

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CRONOLOGIA DA DEPOSIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS E CARACTERIZAÇÃO DE MARCADORES GEOQUÍMICOS NO LAGO COARI (AMAZÔNIA) COM BASE NA SEDIMENTAÇÃO INORGÂNICA E ORGÂNICA

AUTORES:

Tatiana Santos da Cunha, Luíz Landau, Celeste Yara dos Santos Siqueira

INSTITUIÇÃO:

PEC/COPPE - UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

CRONOLOGIA DA DEPOSIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS E CARACTERIZAÇÃO DE MARCADORES GEOQUÍMICOS NO LAGO COARI (AMAZÔNIA) COM BASE NA SEDIMENTAÇÃO INORGÂNICA E ORGÂNICA

Abstract

The aim of this study is to compare two profiles sedimentary of Lake Coari(Manaus), with surface samples collected near the end of TESOL Petrobrás in the last 20 years, comparing the concentrations, their enrichment factors, flow and deposition of metals and study the biomarkers of the extract from samples belonging to the same core; correlating the samples of sediment from different depths distinguishing possible changes in the composition of biomarkers from these points of collection in order to assess the comparative size of the accumulation of trace metals and changes in geochemical markers after the construction of the terminal TESOL.

Introdução

Este projeto está inserido no contexto do projeto *PIATAM*, criado em 2000 sendo um grande programa de pesquisa socioambiental criado para 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 objetivo principal deste trabalho é a comparação dos perfis sedimentares de dois pontos do Lago Coari, com amostras superficiais coletadas próximo ao terminal TESOL da Petrobrás, nos últimos 20 anos, comparando as concentrações, seus fatores de enriquecimento, fluxo de deposição de metais bem como estudar os biomarcadores constituintes do extrato de amostras pertencentes ao mesmo testemunho, correlacionando as amostras de sedimento de diferentes profundidades distinguindo possíveis mudanças na composição dos biomarcadores entre esses pontos de coleta, com o propósito de avaliar a dimensão comparativa da acumulação de metais traço e variação de marcadores geoquímico após o período de construção do terminal TESOL.

Deve-se avaliar a dimensão comparativa da acumulação de metais traço e variação de marcadores geoquímicos após o período de construção do terminal TESOL, ou seja reconstruir os últimos 15 anos, 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 a compreensão da variação sazonal deste cenário é fundamental para a confecção de planos de contingências eficazes.

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 importantes, tem-se como hipótese que um possível transporte de material do terminal possa alcançar os sedimentos do Lago Coari, corroborando com a modelagem numérica computacional da dispersão de óleo que foi realizada ao longo do trecho em estudo, onde foi simulado um derrame de óleo nas proximidades do Terminal de Solimões (TESOL) com a finalidade de gerar subsídio para a elaboração de medidas de contenção do óleo derramado, este trabalho fez parte das atividades de modelagem da hidráulica da região amazônica e do transporte de constituintes no meio ambiente do Projeto Piatam (Inteligência Sócioambiental Estratégica da Indústria de Petróleo na Amazônia - <http://www.piatam.ufam.edu.br/>).

Desta forma as análises químicas realizadas neste estudo poderão validar o modelo gerado no trabalho mencionado.

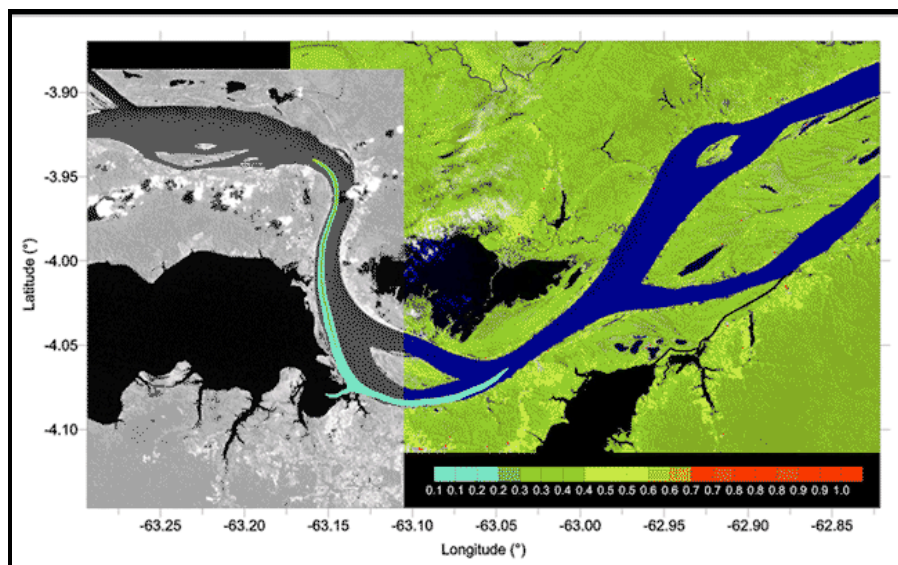


Figura 1: Experimento numérico computacional simulando a dispersão do poluente, considerando a ação do vento. Fonte Torres Júnior (2002 e 2003)

Objetivos

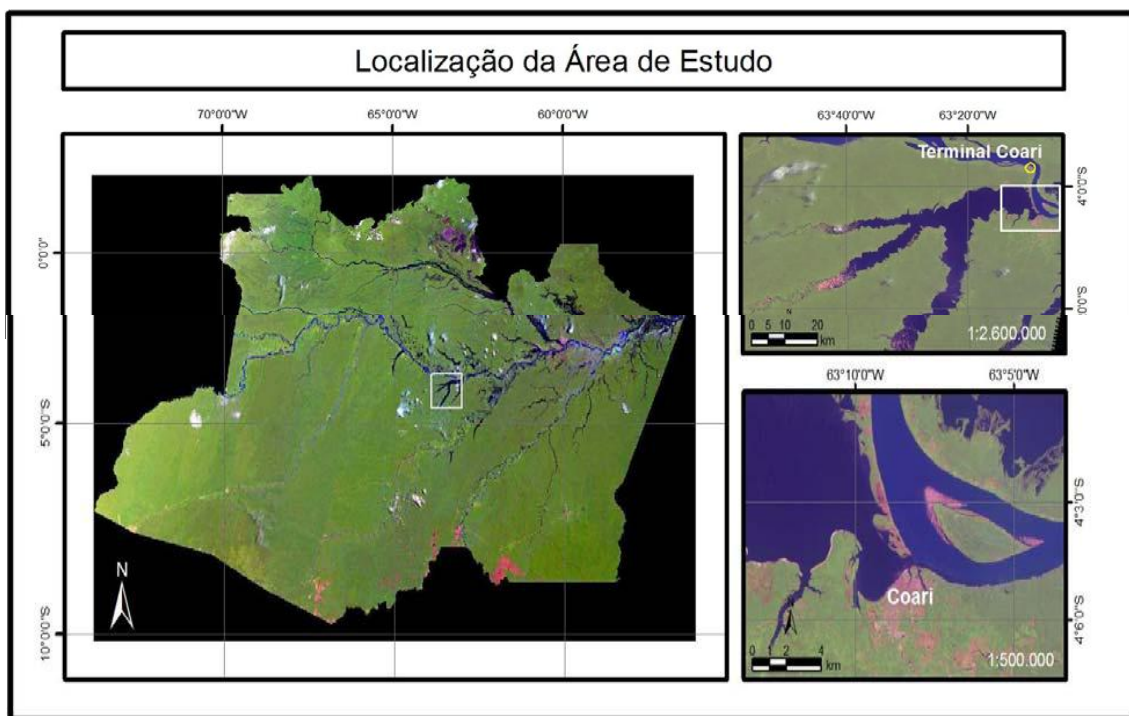
Caracterizar as mudanças sedimentológicas no Lago Coari-Manaus durante as duas últimas décadas, através do estudo da geoquímica de elementos metálicos e da geoquímica orgânica (biomarcadores, carbono orgânico total (COT), e razão C/N da matéria orgânica sedimentar).

Objetivos específicos

1. Comparar a deposição dos metais (Al, Mn e Fe) e matéria orgânica (biomarcadores, COT, razão C/N) de interesse ambiental com possíveis fatores controladores da deposição destes nos pontos estudados;
2. Determinar comparativamente através da cronologia do ^{210}Pb a evolução da deposição da matéria orgânica e dos metais nos pontos amostrados;
3. Avaliar as variações nos conteúdos de metais (Fe, Al, Pb, Cd, Cu, Hg, Cr, Co, e Zn, V) e biomarcadores nos testemunhos do Lago, correlacionando-os com suas respectivas fontes;
4. Identificar, comparar e estudar biomarcadores constituintes do extrato pertencentes aos testemunhos; correlacionado esses biomarcadores com as mudanças paleoambientais.
5. Identificação e quantificação dos marcadores polares para verificar a real origem biogênica ou antropogênica destes marcadores. Dentre eles o Levoglicosano com a finalidade de verificar a existência de queimadas.
5. Confirmar a origem dos compostos presentes na fração total através da razão isotópica.

Área de estudo

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.



Metodologia

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, representando um dos mais importantes núcleos urbanos do Estado do Amazonas. Por sua vez encontra-se situado o Terminal de Coari por onde a Petrobras escoar, 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 propícia a 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. Foram retirados os primeiros 5cm de sedimento coletados 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. Os testemunhos foram então seccionados conforme a tabela 3. Foram obtidas 3 amostras superficiais no rio Solimões, próximo ao terminal TESOL.

Tabela 1 : Características dos testemunhos

Ponto de coleta	P4	P5
Ponto GPS	66	67
Coordenadas (GPS) - LATITUDE	04.07639°	04.07922°
- LONGITUDE	63.13977°	63.14454°

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

ID - MAPA	LC_T_A	LC_T_B
Descrição de localização	Lago Coari_Testemunho A	Lago Coari_Testemunho B
Sedimento	Perfil	Perfil
Data da coleta	15/11/2008	15/11/2008
Parâmetros		
Elevação (m)	16,0	12,0
Profundidade no ponto (m)	4,5	5,0

Tabela 2 : Características das amostras superficiais

Ponto de coleta	P1	P2	P3
Ponto GPS	63	64	65
Coordenadas (GPS) - LATITUDE	03.94145°	03.94658°	03.94845°
- LONGITUDE	63.16523°	63.15443°	63.15259°
ID - MAPA	TESOL_SS_M	TESOL_SS_F	TESOL_SS_J
Descrição de localização	Montante do TESOL	Em frente ao TESOL	Jusante do TESOL
Sedimento	Superficial	Superficial	Superficial
Data da coleta	15/11/2008	15/11/2008	15/11/2008
Parâmetros			
Elevação (m)		27,0	27,0
Profundidade no ponto (m)	45,0	48,5	34,0
pH	7,11	7,00	7,10



Figura 1: Testemunho sendo fatiado para datação

Análises - Determinações auxiliares

Servem para fazer a caracterização física e química do sedimento e a interpretação de resultados. 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), e foram introduzidos nas amostras.

✓ **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 foram pesadas em balança analítica. O conteúdo de água foi determinado como a diferença entre os pesos úmido e seco 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**

Para se estimar a densidade aparente foram utilizados cubos de polietileno de 8cm³ 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 utiliza-se uma temperatura de 50°C, durante um período de 72h, até obter-se o peso constante.

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

$$D_a = P_s/V_t$$

D_a = Densidade aparente (g/cm³)

Ps = Peso seco (g)

Vt = Volume total da amostra úmida

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

✓ **Composição elementar e isotópica**

Para as análises elementares e isotópicas as amostras são 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) são realizadas em analisador elementar Carlo Eba modelo EA 1110, acoplado a um espectrômetro de massa Finigan Delta Plus, permitindo a determinação simultânea da composição elementar (% C e N) e das razões isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}$) e $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ($\delta^{15}\text{N}$). O método consiste na combustão do material a temperatura de 1020 °C sob atmosfera de oxigênio puro, sendo os gases gerados por condutividade térmica (CO_2 e N_2O) carreados através de uma coluna cromatográfica até o espectrômetro de massas, para detecção. A quantificação é feita por comparação com padrões externos.

A razão isotópica de carbono é expressa na notação delta em partes por mil(‰), utilizando-se como referência um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (carbonatos de *belemites* da Formação *Pee Dee* do Estado da Carolina do Sul, Estados Unidos). Esta notação é definida pela seguinte equação:

$$\delta^{13}\text{C} = (\text{Ra} - \text{Rp})/\text{Rp} \times 103$$

onde Ra e Rp referem-se às relações $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ da amostra e do padrão, respectivamente. Portanto, os valores medidos representam o desvio com relação ao padrão internacional ou ao padrão secundário calibrado pelo padrão internacional PDB. O método analítico do Analisador Elementar (*Flash EA 1112 Series*) é baseado em “*flash combustion*”. Esta reação promove a combustão e oxidação completa de todas as substâncias orgânicas e algumas inorgânicas presentes na amostra. Os produtos gasosos desse processo (CO_2 , N_2 , NO_x , H_2O e outros) passam através de um forno de redução e uma trapa de água, e são carreados por hélio através de uma coluna cromatográfica. Após a separação, os componentes são detectados por um detector de condutividade térmica (DCT), ou via *Isotope Ratio Mass Spectrometer* (IRMS). O DCT gera um sinal proporcional à concentração dos componentes individuais na mistura.

O acoplamento Analisador Elementar e Espectrômetro de Massas tem como objetivo determinar a razão isotópica de carbono em amostras de óleo, extrato, frações de óleo e amostras de solo.

✓ **Análises granulométricas**

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 1180L. Pesa-se 0,5 g da amostra, seguido de oxidação da matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (10% v/v). Após a oxidação e a secagem da amostra, retira-se uma alíquota de 0,2g e segue-se a análise no equipamento mencionado.

✓ **Tratamento estatístico dos dados**

Teste de correlações de Pearson e Spearman, Kruskal-Wallis, Mann-Whitney U, análise fatorial e análise do componente principal (PCA), após normalização de Kaiser. Será utilizado o programa Statistical 7.0.

Análises dos compostos orgânicos no sedimento

Extração

Utilizou-se 3 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 feito 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).

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)

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 µm). A programação de temperatura do forno foi de 60°C (1 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 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 2µL da amostra.

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

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 Hewlett-Packard 6890N acoplado a um espectrômetro de massas Hewlett-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 = 0,25µm). 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 2µL 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 foi executada através de varredura linear (SCAN) na faixa de massas 50 - 580 Daltons. Os compostos foram 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.

Análise de metais

Para análise de metais (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, V, Fe, Mn e Al), utilizou-se 1 g de sedimento liofilizado, que passou pelos seguintes processos: a) lixiviação com 10 mL de ácido nítrico por 24 h; b) aquecimento em chapa a 80°C por 2 h; c) adição de 2 mL de peróxido de hidrogênio, permanecendo na chapa aquecedora a 80°C por mais 10 min; d) adição de 8 mL de água MILLI-Q para completar um volume de 20 mL; e) centrifugação por 5 min para separação do sobrenadante; f) diluição do sobrenadante antes da análise dos elementos. A determinação de metais como Cd, Cu, Pb, Zn, Ni e V foi realizada por ICPMS, com a utilização de instrumento da Perkin-Elmer Sciex ELANTM 5000^a em fluxo de argônio. Fez-se a calibração usando injeção em fluxo de padrão interno (Rh- 103) e solução com concentração, conhecida com isótopos (Cd-114, Pb-208, Zn- 66, Ni-60 e V-51) dos elementos de interesses. Elementos em maiores concentrações nas amostras foram determinados por ICP-OES, como Fe, Mn, Al e Cr em suas respectivas faixas espectrais, 259,939 nm, 257,610 nm, 396,153 nm e 267,716 nm (Miekeley et al., 1998 e 1996). Para o acompanhamento dos métodos de análises nos sedimentos, foram realizadas determinações em material de referência (MESS1 – Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals, Canada (1987), ver Anexo IV). Os limites de quantificação do método variaram de 0,01 a 0,08 µg g⁻¹.

Análise de ²¹⁰Pb

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

O teor de ²¹⁰Pb 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 (Constant of Rate Supply), no caso de velocidades constantes (Godoy et al, 1998). As análises foram realizadas pelo IRD – Instituto de radioproteção e dosimetria

Resultados e discussões

As análises estão sendo realizadas conforme descrito anteriormente, no entanto, alguns resultados já podem ser discutidos, os demais ainda estão em estudo.

Datação com ²¹⁰Pb

Os perfis não apresentaram resultados satisfatórios de excessos de ²¹⁰Pb. Esse problema pode ter resultado, primeiramente, do fato de as camadas seccionadas terem sido muito espessas para datação, o mais adequado seriam camadas de, no máximo, 3 cm de espessura (Holynska et al. 1998). Em segundo lugar, os primeiros centímetros da coluna sedimentar, bastante fluida, não favorecem a manutenção da integridade do perfil. Portanto, utilizou-se os resultados encontrados no perfil de um lago localizado próximo ao lago em estudo, com a finalidade de avaliar a distribuição geocronológica dos compostos. Os resultados de distribuição dos compostos nos demais perfis foram comparados com o perfil estudado no Lago Araçá.

Tabela 3: Períodos nos sedimentos depositados no Lago Araçá -Manaus

Camadas em profundidade (cm)	Períodos pelas taxa de sedimentação (0,55 cm ano ⁻¹)
0-5	2005-1996
5-10	1996-1987
10-20	1987-1969
20-30	1969-1950
30-40	1950-1932
40-50	1932-1914
50-60	1914-1896
60-70	1896-1878

Correlação com metais

Neste trabalho, a abordagem sobre distribuição de metais é bastante pertinente para compor o quadro de variáveis na avaliação do aporte de compostos de origem pirogênica. Além da discussão em torno dos níveis de alguns metais e suas distribuições no trecho Coari-Manaus, algumas correlações em análise estatística serão testadas com os HPA, preferencialmente produzidos durante processos de combustão.

Para discutir as possíveis fontes pirogênicas, foi usado o resultado de metais-traço (Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, V, Zn), determinados nos perfis amostrados. Sabe-se que os metais são liberados em processos, tanto de combustão de biomassa como de combustão de petróleo (Yamassoe et al, 2000; Park & Kim, 2005). Portanto, podem ser associados aos hidrocarbonetos em busca de mais uma forma de traçar indicações de registro de combustão no sedimento.

De acordo com a distribuição dos metais ao longo dos perfis, foi observado que o Zn e o Cu apresentaram um aumento nas camadas mais profundas de sedimento para as mais recentes. Esse comportamento pode ser observado para Zn nos dois perfis estudados, para os metais Cd, Cr, Pb e Ni apresentam distribuição constante ao longo dos perfis, indicando para estes metais a origem natural da formação geoquímica do local.

O comportamento crescente de alguns metais, como Zn, Cu e V, de sedimento antigo para o recente, pode ser indicativos de registros do crescente aumento de influências antropogênicas ao longo dos anos.

Alguns estudos sobre a composição de material particulado biogênico, emitido durante as queimadas na Floresta Amazônica, observaram dentre outros componentes inorgânicos a predominância de Zn, como um dos elementos de maior concentração neste material atmosférico (Artaxo & Hansson, 1995; Yamasoe *et al.* 2000; Artaxo *et al.* 2005). Resultado este que coincide com o encontrado no sedimento do trecho Coari-Manaus, para a predominância de Zn entre os metais analisados.

Marcadores moleculares

O trabalho de investigação de marcadores moleculares nas amostras de sedimentos será bastante eficiente para determinar suas origens nos diferentes ambientes. Essas análises estão em andamento e no momento só existem resultados preliminares.

Conclusão

Este trabalho apresenta uma investigação sobre marcadores moleculares e metais traço em sedimentos de rios e no lago Coari na Amazônia Central.

Essa região na Amazônia Central é interessante para estabelecimento de dados basais, por ser bastante preservada em relação à cobertura vegetal da floresta e outras influências antropogênicas, além de apresentar atividades de transporte e extração de petróleo. O registro de série histórica de hidrocarbonetos é ainda mais importante no caso de um eventual derramamento de óleo, o que fornecerá antecipadamente um melhor entendimento da diferenciação de fontes de hidrocarbonetos na região. Além disso visa avaliar através das análises químicas citadas a modelagem numérica de dispersão de poluentes, já realizada em estudos anteriores.

Para alcançarmos os objetivos descritos neste trabalho, faz necessário o aguardo da caracterização e identificação dos marcadores geoquímicos pois em associação com as demais análises poderemos identificar de fato as possíveis fontes de contaminação para dentro do Lago Coari, além de entendermos toda dinâmica do lago e seu funcionamento. Como o Lago Coari é um lago que não possui fontes pontuais de contaminação espera-se através das análises confirmarmos sua preservação, determinando exatamente como ocorreria a entrada de contaminantes para dentro do lago caso ocorra um acidente no terminal TESOL, e se a mesma corrobora com a modelagem numérica de dispersão de óleos.

Agradecimentos

Agradeço ao programa de Engenharia Civil da COPPE /UFRJ, ao professor Luíz Landau (LAMCE - Laboratório de métodos Computacionais) e a professora Celeste Yara do Instituto de Química da UFRJ.

Referências Bibliográficas

Aquino Neto, F.R.; Nunes, D.S.S. Cromatografia - Princípios básicos e técnicas afins. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda., 2003.

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.

Bourotte, C.; Forti, M.C.; Taniguchi, S.; Bicego, 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

Cardoso, A. G, 2004 Reconstrução Paleoambiental na Lagoa do Caçó (MA) durante os 21000 CAL AP por marcadores e processos inorgânicos sedimentares.

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.

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.

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.

Esteves, F.D.A. 1998 Fundamentos da Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência.

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.

Fröhlich, F. 1989 Deep-sea biogenic silica: new structural and analytical data from infrared analysis – geological implications. *Terra Nova*, v.1, p.267-273.

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.

Hakanson, L.; Jansson, M. *Principles of lake sedimentology*. Germany: Springer-Verlag, 1983. 316 p.

Hedges, J.I., Clarck, W. A., Cowie, G.L. 1988. Organic matter source to the column and surficial sediments of a marine bay. *Limnology and Oceanography*, 33, 116-1136.

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.

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.

Lallier-Verges, E., Sifeddine, a., De Beauvier, 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.

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

Margalef, R. 1983. Limnología. Editora Omega: Barcelona. 1010 p (Carpenter & Cottingham, 1997).

McReady, S.; Slee, D.J.; Birch, G.F. & Taylor, S.E. 2000. The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney 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. 2003. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes. *Organic Geochemistry* 34: 261- 289.

Mozeto, A.A. 2004. Sedimentos e Particulados Lacustres: Amostras 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. 2

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

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.

Nriagu, J. O.; Pacyna, J. M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333: 134-139.

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.

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.

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

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.

Pardos, M.; Benninghoff, C.; Alencastro, L.F. & Wildi, W. 2004. The impact of a sewage treatment plant's effluent on sediment quality in a small bay in Lake Geneva (Switzerland– France). Part 1: Spatial distribution of contaminants and the potential for biological impacts. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 9: 41–52.

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.

Philp, R.P., 1985. *Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra (Methods in geochemistry and geophysics 23)*. New York, Elsevier Science Publishers B. V.294p.

Pourriot, R.; Meybeck, M.1995. Limnologie générale. Masson, Paris 955 pp

Rodrigues-Filho, S.; Behling, H.; Irion, G.; Müller, G.2002. Evidence for lake formation as a response to the inferred Holocene climatic transition in Brazil. Quaternary Research v. 57, p.131-137.

Rognerud, S. & Fjeld, E. 2001. Trace element contamination of Norwegian lake sediments. Ambio 30: 11-19 PHILP,1985; PETERS e MOLDOWAN, 1993).

Sarkar, S.K.; Franciškovc-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: Wiley & Sons.

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. et al. 2001. Variação of the Amazonia rainforest environment: a sedimentological Record covering 30,000 years. Palaeogeograph, Palaeoecology v. 168, p. 221-235.

Sifeddine, A. et al. A 21000 CAL YEARS PALEOCLIMATIC RECORD FROM Caçó lake, north Brazil: evidence from sedimentary and pollen analyses. Palaeogeography, Paleoclimatology, Paleoecology. V. 189, p. 25-34. 2003.

Sifeddine, A., Wirmann, 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.

Smol, J.P. 1992. Paleolimnology: an important tool for effective ecosystem management. *Journal of Aquatic Ecosystems Health* 1: 49-58. ed. Blackwell Publishing. 383p.

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

Shotyk, W.; Cheburkin, A.K.; Appleby, P.G.; Fankhauser, A. & Kramers, J.D. 1996. Two Thousands 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-E7. (Vilaclara *et al.*, 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.

Tissot, B.P.; Welte, D. H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. 2a. ed. Berlin, Springer-Verlag, 1984. (PETERS e MOLDOWAN, 1993).

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.

Torres Júnior, A.R. (2003). Modelagem de Dispersão de constituintes em ambiente fluvial no contexto do Projeto Piatam II. In: Workshop de Modelagem do Projeto Piatam II, 2003, Rio de Janeiro. Workshop de Modelagem do Projeto Piatam II.

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.