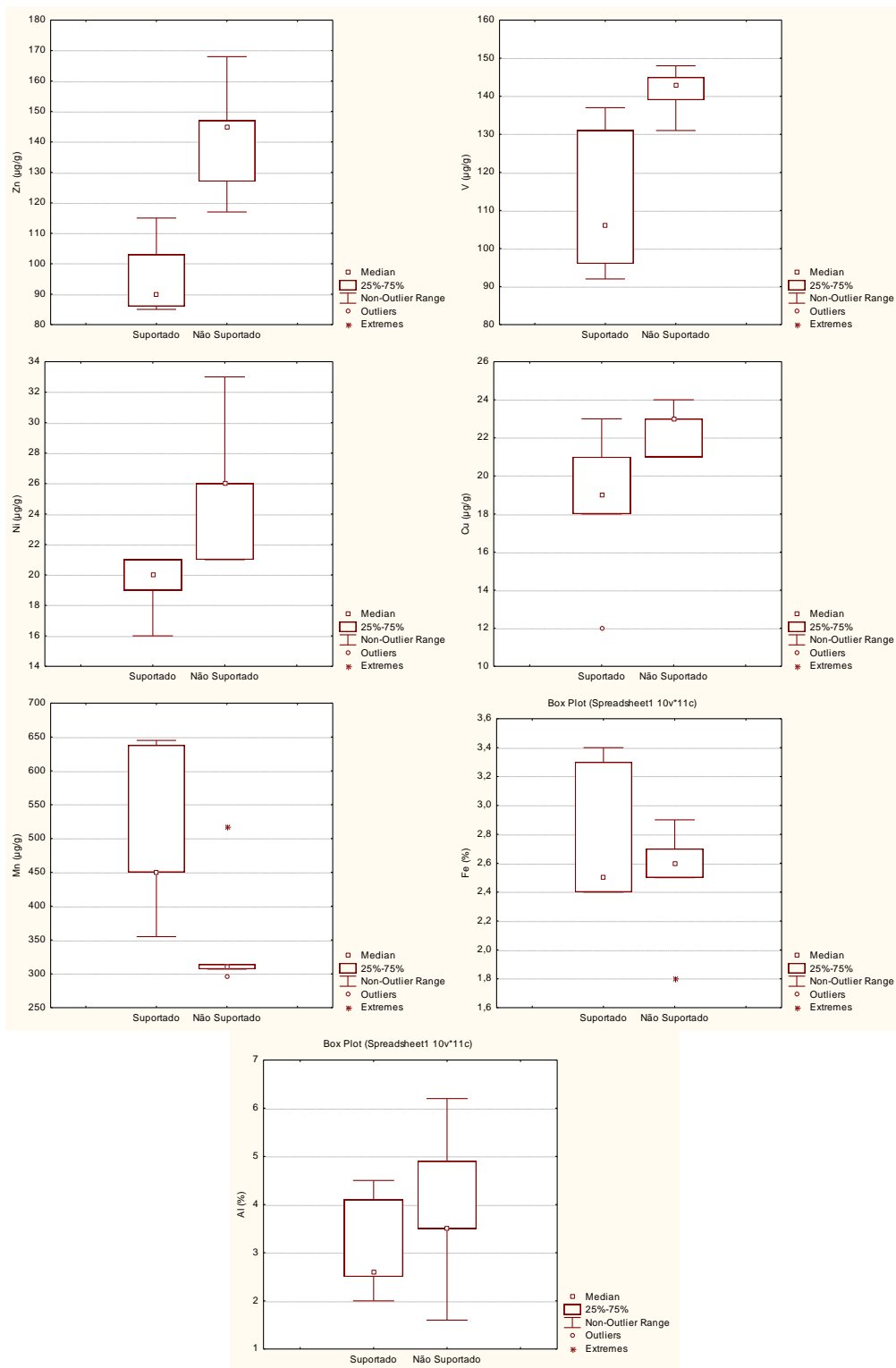


Figura 35: Box Plot correlacionando metais e ^{210}Pb no P5

➤ **Análise dos componentes principais**

A análise das componentes principais é uma técnica de transformação de variáveis onde cada variável medida pode ser considerada como um eixo de variabilidade estando usualmente correlacionada com outras variáveis. Graficamente pode ser descrita como a rotação de pontos existentes num espaço multidimensional originando eixos, ou componentes principais, que dispostos num espaço a duas dimensões representem variabilidade suficiente para indicar um padrão a ser interpretado (BERNARDI *et al.*, 2001).

Os componentes principais gerados representam os resultados do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações direta e inversamente proporcionais. A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (escores) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão ser dispostos num diagrama de dispersão, onde os eixos são as duas componentes mais importantes e assim mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas (BERNARDI *et al.*, 2004; BERNARDI *et al.*, 2009).

O resultado da ACP demonstrou as principais forças que controlam a variabilidade dos parâmetros que determinam a qualidade e quantidade de materiais que sedimentam no rio Solimões e na entrada do Lago Coari. A componente 1 teve 34,66 % da variabilidade dos dados explicados e a componente 2, 20,12 %, totalizando 54,78 % dos dados explicados por essas duas componentes. Os 45,22 % restantes foram distribuídos entre 16 outras componentes, aonde não foram destacadas explicabilidades discordantes das duas primeiras (Tabela 25).

Tabela 25 - Cargas das componentes principais indicando as percentagens de explicação da variabilidade das variáveis nos sedimentos do Lago Coari.

PARAMETRO	COMPONENTE 1	COMPONENTE 2
% da Variabilidade explicada	34,66	20,12
Total da variabilidade explicada	34,66	54,78

A projeção polar das cargas das variáveis associadas às duas primeiras componentes mostra a ordenação dos vetores das variáveis no espaço, destacando grupamentos distintos por quadrante (Figura 36). A projeção dos escores das duas componentes principais mostra a ordenação dos pontos de amostragens, indicando nitidamente a formação de três grupos ordenados, sendo um primeiro localizado acima do eixo 1 e deslocados levemente para direita (amostras do Tesol e do P4, típicas de rio - TS2 e 6,24,32,37P4). O segundo grupo, localizado abaixo do eixo 1 e deslocado inversamente ao grupo 1 para esquerda foram situadas as amostras do interior do lago (9,12,17,22,27,37P5). Um terceiro grupo se localizou próximo ao encontro dos eixos 1 e 2 sugerindo ser as amostras sob influência da interface do rio com as margens e a entrada do Lago (TS1, 3P5, 3,9,17, 22P4). A amostra 32P5 e as amostras 6P5 e 0P4 ficaram distantes destes grupamentos.

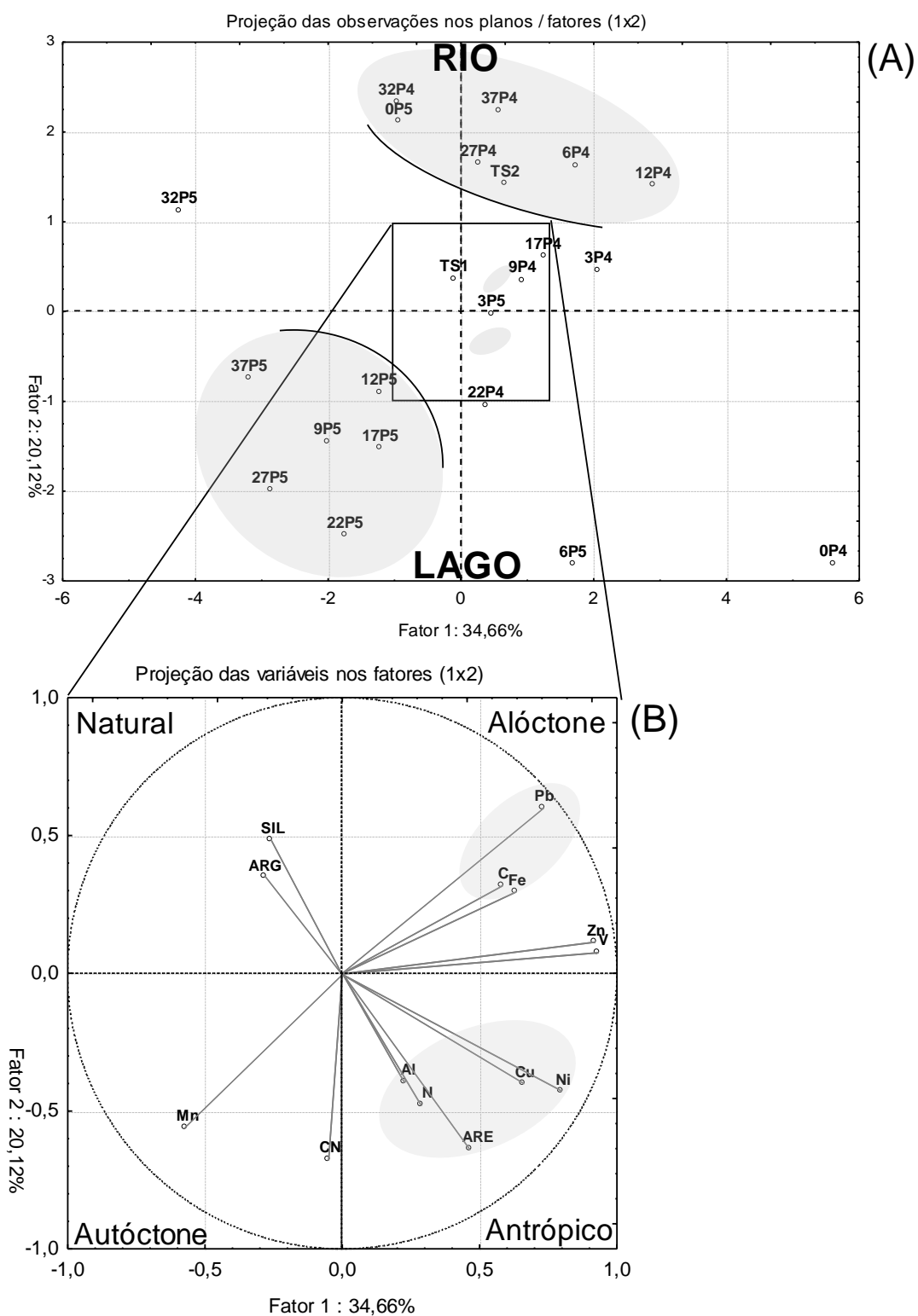


Figura 36- Projeção espacial da ordenação dos vetores: **(A)** das amostras (Tesol 1,2 e Testemunhos 4 e 5) e **(B)** das variáveis (granulometria, composição elemental, ^{210}Pb e metais traços) nas duas componentes principais para as amostras de sedimentos do Lago Coari.

Tabela 26: Grupos, amostras, parâmetros e componentes obtidos na ACP.

GRUPO	AMOSTRAS	PARÂMETRO	COMPONENTE	n-alcenos*
1	TS2, 6,24,32,37P4	C/N alto, ²¹⁰ Pb baixo	Acima do eixo 1 – direita	Alto RTA
2	9,12,17,22,27,37P5	C/N baixo, excesso de ²¹⁰ Pb, maiores teores Mn e metais traços	Abaixo do eixo 1 – esquerda	Ausência C15, C16
3	TS1, 3P5, 3,9,17,22P4	Maiores teores de N, baixo C/N	Entre eixos 1 – 2	Presença C15,C17,C18
Fora	32P5 / 6P5 e 0P4	Maiores teores de Cu	Extremos	Presença de C16

* concentrações de n-alcenos apenas para amostras do P4 foram rodadas na PCA separadamente.

Para as variáveis ambientais medidas nos sedimentos dessas amostras, destacamos a projeção dos escores também em três grupos que foram relacionados ao grupamento das amostras. No primeiro, nas amostras do P4 destacamos menores valores de ²¹⁰Pb e maiores valores para razão C/N, indicando fonte terrígena e matéria orgânica refratária, pobre em nitrogênio. No segundo, em amostras do P5 e após a entrada no lago Coari, a presença de metais traços e valores de C/N um pouco mais baixos indicando entrada de material recente enriquecido em nitrogênio. Nas amostras do terceiro grupo com camadas do P4, foram registradas também menores valores de C/N, porém com contribuições de *n*-alcenos de baixo peso molecular oriundos de microorganismos, sugerindo um ambiente de maior decomposição.

Os parâmetros agrupados com localização distante num mesmo eixo indicam uma correlação negativa entre eles (Figura 36). A partir desta distribuição entre os parâmetros e entre as amostras, o eixo 1 se destacou pelos processos que distinguem materiais trabalhados e mais antigos no testemunho P4 e nos sedimentos do Tesol, enquanto os sedimentos no testemunho P5 se caracterizaram como mais recentes. O eixo 2 reforça a entrada de material recente, com menores valores de Mn e C/N além de apresentar maiores concentrações de metais. A variabilidade dos parâmetros encontrados entre as amostras de sedimentos superficiais do Tesol e o testemunho P4 e as amostras do testemunho P5 pode ser relacionada a processos hidrodinâmicos e geoquímicos distintos que ocorrem nestes ambientes. Apesar da proximidade com o P5 os sedimentos do P4 apresentam maior afinidade com os sedimentos do rio

Solimões, refletindo com mais intensidade as fontes e os processos que ocorrem no rio Solimões. Por outro lado, os sedimentos do testemunho P5 representam os processos que ocorrem no Lago refletido pelos menores valores de C/N possível apenas em ambiente lacustre (KOUMROUYAN & SANTANA, 2008).

Da mesma forma a presença de maiores teores de metais no P5 demonstra proximidade com fontes antrópicas, com deposição destes elementos, típica de ambiente com baixa hidrodinâmica, demonstrando baixa influência do rio Solimões e predominância de processos internos e da bacia de drenagem.

Capítulo 6 – Conclusão

A avaliação dos parâmetros geoquímicos em testemunhos sedimentares no lago Coari e em amostras superficiais do rio Solimões forneceram um entendimento do sistema Solimões – Coari, de tal forma que através das análises geoquímicas, pode-se avaliar a influência do rio Solimões na origem da deposição sedimentar do lago Coari. Assim, caso haja um derrame no terminal Tesol da Petrobras localizado no rio Solimões medidas preventivas e de contenção de óleo podem ser elaboradas para que o mesmo não alcance o lago Coari. Por outro lado contribui com um inventário dos níveis naturais de parâmetros geoquímicos para região.

A deposição dos metais Al, Mn e Fe demonstraram a origem geológica destes elementos. Altas concentrações de Mn foram encontradas nos sedimentos do rio Solimões, no entanto, observa-se que ao entrar no lago Coari estas concentrações diminuem, sendo ainda menores dentro do lago (P5). O perfil sedimentar P4 possui valores mais elevados de COT e C/N refletindo sinal do rio Solimões. Já no perfil sedimentar P5 dentro do lago Coari, observou-se valores menores tanto de COT, quanto de C/N, sugerindo que o aporte do rio Solimões neste ponto é menos representativo.

As concentrações semelhantes de *n*-alcanos, e a predominância de *n*-alcanos ímpares de maior peso molecular e com maiores intensidades para *n*-C₂₉ nas amostras superficiais do Tesol e no perfil sedimentar P4 indicam que estes compostos são originados de degradação de plantas terrestres. Valores de IPC maiores que 4 foram encontrados nas amostras do Tesol e valores de IPC em torno de 2 no perfil P4 corroboram com a hipótese que os sedimentos depositados na entrada do lago Coari (P4) têm origem do rio Solimões. O $\delta^{13}\text{C}$ dos *n*-alcanos individuais sugerem que a principal fonte de matéria orgânica é de plantas C3,

porém com diferentes estágios de degradação na entrada do lago. Dentro dos HPAs estudados, apenas o perileno foi detectado sugerindo relação com diversas fontes biogênicas, como pigmentos de folhas da vegetação terrestre identificadas nos *n*-alcanos.

O ^{210}Pb não apresentou decaimento em nenhum dos perfis sedimentares, no entanto, seus valores em excesso representam o material depositado recentemente, onde aliado aos metais pode-se verificar que as maiores concentrações de metais de origem antrópica correspondem aos excessos de ^{210}Pb , ou seja, o material recente traz o sinal da ação antropogênica dentro do lago Coari, sendo que esta relação é mais notória no perfil P5 em frente a cidade de Coari. Além disso, os valores de manganês mais baixos denotam um ambiente redutor, sugerindo um ambiente lacustre com menor influência do Solimões. Este ambiente geoquímico, e de baixa hidrodinâmica favorece a deposição de ^{210}Pb em excesso, por deposição atmosférica. Para valores mais elevados de manganês (P4) na entrada do lago, tem-se um ambiente de alto hidrodinamismo e oxidante favorecendo a precipitação de manganês no local, com isto entende-se uma maior influência do sistema Solimões que carrega material particulado de fontes difusas com baixa atividade de ^{210}Pb . Estes sedimentos citados acima apresentam baixas concentrações de metais, diferentemente dos sedimentos com alta atividade de ^{210}Pb depositados recentemente e próximo de fontes potenciais de poluição, fontes estas que podem ser observadas nas proximidades do perfil P5, uma vez que este foi retirado em frente à cidade de Coari.

Desta forma sugere-se que o rio Solimões entra no lago Coari trazendo material com baixa atividade de ^{210}Pb , ou seja trazendo material mais antigo e baixas concentrações de metais, no entanto esta influência vai se perdendo ao longo do lago de tal forma que os sedimentos do interior do lago retratam um sistema sem influência do

Solimões, onde a deposição sedimentar do lago reflete a entrada de material da bacia de drenagem e da própria produtividade primária.

Sendo assim, este estudo confere que o lago Coari não apresenta até o momento influência das atividades petrolíferas da região, e fornece subsídios com valores naturais de parâmetros geoquímicos em sedimentos para a região estudada.

Capítulo 7 - Referências

ABAS. M. R.; SIMONEIT, B.R.T.; ELIAS. V.; CABRAL, J.A., CARDOSO, J.N., 1995. Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere*, 30(5), 995-1015.

ABOUL-KASSIM, T.S.T.; SIMONEIT, B.R.T. 2001. Organic pollutants in aqueous-solid phase environments: types, analyses and characterizations. *The handbook of environmental chemistry*, 5, E, 105p.

AQUINO NETO, F. R.; CARDOSO, J. N.; PEREIRA, A. S.; FERNANDES, M. C. Z.; CAETANO, C. A. ; MACHADO, A. L. C. 1994. *J. High Resol. Chromatography*. Vol. 17, p. 259.

AQUINO NETO, F.R.; NUNES, D.S.S. *Cromatografia - Princípios básicos e técnicas afins*. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda., 2003.

AIZENSHTAT, Z. 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 37, 559 – 567.

ARTAXO, P.; HANSSON, H.C. 1995. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon basin. *Atmospheric Environment*, 29(3), 393-402.

ARTAXO, P.; GATTI, V.L.; LEAL, A.M.C.; LONGO, K.M.; FREITAS, L.L.L.; PAULIQUEVIS, T.M.; PROCÓPIO, A. S.; RIZZO, L. V., 2005. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. *Acta Amazônica*, 35(2), 185-196.

[AUALIITIA & PICKERING, 1988](#). T.U. Sediment analysis—lability of selectively extracted fractions. *Talanta* **35** (1988), pp. 559–566.

AUDRY, S., SCHÄFER, J., BLANC, G., JOUANNEAU, J-M, 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy-metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in Lot River reservoirs (France). *Environ. Pollut.* 132, 413–426.

BAEK, S. O.; FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N.; PERRY, R., 1991. *Water, Air, Soil Pollut.* 60: 279-300.

BAIRD, C. 1999. *Environmental Chemistry*. 2a Ed., New York: W. H. Freeman, 557p.

BAIRD, C. 2002. *Química Ambiental*. Ed. Bookman. Sao Paulo – SP. p. 662.

BARCELLOS, C., LACERDA, L.D., CERADINI, S., 1997. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) – an approach based on multielemental analysis. *Environ.Geol.* 32, 203–209.

BARROCAS, P.S.R. 1998. Estudos da concentração de metais pesados nos igarapés Matrinxã, Acará, Bolívia, Tarumã (Manaus-AM). Dissertação de Mestrado em Ciências Ambientais. Centro de Ciências Ambientais. Universidade Federal do Amazonas.

BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; GARRIGUES, P.; BURGEOT, T.; BELLOCQ, J. 1998. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from Mussel and sediments records. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 47, p. 77-99.

BERNARD, P.; ANTOINE, L.; BERNARD, L. Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management-application to a tropical lake system. *Ecological Modelling*, v.178, p.295-311, 2004.

BERNARDI, J.V.E.; FOWLER, H.G.; LANDIM, P.M.B. Um estudo de impacto ambiental utilizando análises estatísticas espacial e multivariada. *Holos Environmental*, v.1, p.162-172, 2001.

BERNARDI, J.V.E. *et al.* Aplicação da análise das componentes principais na ordenação dos parâmetros físico-químicos no alto Rio Madeira e afluentes, Amazônia Ocidental. *Geochimica Brasiliensis*, v.23(1), p.079-090, 2009.

BOSCO, M.L.; VARRICA, D.; DONGARRÁ, G. 2005. Case study: Inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. *Environmental Research*, 99, 18–30.

BLUMER, M.L.; SASS, J.1972. Oil pollution persistence and degradation of spilled fuel oil, *Science*, 176, 1120-1222.

BOULOUBASSI, I. 1990. Aspects de la biogéochimie des hydrocarbures non aromatiques dans La colonne d'eau et les sédiments du milieu côtier: cas du delta du Rhône, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, France, p. 344.

BOULOUBASSI, I.; SALIOT, A., 1993. Dissolved, particulate and sedimentary naturally derived polycyclic aromatic hydrocarbons in a coastal environment: geochemical significance. *Marine Chemistry*, 42, 127-143.

BOURBONNIERE, R.A. & MEYERS, P.A. 1996. Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. *Environmental Geology* 28(1): 22-28.

BOURBONNIERE, R.A. & MEYERS, P.A. Biogeochemical Marker Profiles in Cores of Dated Sediments from Large North American Lakes. In: EGANHOUSE, R.P. (Ed.). *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. cap. 9, p.133-150.

BOUTTON, T.W., 1991. Stable carbon isotopes ratios of natural materials. II. Atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environmental. In: Coleman, D.C.; Fry, B. (Ed) Carbon isotopes techniques. New York: Academic Press, p155-171.

BOUROTTE, C.; FORTI, M.C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M.C. & LOTUFO, P.A. 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. Atmospheric Environment 39: 3799-3811

BOYLE, J.F.; MACKAY, A.W.; ROSE, N.L.; FLOWER, R.J. & APPLEBY, P.G. 1998. Sediment heavy metal record in lake Baikal: natural and anthropogenic sources. Journal of Paleolimnology 20: 135-150.

BRANDÃO, G.P.; CAMPOS, R.C.; CASTRO, E.V.R.; JESUS, H.C. 2007. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, Article In press, xx (2007) xxx–xxx.

BRINSON, MM; LUGO, AE; BROWN, S. 1981. [Primary productivity, decomposition and consumer activity in fresh-water wetlands.](#) Annual Review of Ecology and Systematics., v.12., 123-161p.

BUCHMAN, M.F. 1999. NOAA Screening Quick Reference. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle. 12p

BUDZINSKI, H., GARRIGUES, P., BERNARD, G., BELLOCQ, J., HINRICHS, K., RULLKÖTTER, J., 1997. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Amazon fan: occurrence and diagenetic evolution. Flood, R.D.,

Piper, D.J.W., Klaus, A., and Peterson, L.C. (Eds.). Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 155.

BURTON, G.A. Jr. 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* (2002) 3:65-75.

CAZOTTI, R.I. 2003. Geocronologia de sedimentos recentes com ^{210}Pb : Metodologia e critérios para sua aplicação em lagos e represas. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 131.p.

CAZOTTI, R.I.; GOMES, A.C.F.; NASCIMENTO, M.R.L. & MOZETO, A.A. 2006. Geocronologia Isotópica (^{210}Pb e ^{226}Ra) de sedimentos Limínicos: Determinação de Velocidades e Taxas de Sedimentação, e das Idades. Capítulo 2. Páginas 37-57. In Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. (edS). Projeto QualiSed – Métodos de Coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce. São Carlos. Editora Cubo, 1^a. ed.

CETESB. 2001. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Técnico. 177p.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; CHARLES B.; KHALLL, M.; 1989. Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and Polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environmental Science and Technology*, 23, 888-894.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB, Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo, 73p. 2001.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). 2005. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Brasília, DF.

CORDEIRO, R.C. Mudanças Paleoambientais e ocorrência de incêndios nos últimos 7400 anos, na região de Carajás, Pará. Niterói: S.M., 1996. 144p. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica). Programa de Pós-graduação em Geoquímica. Departamento de Geoquímica. Universidade Federal Fluminense.

COSTA, R. L.; CARREIRA, R. S. A comparison between faecal sterols and coliforme counts in the investigation os sewage contamination in sediments. *Brazilian Journal of Oceanography*. v. 53, n. 3, p, 157-167. 2005.

CRANWELL, P.A., 1973. Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. *Freshwater Biology* 3: 259–265.

CRANWELL, P.A., 1984. Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry* 7, 25 – 37.

CRANWELL, P.A., EGLINTON, G., ROBSON, N., 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments – II. *Organic Geochemistry* 11, 513 – 527.

CRUSIUS, J; ANDERSON, R.F. Core compression and surficial loss of lake sediments of high porosity caused by gravity coring. *Limnology and Oceanography*, v.36, n.5, p. 1021-1031, 1991.

DE GROOT, A. J.; SALOMONS, W.; ALLERSMA, E. 1976. Processes affecting heavy metals in estuarine sediments. p. 131-157. In: Burton, J. D. & Liss, P. S. (Eds.). *Estuarine Chemistry*. London: Academic Press, 229 p.

- DEMAISON, GJ; MOORE, GT.1980. [Anoxic environments and oil source bed genesis](#). Bulletin–American Association of Petroleum Geologists. V. 8, 1179-1209p.
- EGLINTON, G. & HAMILTON, R.J. 1963. The distribution of alkanes. In: Swaine, T. (Ed.). Chemical Plant Taxonomy. Academic: 87-217.
- EGLINTON, G. & HAMILTON, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes. Science 156: 1322-1335.
- ELIAS, V.O., CARDOSO, J.N., 1996. Sources and transport of lipids on Amazon continental shelf. Geo-Marine Letters 16, 11±16.
- ELIAS, V.O., CARDOSO, J.N., SIMONEIT, B.R.T., 1996. Sesquiterpenoids in Amazon Shelf waters. Organic Geochemistry 25, 241-250.
- ELIAS, V.O., SIMONEIT, B.R.T., CARDOSO, J.N., 1997. Even n- alkane predominances on the Amazon Shelf and NE Pacific. Naturwissenschaften 84, 415±420.
- ELIAS, V.O.; CARDOSO, J.N.; SIMONEIT, B.R.T.; PEREIRA, A.S.; CABRAL, J.A.; CARDOSO, J.N. 1999. Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high-temperature gas chromatography-mass spectrometry. Environmental science technology, 33, 2369-2376.
- ELIAS, V.O.; CARDOSO, J.N.; SIMONEIT, B.R.T., 2000. Acyclic lipids in Amazon shelf Waters. Estuarine, Coastal and shelf science, 50, 231-243.
- ESTEVEZ, F.D.A. 1998. Fundamentos da Limnologia 2. Rio de Janeiro: Interciência. p.300-315.

FARRINGTON, J.W.; MEYER, P.A. Hydrocarbons in the marine environment. In: EGLINTON, G. (Ed.). Environmental Chemistry. London: Chemical Society, 1975.p.109-136.

FERNÁNDEZ, P., VILANOVA, R.M., MARTÍNEZ, C., APPLEBY, P., GRIMALT, J.O., 2000. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes. Environmental Science and Technology 34, 1906–1913.

FICKEN, K.J.; L, I. B.; SWAIN, D.L.; EGLINTON, G.; 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/ floating freshwater aquatic macrophytes. Organic Geochemistry 31, 745 – 749.

FIGUEIREDO, L. H. M. 1999. Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química.

FÖRSTNER, U. (1977). Metal Concentration in Freshwater Sediments – Natural Background and Cultural Effects. In: Interactions Between Sediments and Freshwater. Golterman, H.L.. Wagening, p. 94-103.

FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. (1981). Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2° ed. Berlin: Springer-Verla.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. 1983. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin, Springer-Verlag, 486pp.

FURCH, K. JUNK, W. J.; DIETERICH, J.; KOCHERT, N. 1983. Seasonal variation in the major cation (Na, K, Mg and Ca) content of the water of Lago Camaleão, an Amazonian floodplain-lake near Manaus, Brazil. *Amazoniana*. VIII (1): 75-89.

GALE, S.J.; HAWORTH, R.J.; PISANU, P.C. 1995. The 210 Pb chronology of Late Holocene deposition in an eastern Australian Lake Basin. *Quaternary Science Reviews (Quaternary Geochronology)* 14: 395-408.

GASSMANN, G. 1981. Chromatographic separation of diasteriometric isoprenoids for the identification of fossil oil contamination. *Marine Pollution Bulletin*. Vol. 12, p. 78-84.

GATTI, L.V. (1997). Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu (E.E. de Jataí, Luiz Antônio, SP) – Tese de Doutorado – Universidade de São Carlos, SP.

GATTI, L.V.; MOZETO, A.A.; ARTAXO, P. 1999. Trace elements in lake measured by the PIXE TECHNIQUE. *Nuclear Instruments and Methods*. 150 (1-4): 298-305.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W., 2000. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazonregion, *Organic Geochemistry*. 31, 669-678.

GREENWOOD, P.F. E SUMMONS, R. E., 2003 GC-MS detection and significance of crocetane and pentamethylcosane in sediments and crude oils. *Organic Geochemistry*, 34, 1211-1222.

HAKANSON, L.; JANSSON, M. *Principles of lake sedimentology*. New York: Springer-Verlag, 1983. 363p.

HAKANSON, L.; JANSSON, M. *Principles of lake sedimentology*. Germany: Springer-Verlag, 1998. 316 p.

HAYES, J. M., 1993. Factors controlling ¹³C contents of sedimentary organic compounds: principles and evidence. *Marine Geology*, 113, 1 – 2, 111 – 125.

HEDGES, J.L.; CLARK, W.A.; COWIE, G.L. Organic matter sources to the column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography*, v.33, p.1116-1136, 1988.

HOLLANDER, D.; BEHAR, F.; VANDENBROUKE, M.; BERTRAND, P.; MCKENZIE J.A. Geochemical alteration of organic matter in eutrophic Lake Greifen: implications for the determination of organic facies and the origin of lacustrine source rocks. In: A.Y. Huc (Ed.), *Deposition of Organic Facies*. American Association of Petroleum Geologists, *Studies in Geology*, 1991, n. 30, p. 181-193.

HONG, S.; CANDELONE, J.P.; PATTERSON, C.C.& BOUTRON. C.F.1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millenia ago by Greek and roman civilizations. *Science* 265: 1841-1843.

HORBE, A. M. C.; PAIVA, M. R. P.; MOTTA, M. B.; HORBE, M. A. 2007. Mineralogia e geoquímica dos perfis sobre sedimentos neógenos e quaternários da bacia do Solimões na região de Coari - Amazonas. *Acta Amazônica*, 37: 81-90.

IRION, G.; BUSH, M.B.; NUNES DE MELLO, J.A.; STÜBEN, D.; NEUMANN, T.; MÜLLER, G.; MORAIS, J.A.; JUNK, W.. 2006. A multiproxy palaeoecological record of Holocene lake sediments from the Rio Tapajós, eastern Amazonia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240: 523-535

JENKINS, B.M.; JONES, A.D.; TURN, S.Q.; WILLIAMS, R.B. 1996. Particle concentrations, gas- particle partitioning and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. *Atmospheric Environment* 30: 3825-3835.

JIANG, C., ALEXANDER, R., KAGI, R.I., MURRAY, A.P., 2000. Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry*, 31, pp. 154-1559.

JURACEK, K.E. & MAU, D.P. 2003. Metals, trace elements, and organochlorine compounds in bottom sediment of Tuttle Creek Lake, Kansas, U.S.A. *Hydrobiologia* 494: 277-282.

KATZ, B.J. Controls on distribution of lacustrine source rocks through time and space. In: B.J. Katz (Ed.), *Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, n. 50, p. 61-76, 1990.

KAHKONEM, M.A.; SUOMINEM, K.P.; MANNINEM, P.K.G. & SALKINOJA-SALONEN, M.S. 1998. 100 years of sediment accumulation history of organic halogens and heavy metals in recipient and nonrecipient lakes of pulping industry in Finland. *Environmental Science & Technology* 32 (12): 1741-1746.

KELTS, K. Environments of deposition of lacustrine source rocks: an introduction. In: A.J. Fleet; K. Kelts; M.R. Talbot (Eds.), *Lacustrine petroleum source rocks*. Geological Society Special Publication, 1988, n. 40, p. 3-26.

KEMP, A. L. W. Cultural impacts on the geochemistry in Lake Erie. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, v.33, p. 440-462, 1976.

KIEHL, E.J. (1977) Interpretação das propriedades dos solos. Texto didático. ESALQ/ USP, Piracicaba.

KILLOPS, S. & KILLOPS. Introduction to Organic Geochemistry, 2nd ed. 393 pp. Oxford: Blackwell Publishing. ISBN 0 632 06504 4. 2005.

KOUMROUYAN E SANTANA, 2008. Acta Amaz. vol.38 no.3 Manaus 2008

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.G.; GARCIA, M.V.B.; AMELUNG, W., 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. Environmental Pollution. 15, 143-154.

LALLIER-VERGES, E., SIFEDDINE, A., DE BEAUJOUR, J.L., REILLE, M., TRIBOVILLARD, N., BERTRAND, P., THOUVENY, N., DISNAR, J.R., GUILLET, B. 1993 Sensibilité de la sédimentation organique aux variations climatiques de Tardiglaciaire et de l'Holocène – le lac du Bouchet (Haute Loire, France) Bulletin de la Société Géologique de France, 164, 661-673.

LAFLAMME, R.E. & HITES, R.A. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in recent sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta, 42:289-303.

LE DRÉAU, Y.; GILBERT, F.; DOUMENQ, P.; ÁSIA, L.; BERTRAND, J. C.; MILLE, G. 1997. The use of hopanes to track in situ variations in petroleum composition in surface sediments. Chemosphere 34. p. 1663-1672.

LIMA, G.T.N.P., 2004. Estudo dos Hidrocarbonetos e Metais Pesados no Sistema Lagunar e Estuarino de Tramandaí – RS. Dissertação de Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Fundação Universidade Federal do Rio Grande.

LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. 1996. Sources, formation, reactivity and quantification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in atmosphere. *Química Nova* 19: 497-516.

MACDONALD, G; FELZER, B; FINNEY, B. 2000. [Holocene lake sediment records of Arctic hydrology](#). *Journal of Paleolimnology*, v. 24., 1-14p.

M. VERGOTTI; D.M. BONOTTO; E.G. SILVEIRA; W.R. BASTOS, 2009. Influência da matéria orgânica na adsorção de e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do rio Madeira (RO). *Geochimica Brasiliensis*, 23(1) 091-100.

MAENHAUT, W., FERNANDEZ, M.T.; JIMENEZ; RAJTA, I.; ARTAXO, P., 2002. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 189, 243–248.

MANAHAM, S. E. 2000. *Environmental Chemistry*. 7 ed. Boca Raton: Lewis Publishers.

MARGALEF, R. *Limnologia*. Editora Ômega: Barcelona. 1010 p Carpenter & Cottingham, 1983.

MARTINELLI, L. A. 2009. *Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis*.

MARTINS, c.c.2005. *Marcadores orgânicos geoquímicos em testemunhos de sedimentos do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente, SP: Um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho*. Tese de Doutorado do Instituto Oceanógrafo da Universidade de São Paulo, SP. 215p.

MCREADY, S.; SLEE, D.J.; BIRCH, G.F. & TAYLOR, S.E. 2000. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sidney Harbour, Australia. *Marine Pollution* 40: 999-1006.

MENICONI, M.F.G ; GABARDO, I.T. ; CARNEIRO, M.E.R. ; BARBANTI, S.M.; SILVA, G.C.; MASSONE, C.G. 2002. Brazilian oil spills chemical characterization – case studies. *Environmental Forensics*, 3, 303-321.

MEYERS, P.A. & ISHIWATARI, R. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v. 20, n. 7, p. 867-900, 1993.

MEYERS, P.A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, v.144, p.289-302, 1994.

MEYERS, P.A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic paleoclimatic process. *Org. Geochem.*, v.27, p.213-250, 1997

MEYERS, P.A. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34: 261- 289.

MEYERS & LALLIER – VERGÈS, 1999. Lacustrine sedimentary organic matter records late quaternary paleoclimates. *journal of paleolimnology*, 21(3):345 – 372.

MOITA NETO, J. M.; [MOITA, Graziella Ciaramella](#) , 1998 . *Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados. Química Nova, São Paulo - SP, v. 21, n. 4, p. 467-469.*

MONACI, F.; MONI, F.; LANCIOTTI, E.; GRECHI, D.; BARGAGLI, R. 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*. 107, 321–327.

MOZETO, A.A. 2004. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostragens e Análises Biogeoquímicas. In: Bicudo C.E.M. & Bicudo, D. C. (Org.). *Amostragem em Limnologia*. São Carlos: Rima. p. 295 – 320.

MOZETO, A.A. 2006. Coleta de sedimentos de ambientes aquáticos continentais, extração de águas intersticiais e determinação granulométrica. Capítulo 1. p. 24 – 35. In.: Mozeto, A.A.; Umbuzeiro, G.A. & Jardim, W.F. (Eds.). *Projeto QualiSed – Métodos de coleta, análises físico-químicas e ensaios biológicos e ecotoxicológicos de sedimentos de água doce*. São Carlos: Editora Cubo, 1.

MUDROCH, A. & MACKNIGHT, S.C. 1994. *Handbook of techniques for aquatic sediment sampling*.

NADAL, M., SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J.L., 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *Sci.Total Environmental*. 321, 59–69.

NASCIMENTO, M.R.L. & MOZETO, A.A. 2008. Reference values for metals and metalloids concentrations in bottom sediments of Tietê River basin, Southeast of Brazil. *Soil & Sediment Contamination* 17: 269-278

NEFF, J. M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment. Applied Science, London, UK. p. 262.

NRIAGU, J.O.; KEMP, A.L.W.; WONG, H.K.T. & HARPER, N. 1979. Sedimentary record of heavy metal pollution in lake Erie. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 247-258.

NRIAGU, J.O. & WONG, H.K.T. 1986. What fraction of the total metal flux into lakes is retained in the sediments? *Water, Air and Soil Pollution* 31: 999-1006.

NOVOTNY, V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In.: Salomons, W.; Förstner, U. & Mader, P. *Heavy metals: Problems and solutions*. Springer. Germany. p. 33-52.

NORTON, S. A. & J. S. KAHL, 1986. A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long term monitors of atmospheric pollution. *Am. Soc. Testing and Materials, Proc. of Monit. Of Aquatic Ecosyst. STP 940*: 40–57.

NRC-NATIONAL RESEARCH COUNCIL. *Oil in the sea III: Inputs, fates and effects*. Washington D.C: National Academy Press, 2003. 257p. Disponível em: <<http://www.nap.edu/about/availpdf.phtml>>. Acesso em: 2008.

NURBERG HW. 1984. The voltametric approach in the trace metals chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Anal Chim Acta*, 164:1– 21

O LEARY, M. H., 1988. Carbon isotopes in photosynthesis. *Bioscience* 38, 328 – 336.

OLIVEIRA, T.C.S., 2002. Distribuição de metais pesados em sedimentos na região do distrito industrial de Manaus-Am. Manaus: UFAM, Dissertação (Mestrado em Química de Produtos Naturais com Área de Concentração em Química).

OLIVEIRA, T. C. S., 2007, Caracterização de marcadores moleculares e uso de diferentes proxies para estudo do registro de combustão em sedimento na Amazônia Central (Coari-Manaus). Tese de D.Sc. PUC, Rio de Janeiro, RJ.

ORR, W.L. & GRADY, J. R. 1967. Perylene in basin sediments of southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31, 1201-1209.

OWENS, P.N. & WALLING, D.E. 2003. Temporal changes in the metal and phosphorus content of suspended sediment transported by Yorkshire rivers, U.K. over the last 100 years, as recorded by overbank floodplain deposits. *Hydrobiologia* 494: 185-191.

PAIS, I. & JONES JR., J.B. 1997. *The Handbook of Trace Elements*. Boca Raton, St. Lucie Press. 223 p.

PARANHOS, R; PEREIRA, AP; MAYR, LM. 1998. [Diel variability of water quality in a tropical polluted bay](#). *Environmental monitoring and assessment*. V.50.,131-141p

PARK, S.S.; KIM, Y.J. 2005. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. *Chemosphere*, 59, 217–226.

PEREIRA, S.D., - Influência da variação relativa do nível do mar no manguezal de Guaratiba - Baía de Sepetiba, RJ. 1999. 123f. Tese (Doutorado em Geociências) Instituto de Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

PETERS, K.E.; MOLDOWAN, J.M.; 1993. The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 363p.

PETERS, K.E.; WALTER, C.C.; MOLDOWAN, J.M. 2004. The biomarker Guide: Biomarker and isotopes in the environment and human history, 1, 471p.

PETERS, K. E.; WALTERS, C.C.; MOLDOWAN, J.M. The biomarker guide: Biomarkers and isotopes in the environment and human history. Cambridge: University Press, v.1, 2005.

PHILP, R.P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra (Methods in Geochemistry and Geophysics 23). New York, Elsevier Science Publishers B. V. 294p.

PIATAM, 2009, Disponível em: <<http://www.piatam.ufam.edu.br>>. Acesso em 15 out 2009, 09:00:00.

PRAHL, F.G.; *et al.*, Terrestrial organic carbon contributions to sediments on the Washington margin. *Geochimica Cosmochimica Acta*, v.58, p.3035-3048, 1994. Prahl *et al.*, 1995.

PINELLI, M.P. 1999. Geoquímica de águas e sedimentos da bacia do São Bartolomeu Brasília – DF. Dissertação de mestrado – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 87 pp.

PRADO, P. I. Ordenação Multivariada na Ecologia e seu Uso em Ciências Ambientais." *Ambiente e Sociedade*, Campinas, SP: v.10, p. 69-83, 2002.

PRINCE, R.C.; LUTE, J.R.; HSU, C.S.; HALTH, C.E.; SENIUS, J.D.; DECHERT. G.J.; DOUGLAS, G.S.; BUTLER, E.L.; 1994. 17a(H), 21b(H)-Hopane as a Conserved Internal Marker for Estimating the Biodegradation of Crude Oil. *Environmental Science and Technology*, 28, 142-145.

POURRIOT, R.; MEYBECK, M.1995. *Limnologie générale*. Masson, Paris 955 pp.

RIELEY, G., COLLIER, R. J., JONES, D. M., EGLINTON, G., 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K. – I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17, 901 – 912.

RODRIGUES-FILHO, S.; BEHLING, H.; IRION, G.; MÜLLER, G.2002. Evidence for lake formation as a response to na inferred Holocene climatic transition in Brazil. *Quaternary Research* v. 57, p.131-137.

RODRIGUES FILHO, SAULO. *Evolução temporal da poluição por metais pesados em sedimentos do rio Paraíba do Sul, estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. 36p.

ROGNERUD, S. & FJELD, E. 2001. Trace element contamination of Norwegian lake sediments. *Ambio* 30: 11-19.

SALOMONS, W; FORSTNER, U. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin: Springer Verlag, 1984. 349p.

SARKAR, S.K.; FRANCIŠKOVIC-BILINSKI, S.; BHATTACHARYA, A.; SAHA, M. & BILINSKI, H. 2004. Levels of elements in the surficial estuarine sediments of the

Hugli River, northeast India and their environmental implications. *Environment International* 30: 1089 – 1098

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M. & IMBODEN, D.M. 2003. *Environmental Organic Chemistry*. 2 ed. New Jersey: Willey & Sons.

SEILER, H.G.; SIGEL, H. *Handbook on toxicity of inorganic compounds*, Marcel Dekker Inc, New York, 1998.

SHOTYK, W.; CHEBURKIN, A.K.; APPLEBY, P.G.; FANKHAUSER, A. & KRAMERS, J. D. 1996. Two Thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters* 145: E1-E2.

SIFEDDINE, A. 1997. *La matière organique lacustre marqueur des changements d'environnements.. Implications paléoclimatiques. Habilitation à diriger des Recherches (HDR), Université d'Orléans, França.*

SIFEDDINE, A. 2001. *Variação of de Amazônia rainforest environment: a sedimentological Record covering 30,000 years. Palaeogeography, Palaeoecology v. 168, p. 221-235.*

SIFEDDINE, A. ET AL. *A 21000 CAL YEARS PALEOCLIMATIC RECORD FROM Caçó lake, northe Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. Palaeogeography, Paleoclimatology, Paleoecology. V. 189, p. 25-34. 2003*

SIFEDDINE, A., WIRRMANN, D., ALBUQUERQUE, A. L. S., TURCO, B., CORDEIRO R.C., GURGEL, M. H. C., ABRÃO, J.J. 2004. *Bulk composition of sedimentary organic matter used in paleoenvironmental reconstructions: examples*

from the tropical belt of South America and Africa. *Paleogeography, Paleoclimatology, Palaeocology*, 214, 1-2, 41-53.

SILLIMAN, J.E., MEYERS, P.A., EADIE, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials. *Organic Geochemistry*, No. 5-7, 1737-1744.

SILLIMAN, J.E., MEYERS, P.A., EADIE, B.J., KLAMP, J.V., 2001. A hypothesis for the origin of perylene based on its low abundance in sediment of Green Bay, Wisconsin. *Organic Geochemistry*, 17, 309-322.

SILVA, M.S.R., 1996. Metais pesados em sedimentos de fundo de igarapés (Manaus- Am). Belém: UFPA. Dissertação de (Mestrado em Geologia e Geoquímica), Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia, Universidade Federal do Pará, 1996.

SILVA, M. R. C. Estudos de sedimentos da bacia hidrográfica do rio Moji-Guaçú com ênfase na determinação de metais. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002

SILVÉRIO, P.F. 2003. Bases técnico-científicas para a derivação de valores-guia de qualidade de sedimentos para metais: experimento de campo e de laboratório. Universidade de São Carlos, SP. Tese de Doutorado. 145p.

SILVÉRIO, P.F.; NASCIMENTO, M.R.L. & MOZETO, A.A. 2006. Valores-Guia de Qualidade de Sedimentos of the Tietê-Pinheiros river in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry* 17:105-116.

SIMONEIT, CARDOSO, J.N., ROBINSON, N., 1990. An assessment of the origin and composition of higher olecular weight organic matter in aerosols over amazonia. *Chemosphere*, 21, 1285-1301.

SIMONEIT, B. R.T. 2002. Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Appl. Geochem.* 17: 129 – 162.

SMITH, S.L.; MACDONALD, D.D.; KEENLEYSIDE, K.A.; INGERSOLL, C.G.; FIELD, J. 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal of Great Lakes Reservoir* 22: 624-638.

SIOLI, H.; KLINGE, H. 1962. Solos, típicos de vegetação e águas na Amazônia. *Amazoniana*, 1:27-41.

SMOL, J.P. 2008. Pollution of lakes and rivers – A Paleoenvironmental Perspective. 2

SOARES, M. G. M., COSTA, E. L.; SIQUEIRA-SOUZA, F. K. S., 2007, Peixes de Lagos do médio Rio Solimões, Manaus: Edu.

SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.H.; EWALD, M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in coastal marine sediments: Case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Marine Pollution Bulletin*, 40(5), p387- 396.

SPORSOL, S., GJOS, N.; LICHTENTHALER, R.G.; GUSTAVSEN, K. O.; URDAL, K.; ORELD, F.; SKEL, J. 1983. Source identification of aromaqtic hydrocarbons in sediments using GC/MS. *Environmental Science and Technology* 17:282 -286.

STEINHAUER, M. S.; BOEHM, P. D. 1992. The composition and distribution of saturated and aromatic hydrocarbons in nearshore sediments, river sediments, and

coastal peat of the Alaskan Beaufort Sea: Implications for detecting anthropogenic hydrocarbon inputs. *Marine Environmental Research* 33, p. 233-253.

STRATSOFT INC 1997

STUMM, W. & MORGAN, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters*. 3a. ed. New York: John Wiley & Sons. 1022 p.

TAM, N.F.Y.; KE, L.; WANG, X.H.; WONG, Y.S. 2001. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, 114, 255-263.

TOMASZEWSKI, J.E.; SMITHENRY, D.W.; CHO, Y.M.; LUTHY, R.G.; LOWRY, G.V.; REIBLE, D.; MACEK, T.; SURÁ, M.; CHRASTILOVA, Z.; DEMNEROVA, K.; MACKOVÁ, M.; PAVLIKOVÁ, D.; SZEKERES, M. & SYLVESTRE, M. 2006. Treatment and containment of contaminated sediments. p. 137–178. In: Reible, D. & Lanczos, T. (Eds.). *Assessment and Remediation of Contaminated Sediments*. Springer.

UNEP/IOC/IAEA. 1992 . Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Reference methods for marine pollution studies. N° 20 UNEP. Monaco, p. 75.

VASCONCELLOS, P.C.; ARTAXO, P.E.; CICCIONI, P.; CECINATO, A; BRACALEONI, E.; FRATTONI, M., 1998 . Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova*, 21(4) , 385-393.

VENKATESAN, M.I. 1988. Occurrence and possible sources of perilene in marine sediments – a review. *Marine Chemistry*, 25, 1-27.

VERGOTTI, M.; BONOTTO D. M.; SILVEIRA. E. G.; BASTOS, W. R. 2009. Influência da matéria orgânica na adsorção de Hg e outros elementos em sedimentos de lagos da bacia do rio Madeira (Ro). *Geochimica Brasiliensis*, 23(1) 091-100, 2009

VOLKMAN, J. K.; HOLDSWORTH, G. D.; NEILL, G. P.; BAVOR JR., H. J. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments. *Science Total Environment*, 112. p. 203-219.

VOLKMAN, J.K.; REVILL, A.T.; MURRAY, A.P. 1997. Applications of biomarkers for identifying sources of natural and pollutant hydrocarbons en aquatic environments. In:

EGANHOUSE, R.P. (Ed.). *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. Washington, DC: American Chemical Society, 1997. cap. 8, p.110-132.

YAMASOE, M.A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A.H.; ALLEN, A.G., 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment*, 34, 1641-1653.

YOUNGBLOOD,W.W. Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine algae. *Marine Biology*, v.8, p.190-201, 1971.

YUNKER, M.B. ; MACDONALD, R.W.; VINGARZAN, R. ; MITCHELL, R.H.; OYETTE, D. ; SYLVESTRE, S. 2000. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.

YUNKER, M.B., MACDONALD, R.W., VINGARZAN, R., MITCHELL, R.H., GOYETTE, D. & SYLVESTRE, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33.

YUNKER, M.B.; MACDOLNALD, R.W. 2003. Petroleum biomarker sources in suspended particulate matter and sediments from the Fraser River Basin and Strait of Georgia, Canada. *Organic Geochemistry*, 34, 1525-1541.

WAKEHAN, S.G., SCHAFFNER, C., GIGER, W., BOON, J. J., DE LEEUW, J. W. 1979. Perylene in sediments from the Namibian Shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1141-1144.

WAKEHAN, S.G., SCHAFFNER, C., GIGER, W. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments – II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 415 – 429.

WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D.S. 1999. Oil spill identification. *Journal of Chromatography A*, 843, 369-411.

WETZEL, R.G. *Limnology*. Philadelphia: Saunders College, 1983, 767 p.

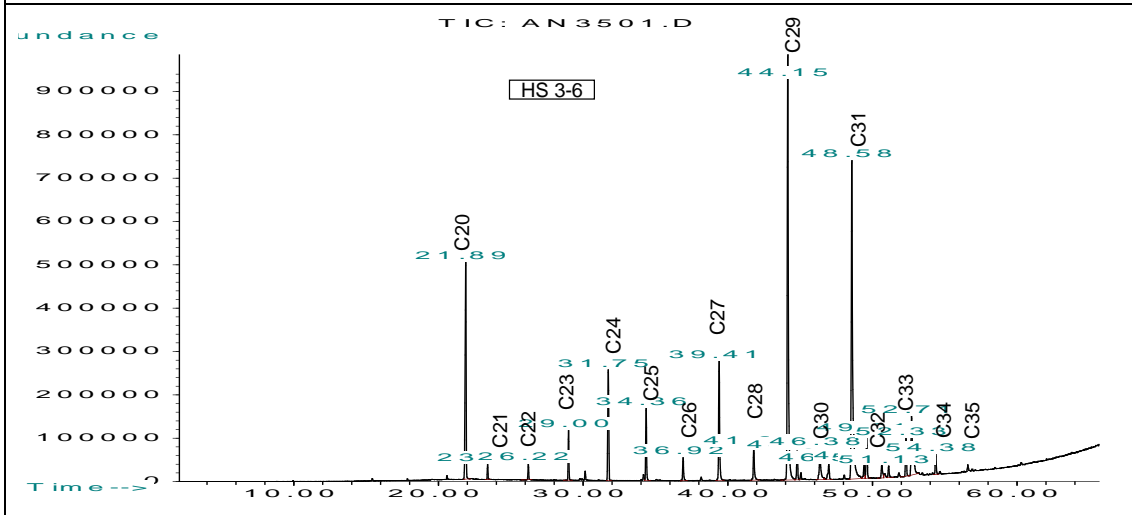
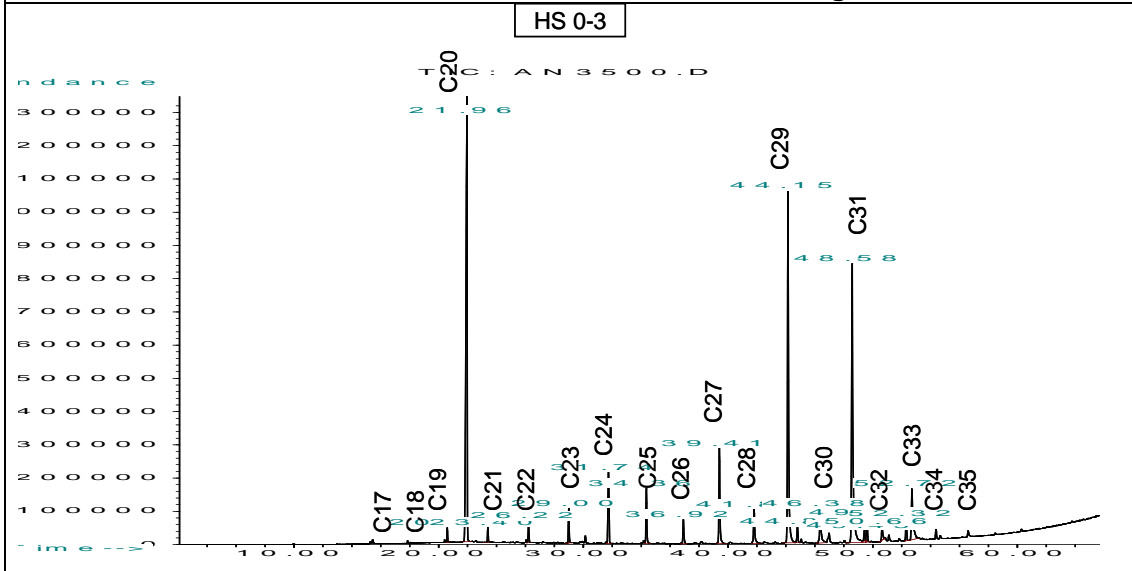
WILCKE, W.; AMELUNG, W., KRAUSS, M., MARTIUS, C., BANDEIRA, A.; GARCIA, M.; 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Organic Geochemistry*, 34, 1405-1417.

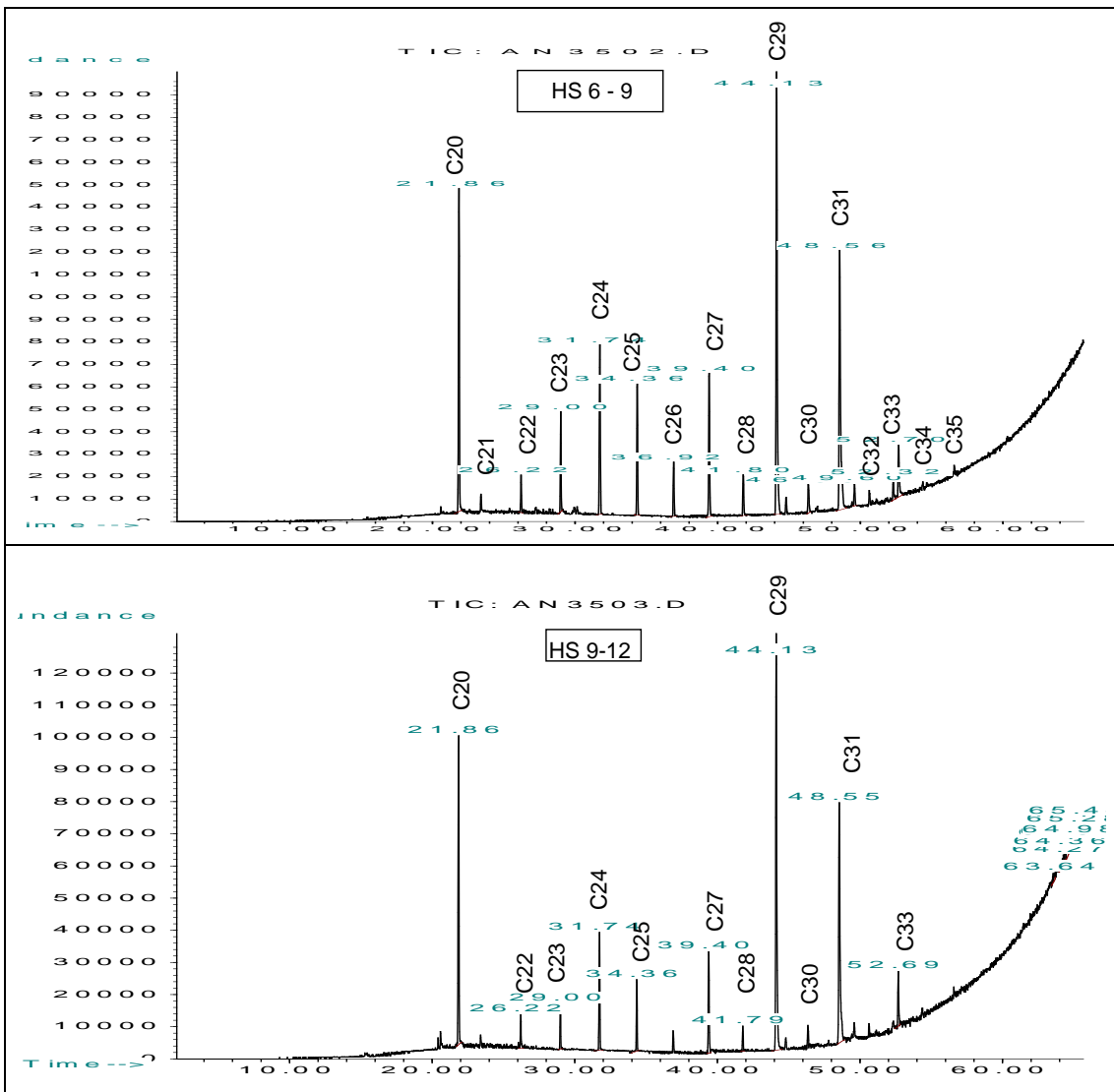
WITT, G. 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* 31, p.237-248.

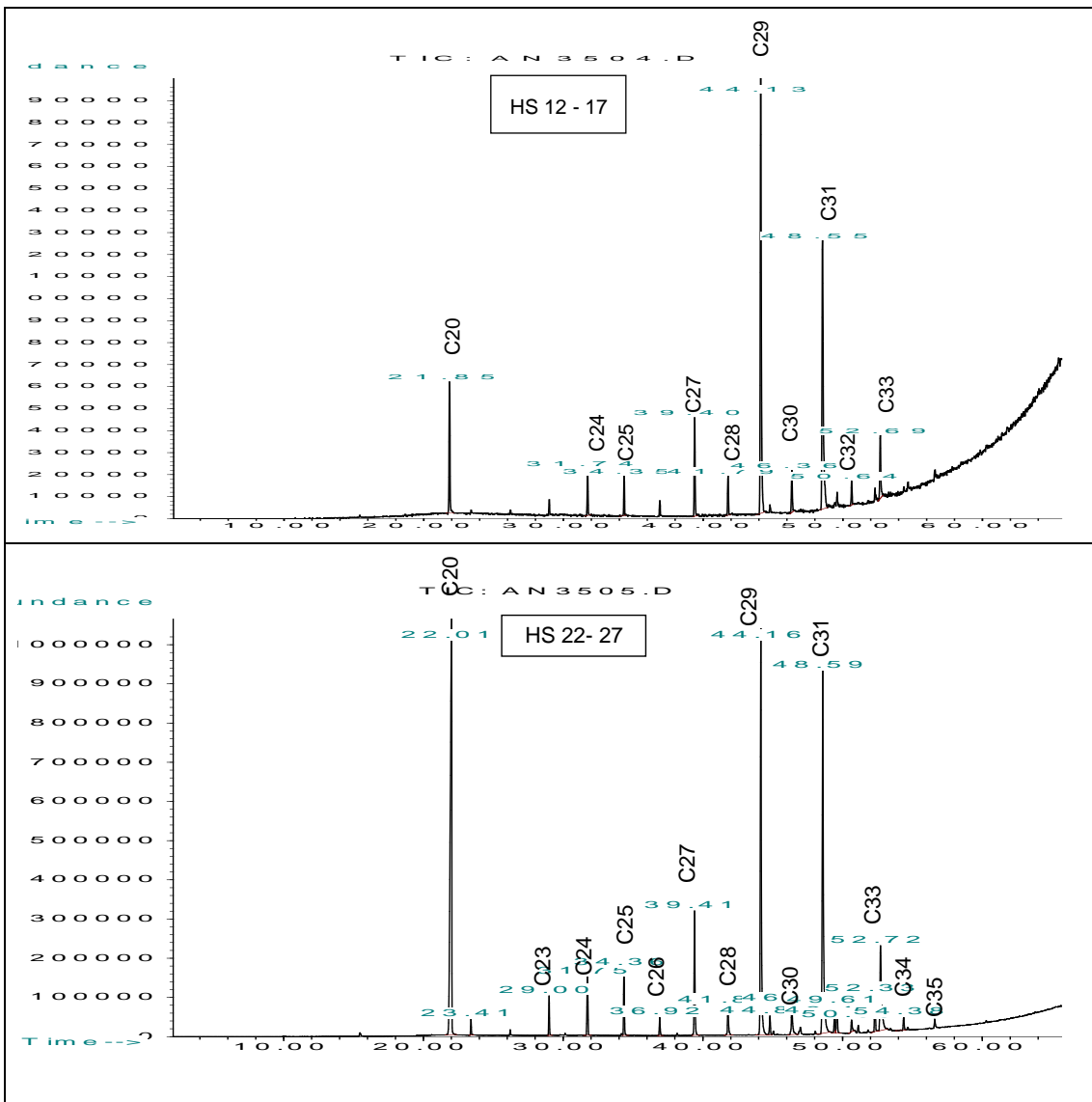
ZHU, L.; CHEN, Y.; ZHOU, R. 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China. *Journal of Hazardous Materials* 150 (2): 308-316.

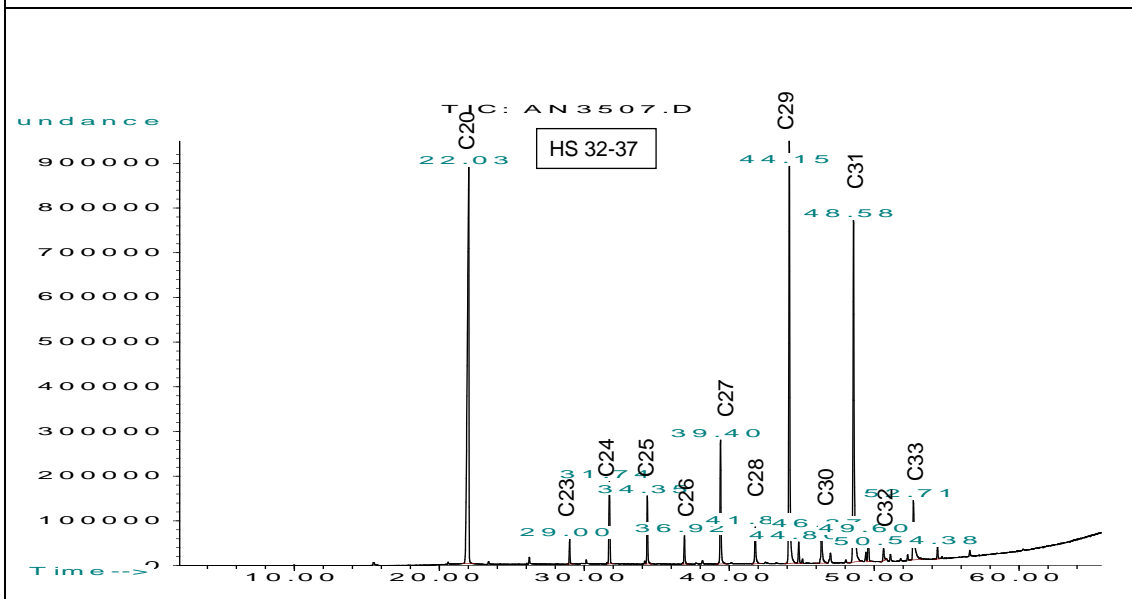
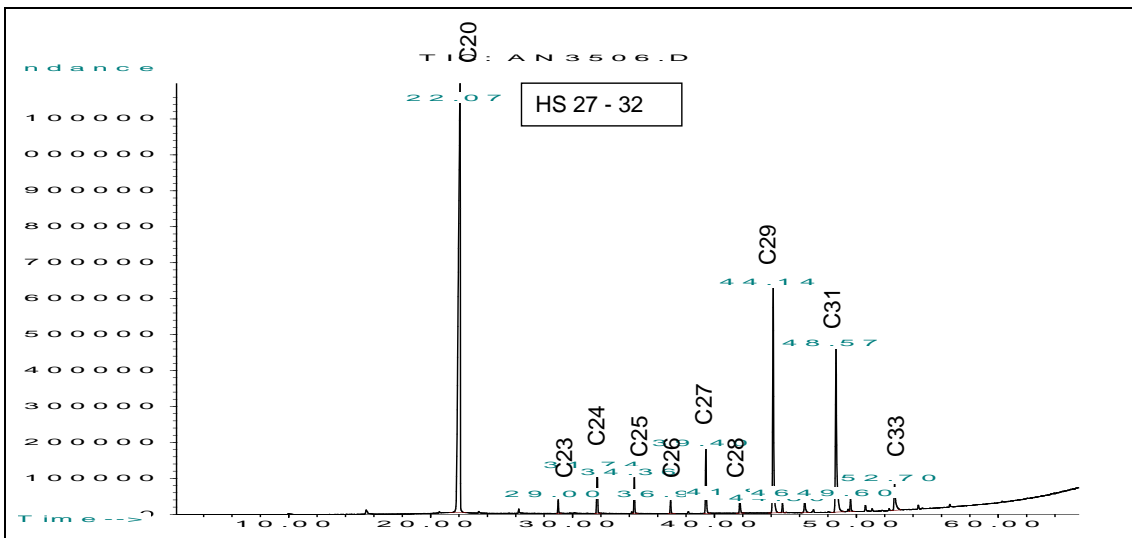
ANEXO I

HIDROCARBONETOS SATURADOS - Cromatogramas









Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)