



Copyright 2005, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DA CONTAMINAÇÃO POR PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS NA BAÍA DE GUANABARA, RJ

E. A. Oliveira¹, J.G. Mendonça Filho², T.R. Menezes³, A. C. O. Macedo⁴, G. A. Amaral²

¹ PPGGL, IGEO, CCMN, UFRJ, drica@geologia.ufrj.br

² Departamento de Geologia, IGEO, CCMN, UFRJ, graciano@geologia.ufrj.br

³ Fundação COPPETEC, CENPES/PETROBRAS, taissar.FUNDACAO_PADRE@petrobras.com.br

⁴ HRT petroleum - High Resolution Technology, acrismacedo@yahoo.com.br

Resumo – A Baía de Guanabara é uma das mais importantes baías da costa brasileira e abriga um amplo e protegido refúgio natural ambiental, fator preponderante para o desenvolvimento da região. Devido à poluição desse ecossistema, a baía representa um importante foco de interesse ambiental. Com o objetivo de caracterizar a contaminação por hidrocarbonetos neste ambiente, 92 amostras de sedimentos de superfície foram coletadas na Baía de Guanabara. As amostras foram congeladas e analisadas por técnicas cromatográficas (HTP e UCM), Biomarcadores (hopanos e esteranos), Carbono Orgânico Total, Pirólise Rock-Eval e Composição Orgânica (petrografia). Os valores de COT variaram de 0.04 a 6.1% indicando o alto grau de preservação da matéria orgânica. Os resultados de pirólise *Rock-Eval* mostraram elevadas quantidades de hidrocarbonetos e os resultados das análises cromatográficas indicaram uma origem petrogênica para esses componentes. O resultado da investigação microscópica mostrou que ocorre a predominância de matéria orgânica amorfa (MOA). As percentagens de MOA, valores de COT e cor de fluorescência dos componentes orgânicos particulados sugerem um alto grau de preservação da matéria orgânica. Os resultados das diferentes análises realizadas indicaram que os sedimentos de fundo da Baía de Guanabara foram depositados num ambiente desóxico-anóxico e apresentam alta contaminação por hidrocarbonetos.

Palavras-Chave: Baía de Guanabara; Componentes Orgânicos; Contaminação; Petróleo e seus derivados

Abstract – Baía de Guanabara is one of the most important coastal bay in Brazil and shelters an ample and protected natural environment. Due the pollution of this ecosystem, this bay represents an important focus of environmental interest. In order to characterize the hydrocarbon contamination present in this environment, 92 surface sediment samples were collected in the Baía de Guanabara. The samples were frozen and analyzed for Total Petroleum Hydrocarbon, UCM, biomarkers (hopanes and steranes), bulk analysis as well as petrographic analysis. The TOC values range from 0.04 to 6.1% indicating the high preservation degree of the organic matter. The pyrolysis data shown the presence of high amount of hydrocarbons and the GC and GC-MS results indicated, in general, the aliphatic hydrocarbons present in the sediments of the Baía de Guanabara present a typical profile of petrogenic source. The results of the microscopy investigation showed that occur a predominance of amorphous organic matter (AOM). The percentages of AOM, the TOC values and fluorescence color from particulate organic components indicate a high degree of preservation of the organic matter. The results obtained by different analysis indicate that the sediments from Baía de Guanabara present high amounts of hydrocarbons, deposited in dysoxic-anoxic environment.

Keywords: Guanabara Bay; Organic Compounds; Contaminants; Petroleum

1. Introdução

A baía de Guanabara, inserida na Bacia de Guanabara, consiste atualmente um dos mais importantes focos de preocupação ambiental devido as constantes agressões que vem sofrendo. Antes do surgimento do homem na Terra, a própria natureza já poluía oceanos, praias, solos e corpos d'água continentais com o petróleo, pois, como já é de nosso conhecimento, o óleo gerado nas bacias sedimentares tende a migrar para a superfície sob a forma de exsudações em terra firme ou em regiões submarinas. Posteriormente, a poluição por hidrocarbonetos teve um acréscimo volumétrico expressivo desde que o homem iniciou a exploração de petróleo para os mais variados fins. A poluição por petróleo e seus derivados é uma das formas mais freqüentes de poluição das águas da Baía de Guanabara face à diversidade de fontes poluidoras existentes.

Por este motivo a indústria do petróleo tem se defrontado com problemas inerentes às atividades desenvolvidas neste setor, de poluição de corpos d'água e solos por hidrocarbonetos fósseis. Nos últimos tempos a indústria do petróleo tem se deparado com problemas relacionados ao desenvolvimento no setor petrolífero, causando danos por vezes irreparáveis ao meio ambiente, ou que exigiriam um alto investimento para reparar a agressão ambiental, como é o caso da Baía de Guanabara. Há cerca de vinte anos, após detalhado levantamento realizado, estimou-se que são lançados na Baía de Guanabara uma quantidade de 9,5 t dia de óleo proveniente de 2 refinarias de petróleo (REDUC e Manguinhos), 2 portos comerciais (Rio de Janeiro e Niterói), 15 terminais de Petróleo, 40 estaleiros, além da contribuição de outras indústrias de mais de 2000 postos de serviços (FEEMA, 1990).

Este trabalho tem por objetivo a quantificação e qualificação da contaminação por petróleo e seus derivados ocasionada pela atividade petrolífera na Baía de Guanabara.

2. Localização da Área

A Baía de Guanabara, inserida na Bacia de Guanabara, que se encontra entre os paralelos de $22^{\circ} 24'$ e $22^{\circ} 57'$ de latitude Sul e os meridianos $42^{\circ} 33'$ e $43^{\circ} 19'$ W, situa-se ao sul do estado do Rio de Janeiro entre os paralelos $22^{\circ} 40'$ e $22^{\circ} 55'$ de latitude sul e os meridianos $43^{\circ} 20'$ e $43^{\circ} 05'$ a oeste. A figura 1 mostra o mapa de localização da área de estudo.

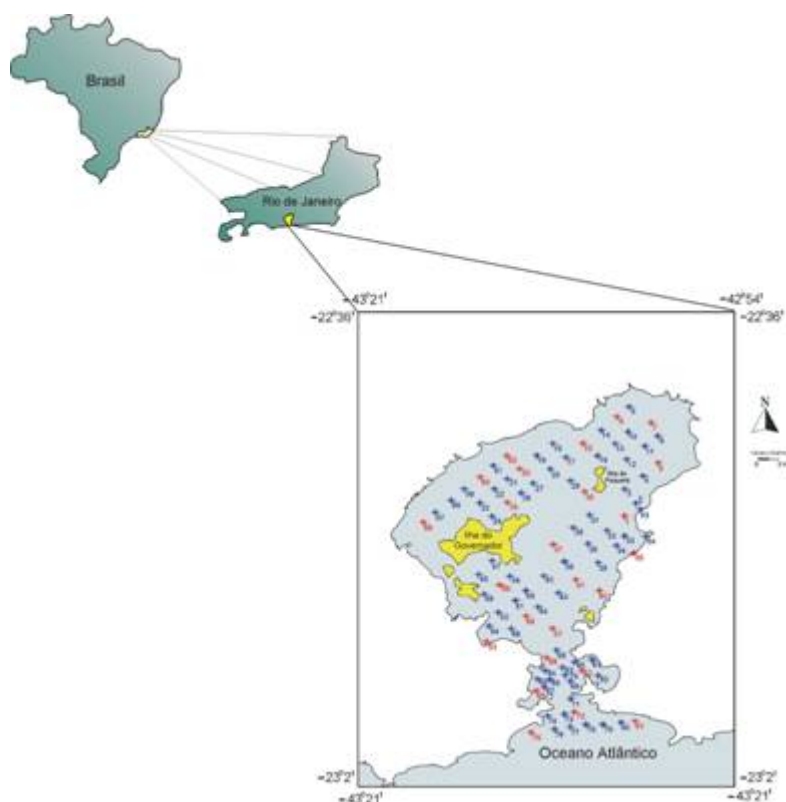


Figura 1: Mapa de localização da área (Fonte: Mapa Topográfico do IBGE – base meio digital). Iemma (2001)

3. Metodologia

Com o intuito de caracterizar o conteúdo orgânico, separando a contribuição de componentes orgânicos particulados e moleculares (contaminantes), e quantificar a contaminação por petróleo e seus derivados nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, 92 amostras foram coletadas utilizando o amostrador de fundo - Van Veen. Deste total, 92 amostras foram analisadas para o estudo da quantificação e qualificação da contaminação por petróleo e seus derivados utilizando-se técnicas de geoquímica do petróleo (COT, Pirólise Rock-Eval, CG e CG-EM), 25 amostras foram submetidas ao exame sob microscopia óptica (microscopia em luz branca transmitida e ultravioleta incidente - fluorescência) e 16 amostras foram analisadas em um processo de vaporização dos componentes presentes em extrator térmico (TermEX – extrator térmico / cromatografia gasosa). A técnica de palinofácies, a ser utilizada neste estudo, envolve o exame qualitativo e quantitativo (contagem de 300 a 500 partículas) tanto na matéria orgânica total quanto na distribuição das diversas classes de componentes orgânicos nos sedimentos estudados e sua correlação com as análises organogeoquímicas (Carbono Orgânico Total – COT, Pirólise Rock-Eval e análises cromatográficas).

4. Resultados Obtidos

As técnicas de microscopia foram utilizadas com a finalidade de caracterizar os componentes orgânicos particulados presentes nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, determinar a contribuição dos componentes orgânicos particulados derivados dos diversos grupos da matéria orgânica, determinar as condições ambientais de deposição do material orgânico total (matéria orgânica particulada e molecular) nos sedimentos de fundo da Baía. As técnicas geoquímicas foram utilizadas com o objetivo de quantificar e qualificar a matéria orgânica molecular (contaminação).

As técnicas de microscopia em luz branca transmitida e luz ultravioleta incidente (fluorescência), determinaram qualitativamente e quantitativamente os seguintes componentes orgânicos particulados: fitoclastos opacos e não opacos, cutículas/membranas, esporomorfos, microplâncton de parede orgânica marinho e de água doce, matéria orgânica amorfa (MOA) e zoomorfos. A análise quantitativa mostrou o predomínio de MOA quando comparados com os outros tipos de componentes orgânicos, indicando uma intensa atividade microbiológica.

Tendo como base a microscopia em luz ultravioleta incidente, o material liptínico (esporomorfos e microplâncton) apresentou uma intensa coloração de fluorescência variando desde o amarelo claro ao amarelo esverdeado.

A quantidade e qualidade da matéria orgânica particulada puderam ser caracterizadas com base nos valores de COT juntamente com as análises microscópicas em lâminas organopalinológicas. O exame microscópico de 25 amostras mostrou o predomínio de matéria orgânica amorfa, resultado da degradação microbiológica da matéria orgânica total. Através da técnica de fluorescência e de análises do teor de oxigênio efetuadas na coluna de água quando da coleta do material (0,17 a 1,31 mgO₂ / l de água), constatou-se que a maior parte das amostras de sedimentos de fundo da Baía de Guanabara analisadas foi depositada em um ambiente sub-óxico / desóxico, o que favorece sua preservação química. Os valores de COT, representados na figura 2, variaram de 0,04 a 6,1%, com valores mais elevados provenientes das amostras coletadas junto à zona portuária do Rio de Janeiro e ao Pólo Industrial de Duque de Caxias (sedimentos lamosos próximos à desembocadura de rios e que apresentaram percentuais mais elevados de componentes orgânicos do grupo dos fitoclastos - lenho de vegetais terrestres superiores), indicando uma contribuição não somente da produtividade orgânica primária, mas principalmente dos contaminantes orgânicos, na quantificação do COT. Os resultados da investigação microscópica apontaram para um tipo de material orgânico rico em lipídios (elevado teor de hidrogênio) resultado da degradação microbiológica, principalmente da matéria orgânica fitoplanctônica, em um ambiente desóxico-anóxico com alta taxa de preservação (4% COT em média), o que é sugerido também pelo elevado grau de preservação dos componentes orgânicos indicados por suas colorações de fluorescência.

Já a quantificação da contaminação, por petróleo e seus derivados, foi caracterizada pelos valores elevados de S1 (hidrocarbonetos presentes nos sedimentos analisados) e IP (índice de produção ou razão de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos) da Pirólise Rock-Eval e pelos elevados valores do HTP e UCM obtidos pelas análises cromatográficas e extração térmica. Os resultados de pirólise Rock-Eval mostraram elevados valores de S1 (hidrocarbonetos presentes nos sedimentos) e do Índice de Produção - IP (razão de transformação da matéria orgânica em hidrocarbonetos), possibilitando assim quantificar o teor de hidrocarbonetos nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, reflexo do intenso processo de contaminação que a baía vem sofrendo nos últimos anos, uma vez que os hidrocarbonetos detectados não poderiam ter sido originados da matéria orgânica particulada (original) presente nos sedimentos de fundo da Baía. Os valores do Índice de Hidrogênio (IH) variaram de 25 a 249 mg HC/gCOT; Índice de Oxigênio (IO) de 114 a 425 mg CO₂/gCOT; o pico S1 apresentou valores de 0,02 a 5,6 mg HC/gR; pico S2 de 0,01 a 13 mg HC/gR e pico S3 de 0,2 a 7,9 mg CO₂/gR. Os baixos valores de S2 e IH, juntamente com valores elevados de S3 e IO, mostram um baixo grau de transformação da matéria orgânica. O valor mais elevado do Índice de Produção (IP), que relaciona a quantidade de hidrocarbonetos nos sedimentos analisados, foi de 0,5. Espitalié *et al.* (1977) interpretaram os mais altos valores do IP (>0,2) como sendo resultado de uma evolução de sedimentos imaturos para maduros ou uma acumulação de hidrocarbonetos. No entanto, para os sedimentos da Baía de Guanabara aqui analisados, os elevados valores de IP são interpretados como sendo resultantes da presença de contaminação de hidrocarbonetos nesses sedimentos, uma vez que um estágio evoluído de maturação térmica estaria descartado para este tipo de material.

Os resultados das análises cromatográficas mostraram que, no geral, a fração dos hidrocarbonetos alifáticos presentes nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara apresentou um típico perfil de fonte petrogênica. Os fragmentogramas de massas m/z 191, revelou a predominância dos isômeros maduros $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ hopanos. As mesmas feições também foram observadas nos fragmentogramas de massas m/z 217 (esteranos). Os resultados de HTP (Hidrocarboneto Total do Petróleo), UCM (*Unresolved Complex Mixture*) e Biomarcadores caracterizaram, juntamente com os resultados de COT e Pirólise Rock-Eval, as áreas com maior aporte de resíduos industriais (contaminação por petróleo e seus derivados), uma vez que os resultados de COT estão relacionados tanto com o teor de carbono do material orgânico particulado como, também, com o teor de carbono dos componentes orgânicos moleculares contaminantes. Já os parâmetros da Pirólise Rock-Eval, como S1 e IP, estão relacionados, neste caso, somente com os contaminantes hidrocarbonetos, uma vez que os sedimentos de fundo da Baía de Guanabara não passaram, ainda, pelo processo térmico de geração destes componentes.

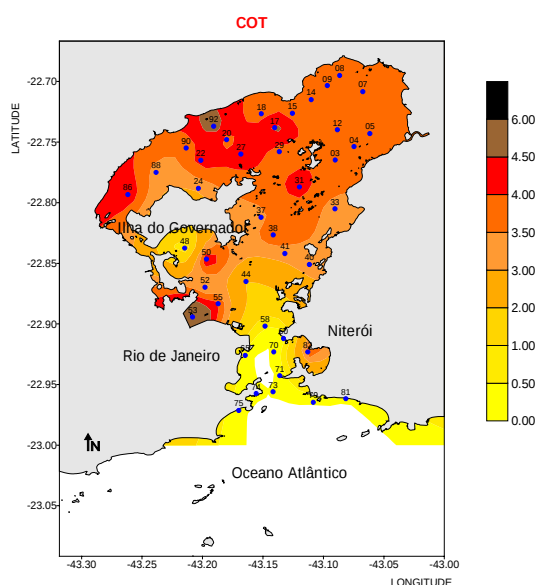


Figura 2: Valores de Carbono Orgânico Total (COT) (Mendonça Filho *et al.*, 2002)

5. Conclusão

Os resultados de Pirólise Rock-Eval mostraram valores muito elevados de S1 e do Índice de Produção, caracterizando um elevado nível de contaminação por hidrocarboneto nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara, uma vez que as amostras analisadas dos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara apresentam valores muito baixos de S2 e IH e muito elevados de S3 e IO, indicando o baixo grau de transformação da matéria orgânica. As análises geoquímicas de hidrocarbonetos nos sedimentos indicaram a presença de hidrocarbonetos em concentrações de até 2000 ppm, sugerindo também um elevado grau de contaminação dos sedimentos.

Com base nos resultados das análises, pode-se concluir que o predomínio da matéria orgânica amorfa indica uma intensa atividade microbiológica o que refletido, também, nos elevados valores de UCM (*Unresolved Complex Mixture*) encontrados nas amostras analisadas. A intensa coloração de fluorescência nos componentes orgânicos, juntamente com o elevado teor de COT indicam uma alta taxa de preservação e baixo teor de oxigênio livre no ambiente, respectivamente.

Dos resultados geoquímicos, o alto valor de S1 e IP caracterizam um elevado nível de contaminação por hidrocarboneto nos sedimentos de fundo da Baía de Guanabara. Os baixos valores de S2 e IH, juntamente com valores elevados de S3 e IO, indicam uma baixa taxa de transformação da matéria orgânica.

Levando-se em consideração a interação dos resultados obtidos, caracteriza-se para a Baía de Guanabara, um ambiente desóxico-anóxico extremamente contaminado por petróleo e seus derivados.

6. Agradecimentos

Ao Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ) – Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES/PETROBRAS) pela análise de geoquímica orgânica e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

- ESPITALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B.; MENNIG, J. J. & LEPLAT, P. (1977). Source rock characterization method for petroleum exploration. Proceedings of the 9th Annual Offshore Technology Conference, Houston 1977, p. 439 – 44. (Paper OTC 2935).137-158, 1996
- FEEMA, Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente, (1990). Projeto de Recuperação Gradual do Ecossistema da Baía de Guanabara. Pg 11-18 e 123-128.
- IEMMA, M. B. (2001). “*Estudos dos Componentes Orgânicos Particulados nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: uma contribuição à caracterização da degradação ambiental*”. Rio de Janeiro: Monografia de Graduação, Instituto de Geociências – Departamento de Geologia, UFRJ, 70p.
- MENDONÇA FILHO, J.G.; IEMMA, M.B. CARVALHO; M. A; MENEZES, T.R. 2002. Aplicação de Técnicas Organogeoquímicas & Organopetrográficas na Caracterização da Degradação Ambiental da Baía de Guanabara. In: 41^o Congresso Brasileiro de Geologia, João Pessoa, *Anais...*p.245
- MENDONÇA FILHO, J.G.; ELIAS, V.O.; MACEDO, A.C.O.; IEMMA, M.B.; MENEZES, T.R.. 2001. Estudo dos Componentes Orgânicos Particulados Presentes nos Sedimentos de Fundo da Baía de Guanabara: Uma Contribuição à Caracterização da Degradação Ambiental - Resumo Expandido. In: VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica e I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Curitiba, 2001. *Anais...*Curitiba, CR-ROM – ref 031.